



UNIVERSIDAD DE CHILE

Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas

Departamento de Química Inorgánica y Analítica

Laboratorio de Química y Bioquímica de Suelos

**“EFECTO DE LA MATERIA ORGÁNICA DISUELTA DE
ENMIENDA DE ORIGEN ANIMAL (GUANO DE AVE)
SOBRE LA MOVILIDAD DE PCB EN SUELOS”**

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO PROFESIONAL DE QUÍMICO

JUAN PABLO GÁLVEZ VALLADARES

DIRECTOR DE TESIS

Dra. TATIANA GARRIDO

CODIRECTOR DE TESIS

Dr. JORGE MENDOZA

SANTIAGO - CHILE

ENERO 2023

Agradecimientos

Me gustaría comenzar agradeciendo a mi familia que siempre me otorgaron su apoyo y comprensión incondicional día a día, agradezco mucho su paciencia y el sentido de unidad que tenemos. A mi madre María Teresa por su comprensión, disciplina y amor incondicional que me ayudaron a salir adelante, te quiero mucha mamita, gracias por todo lo que me has entregado.

A mi Papá Hugo por demostrarme que con esfuerzo y disciplina todo es posible y que la paciencia es una muy buena herramienta incluso en los momentos más difíciles. Admiro tu resiliencia papá, con tus palabras y acciones siempre fuiste capaz de darme tranquilidad y siento que te debo todo, esto es gracias a ti.

A mis hermanos Víctor y Bastián con quienes crecí y ambos me ayudaron mucho en momentos difíciles. Admiro mucho su inteligencia, esfuerzo y capacidad de autosuperación, espero nunca cambien hermanitos, los quiero mucho y espero cumplan todas sus metas.

A mi familia por mantener siempre ese espíritu de optimismo, carisma y sentido del humor ante cualquier circunstancia. A mi tía Yoli por ser una mentora y confiar en mí, por sus palabras llenas de sabiduría y experiencia y por aconsejarme en momentos en los que me sentía inseguro de mí mismo, siempre me ha acompañado sus palabras y cariño tía, usted es como mi segunda mamá y la quiero mucho, y a mi Tía Rosa por ser tan optimista, por su alegría y capacidad de ver el lado positivo ante cualquier circunstancia, gracias por todo su apoyo tía.

También quiero agradecer a mi Profesora Tatiana Garrido y a su familia por ayudarme en esta etapa, que me brindó todo su tiempo y dedicación en este proceso. Gracias por su paciencia y comprensión en todo momento, siempre estuvo disponible para cualquier duda y atendió todas mis consultas brindando siempre respuestas, entregándome claridad y dándome confianza, con esa energía y sentido del humor que es capaz de transmitir, lo que me ayudó a formarme personal y profesionalmente.

A mis amigos tanto de la infancia como de la universidad, al Mono, al Rodrilo, Cañete, Daniel, Pancha, Alexis, Gustavo, y mucho más. Ellos son la familia que elegí y gracias por todo su apoyo y palabras, por todos los momentos que hemos pasado juntos y por los que se vienen.

Y finalmente quiero agradecer a mi polola Carla, con quién en un principio éramos amigos y por cosas de la vida terminamos juntos en este proceso. Doy gracias a la vida por ponerte en mi camino, eres una excelente mujer y compañera. Gracias por brindarme alegría y por aceptarme tal como soy, con virtudes y defectos, y por sobre todo por brindarme tanto cariño y la confianza de permitirme conocerte a ti y a tu familia, con quienes comparto mucho hoy en día y les agradezco mucho su ayuda y apoyo, I love you.

Contenido

Agradecimientos	2
Índice de Figuras	6
RESUMEN	7
INTRODUCCIÓN	10
HIPÓTESIS	14
OBJETIVO GENERAL	14
OBJETIVOS ESPECÍFICOS	14
METODOLOGÍA	15
3. Caracterización de suelos	15
3.1 Muestreo	15
3.2 Determinación de humedad	16
3.3 Determinación del pH	16
3.4 Determinación de textura de suelos (método de Bouyoucos)	17
3.5 Determinación de contenido de carbono orgánico total (COT).....	19
4. Obtención y caracterización de MOD	20
4.1 Obtención de MOD a partir de enmienda de ave de corral.....	20
4.2 Caracterización de MOD	22
5. ANÁLISIS POR GC- μ ECD	23
5.1 Preparación de las Soluciones Intermedias	23
5.2 Preparación de la curva de calibración en solvente	25
5.3 Condiciones cromatográficas.....	26
5.4 Determinación de Límite de Detección y Cuantificación del Método	27
5.5 Determinación de la Precisión del Método.....	27
6. Análisis de PCB en el perfil de suelo	27
6.1 Selección de los suelos	27
6.2 Fortificación de los suelos con PCB	28
6.3 Movilidad de PCB a través del perfil de suelo por efecto de MOD	29
6.4 Extracción por SPE.	30
7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	32
7.1 Muestreo	32
7.2 Suelos	34
7.3 Caracterización MOD.	36

7.4 Selección de los suelos	37
ANALISIS DE PCB.....	38
7.5 Soluciones	38
7.6 Curva de calibración	39
7.7 Límite de detección y cuantificación.....	42
7.8 Determinación de la precisión.....	43
7.9 Concentración teórica de PCB en los suelos incubados	44
7.10 Experimento con columnas.....	46
Conclusiones	54
BIBLIOGRAFÍA	55
Anexo I: Tablas	2
Anexo II: Figuras Extra	3

Índice de Figuras

Figura 1: Estructura química general de los bifenilos policlorados	9
Figura 2: Ubicación geográfica de la toma de muestras	13
Figura 3: Electrodo y pH metro midiendo una de las muestras	15
Figura 4: Hidrómetro de Boyoucos	16
Figura 5: Triángulo de texturas clasificación USDA.....	17
Figura 6: Filtros de membrana de nitrato de celulosa	19
Figura 7: Solución de MOD obtenida	19
Figura 8: Experimento determinación COD en MOD	20
Figura 9: Esquema de preparación de soluciones intermedias	22
Figura 10: Diagrama para la incubación de los suelos	27
Figura 11: Columnas de suelo conectadas al sistema de extracción al vacío	28
Figura 12: Terreno de uso agrícola donde se realizó el muestreo	29
Figura 13: Perfil de suelo y profundidad del muestreo	30

Figura 14: Secado de muestras de suelo 0 – 20 cm (abajo) y 20 – 40 cm (arriba)	30
Figura 15: Cromatograma con tiempos de retención PCB	36
Figura 16: Cromatograma estándar interno	36
Figura 17: Similitudes en la estructura de los compuestos	38
Figura 18: Comparativa entre COD determinado en cada uno de los eluidos	43
Figura 19 A: Cromatograma muestra 19 A, suelo C ₀ con solución de MOD 2	44
Figura 19 B: Cromatograma muestra 18, suelo PCB C ₁ con solución de MOD 2	44
Figura 19 C: Cromatograma muestra 9, suelo PCB C ₂ con solución de MOD 2	44

RESUMEN

Los bifenilos policlorados (PCB) son compuestos altamente tóxicos, persistentes y tienden a bioacumularse en el medio ambiente, los cuales pueden interaccionar y retenerse con el carbón orgánico presente en distintas matrices medioambientales. El carbón orgánico puede provenir de distintas fuentes tanto naturales como antrópicas, y a su vez pueden clasificarse tanto en una insoluble en aguas y otra de menor proporción soluble en agua denominada materia orgánica soluble o materia orgánica disuelta (MOD). Los PCB pueden interaccionar con MOD presente en las aguas y proveniente de suelos mediante interacciones fisicoquímicas, permitiendo la movilidad de estos compuestos altamente tóxicos en aguas superficiales como subterráneas y llegar a distintas matrices. Este trabajo tenía como objetivo evaluar la movilidad de estos compuestos a través del perfil de suelo, utilizando suelos enriquecidos con PCB los cuales se lixiviaron con MOD proveniente de enmienda de aves de corral. Para esto se realizó la caracterización fisicoquímica de los suelos de la localidad de Cerrillos, Curacaví Región Metropolitana, una caracterización fisicoquímica de la MOD proveniente de enmienda de ave de corral y se ideó una metodología para la determinación de 15 PCB [8, 18, 28, 31, 44, 52, 70, 101, 105, 138, 151, 153, 180, 194, 195] mediante GC- μ ECD empleando una purificación con SPE, tratando de

emular las condiciones de lixiviación de estos compuestos en el perfil de suelo empleando distintas concentraciones de PCB.

Los resultados indicaron que los suelos tienen un pH en H₂O $5,61 \pm 0,01$, textura franco-arenosa y un 2% en promedio de materia orgánica en base seca, la caracterización fisicoquímica de MOD proveniente de aviario arrojó resultados de 8,72 mgC/L y un valor de absorbancia UV específica (SUVA) de 1,186 cm/M indicando que la MOD es predominantemente hidrofílica. Se logró validar la metodología de cuantificación de los PCB en solvente obteniéndose un rango lineal de trabajo entre 0,11 y 26,12 µg/L de PCB con una buena correlación, obteniéndose valores de R² entre 0,9998 y 0,9804, con una precisión expresada como desviación estándar relativa menor a 1,81%. Se logró realizar el experimento de movilidad, donde se concluyó que MOD no es capaz de movilizar PCB a través del perfil de suelo. Esto puede deberse a distintos factores tales como que las condiciones fisicoquímicas en las cuales se llevó el experimento no eran las adecuadas para que se produjera la interacción entre los PCB y la MOD; la interacción fisicoquímica entre los componente de nuestros suelos estudiados y los PCB era mucho mayor a la interacción entre los componentes de la MOD y PCB, lo que no permitía la extracción, o bien el carácter hidrofílico de la MOD obtenida favorecía las interacciones iónicas, no permitiendo la lixiviación de los compuestos, llegando a esta conclusión al comparar los resultados obtenidos con trabajos anteriores como el de Varela, 2014 o Sim y col., 2022; Stubleski y col., 2018, donde se logró extraer y cuantificar los congéneres 105, 138, 153, 180 con hasta un 50% de recuperación.

SUMMARY

Polychlorinated biphenyls (PCB) are highly toxic, persistent, and tend to bioaccumulate on the environment, which could interact and retain on the organic carbon present on different environmental systems. Organic Carbon can proceed from natural, as well as anthropogenic sources, and it can be classified as insoluble, and soluble in a lesser fraction as well, this little fraction is called dissolved organic matter (DOM). PCB can interact with the organic matter present in superficial waters and soils through physicochemical interactions, allowing the mobility of these highly toxic compounds on superficial waters and groundwaters.

This work aimed the evaluation of the mobility of these compounds through different soil profiles, using fortified PCB soils which were lixiviated with poultry manure DOM. For this, a physicochemical characterization of Cerrillos, Curacaví, Región Metropolitana soils, a physicochemical characterization of poultry manure DOM and an analytical methodology for determination of 15 PCB congeners [8, 18, 28, 31, 44, 52, 70, 101, 105, 138, 151, 153, 180, 194, 195] through GC-uECD and a SPE purification, trying to emulate the lixiviation conditions of these compounds on the soil profile at different concentrations of PCB were made.

Results shows us that the soils have an H₂O pH of $5,61 \pm 0,01$, sandy loam texture and a 2% of organic carbon, the poultry manure DOM characterization showed us that has a concentration of organic carbon of 8,72 mgC/L and an specific UV absorbance (SUVA) of 1,186 cm/M telling us that DOM has an hydrophilic nature.

The methodology on solvent for determination o PCB was validated, getting a linear range between 0,11 and 26,12 ug/L of PCB congeners with a good correlation, getting R² 0,9998 y 0,9804 values and a precision presented as a relative standard deviation as 1,81% values.

The mobility experiment through different soils profiles was done, where it was concluded that DOM isn't capable of mobilize PCB. This could be due different factors, such as the physicochemical conditions weren't adequate to perform

interaction of PCB and DOM; the physicochemical interaction between the components of our soils and PCB were stronger than the interaction between poultry manure DOM and PCB, which couldn't allow the interaction, or the hydrophilic behavior of our DOM favored ionic interactions over nonionic, not allowing the lixiviation of the compounds, getting this conclusion by comparing the results with previous works like Varela, 2014 or Sim y col., 2022; Stubleski y col., 2018, where they achieved extraction and recuperation of 105, 138, 153, 180 congeners up to a 50% of recuperation.

INTRODUCCIÓN

El aumento de la población tanto a nivel nacional como internacional ha traído consigo un aumento en los contaminantes que ingresan al medioambiente, los cuales pueden tener un efecto negativo sobre la biota circundante. Estos compuestos pueden provenir de la actividad doméstica, industrial y agrícola entre otras, siendo una necesidad imperante la evaluación de la movilidad y disponibilidad de estos contaminantes tanto en aguas como en suelos.

Los suelos son mezclas heterogéneas de aire, agua, sólidos orgánicos e inorgánicos, y microorganismos. Entre los componentes de mayor importancia en la química de los suelos está la materia orgánica (MO), la cual se caracteriza por ser altamente heterogénea en tamaño y composición, siendo su estructura molecular y química poco conocida. Dentro de la MO es posible identificar una fracción generalmente más abundante, que bajo condiciones normales de un suelo es insoluble, y otro que corresponde a la materia orgánica disuelta (DOM).

La DOM es una mezcla compleja de hidrocarburos de estructuras alifáticas y aromáticas solubles en agua que tienen unidos grupos amino, amida, ácidos carboxílicos, cetonas, hidroxilos, entre otros. Se clasifican en un rango de peso molecular desde los pocos cientos hasta los 100.000 Dalton (Da) en agregados moleculares, lo que las ubica en el rango coloidal (Leenheer, Croué, 2019). Su origen puede ser natural proveniente de la descomposición de la biota del

ecosistema (microorganismos, productos de descomposición, plantas, exudados, etc), mientras que la DOM de origen antrópico es la proveniente de procesos de tratamientos de aguas servidas, subproductos provenientes de procesos de refinación y tratamiento de combustibles fósiles, enmiendas orgánicas ya sean de origen natural, sintético o de origen animal, como es el guano de ave de corral. (Derrien y col., 2019). La DOM se define operacionalmente como aquella fracción de la MO soluble en agua que es capaz de pasar un filtro de membrana de nitrato de celulosa de 0,45 μm (Yuan y col., 2020).

La DOM se puede caracterizar de acuerdo con su peso molecular, contenido de carbón orgánico, absorvancia UV específica SUVA, hidrofobicidad (coeficiente de distribución octanol - agua Kow) y propiedades ópticas (Li y col., 2020; Wan y Chen, 2018; Sun y col., 2021), así como también se pueden utilizar métodos instrumentales como resonancia magnética nuclear de protones ($\text{H}^1\text{-NMR}$) (Sandron y col., 2015), espectroscopía de masas (MS), espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) y análisis de factores paralelos (PARAFAC) (Niloy y col., 2021; Kye y col., 2021)

Hay evidencia que la DOM proveniente de los suelos, así como la aportada por distintas fuentes naturales y antrópicas, puede interaccionar con contaminantes tanto orgánicos como inorgánicos, formando complejos, los cuales pueden migrar a los sistemas acuosos, modificando de esta manera la movilidad y disponibilidad de estos compuestos.

Por otro lado, los bifenilos policlorados (PCB) son contaminantes orgánicos de preocupación a nivel mundial por su alta persistencia en el medio ambiente. Estos compuestos son sustancias sintéticas y su estructura consiste en 2 anillos de benceno unidos entre sí, los cuales tienen sus carbonos sustituidos con átomos de cloro (Figura 1).

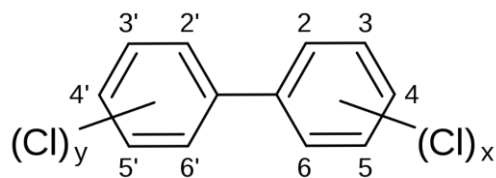


Figura 1: Estructura química general de los PCB.

Sus propiedades varían dependiendo de su sustitución lo que determina su estabilidad y sus propiedades hidrofílicas/ lipofílicas siendo la tendencia la propiedad de ser compuestos inertes (tabla 1), resistentes a la descomposición y con tiempos de vida media alto (Zhu y col., 2021).

Estos compuestos fueron ampliamente comercializados y utilizados en la industria como fluidos dieléctricos para transformadores y capacitadores de corriente, plastificantes, tintas de impresión, pinturas y lubricantes, fluidos hidráulicos, adhesivos, aislantes, aditivos en cementos y yesos, etc. (Breivik y col., 2002).

Los PCB son muy tóxicos para peces, mamíferos y consecuentemente humanos, debido a su liposolubilidad estos se acumulan en el tejido graso (Simhadri y col., 2020). Los PCB fueron clasificados como contaminantes orgánicos persistentes durante la convención de Estocolmo el 22 de mayo de 2001. Si bien éstos compuestos fueron prohibidos, se ha reportado su presencia en agua dulce, agua de mar (Rocha y col., 2021), sedimentos, fauna acuática (Renieri y col., 2019), residuos provenientes de plantas de tratamiento de aguas, y en el aire (Berset y Holzer, 1996; Sari y col., 2021).

Dentro de los 209 congéneres de PCB, 7 son utilizados para evaluar la contaminación, estos son los PCB 28, 52, 101, 118, 138, 153 y 180 (Afful y col., 2013).

Tabla 1: Propiedades fisicoquímicas de los PCB (Ritter y col., 1995)

Congéneres	Masa Molecular [g/mol]	Presión Vapor [Pa]	Solubilidad en agua [g/m ³]	log Kow
PCB 8	223,1	0,008-0,6	0,06-2	4,9-5,3
PCB 18, 28, 31	257,5	0,003-0,22	0,015-0,40	5,5-5,9
PCB 44, 52, 70	292	0,002	0,0043-0,01	5,6-6,5
PCB 101, 105	326,4	0,0023-0,051	0,004-0,02	6,2-6,5
PCB 138, 151, 153	360,9	0,00007-0,012	0,0004-0,0007	6,7-7,3
PCB 180	395,3	0,00025	0,000045-0,0002	6,7-7
PCB 194, 195	429,8	0,0006	0,0002-0,0003	7,1

El contenido de MO en los suelos puede ser modificada por la adición de enmiendas orgánicas, siendo la utilización del guano de animales de granja, específicamente aviario, las que generan un mayor incremento de carbono orgánico a los suelos (Tabla 2), y a su vez la DOM que aporta la enmienda orgánica puede interactuar con contaminantes presentes en los suelos como PCB, modificando su movilidad y persistencia en el medio circundante (Bolan y col., 2011).

Tabla 2: Contenido de carbono orgánico en enmiendas orgánicas (Bolan y col., 2011)

Enmienda orgánica	Carbono orgánico Total g C/kg	DOM	
		g C/kg	%
Biosólido	321-420	2,42-6,00	0,57-1,87
Estiércol de aves de corral	425	8,18	1,92
Estiércol de cerdo	296	6,13	2,07
Estiércol de vaca	456	9,80	2,15

Para la cuantificación de los contaminantes orgánicos la metodología de cromatografía de gases acoplada a un detector de masas (GC-MS) o a un detector de micro captura electrónica (GC- μ ECD) ha sido reportada en bibliografía para este estudio, ya que estos detectores proporcionan una alta selectividad, con una buena reproducibilidad y límites de detección y cuantificación adecuados.

Para este estudio resulta de gran interés evaluar la interacción de la DOM con contaminantes orgánicos, si bien se ha reportado que los congéneres con mayor sustitución y consecuentemente mayor peso molecular tienden a interaccionar con la DOM de mayor peso molecular de origen antrópico, como es la proveniente de biosólido de aguas servidas domiciliarias (Garrido y col., 2021), no hay estudios en relación con la interacción entre la DOM de origen aviario y PCB.

De acuerdo con lo descrito resulta de gran interés evaluar el efecto de la DOM proveniente de la enmienda guano de ave sobre la movilidad de PCB en el perfil de suelo, información que aportaría a la comprensión del destino final de este tipo de contaminantes.

HIPÓTESIS

La materia orgánica disuelta proveniente de enmienda orgánica de aviario favorece la movilidad de PCB a través del perfil de suelo.

OBJETIVO GENERAL

- Evaluar el efecto de la materia orgánica disuelta de guano de ave sobre la movilidad de PCB en el perfil de suelo.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Caracterizar los suelos provenientes del sector de Cerrillos, Curacaví Región Metropolitana
2. Obtener y caracterizar la materia orgánica disuelta de enmienda orgánica de aviario

3. Implementar una metodología para el análisis de PCB en solución de suelo, usando extracción en fase sólida y realizando la cuantificación por GC con μ -ECD.
4. Evaluar el efecto de la DOM de aviario sobre la movilidad de PCB en el perfil de suelo.
5. Análisis estadístico de los resultados.

METODOLOGÍA

3. Caracterización de suelos

3.1 Muestreo

Para este estudio se consideraron suelos de uso agrícola de la localidad de Cerrillos, Curacaví, Región Metropolitana (figura 2).

Para el muestreo se consideraron 3 sectores, tomándose en cada uno suelo superficial (0 – 20 cm de profundidad) y suelo de profundidad 20 – 40 cm. De la misma localidad se tomó una muestra de guano de ave.



Figura 2: Ubicación geográfica de la toma de muestras Curacaví, Región Metropolitana.

Las muestras utilizadas para el estudio fueron secadas al aire, molidas y tamizadas a un tamaño de partícula menor a 1 milímetro.

3.2 Determinación de humedad

Para la determinación de humedad en un recipiente previamente tarado, se pesaron en una balanza analítica $10 \pm 0,01$ g de suelo de cada muestra (análisis en duplicado) previamente secado al aire y tamizado. Posteriormente, las muestras se dejaron secando durante 24 horas en una estufa a 105°C . Transcurridas las 24 horas, las muestras fueron retiradas de la estufa, las cuales se transfirieron a un desecador por al menos 45 min para alcanzar la temperatura ambiente. Transcurrido este tiempo, las muestras se pesaron en una balanza analítica.

La determinación de humedad se realizó por una diferencia de la pérdida de masa de la muestra antes y después del secado, utilizando la siguiente fórmula:

$$\%H_2O = \frac{a - b}{b - c} \times 100$$

Donde,

a= masa en g del suelo seco al aire + recipiente

b= masa en g del suelo seco a 105°C + recipiente

c= masa en g del recipiente

A partir de los valores de % de humedad obtenidos, se determinó el factor de humedad, el cual se determina con la siguiente fórmula:

$$Fh = \frac{100 + \%H_2O}{100}$$

Donde,

Fh: factor de humedad

3.3 Determinación del pH

Esta determinación se realizó utilizando un electrodo combinado de vidrio-calomelano, el cual se sumergió en una suspensión del suelo con agua, KCl 1M y

CaCl₂ 0,01M en proporción suelo-líquido 1:2,5 respectivamente. La medición de pH se realizó en un medidor de pH WTW pMX 3000.

Para esta determinación se pesaron 10 g de las muestras de suelo en un tubo plástico de 50 mL previamente tarado (en duplicado) en balanza analítica. Una vez pesados los suelos, se les añadió 25 mL de agua o de la solución según corresponde, para luego agitar vigorosamente por 5 min y dejar reposar durante 2 horas.

Transcurridas las 2 horas, las soluciones fueron agitadas vigorosamente y luego se sumergió el electrodo en la suspensión (figura 3), registrándose la lectura del pH transcurridos 5 minutos.



Figura 3: Electrodo y pH metro midiendo una de las muestras

3.4 Determinación de textura de suelos (método de Bouyoucos)

Para esta determinación en un vaso de precipitado de 1 L se pesaron 50 ($\pm 0,01$) g de suelo en una balanza granataria precisa junior 500c. A estos 50 g se le añadieron 700 mL de agua destilada y posteriormente 20 mL de una solución de hexametáfosfato de sodio al 10%. Esta solución se dejó con agitación por 15 min.

Posterior a la agitación, se trasvasió el contenido del vaso de precipitado a una probeta de 1 L y se enrazó el volumen a un litro con agua desionizada, donde posteriormente se agitó manualmente la suspensión por 1 min.

Luego de la agitación, el contenido se dejó reposar por 4 minutos exactos, y pasado este periodo de tiempo se realizó una lectura de temperatura con termómetro (T_1) y una lectura con el hidrómetro (figura 4) (L_1).

Luego la suspensión se dejó reposando por 2 horas y luego de transcurrido el tiempo se volvió a tomar una lectura de temperatura (T_2) y del hidrómetro (L_2).



Figura 4: Hidrómetro de Boyucos

A los datos obtenidos se les realizó una corrección de temperatura, utilizando la siguiente relación:

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

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

El criterio para determinar si se realiza la suma depende del valor de T ($^{\circ}F$):

- Si $T > 67^{\circ}F$ se suma
- Si $T < 67^{\circ}F$ se resta.

A partir de las lecturas corregidas, se determinaron los porcentajes de arena, limo y arcilla.

$$\% \text{Arena} = 100 - (L_1 \text{Corregida} \times 2)$$

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

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

Finalmente, a partir de los porcentajes de arena, arcilla y limo, se determinó la textura de los suelos usando el triángulo de texturas (figura 5).

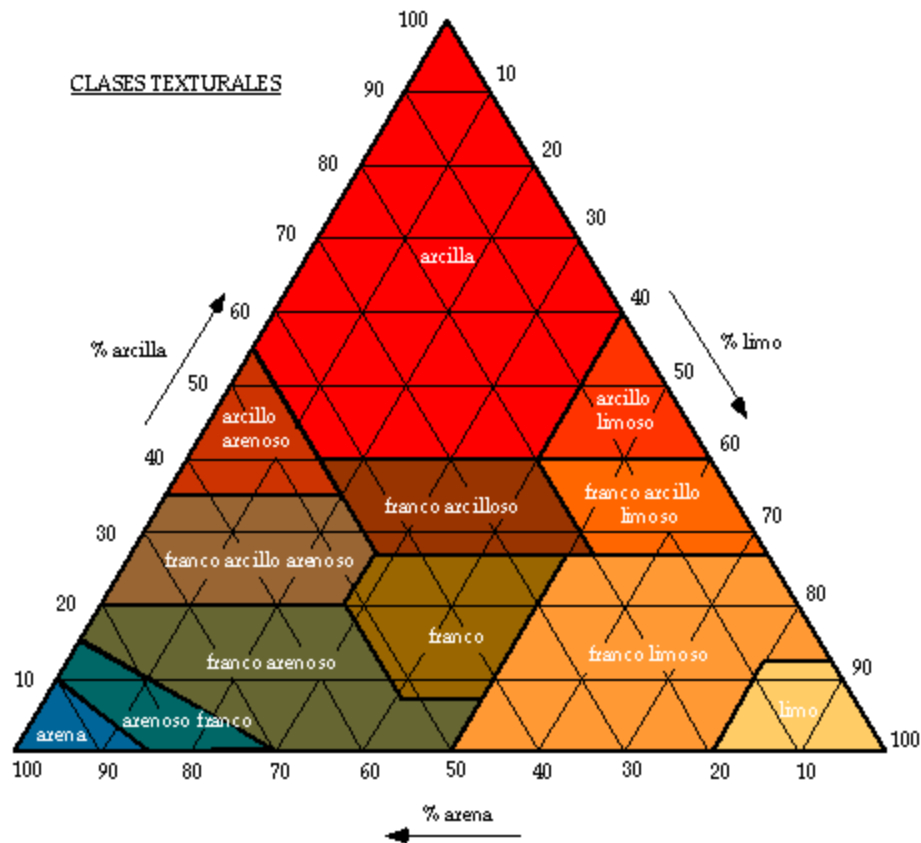


Figura 5: Triángulo de texturas clasificación USDA

3.5 Determinación de contenido de carbono orgánico total (COT).

El contenido de carbono orgánico de los suelos se determinó a través del método de Walkley-Black (La Manna y col., 2007; Walkley & Black, 1934). Este método consiste en una combustión húmeda de la materia orgánica del suelo con un exceso de solución de $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ en medio ácido (H_2SO_4). Para esto, se pesaron

1,5 (\pm 0,01) g de muestra de suelo en una balanza de precisión (análisis en duplicado). A estos suelos se le añadieron 10 mL de solución de $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,5 M y posteriormente 20 mL de H_2SO_4 95-97%, para dejar reposar por 30 min. Transcurrido este tiempo, se añadieron 70 mL de agua y se dejó reposar durante toda una noche.

Una vez transcurrida la reacción, se realizó la cuantificación por espectroscopia de UV-Visible en un espectrofotómetro Unicam UV-2 a una longitud de onda de 600 nm.

Para la determinación de COT se utilizaron dos ecuaciones; la primera para expresar el resultado en carbono orgánico (%CO) y la segunda para expresar el resultado en % de materia orgánica (%MO).

$$\text{Carbono Orgánico (\%)} = \frac{(a-b) \times 1,2}{s} \times 100 \times Fh$$

Donde:

a= mg de C en la muestra [mg C/mL]

b= mg de C en el blanco

s= masa en mg de la muestra de suelo

Fh= factor de humedad previamente calculado

$$\text{Materia orgánica (\%)} = \text{Carbono Orgánico (\%)} \times 1,72$$

Dónde: 1,72: factor estimado de conversión

4. Obtención y caracterización de MOD

4.1 Obtención de MOD a partir de enmienda de ave de corral

En el mismo sector de estudio, Curacaví, Región Metropolitana, se tomaron muestras de guano de ave, las cuales se molieron y tamizaron, obteniéndose 60 g

de esta enmienda, a la cual se le adicionó 600 mL de agua desionizada. Esta mezcla se llevó a agitación por un tiempo de 2 horas, para luego separar el sobrenadante centrifugando a 3200 rpm por 10 min.

El sobrenadante fue separado por medio de filtración simple, para eliminar los sólidos suspendidos, recolectándose 300 mL de filtrado el cual se diluyó en una proporción 1:5 con agua desionizada.



Figura 6: *Filtros de membrana de nitrato de celulosa 0,45 μ m.*

Esta nueva solución diluida, se filtró al vacío usando un filtro de membrana de nitrato de celulosa (figura 6) con tamaño de poro de 0,45 μ m, obteniéndose de esta manera la MOD, la cual fue almacenada en un recipiente de vidrio a 4°C (figura 7).



Figura 7: *Solución de MOD obtenida*

4.2 Caracterización de MOD

4.2.1 Determinación de COD

Para la determinación del carbono orgánico disuelto (COD) presente en la MOD, se utilizó el método de Walkley & Black modificado (La Manna y col., 2007).

El procedimiento consiste en disolver 75 mg de $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ en 1 mL de muestra, para luego adicionar 1,5 mL de H_2SO_4 95-97% y dejar que la reacción ocurra en un baño termo regulado por 1h. Transcurrido este tiempo, se le añade 1 mL de agua destilada, y se deja reposar durante toda una noche, para así al día siguiente realizar la determinación de la absorbancia mediante espectroscopia de absorción UV-visible a una longitud de onda de 600 nm.

Para la cuantificación se preparó una curva de calibración de sacarosa ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$) en concentraciones de 0 – 0,1 – 0,25 – 0,5 – 1 – 1,5 [mg C/mL], donde la cantidad de carbono se determinó al igual que en suelos (figura 8).

Se realizó un duplicado de cada una de las concentraciones de la curva de calibración, mientras que las muestras de MOD se prepararon en triplicado.



Figura 8: Determinación COD en MOD método de Walkley & Black modificado.

4.2.2 Determinación de SUVA

La determinación de la absorción específica UV (SUVA) se llevó a cabo una vez realizada la cuantificación de la concentración de COD en MOD. Para esto, a partir de la MOD obtenida de guano se preparó una solución de concentración 10 [mg C/L] la cual se aforó con una solución amortiguadora de fosfato 0,05 M a pH 6,5 (se obtuvo una solución a pH 6,3).

Una vez preparada la solución, se tomó una alícuota y se realizó la medición en un espectrofotómetro de absorción UV-visible a una longitud de onda (λ) de 254 nm (análisis en triplicado).

El valor del parámetro SUVA se calculó utilizando la siguiente relación matemática (Zhang et al, 2022)

$$SUVA_{\lambda} = \frac{A(\lambda_{254})}{DOC} * 100$$

Donde:

$A(\lambda_{254})$ = la absorbancia específica de la solución a $\lambda = 254$ nm [L*m/mg C]

DOC = la concentración de la solución a medir [mgC/L]

El factor 100 corresponde a la longitud de la cubeta [1 cm] el cual divide el valor de A y se transforma en metros.

$$A(\lambda_{254}) = \frac{A}{1[\text{cm}]} * \frac{100 [\text{cm}]}{1 \text{ m}}$$

5. ANÁLISIS POR GC- μ ECD

5.1 Preparación de las Soluciones Intermedias

Para la preparación de las soluciones se utilizaron jeringas de precisión de volúmenes de 5000, 1000, 500 y 100 μ L, respectivamente. El procedimiento de preparación consiste en pesar la jeringa con solvente o el estándar a añadir, se traspasa el analito o el solvente al vial y posteriormente se realiza la pesada de la jeringa vacía, por diferencia se obtiene la masa del analito o solvente adicionado.

Una vez adicionado tanto solvente como analito en el vial, este se pesa y se determina una masa final, donde realizando una diferencia entre las masas del vial vacío, vial + solvente y vial + solvente + estándar, se puede determinar las concentraciones finales reales obtenidas. El proceso de preparación se resume en la figura 9.

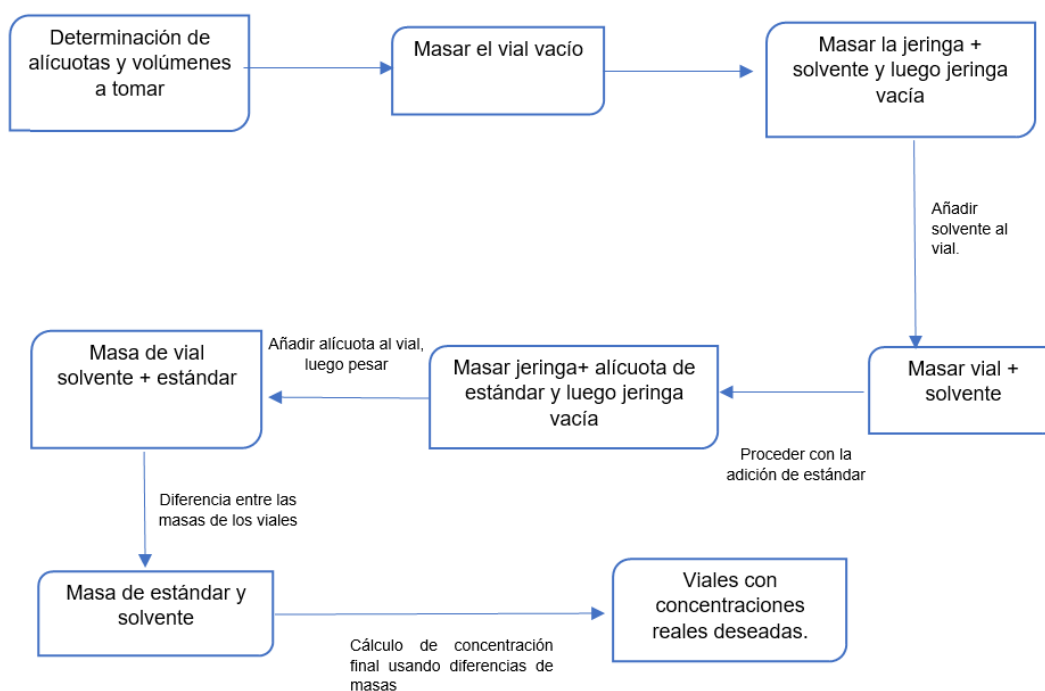


Figura 9: Esquema de preparación de soluciones intermedias

Para este estudio se utilizó un estándar de 1 mL que contenía una mezcla de 15 PCB, cada uno de concentración 10.000 $\mu\text{g/L}$, el cual corresponde al "PCB mix 7 Dr. Ehrenstorfer" (#8, 18, 28, 31, 44, 52, 70, 101, 105, 138, 151, 153, 180, 194, 195). Los datos del estándar se adjuntan en la tabla 3.

Tabla 3: Descripción del estándar” PCB mix 7 Dr. Ehrenstorfer “ usado en este estudio.

PCB	N° CAS	C final (ug/L)	pureza	C real (µg/L)
8	34883-43-7	10000	0,994	9940
18	37680-65-2	10000	0,985	9850
28	7012-37-5	10000	0,97	9700
31	16606-02-3	10000	0,99	9900
44	41464-39-5	10000	0,99	9900
52	35693-99-3	10000	0,99	9900
70	32598-11-1	10000	0,99	9900
101	37680-73-2	10000	0,99	9900
105	32598-14-4	10000	0,97	9700
138	35065-28-2	10000	0,995	9950
151	52663-63-5	10000	0,999	9990
153	35064-27-1	10000	0,975	9750
180	35065-29-3	10000	0,978	9780
194	35694-08-7	10000	0,991	9910
195	52663-78-2	10000	1	10000

A partir de este estándar, se prepararon 3 soluciones intermedias de concentración 28,347 - 49,959 – 121,48 µg/L, respectivamente, utilizando como solvente n-hexano.

También se incluyó un estándar interno (SI) para corregir los errores por inyección manual que se realiza en el GC-µECD, el SI seleccionado corresponde al PCB 103, para lo cual se prepararon 10 mL de una solución de concentración 17,8 µg/L en n-hexano empleando jeringas de precisión.

5.2 Preparación de la curva de calibración en solvente

Se preparó por medio de pesada 3 curvas de calibración en solvente en viales de 1 mL, considerando un rango de concentración de 0,1 – 30 µg/L considerando 10

puntos (0,1 - 0,5 – 1 – 3 – 5 – 10 – 15 – 20 – 25 – 30). A cada uno de los viales se adicionó de 50 µL de estándar interno PCB 103 de concentración 17,8 µg/L.

5.3 Condiciones cromatográficas

Para el análisis de las soluciones de la curva de calibración, se utilizó un cromatógrafo de gases, 7890A, Agilent Technologies® con detector de microcaptura electrónica (µECD).

Para la cuantificación de los 15 PCB se utilizó el programa y las condiciones cromatográficas utilizadas por Figueroa (2014). Las condiciones se adjuntan en la tabla 4 y 5:

Tabla 4: Descripción de las condiciones cromatográficas utilizadas

Parámetro	Valor
Temperatura de inyección	280°C
Temperatura del detector	300°C
Gas carrier	N ₂
Make Up	20 mL/min
Flujo	2,3 mL/min
Volumen Inyección	2 µL + 1 µL aire
Modo Inyección	Splitless
Columna	HP-5: 325°C: 30m x 320µm x 0,25µm

Tabla 5: Programa de temperatura utilizado para el análisis de PCB por GC-µECD

Rampa [°C/min]	Temperatura [°C]	Tiempo [min]
Inicial	50	1
50	200	2
10	230	2
10	280	2

5.4 Determinación de Límite de Detección y Cuantificación del Método

Se evaluaron los límites de detección (LD) y cuantificación (LC) de la técnica para la determinación de PCB. Para esto se inyectó 10 veces en el GC- μ ECD el valor de concentración más bajo de la curva de calibración (ISP, 2010). Para el cálculo de los parámetros se tuvieron en consideración las siguientes fórmulas:

$$LD = 3,3 * \sigma$$

$$LC = 10 * \sigma$$

Donde

σ : Desviación estándar.

5.5 Determinación de la Precisión del Método

Para determinar la precisión del método se inyectaron 3 muestras de concentración conocida que estuvieran dentro del rango lineal de la curva de calibración (5 – 10 - 20 μ g/L), cada una en triplicado, realizándose inyecciones del mismo volumen (2 μ L de muestra +1 μ L de aire) realizadas el mismo día y por la misma persona. El analito que se usó para determinar la precisión es el PCB 194 y la precisión se determinó calculando el promedio de las concentraciones obtenidas, junto a su desviación estándar y coeficiente de variación (CV).

6. Análisis de PCB en el perfil de suelo

6.1 Selección de los suelos

Antes de comenzar el experimento de columnas y para facilitar el trabajo de la fortificación de los suelos, se determinó si entre los suelos muestreados desde los tres puntos seleccionados hay diferencias significativas en sus propiedades fisicoquímicas.

Para llevar a cabo esta comparación se realizó una prueba de análisis de varianza de un factor ANOVA del software *Microsoft Excel 365* con 95% de confiabilidad, utilizando como medio de comparación las mediciones de pH (específicamente en

H₂O) comparando mediciones de un sector con otro en igualdad de condiciones de profundidad (*ejemplos: suelo 1; 0 – 20 cm / suelo 2; 0 – 20 cm*).

6.2 Fortificación de los suelos con PCB

Para los experimentos de interacción entre suelos contaminados con PCB y la MOD de aviario, se realizó una fortificación de los suelos a partir del multiestándar de PCB de concentración 360,72 µg/L.

Para esto se pesaron en una balanza de precisión 200 (±0,01) g de suelo, los cuales fueron depositados en una botella de vidrio con tapa, registrando las masas de las botellas, así como de los suelos, en triplicado.

Una vez pesados los suelos se les adicionó H₂O milli-Q, aproximadamente 50 mL, correspondiente a la capacidad de campo del suelo. Luego a cada suelo se le adicionó una alícuota ya sea de solvente o del multiestándar, obteniéndose las siguientes concentraciones:

- C₀: a este suelo se le añadió una alícuota de 2,8 mL de n-hexano + 2,8 mL de acetona.
- C₁: A este suelo se le añadió una alícuota de 1 mL de multiestándar de PCB de concentración 360,72 µg/L en n-hexano + 1 mL de acetona.
- C₂: A este suelo se le adicionó una alícuota de 2,8 mL de multiestándar de PCB de concentración 360,72 µg/L en n-hexano + 2,8 mL de acetona.

La adición de las alícuotas y de acetona se realizó cuantitativamente utilizando jeringas de precisión.

Estas mezclas fueron agitadas y homogeneizadas, posteriormente se registró la masa total de cada botella, para mantener constante la humedad de los suelos durante la incubación (figura 10).

Los suelos fortificados se dejaron en un lugar a temperatura ambiente con ventilación, y con la tapa de la botella sobrepuesta por un periodo de 15 días, comenzando con el proceso de incubación el día 19 de abril y terminando con esta el día 5 de mayo.

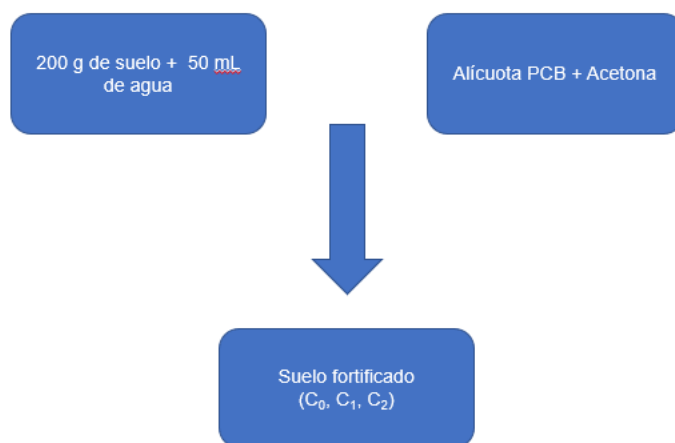


Figura 10: Diagrama para la incubación de los suelos

Una vez finalizado el tiempo de incubación, los suelos fueron secados a temperatura ambiente, luego se disgregaron en la misma botella los sólidos de gran tamaño con la ayuda de un cuchillo plástico, el cual se utilizó para homogeneizar la mezcla durante el proceso.

6.3 Movilidad de PCB a través del perfil de suelo por efecto de MOD

Para evaluar la movilidad de PCB en el perfil de suelo se prepararon columnas empacadas con los suelos previamente incubados o fortificados con PCB.

Para esto, en jeringas de vidrio, se añadieron 10 g de las mezclas de suelos previamente incubados ($C_0 - C_1 - C_2$). Antes de empacar las columnas, se colocó un filtro de papel en la parte inferior para evitar la pérdida de muestra (suelos incubados), luego se añadieron los 10 gramos de suelo, el suelo fue compactado con el émbolo de la jeringa y finalmente se añadió otro papel filtro para evitar la contaminación o filtración de cualquier sólido inesperado en las columnas.

Con el objetivo de evidenciar la capacidad de movilidad de la MOD de PCB, se hicieron pasar 3 soluciones por las columnas de suelo empacado.

- MOD₁: 15 mL de MOD previamente obtenida
- MOD₂: 20 mL de la MOD previamente obtenida
- H₂O: agua desionizada.

La preparación de las columnas se realizó considerando la solución que iba a pasar por esta (cada una en triplicado), pesándose 27 columnas en total (figura 11).

Para favorecer la elución, las columnas se conectaron a un Manifold, y los eluidos recolectados de cada columna fueron llevados a un volumen final de 25 mL.



Figura 11: Columnas de suelo conectadas al sistema de extracción al vacío

6.4 Extracción por SPE.

Una vez obtenidos los eluidos de las columnas de suelo fortificado, se tomó una alícuota de 6 mL de cada uno para realizar la extracción en fase sólida con cartuchos de SPE HLB Oasis®, los cuales preliminarmente se acondicionaron con 3 mL de metanol seguido de 3 mL de H₂O desionizada, cargándose luego la muestra en 2 porciones de 3 mL, en donde en cada paso se realizó el lavado con 3 mL de H₂O desionizada, seguido de un periodo de secado de 10 minutos y finalmente una elución en 2 porciones de n-hexano de 1,5 mL cada una.

Los extractos obtenidos se llevaron a sequedad en un baño seco a 45°C con una corriente de N₂, para finalmente, reconstituir estos extractos con 0,19 mL de solvente n-hexano + 0,01 mL de solución de estándar interno PCB 103 17,8 µg/L, para la posterior cuantificación en GC-µECD, usando 2 µL de muestra + 1 µL de aire.

7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

7.1 Muestreo

Las muestras recolectadas fueron (figura 12):

Suelo 1: Cercano a una acequia de regadío; coordenadas: (-33.4587495 N, -71.0249021 W).

Suelo 2: Unos 50 metros alejados desde la acequia hacia el centro de la parcela; coordenadas: (-33.4584284 N, -71.0250902W).

Suelo 3: Un sector al centro de la parcela totalmente alejado de los 2 puntos anteriores; coordenadas: (-33.4584151 N, -71.0249769W).



Figura 12: Terreno de uso agrícola donde se realizó el muestreo, Curacaví, Región Metropolitana

Para la recolección de los suelos primero se limpió la capa superficial del suelo, descartando piedras de gran tamaño y excavando un agujero con una profundidad de 0 a 20 cm (figura 13), en este punto el suelo se homogeneizó y se recolectó en bolsas previamente etiquetadas con el número de muestra (1; 2 o 3) y la profundidad del muestreo (0-20 cm o 20-40 cm).



Figura 13: Perfil de suelo y profundidad del muestreo

Posteriormente, en el mismo agujero se siguió excavando hasta alcanzar una profundidad de 20 a 40 cm, en donde se volvió a descartar piedras, se homogeneizó y se recolectó la muestra en bolsas plásticas.

Para el muestreo de guano de ave, en un gallinero utilizando una espátula se recolectó una cantidad de 200 g aproximadamente de este residuo, el cual fue utilizado posteriormente para el experimento de elución en columnas.

Una vez recolectadas las muestras, estas se dejaron secar al aire en bandejas previamente etiquetadas con los respectivos perfiles de suelo (figura 14).



Figura 14: Secado de muestras se suelo 0-20 cm (abajo) y 20-40 cm (arriba).

7.2 Suelos

Los resultados de la caracterización de los suelos se muestran a en la tabla 6.

Tabla 6: Características fisicoquímicas de los suelos agrícolas en estudio, Curacaví.

Sector	Nivel cm	pH ± DE		%	%	%	Textura	MO ± DE (%)
		H ₂ O		Arena	Limo	Arcilla		
1	0-20	H ₂ O	5,57 ± 0,02	62,6	19,4	18	Franco Arenosa	2,1 ± 0,1
		KCl	5,66 ± 0,03					
		CaCl ₂	5,5 ± 0					
1	20-40	H ₂ O	5,58 ± 0,04	62,6	19,4	20	Franco Arenosa	2,11 ± 0,05
		KCl	5,58 ± 0,01					
		CaCl ₂	5,455 ± 0,007					
2	0-20	H ₂ O	5,625 ± 0,007	63,3	18,7	18	Franco Arenosa	2,2 ± 0,2
		KCl	5,535 ± 0,007					
		CaCl ₂	5,415 ± 0,007					
2	20-40	H ₂ O	5,56 ± 0,01	62,6	19,4	18	Franco-Arenosa	2,20 ± 0,08
		KCl	5,47 ± 0,02					
		CaCl ₂	5,365 ± 0,007					
3	0-20	H ₂ O	5,645 ± 0,007	66,6	19,4	16	Franco-Arenosa	1,94 ± 0,03
		KCl	5,5 ± 0					
		CaCl ₂	5,335 ± 0,007					
3	20-40	H ₂ O	5,64 ± 0,02	63,3	18,7	18	Franco-Arenosa	1,94 ± 0,03
		KCl	5,5 ± 0					
		CaCl ₂	5,3 ± 0					

DE: Desviación estándar relativa

Los valores de pH obtenidos sugieren que los suelos están acidificados o cercanos al valor para considerarlos ácidos (pH ≤ 5,5). Si bien estos procesos de acidificación ocurren de forma lenta en la naturaleza, la adición de fertilizantes puede acelerarlos, especialmente si el nitrógeno adicionado como enmienda se solubiliza en la solución de suelo y no es absorbido por los cultivos (Wu y col.,

2022; Iturri & Buschiazzo, 2016). Por ende, se puede intuir una fertilización excesiva de estos suelos con compuestos nitrogenados.

Los suelos naturales o de uso agrícola pueden presentar distintas cargas a distintos pH (Power-Fisher & Cheng, 2018) y las interacciones electrostáticas entre contaminantes y la superficie de los suelos puede cambiar en función de este (Xueyan y col., 2019), modificando la retención y movilidad de sustancias, en este caso de los congéneres de PCB. Si bien los componentes del suelo podrían no influir en la movilidad de los congéneres de PCB en el suelo, si puede hacerlo la materia orgánica presente, debido a la gran variedad de grupos funcionales, específicamente grupos amino y carboxilatos que dependiendo del pH pueden presentarse en su forma no iónica, predominando las interacciones electrostáticas, interacciones π o de Van de Waals (Zeng y col., 2011)

Los ensayos de textura de suelos indican que los suelos utilizados para este estudio son de textura Franco-Arenosa, lo que tiene concordancia con la bibliografía consultada (PLADECOCURACAVÍ, 2016).

Respecto a los porcentajes de materia orgánica determinados, se observa que el contenido varía entre 1,9 – 2,3%. Si bien es difícil estimar un valor óptimo de materia orgánica en suelo, ya que este varía dependiendo del uso, su ubicación y las condiciones físicas, químicas y ambientales a las que este está expuesto, se puede destacar que un 2% en promedio en base seca indica que los suelos aún no están totalmente degradados (SARE, 2022; Loveland y Webb, 2003).

Al respecto, el contenido de materia orgánica en suelos puede clasificarse en 3 subgrupos:

1. Residuos de plantas y biomasa
2. Materia orgánica activa a la cual se le denomina detritos, y son residuos sólidos de descomposición
3. Materia orgánica estable, referida a humus

Si se toma en cuenta la fertilidad de los suelos, los 2 primeros tipos de materia orgánica son los que aportan con mayor cantidad de nutrientes, ya que la

descomposición de biomasa y actividad de microorganismos contribuyen a la presencia de compuestos esenciales para el crecimiento de cultivos como el N, K y P. Por otro lado, la fracción húmica o estable de la materia está presente como un producto final de la descomposición de sustancias y ayuda bastante en procesos de captación de minerales. Se ha atribuido que suelos con alta presencia de humus contribuye a mejorar la capacidad de intercambio catiónico, mejora la capacidad de los suelos a ser susceptibles a cambios de pH (capacidad tamponante) y ayuda con la descomposición de minerales presentes en el suelo, haciéndolos más disponibles (SARE, 2022).

7.3 Caracterización MOD.

Los extractos correspondientes a la MOD fueron analizados para determinar la concentración de carbono orgánico según el método Walkley-Black modificado para muestras líquidas (Page y col., 1982), además se determinó la absorbancia específica (SUVA) y el pH de la MOD. Los resultados se presentan en la tabla 7.

Tabla 7: Características fisicoquímicas determinadas de MOD

MOD	COD [gC/kg]	SUVA [m*L/ mgC]	pH
Guano Ave	8,72 ± 0,01	1,186	6,36 ± 0,01

La enmienda aporta una alta cantidad de carbono orgánico disuelto, tal como se describe en bibliografía (tabla 8). Si bien los resultados se expresan en función a la cantidad de carbón, este es directamente proporcional a la cantidad de macromoléculas y compuestos que pueden movilizar analitos orgánicos presentes en el suelo.

Tabla 8: Contenido de carbono en enmiendas (Bolan y col, 2011).

MOD	COT [gC/kg]	DOM [gC/kg]	%
Guano Ave	425	8,18	1,92
Estiércol de Vaca	456	9,80	2,15
Estiércol de Cerdo	296	6,13	2,07
Biosólido	321-420	2,42-6	0,58-1,87

Respecto al valor de SUVA determinado, se obtuvo un valor de 1,186 [L*m/mg C], que indica el nivel de instauración de doble enlace y las interacciones del tipo $\pi - \pi$ del tipo aromático. Un valor de SUVA menor que 3 indica que la MOD posee un carácter mayoritariamente hidrofílico (Ates y col., 2007), se espera que tenga afinidad por compuestos polares, aunque no se descartan posibles interacciones no iónicas.

7.4 Selección de los suelos

En base a los resultados de la prueba ANOVA (tabla 9), se determinó en base al pH que no existen diferencias significativas en el pH obtenido de los suelos del sector 1 y 2, por ende, se procede a trabajar con una mezcla en las mismas proporciones de cada uno.

Tabla 9: Ejemplo test ANOVA 1 factor entre pH suelos S1 - 20 cm – S2 - 20 cm.

Análisis de varianza de un factor						
RESUMEN						
Grupos	Cuenta	Suma	Promedio	Varianza		
Columna 1	2	11,13	5,565	0,00045		
Columna 2	2	11,25	5,625	5E-05		
ANÁLISIS DE VARIANZA						
Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F
Entre grupos	0,0036	1	0,0036	14,4	0,06295743	18,51282051
Dentro de los grupos	0,0005	2	0,00025			
Total	0,0041	3				

Para la obtención de la muestra compuesta de los suelos del sector 1 y 2, se pesaron en una balanza granataria 400 ($\pm 0,1$) g de cada suelo de profundidad 0 – 20 cm y se homogeneizaron en una bolsa.

ANALISIS DE PCB

7.5 Soluciones

Las soluciones utilizadas para la preparación de las curvas de calibración se prepararon a partir del estándar PCB mix 7, el cual contenía los 15 PCB en concentración 10.000 $\mu\text{g/L}$. A partir de este estándar se preparó una solución madre de concentración 360,72 $\mu\text{g/L}$ y por medio de una preparación por pesada con jeringas de precisión se prepararon 3 soluciones diluidas, cada una de concentración 28,35; 49,96 y 121,48 $\mu\text{g/L}$. A continuación, se adjunta una tabla con las concentraciones de cada uno de los PCB en función a su % de pureza.

Tabla 10: Concentraciones de las soluciones de PCB preparadas

PCB	Pureza	Madre ($\mu\text{g/L}$)	Intermedia I ($\mu\text{g/L}$)	Intermedia II ($\mu\text{g/L}$)	Intermedia III ($\mu\text{g/L}$)
8	0,994	358,56	28,18	49,16	120,75
18	0,985	355,31	27,92	48,72	119,66
28	0,97	349,90	27,50	47,98	117,84
31	0,99	357,11	28,07	48,97	120,27
44	0,99	357,11	28,07	48,97	120,27
52	0,99	357,11	28,07	48,97	120,27
70	0,99	357,11	28,07	48,97	120,27
101	0,99	357,11	28,07	48,97	120,27
105	0,97	349,90	27,50	47,98	117,84
138	0,995	358,92	28,21	49,21	120,87
151	0,999	360,36	28,32	49,41	121,35
153	0,975	351,70	27,64	48,22	118,44
180	0,978	352,78	27,73	48,37	118,81
194	0,991	357,47	28,09	49,01	120,38
195	1	360,72	28,35	49,46	121,48

7.6 Curva de calibración

Se determinaron los tiempos de retención (tr) de cada una de las especies (figura 15), por medio de la comparación con estudios previos, los cuales fueron: PCB 8 (5,837 min); 18 (6,349 min); 28, 31 (6,997 min); 44 (7,491 min); 52 (7,496 min); 70 (7,829 min); 101 (8,907 min); 105 (9,815 min); 138 (10,619 min); 151 (10,748 min); 153 (11,369 min); 180 (12,994 min); 194 (14,603 min); 195 (15,018 min).

Se obtuvo una buena correlación (R^2) entre la respuesta cromatográfica y la concentración obtenidas de la curva de calibración para los 15 congéneres usados en este estudio, en un rango de concentración entre 0,1-30 $\mu\text{g/L}$, siendo el valor menor de R^2 obtenido de 0,9804 para el PCB 151.

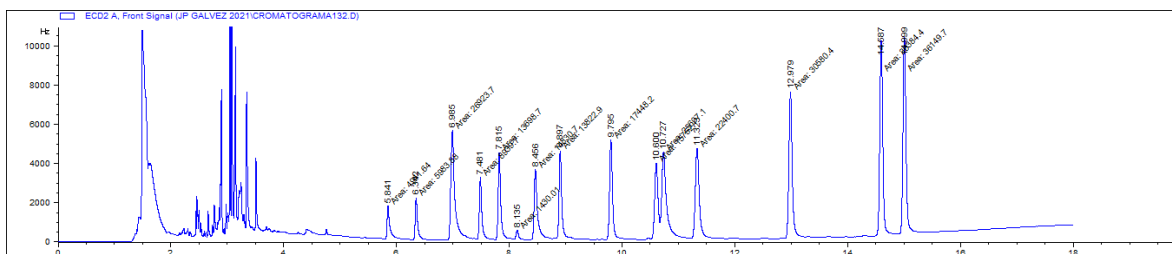


Figura 15: Cromatograma con tiempos de retención de PCB

Además, se logró determinar la señal del estándar interno el cual corresponde al PCB 103 con un tiempo de retención de 8,15 min (figura 16). A continuación, se adjunta la tabla 11 con los parámetros obtenidos de las curvas de calibración con adición de estándar interno.

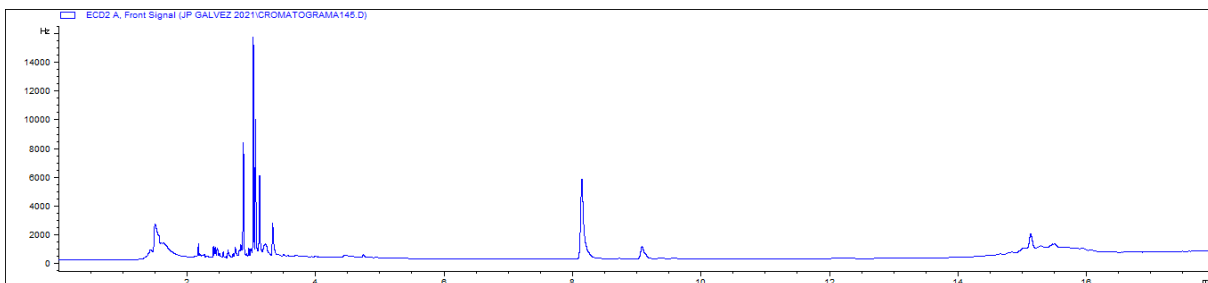


Figura 16: Cromatograma estándar interno

Tabla 11: Curvas de calibración obtenidas en solvente n-hexano.

PCB	Curva de Calibración	Coefficiente de determinación (R ²)	Curva de Calibración Figueroa, 2014.
8	$\frac{A}{Ai} = 0,1733 \frac{C}{Ci} + 0,1252$	0,9992	$\frac{A}{Ai} = 0,3013 \frac{C}{Ci} + 0,015$
18	$\frac{A}{Ai} = 0,1968 \frac{C}{Ci} + 0,2356$	0,9944	
28-31	$\frac{A}{Ai} = 0,8748 \frac{C}{Ci} + 0,4197$	0,9957	$\frac{A}{Ai} = 0,8191 \frac{C}{Ci} - 0,0074$
44	$\frac{A}{Ai} = 0,2996 \frac{C}{Ci} + 0,2763$	0,9973	
52	$\frac{A}{Ai} = 0,4323 \frac{C}{Ci} + 0,2681$	0,9971	$\frac{A}{Ai} = 0,4050 \frac{C}{Ci} + 0,2125$
70	$\frac{A}{Ai} = 0,4254 \frac{C}{Ci} + 0,3687$	0,9902	
101	$\frac{A}{Ai} = 0,4621 \frac{C}{Ci} + 0,3282$	0,9984	$\frac{A}{Ai} = 0,7303 \frac{C}{Ci} - 0,0652$
105	$\frac{A}{Ai} = 0,582 \frac{C}{Ci} + 0,5208$	0,9987	
138	$\frac{A}{Ai} = 0,5013 \frac{C}{Ci} + 0,6647$	0,987	$\frac{A}{Ai} = 1,1090 \frac{C}{Ci} - 0,0387$
151	$\frac{A}{Ai} = 0,7598 \frac{C}{Ci} + 1,1912$	0,9804	
153	$\frac{A}{Ai} = 0,6907 \frac{C}{Ci} + 0,9814$	0,9843	
180	$\frac{A}{Ai} = 0,923 \frac{C}{Ci} + 1,186$	0,9853	$\frac{A}{Ai} = 1,6623 \frac{C}{Ci} - 0,0733$
194	$\frac{A}{Ai} = 1,1449 \frac{C}{Ci} + 0,6685$	0,9998	
195	$\frac{A}{Ai} = 1,1701 \frac{C}{Ci} + 0,5536$	0,9995	

A: área bajo la curva de PCB; Ai: área bajo la curva de S.I.; C: Concentración de PCB; Ci: Concentración de estándar interno.

Respecto a los tiempos de elución, se observa que, a mayor grado de cloración, aumenta el tiempo de retención. Esto depende de las propiedades fisicoquímicas de los compuestos y su afinidad con la fase estacionaria de la columna. Consecuentemente, en los primeros minutos (a partir del minuto 6) comienzan a eluir los compuestos con menor grado de cloración, o sea con un carácter menos hidrofóbico ($\log K_{ow}$: 5,5-5,9) y con mayor volatilidad (P. vapor: 0,003 - 0,22), eluyendo finalmente los compuestos más hidrofóbicos ($\log K_{ow}$: 7,1), con mayor cantidad de cloros y menor volatilidad (P. vapor: 6E-04) (Ritter y col., 1995).

Se observa además que los congéneres de PCB 28 y 31 eluyen al mismo tiempo, esto se puede deber a que las condiciones de trabajo de la columna no permiten una buena separación de estos, si bien se podrían modificar éstas condiciones para lograr la separación de las señales cromatográficas, se decidió no modificarlas ya que 13 de 15 analitos (sin considerar el estándar interno) presentan una buena resolución (mayor a 1,3).

La coelución de los PCB 28 y 31 puede deberse a que ambos compuestos presentan una estructura muy parecida, donde la principal diferencia es la ubicación de los átomos de cloro, donde en el PCB 28 éstos se ubican en posición para-orto-para, mientras que en 31 se encuentran en posición para-orto-meta, siendo estas posiciones las que generan una variación muy pequeña en la densidad electrónica de la molécula, lo que se traduce en un pequeño cambio en las polaridades haciéndola casi imperceptible entre ambos congéneres y modificando levemente la interacción con la fase estacionaria (Guo y col., 2019), por otro lado también esta coelución podría deberse a las propiedades fisicoquímicas de los congéneres 28 y 31, los cuales presentan valores de K_{ow} similares (figura 17).

En experiencias realizadas anteriormente (Varela, 2014), se observó este fenómeno en los congéneres 28 y 20 (figura 17), donde en este caso, se observaba una inversión en los tiempos de elución, eluyendo primero 28 (tr: 7,04 min) y luego 20 (tr: 7,19 min), por la densidad electrónica que se produce por la posición de los átomos de cloro en los congéneres de PCB.



Figura 17: Similitudes en la estructura de los compuestos. A la izquierda PCB 28, a la derecha PCB 31

7.7 Límite de detección y cuantificación

Los resultados de los límites de detección y cuantificación para cada uno de los congéneres de PCB se adjuntan en la siguiente tabla

Tabla 12: Límites de detección y cuantificación obtenidos

PCB	Promedio concentración determinada	σ	LD [$\mu\text{g/L}$]	LC [$\mu\text{g/L}$]
8	0,10	0,01	0,033	0,10
18	0,13	0,01	0,063	0,19
28-31	0,35	0,02	0,074	0,23
44	0,22	0,01	0,046	0,14
52	0,19	0,03	0,083	0,25
70	0,20	0,01	0,062	0,19
101	0,25	0,02	0,056	0,17
105	0,32	0,02	0,057	0,17
138	0,26	0,02	0,073	0,22
151	0,33	0,02	0,071	0,21
153	0,39	0,02	0,059	0,18
180	0,51	0,02	0,087	0,27
194	0,60	0,02	0,075	0,22
195	0,49	0,03	0,111	0,33

σ : Desviación estándar

A partir de los resultados se obtuvieron valores entre 0,033 y 0,111 $\mu\text{g/L}$ para LD y entre 0,101 y 0,336 $\mu\text{g/L}$ para LC. Considerando la norma primaria de aguas superficiales, el valor de máximo permitidos de PCB es de 5,5 $\mu\text{g/L}$ (SEGPRES, 2009), por lo que los rangos de detección y cuantificación obtenidos con el método

optimizado son apropiados para el estudio de PCB en aguas y permitirían establecer el cumplimiento de la norma.

En un estudio en donde se realizó la determinación de PCB en leches de vaca empleando GC-ECD, a partir de los resultados obtenidos se sugirió que los límites de detección y cuantificación se hacían más sensibles al aumentar los átomos de cloro presente en los PCB, este fenómeno ocurrió en los estudios realizados en solvente, matriz grasosa y matriz de leche, obteniéndose para PCB 28 valores de 0,29 y 0,98 para LD y LC, respectivamente, y para PCB 180 valores de 0,13 y 0,44 para LD y LC, respectivamente (Nardelli y col., 2020), valores que concuerdan con los determinados en este estudio.

La sensibilidad del detector de μ -ECD usado en este estudio va de la mano con la cantidad de átomos de cloro, debido al principio de funcionamiento que utiliza el instrumento para la detección de compuestos con átomos electronegativos (Afful y col., 2013).

7.8 Determinación de la precisión

En relación con la precisión, se determinó el promedio y la desviación estándar de las mediciones, cada una realizada el mismo día. A partir de los resultados se puede observar que, para la replicabilidad, el valor del coeficiente de variación en los 3 casos está bajo del 1,81% lo que indica que el método presenta una precisión aceptable para el PCB 194, y consecuentemente para la validación del resto de los analitos en las curvas.

Tabla 13: Determinación de la precisión de la técnica

C [$\mu\text{g/L}$]	C. determinada	promedio	CV %
5	5,03	$5,05 \pm 0,03$	0,68%
	5,03		
	5,09		
10	14	$13,9 \pm 0,3$	1,80%
	14,2		
	13,7		
	13,6		
20	23,8	$24 \pm 0,4$	1,81%
	23,7		
	24,5		

7.9 Concentración teórica de PCB en los suelos incubados

En base a lo expuesto en el punto 6.2, se presentan los valores de concentración teórica de los suelos incubados con PCB.

Tabla 14: Concentraciones teóricas calculadas para los suelos incubados.

Alícuota sol. 360,72 $\mu\text{g/L}$ [mL]	Suelo	masa suelo [g]	concentración teórica [μg PCB/Kg de suelo seco]
0	C ₀	200	-
1	C ₁	200	1,804
2,8	C ₂	200	4,505

Para la determinación de la concentración de PCB en los extractos eluidos desde los suelos, se realizó un balance de masa considerando el volumen usado en extracción con SPE y la reconstitución de la solución con 0,2 mL de n-hexano, la cual fue cuantificada por GC- μ ECD, a partir de este cálculo se determinó que la concentración teórica para los suelos C₁ y C₂ respectivamente es de 21,642 y 54,12 $\mu\text{g/L}$. Un ejemplo del balance de masas para el cálculo del extracto proveniente de los suelos con C₁ de PCB se adjunta a continuación:

Deseamos determinar la concentración de PCB para 10g de suelos fortificados con concentración C_1 , los cuales fueron fortificados 200g de suelo con 1 mL de solución madre de 360,72 $\mu\text{g/L}$:

$$\text{Para } C_1 = 360,72 \frac{\mu\text{g}}{\text{L}} * 1 \text{ mL} * \frac{1\text{L}}{1000 \text{ mL}} = 0,36072 \mu\text{g en } 200\text{g de suelo}$$

Luego determinamos la cantidad de PCB en 10g de suelo:

$$\text{PCB en } 10\text{g de suelo} = \frac{0,36072 \mu\text{g} * 10 \text{ g}}{200 \text{ g de suelo}} = 0,018036 \mu\text{g de PCB en } 10\text{g de suelo}$$

Al hacer el experimento de elución con agua o MOD, los eluidos se llevaron a un volumen final de 25 mL, por lo tanto, podemos determinar una concentración parcial de PCB:

$$\frac{0,018036 \mu\text{g de PCB}}{25 \text{ mL de solución}} * \frac{1000 \text{ mL}}{1 \text{ L}} = 0,72 \frac{\mu\text{g}}{\text{L}} \text{ de PCB}$$

Posteriormente, para llevar a cabo la extracción de los PCB de estos eluidos mediante SPE, se cargaron 2 porciones de 3 mL lo que daría en total 6 mL de esta solución de concentración 0,72 $\mu\text{g/L}$, asumiendo que la extracción es 100% efectiva, determinamos la masa de PCB disponible posterior a la extracción:

$$0,72 \frac{\mu\text{g}}{\text{L}} \text{ de PCB} * 6 \text{ mL de solución} * \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} = 0,00432 \approx 4,32 * 10^{-3} \mu\text{g de PCB}$$

Finalmente, los $4,32 * 10^{-3} \mu\text{g}$ de PCB se reconstituyeron en un volumen de 0,2 mL de n-hexano, llevando a concentración final:

$$\frac{4,32 * 10^{-3} \mu\text{g de PCB}}{0,2 \text{ mL}} * \frac{1000 \text{ mL}}{1 \text{ L}} = 21,6 \left[\frac{\mu\text{g de PCB}}{\text{L}} \right]$$

7.10 Experimento con columnas

Una vez realizado el experimento de movilidad de PCB en columnas, a cada uno de los eluidos obtenidos se le realizó la determinación de carbono orgánico utilizando el método descrito en el punto 4.2.1. Las masas, volúmenes utilizados para eluir y resultados de la determinación de carbono se presentan a continuación con sus respectivas repeticiones:

Tabla 15 A: Datos columnas con suelo concentración C_0

suelo C_0				
muestra	N°	masa (g)	mL usados	mgC/mL
agua	1	10,00	15	0,030
-	2	10,00	15	0,009
-	3	10,00	15	0,004
MOD 1	4	10,00	15	0,159
-	5	10,02	15	0,139
-	6	10,00	15	0,140
MOD 2	7	10,00	20	0,269
-	8	10,01	20	0,227
-	9	10,01	20	0,255

Tabla 15 B: Datos columnas con suelo PCB de concentración C_1

suelo PCB C_1				
muestra	N°	masa (g)	mL usados	mgC/mL
agua	10	10,00	15	0,021
-	11	10,00	15	0,018
-	12	10,00	15	0,010
MOD 1	13	10,02	15	0,156
-	14	10,00	15	0,179
-	15	10,00	15	0,164
MOD 2	16	10,01	20	0,288
-	17	10,02	20	0,139
-	18	10,00	20	0,310

Tabla 15 C: Datos columnas con suelo PCB de concentración C₂

suelo PCB C ₂				
muestra	N°	masa (g)	mL usados	mgC/mL
agua	19	10,00	15	0,007
-	20	10,00	15	0,007
-	21	10,01	15	0,008
MOD 1	22	10,01	15	0,136
-	23	10,00	15	0,142
-	24	10,01	15	0,133
MOD 2	25	10,01	20	0,212
-	26	10,00	20	0,242
-	27	10,01	20	0,213

Como se observa en la figura 18, la elución de las columnas de suelo empacado con sus respectivas soluciones sigue la tendencia esperada, obteniéndose valores de carbono orgánico disuelto mayores en las columnas a las que se les añadió MOD en mayor cantidad y un valor bajo de carbono para las columnas a las que solo se les añadió agua.

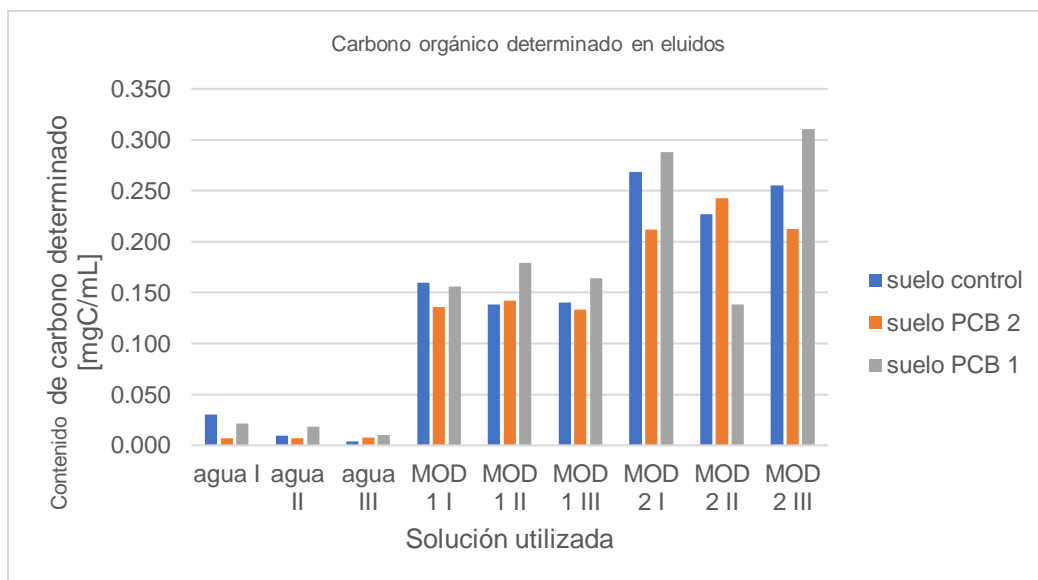


Figura 18: Grafico comparativo entre COD determinado en cada uno de los eluidos con sus repeticiones

Una vez obtenidos los extractos y realizada la reconstitución, se inyectaron cada una de las muestras, además de 3 estándares: 1 blanco que contenía H₂O desionizada y 2 estándares adicionales de solución de 5 µg/L de mezcla de PCB a los cuales se les realizó el mismo tratamiento de extracción por SPE, con el objetivo de comparar resultados.

Al observar los cromatogramas obtenidos y hacer la comparación entre los resultados de los suelos de concentración total PCB C₀ los de PCB C₁, PCB C₂ y sus respectivas soluciones de MOD 1 y MOD 2, no se observan diferencias, sugiriendo que la MOD no es capaz de movilizar a los analitos de interés.

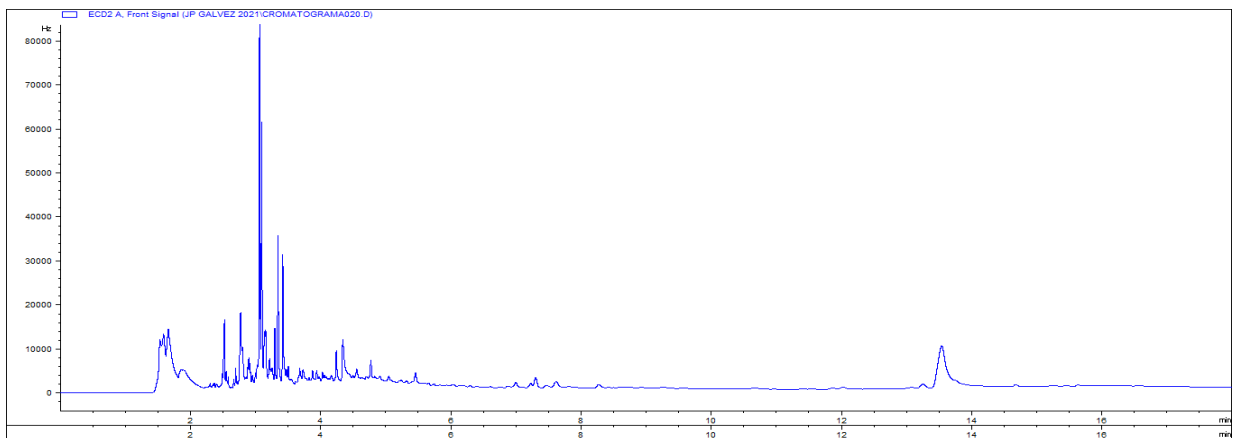


Figura 19 A: Cromatograma muestra 9, la cual contiene el suelo C₀ con solución de MOD 2.

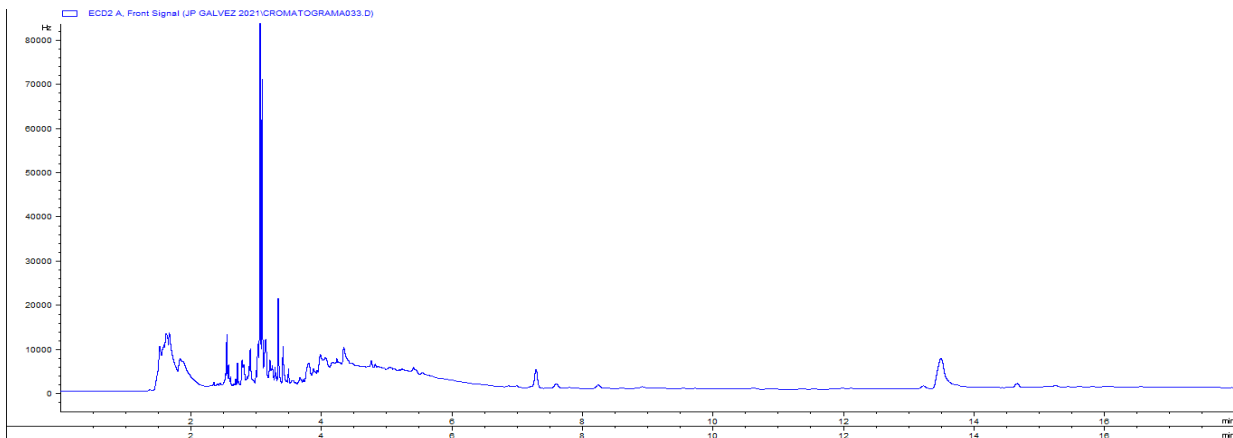


Figura 19 B: Cromatograma muestra 18, la cual contiene el suelo de PCB C₁ con solución de MOD 2.

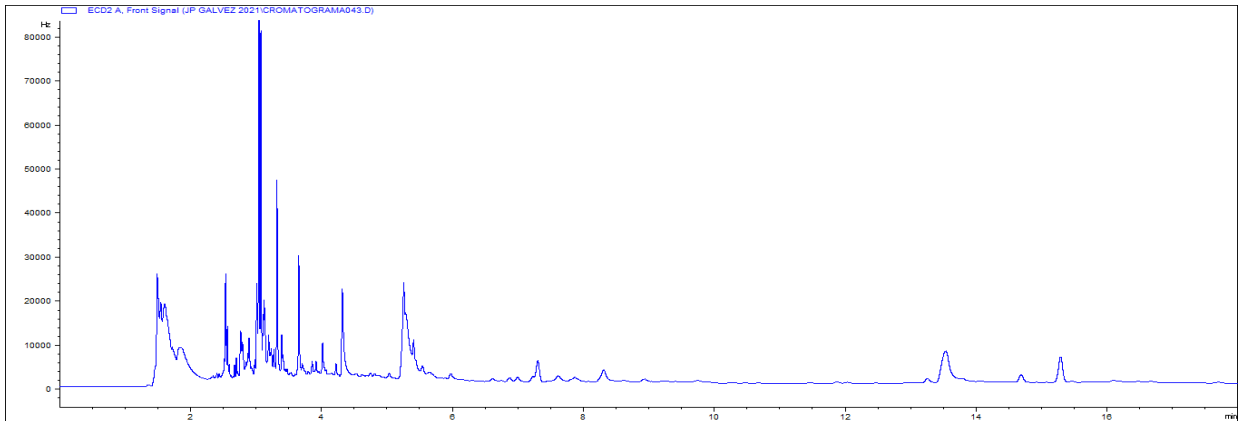


Figura 19 C: Cromatograma muestra 9, la cual contiene el suelo de PCB C₂ con solución de MOD 2.

Aun así, se realizó la integración de las señales cromatográficas para la determinación de concentraciones experimentales de PCB en las muestras a partir de la muestra 10 hasta la 27, obteniéndose resultados por debajo del límite de cuantificación para cada uno de los analitos, fuera del rango lineal, además los resultados presentaron baja precisión entre las repeticiones. Los resultados obtenidos se presentan en la tabla 16.

Tabla 16: Resultados obtenidos en la cuantificación del experimento de columnas

Muestra	Suelo analizado	Solución añadida	PCB	C promedio determinada [µg/L]	% R	D. E	CV %
10	PCB C ₁	H ₂ O	194	2,778	12,8	3,373	121,4
11	PCB C ₁		194				
-	PCB C ₁		194				
13	PCB C ₁	MOD 1	-	<LC	<0,01	0,05	-
14	PCB C ₁		180				
15	PCB C ₁		180				
16	PCB C ₁	MOD 2	52	9,81	45,3	13,8	140,7
17	PCB C ₁		52				
18	PCB C ₁		52				
19	PCB C ₂	H ₂ O	52	0,19	0,35	0,5	88,023
20	PCB C ₂		52				
21	PCB C ₂		52				
22	PCB C ₂	MOD 1	28-31	0,5	0,92	0,6	115,5
23	PCB C ₂		28-31				
24	PCB C ₂		28-31				
25	PCB C ₂	MOD 2	105	0,03	0,06	0,8	3355,4
26	PCB C ₂		105				
27	PCB C ₂		105				

D.E: desviación estándar; %R: porcentaje recuperación determinado (considerando que un 100% de extracción es de 21,642 y 54.12 [µg/L] para suelos de PCB C₁ y PCB C₂ respectivamente); CV%: desviación estándar relativa

No se observa ninguna tendencia en las concentraciones de PCB determinadas en el extracto, este comportamiento se puede atribuir principalmente a señales de ruido del cromatograma, que están bajo el límite de cuantificación o que corresponden a señales de la matriz.

Para tener certeza de que las señales aparecen al tiempo de retención determinado, se modificó la muestra 12, a la cual se le agregó una concentración mayor de estándar interno (50 µL), confirmando el tiempo de retención del estándar interno en esta matriz, el cual corresponde a 8,215 min, tiempo que concuerda con el determinado anteriormente.

Los resultados obtenidos entre los triplicados podrían dar cuenta de la nula movilidad de PCB, lo cual podría corresponder a que las condiciones fisicoquímicas no son las adecuadas para promover la movilidad del analito. Se ha descrito que el pH de la MOD influye en la capacidad de retener PCB, por las diferencias entre las propiedades de los congéneres. Se ha descrito que, al aumentar el pH de la MOD, disminuye el coeficiente de repartición suelo-agua, lo que sugiere que, a valores de pH mayores, es mayor la capacidad de MOD de movilizar sustancias no polares, ya que predominan las interacciones no iónicas en los componentes mayoritarios de MOD (ácido fúlvico, ácido húmico) (Badea y col., 2014), si bien el guano presentó un pH de 6,3, la MOD cercano a 7, podría tal vez no ser el pH adecuado para movilizar a los PCB en estudio.

Por otro lado, existe la posibilidad que la MOD proveniente de aviario, por sus características, no sea capaz de movilizar los PCB, ya que como se indicó anteriormente esta MOD presentó un valor de SUVA menor que 3 lo que indica que posee un carácter mayoritariamente hidrofílico (Ates y col., 2007), con mayor afinidad por compuestos polares.

Otro punto para considerar es la naturaleza de los suelos, un estudio realizado el año 2018, sugiere que el origen de la MOD o la composición de la materia orgánica de los suelos pueden influir directamente en la capacidad de retener o movilizar estas sustancias. El enfoque principal es en la adición de distintas concentración de materia orgánica rica en ácidos húmicos o sustancias húmicas, y su interacción con distintos congéneres de PCB, llegando a la conclusión de que la adición de soluciones de ácido húmico a distintas concentraciones favorecería la adsorción – desorción de los PCB siempre y cuando las condiciones fisicoquímicas lo permitieran (pH, temperatura), sugiriendo que a valores de pH más básicos, hay mayor solubilidad de los compuestos húmicos en la solución, proporcionando más sitios de interacciones hidrofóbicas y aumentando la concentración de PCB en las aguas analizadas (Adeyinka y Moodley, 2018). En este sentido, es posible que los suelos de la localidad de Cerrillos Curacaví sean ricos en sustancias húmicas, favoreciendo la retención de los PCB, y no

permitiendo una posible movilidad de estos contaminantes. Por lo tanto, sería de gran importancia la realización de la caracterización de los grupos funcionales predominantes en la materia orgánica proveniente de los suelos, como también de la MOD obtenida, la cual puede no ser predominante en sustancias húmicas que facilitan la movilidad de contaminantes orgánicos hidrofílicos (Peña, 2022).

Finalmente, para la extracción de los PCB desde los suelos se empleó el método optimizado utilizado por Varela en el año 2014, con la única diferencia que la fase estacionaria de los SPE utilizados en esa ocasión fueron de C18, mientras que la resina empleada en este caso fue HLB Oasis.

El método de activación de las resinas descrito por Varela indica que se modifica la polaridad de la resina extractante, lo que permite generar mayores interacciones electrostáticas y consecuentemente mejores % de recuperación para los PCB, los cuales son compuestos de carácter apolar ($pK_{ow} > 3$). En ese estudio la metodología resultó favorable, obteniéndose porcentajes de recuperación cercanos al 50 % para los PCB de menor cloración.

En contraste con el trabajo de Varela, para este estudio se utilizó SPE con resina de HLB Oasis. Esta resina se considera universal debido a la amplia variedad de sustancias que es capaz de retener, utilizando las mismas condiciones de pre-acondicionamiento de la resina haciendo el símil con C₁₈ (5 mL de Metanol y un lavado con 10 mL de H₂O desionizada ultrapura). En ese sentido, trabajos previos lograron realizar la recuperación y cuantificación de hasta 62 congéneres de PCB incluyendo algunos analizados en este estudio: PCB 105, 138, 153, 180 en muestras de agua cruda, como de tejido animal, donde se obtuvieron porcentajes de recuperación entre 30 y 50% para aguas y 40 y 70% para muestras de serum de bobino (Sim y col., 2022; Stubleski y col., 2018).

Teniendo en cuenta estos factores, podemos asumir que la selección del método de extracción y purificación es el adecuado para estos analitos, y que posiblemente la extracción de los PCB no se produjo debido a la fuerte interacción

de los suelos con los analitos y la naturaleza fisicoquímica de las MOD empleada, lo que no permitió la movilidad de los analitos a través de la columna.

Finalmente, el hecho de que la MOD proveniente de ave de corral no sea capaz de movilizar PCB supone un buen escenario en el caso de que un suelo contaminado sea fertilizado con esta enmienda y ocurra un proceso de riego o drenaje de suelos. Considerando los resultados del estudio, los PCB no podrían ser movilizados a otra matriz ambiental (al menos por vía acuosa), lo que reduce la posibilidad de que se produzca bioacumulación y una posterior movilidad del compuesto. Si bien los resultados son preliminares, ya que hay bastantes factores determinantes como la naturaleza fisicoquímica de los suelos, las condiciones en las que se puede llevar a cabo la lixiviación de los compuestos a través del perfil de suelo y el tipo de enmienda que se está empleando, es un buen comienzo para plantear futuros estudios en donde se puedan modificar otras variables, tales como realizar el experimento de movilidad a distintas condiciones fisicoquímicas (pH y T°), emplear distintos suelos para el estudio con distintas texturas y consecuentemente distintas propiedades y emplear métodos distintos de extracción para evaluar la movilidad por ejemplo.

Teniendo en cuenta estos factores, se puede deducir además que la enmienda de aviario es un buen fertilizante, aporta con una buena cantidad de carbono orgánico a suelos de uso agrícola, y que, en este caso en particular, no generaría movilidad de compuestos potencialmente dañinos tanto para la flora y fauna como para el ser humano.

Conclusiones

- Respecto a la caracterización de los suelos, se puede concluir que los suelos muestreados tienen un pH ácido (H_2O : $5,61 \pm 0,01$; KCl : $5,54 \pm 0,01$; CaCl_2 : $5,40 \pm 0,01$), son de textura franco-arenosa y contienen en promedio un 2% de materia orgánica en base seca.
- La enmienda de aviario recolectada fue caracterizada, obteniéndose una concentración de MOD de $8,72 \pm 0,01$ gC/kg de enmienda, con una absorbancia específica que dio cuenta que esta materia orgánica es de carácter hidrofílico.
- Se determinó un rango lineal de trabajo para los PCB en estudios entre 0,11 y 26,12 $\mu\text{g/L}$ con una buena correlación, obteniéndose valores de R^2 entre 0,9998 y 0,9804, con una precisión expresada como desviación estándar relativa menor a 1,81%.
- Se realizó la determinación de los límites de detección y cuantificación de la técnica en el rango de 0,03 – 0,11 ($\mu\text{g/L}$), y 0,10 – 0,33 ($\mu\text{g/L}$), respectivamente para los 15 congéneres de PCB en estudio.
- La MOD de aviario, aplicada a columnas de suelo lixivia a través del perfil de suelo, lo cual fue evidenciado mediante la cuantificación del carbono orgánico disuelto en los eluidos. La cuantificación del carbono orgánico en los tratamientos C_0 , C_1 y C_2 , entregó resultados de 0,006 – 0,150 - 0,250 [mg C/mL], respectivamente, los cuales son concordantes con las concentraciones de DOM añadidas a cada una de las columnas estudiadas.
- Los resultados obtenidos de los experimentos de movilidad en columna dieron cuenta que la DOM de aviario no moviliza los congéneres de PCB bajo las condiciones empleadas para este estudio, siendo la concentración de carbono orgánico presente en la MOD no influyente al momento de evaluar la movilidad de los PCB a través del perfil de suelo.

BIBLIOGRAFÍA

Adeyinka, G., & Moodley, B. (2018). Effect of aqueous concentration of humic acid on the sorption of polychlorinated biphenyls onto soil particle grain sizes. *Journal of Soils and Sediments*. Springer.

Afful, S., Awudzu, J., Twumasi, S., & Osae, S. (2013). Determination of indicator polychlorinated biphenyls (PCBs) by gas chromatography-electron capture detector. *Chemosphere*, 1556-1560.

Ates, N., Kitis, M., Yetis, U., (2006). Formation of chlorination by-products in water with low SUVA – correlations with SUVA and differential UV spectroscopy. *Water Research*. 4139 – 4148

Berset, J., & Holzer, R. (1996). Determination of coplanar and ortho substituted PCBs in some sewage sludge of Switzerland using HRGC/ECD and HRGC/MSD. *Chemosphere*, 2317-2333.

Breivik, K., Sweetman, A., Pacyna, J., & Jones, K. (2002). Towards a global historical emission inventory for selected PCB congeners - a mass balance approach 2. Emissions. *The Science of the Total Environment*, 199- 224.

Derrien, M., Retelletti, S., & Gonçalves, R. (2019). Characterization of aquatic organic matter: Assessment, perspectives and research priorities. *Water Research*, 114908.

Figuroa, G. (2014). Estudio de la afinidad entre materia orgánica disuelta de la solución de suelo y Bifenilos Policlorados. Memoria para optar al título profesional de Químico. Santiago, Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas. 38.

Garrido, T., Mendoza, J., Varela, P., Mejías, E., & Álvarez, X. (2021). Interaction between polychlorinated biphenyls and dissolved organic matter of different molecular weights from natural and anthropic sources. *Journal of Environmental Management*, 113645.

Guo, F., Wang, Z., Zhao, L., & Liu, W. (2019). A proposed method of enantioselectivity analysis for residual chiral PCBs un gas chromatography. *Chemosphere*, 401-408.

ISP, (2010). Validación de métodos y determinación de la incertidumbre de la medición: Aspectos generales sobre la validación de métodos. Instituto de Salud Pública. Santiago, Chile.

Iturri, L. A., & Buschiazzo, D. E. (2016). Light acidification in N-fertilized loess soils along a climosequence affected chemical and mineralogical properties in the short-term. *CATENA*, 92-98.

Kye, H., Kim, K., Jung, Y., Abrha, Y., Nam, S.-N., Choi, I.-h., Yoon, Y. (2021). Characterization of marine dissolved organic matter and its effect on ozonation. *Chemosphere*, 130332.

Leenheer, J., & Croué, J. (2003). Characterizing dissolved aquatic organic matter. *Environmental Science and Technology*, 18-26

Ministerio Secretaría General de la República. Decreto 143: Establece normas de calidad primaria para las aguas continentales superficiales aptas para actividades de recreación con contacto directo. Santiago, Chile. 2007. P6.

Nardelli, V., D'Amico, V., Rovere, I. D., Casamassima, F., Valentino, W., Nardiello, D., & Quinto, M. (2020). Box Behnken design-based optimized extraction of non-dioxin-like PCBs for GC-ECD and GC-MS analyses in milk samples. *Emerging Contaminants*, 303-311.

Niloy, N., Haque, M., & Tareq, S. (2021). Characterization of dissolved organic matter at urban and industrial rainwater of Bangladesh by fluorescence spectroscopy and EEM-PARAFAC modeling. *Environmental Challenges*, 100250.

Peña, A. (2022). A Comprehensive review of recent research concerning the role of low molecular weight organic acids on the fate of organic pollutants in soil. *Journal of Hazardous Materials*, 128875.

PLADECO Curacaví. (2016). Plan de desarrollo comunal. Curacaví, Melipilla, Chile: Nuevo Siglo. 23.

Power-Fisher, & Cheng, T. (2018). Nanoscale titanium dioxide transport in natural sediments: importance of soil organic matter and Fe/Al oxyhydroxides. *Environmental Science and Technology*, 2668-2676.

Renieri, E., Goumenou, M., Kardonsky, D., Veselov, V., Alegakis, A., Buha, A., Tsatsakis, A. (2019). Indicator PCBs in farmed and wild fish in Greece - Risk assessment for the Greek population. *Food and Chemical Toxicology*, 260-269.

Ritter, L., Solomon, K., & Forget, J. (1995). A Review of Selected Persistent Organic Pollutants. Ontario, Canada: The International Programme on Chemical Safety (IPCS). https://www.who.int/ipcs/assessment/en/pcs_95_39_2004_05_13.pdf, último acceso 12 enero 2022

Rocha, M., Ribeiro, A., Campos, D., & Rocha, E. (2021). Temporal-spatial survey of PAHs and PCBs in the Atlantic Iberian northwets coastline and evaluation of their sources and risks for both humans and aquatic organisms. *Chemosphere*, 130506.

Sadzawka, R., Carrasco, R., Grez, Z., Mora, M., Flores, P., & Neaman, A. (2006). Recommended Methods for Chilean soils. Commission on Accreditation and Standardization. Chilean Society of Soil Science.

Sandron, S., Rojas, A., Wilson, R., Davies, N., Haddad, P., Shellie, R., Paull, B. (2015). Chromatographic methods for the isolation, separation and characterization of dissolved organic matter. *Environmental Sciences: Processes and Impacts*, 1531-1567.

Sari, M., Esen, F., & Tasdemir, Y. (2021). Levels of polychlorinated biphenyls (PCBs) in honeybees and bee products and their evaluation with ambient air concentrations. *Atmospheric Environment*, 117903.

Sim, W., Choi, S., Lee, H., Kim, K., Park, K., Oh, J. (2022). Evaluation of sample preparation for suspect and non-target screening in water sediment, and biota samples using gas chromatography coupled to high-resolution mass spectrometry. *Science of the Total Environment*, 157835.

Simhadri, J., Loffredo, C., Trnovec, T., Palkovicova, L., Nunlee-Bland, G., Koppe, J., Ghosh, S. (2020). Biomarkers of metabolic disorders and neurobehavioral diseases in a PCB-exposed population: What we learned and the implications for future research. *Environmental Research*, 22- 30.

Stubleski, J., Kukucka, P., Salihovic, S., Lind, P., Lind, L., Kärrman, A. (2018). A method for análisis of marker persistent organic pollutants in low-volume plasma and serum samples using 96-well plated solid phase extraction. *Journal of Chromatography A*, 18-27.

Sun, B., Li, Y., Song, M., Li, R., Li, Z., Zhuang, G., Zhuang, X. (2021). Molecular characterization of the composition and transformation of dissolved organic matter during the semi-permeable membrane covered hyperthermophilic composting. *Journal of Hazardous Materials*, 127496.

SARE (2022). Sustainable Agriculture Research and Education SARE. Ch 3: Amount of Organic Matter in Soils. [en línea]: <https://www.sare.org/publications/building-soils-for-better-crops/amount-of-organic-matter-in-soils/> , Consulta: 2 de mayo 2022.

Varela, P. (2014). Caracterización de la materia orgánica disuelta en aguas del río Mapocho y su interacción con Bifenilos Policlorados en sistemas acuosos. Tesis presentada para optar al grado de Magíster en Medio Ambiente y Memoria para optar al Título de Química. Santiago, Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas. 11-12.

Wang, M., & Chen, Y. (2018). Generation and characterization of DOM in wastewater treatment processes. *Chemosphere*, 96-109.

Wu, Z., Sun, X., Sun, Y., Yan, J., Zhao, Y., & Chen, J. (2022). Soil acidification and factors controlling topsoil pH shift of cropland in central China from 2008 to 2018. *Geoderma*, 115586.

Xueyan, L., Liu, X., Sun, Y., Ji, R., Gao, B., & Wu, J. (2019). Transport and retention of perfluorooctanoic acid (PFOA) on natural soils: Importance of soil organic matter and mineral contents, and solution ionic strength. *Journal Of Contaminant Hydrology*, 103477.

Yuan, D., Zhao, Y., Guo, X., Zhai, L., Wang, X., Wang, J., Kuo, Y. (2020). Impact of hydrophyte decomposition on the changes and characteristics of dissolved organic matter in lake water. *Ecological Indicators*, 106482.

Zeng, F., Ali, S., Zhang, H., Ouyang, Y., Qiu, B., Wu, F., & Zhang, G. (2011). The influence of pH and organic matter content in paddy soils on heavy metal availability and their uptake by rice plants. *Environmental Pollution*, 84-91.

Zhang F., Zhang W., Wu S., Fu X., Li S., Yue S. (2022). Analysis of UC-Vis spectral characteristics and content estimation of soil DOM under mulching practices. *Ecological Indicators*, 108869.

Zhu, M., Yuan, Y., Yin, H., Guo, Z., Wei, X., Qi, X., Dang, Z. (2021). Environmental contamination and human exposure of polychlorinated biphenyls (PCBs) in China: A review. *Science of the Total Environment*, 150270.

Anexo I: Tablas

Tabla 17a: Concentración y área relativa PCB

C esperada[ug/L]	PCB					
	8	18	28-31	44	52	70
0,11	0,12	0,16	0,47	0,23	0,26	0,28
0,52	0,21	0,28	0,75	0,36	0,44	0,47
1,09	0,22	0,37	1,19	0,49	0,58	0,65
3,30	0,74	0,93	3,29	1,23	1,64	1,84
5,27	0,93	1,27	5,20	1,98	2,56	2,83
10,45	1,83	2,57	10,08	3,68	5,26	5,90
16,09	3,26	3,48	14,29	5,16	7,25	7,56
26,12	4,18	5,22	23,18	7,94	11,37	11,96

Tabla 17b: Concentración y área relativa PCB

C esperada[ug/L]	PCB						
	105	138	151	153	180	194	195
0,11	0,31	0,25	0,39	0,40	0,56	0,75	0,69
0,52	0,60	0,54	0,80	0,80	1,01	1,17	1,13
1,09	0,83	0,75	1,13	1,02	1,38	1,74	1,47
3,30	2,62	2,14	3,32	3,11	3,88	4,66	4,72
5,27	3,65	3,21	5,10	4,80	5,87	6,81	6,97
10,45	7,71	6,85	10,98	11,94	15,97	18,96	19,15
16,09	9,75	8,21	13,46	-	-	-	-
26,12	15,35	13,27	22,17	19,67	25,95	30,62	31,19

Tabla 18: Curva de calibración determinación COT enmienda

estándar [mg C/mL]	lectura [Abs]	duplicado [Abs]	promedio	DESVEST	DES. R
0	0,000	0,000	0,000	0	-
0,25	0,175	0,180	0,177	0,003	1,9975
0,5	0,345	0,347	0,346	0,001	0,5113
1	0,670	0,677	0,673	0,004	0,7355
2,5	1,4	1,38	1,388	0,02	1,2741

Tabla 19: Determinación COD enmienda

tubo	Lectura [Abs]		Promedi o	COD	promedi o	Devest	CV	COD real
I	0,54	0,53	0,53	0,88	0,87	0,01	1,23	4,37
II	0,52	0,53	0,52	0,87				
III	0,52	0,52	0,52	0,86				

Anexo II: Figuras Extra

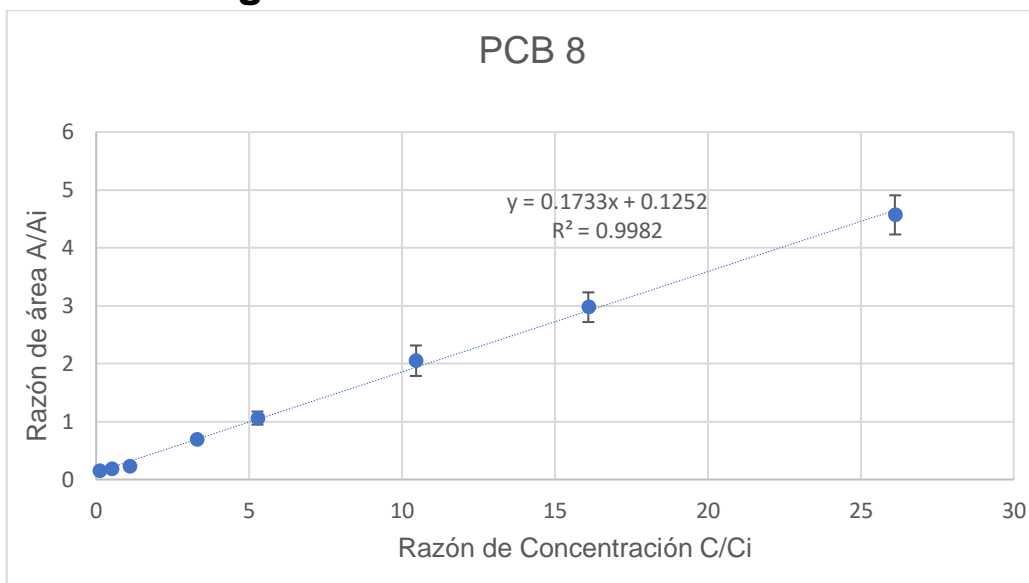


Figura 20: Curva de calibración PCB 8

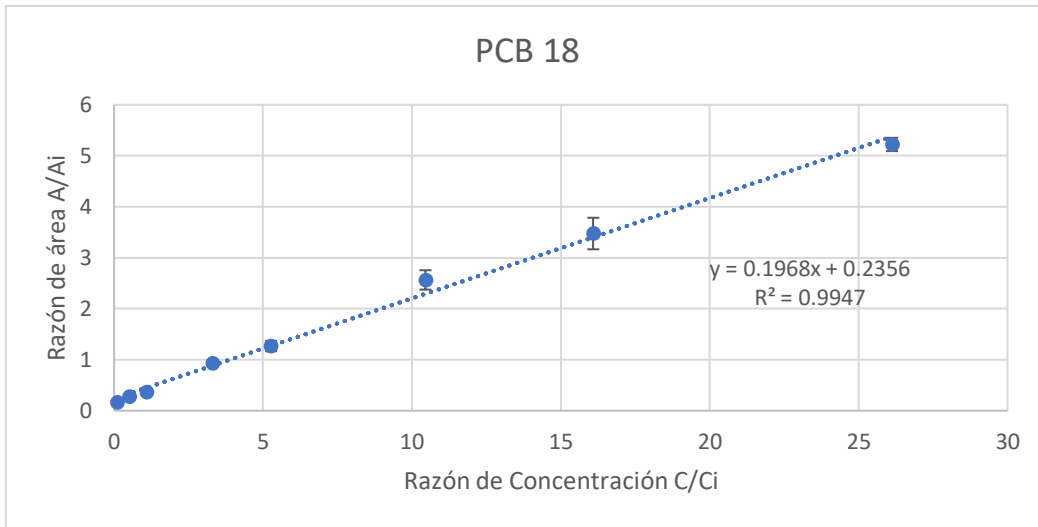


Figura 21: Curva de calibración PCB 18

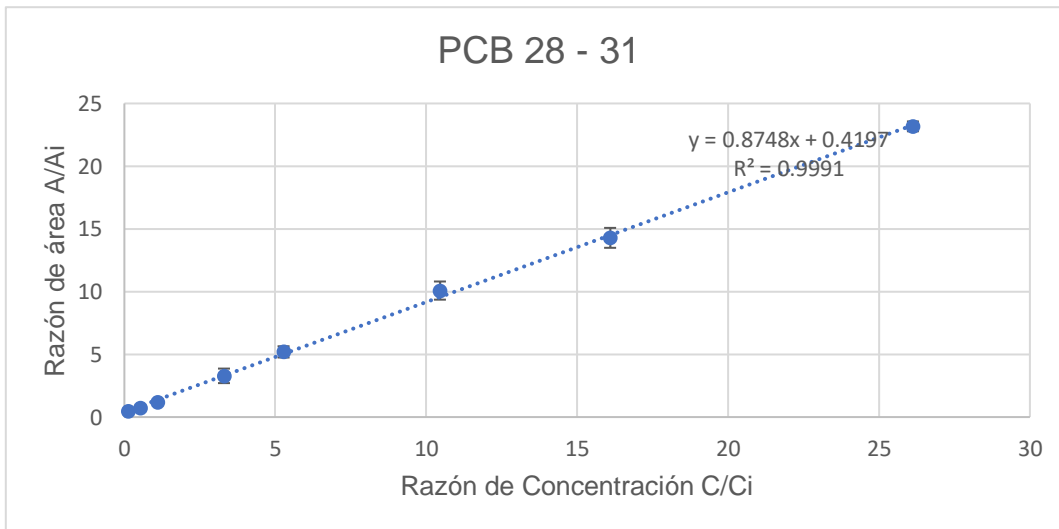


Figura 22: Curva de calibración PCB 28 - 31

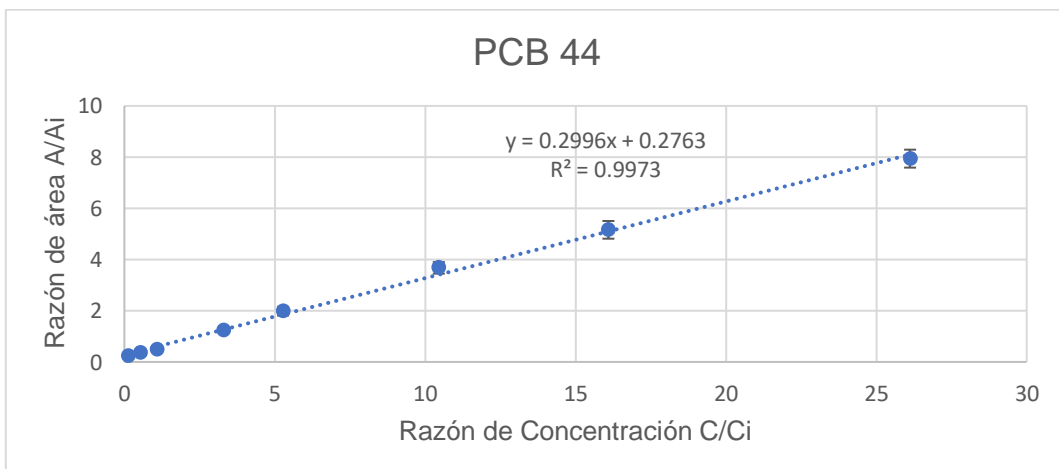


Figura 23: Curva de calibración PCB 44

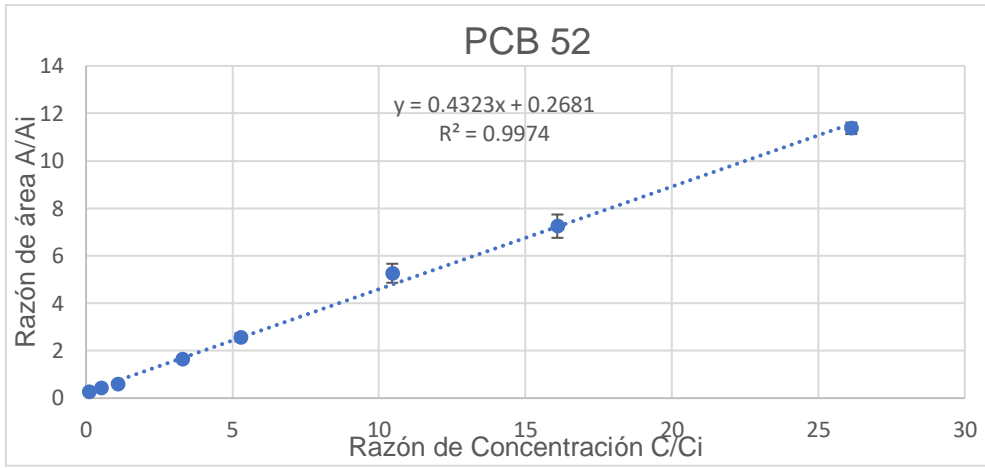


Figura 24: Curva de calibración PCB 52

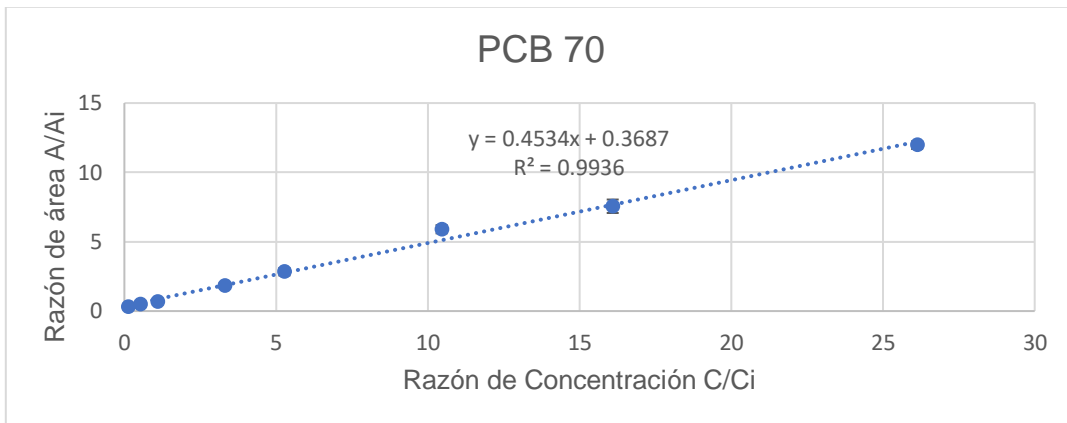


Figura 25: Curva de calibración PCB 70

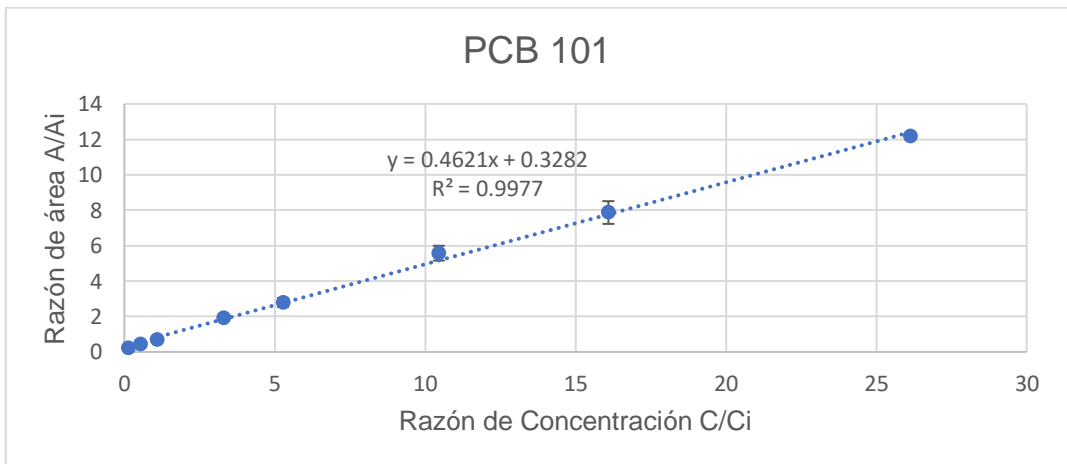


Figura 26: Curva de calibración PCB 101

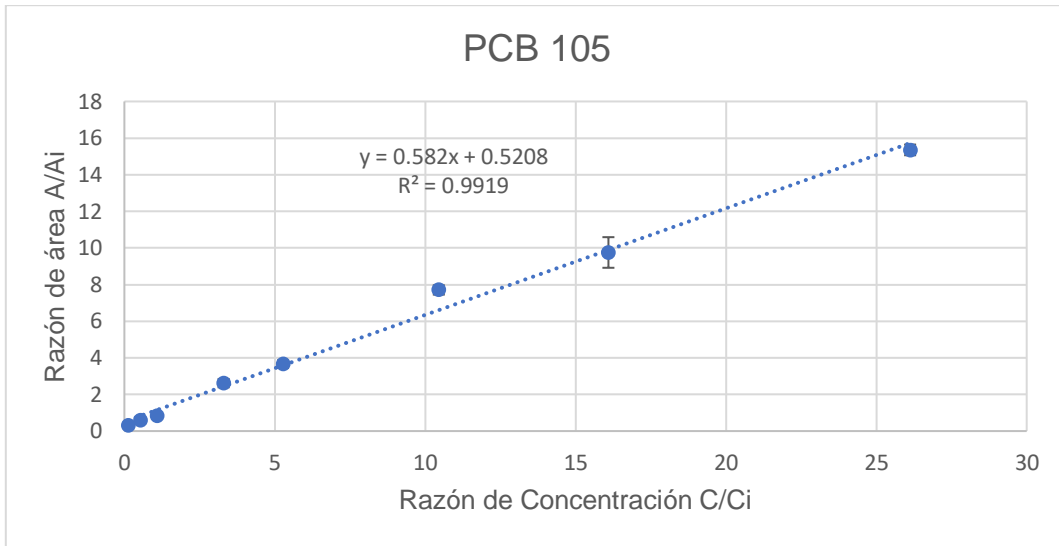


Figura 27: Curva de calibración PCB 105

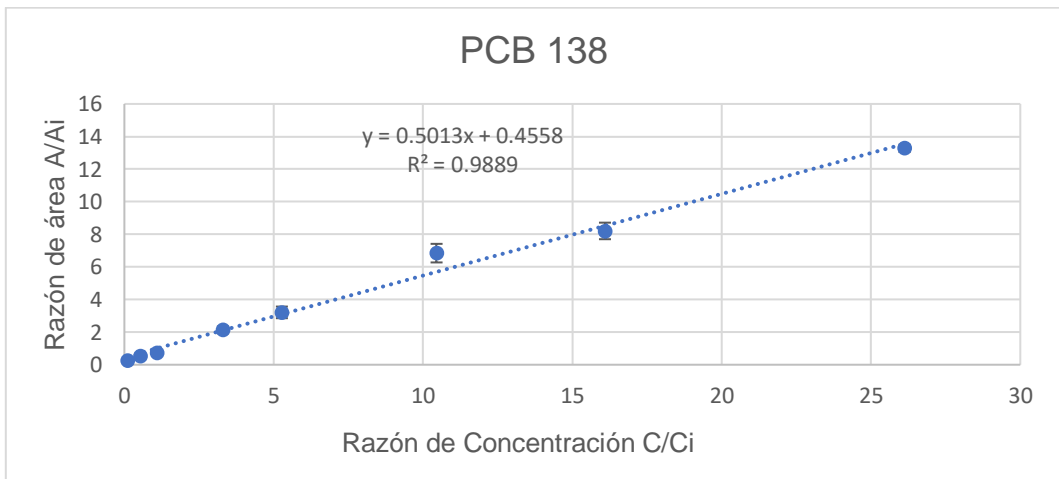


Figura 28: Curva de calibración PCB 138

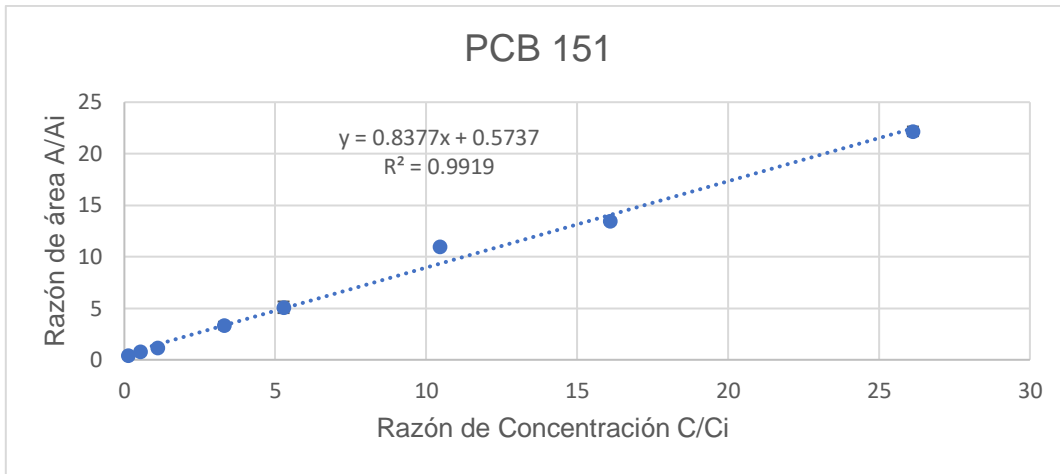


Figura 29: Curva de calibración PCB 151

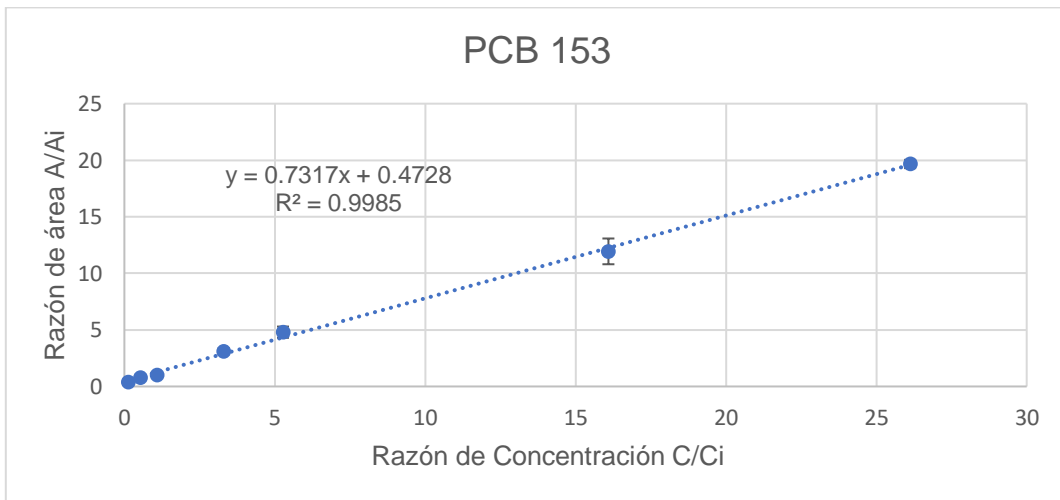


Figura 30: Curva de calibración PCB 153

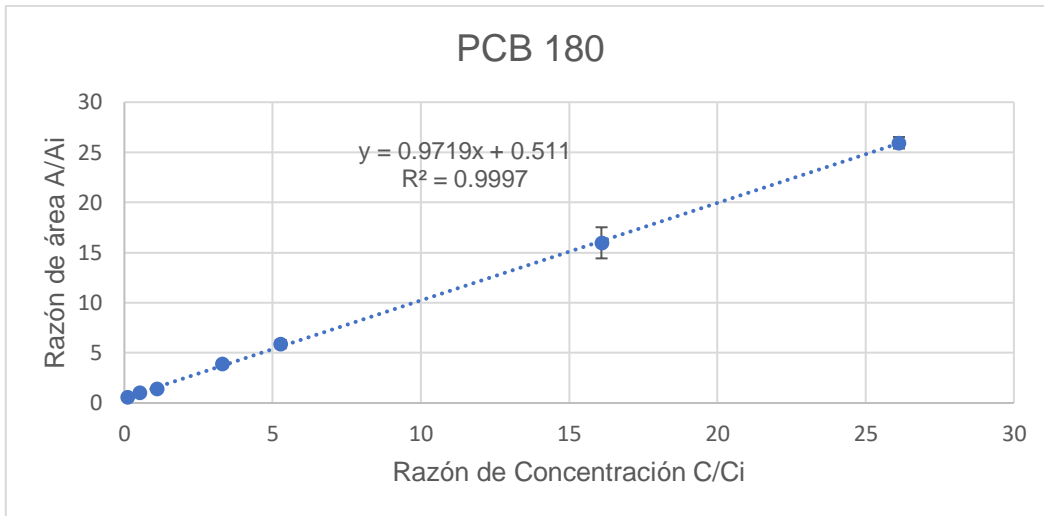


Figura 31: Curva de calibración PCB 180

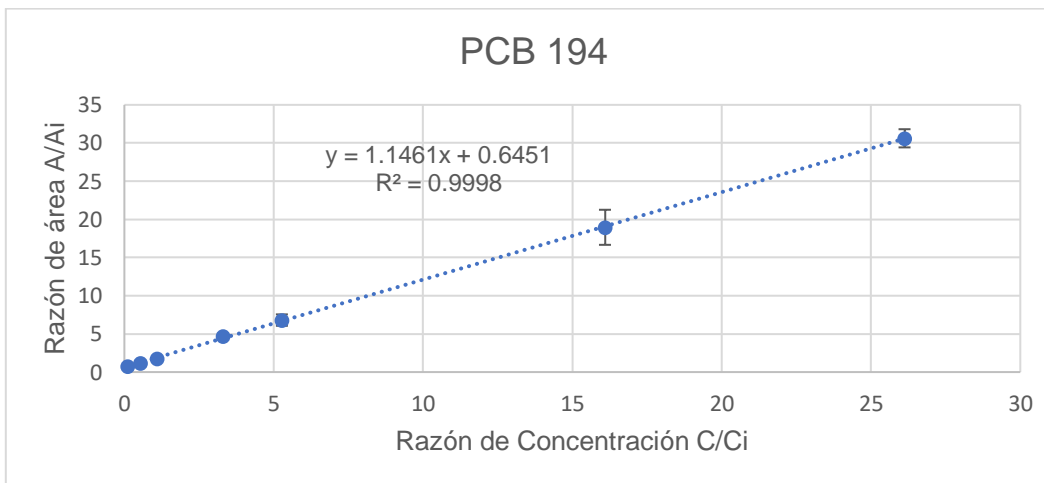


Figura 32: Curva de calibración PCB 194

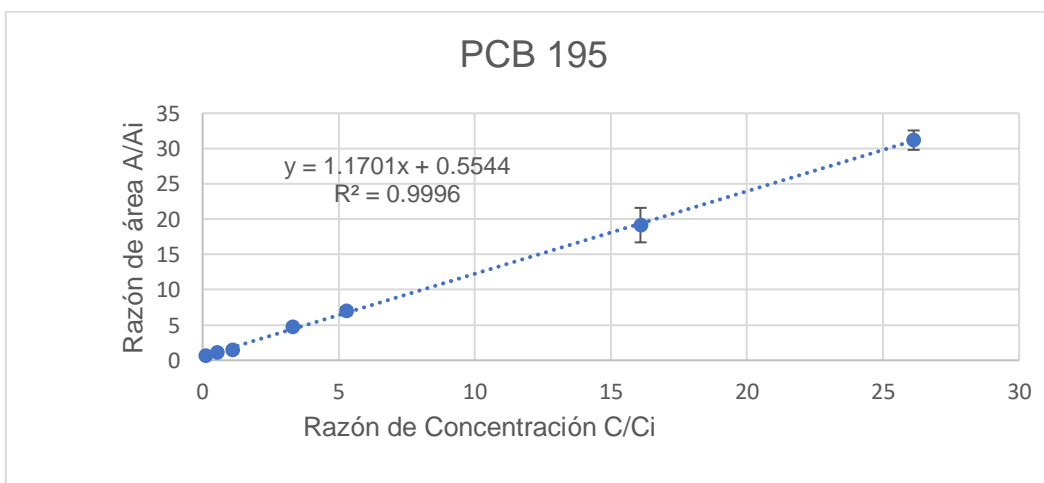


Figura 33: Curva de calibración PCB 195

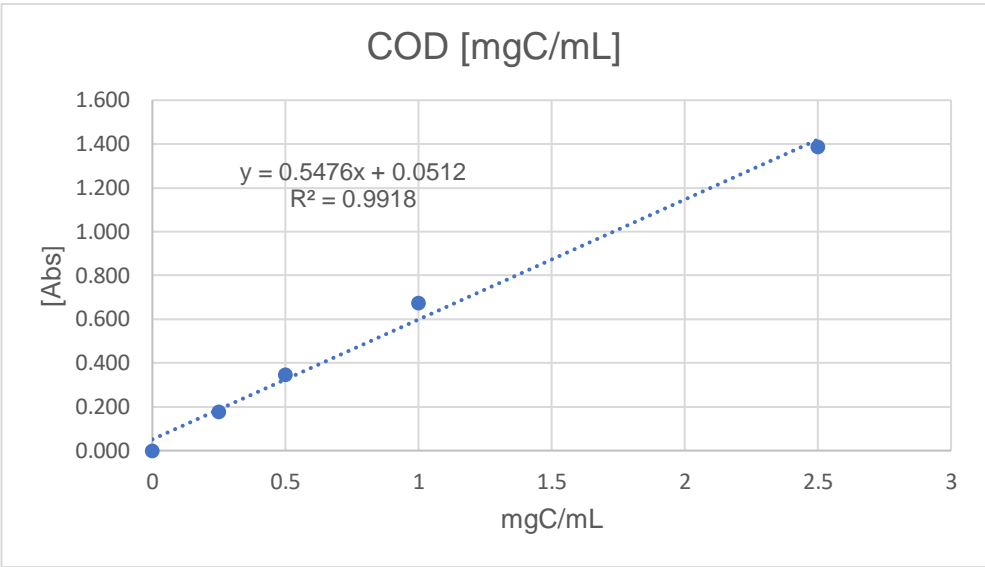


Figura 34: Curva de calibración determinación COD MOD