

## CONSTANTES DE FREUNDLICH $k_F$ DE ALGUNOS PLAGUICIDAS EN UN SUELO VOLCÁNICO DE POÁS DE ALAJUELA, COSTA RICA

Jairo García Céspedes<sup>1,2†</sup> e Ingrid Vargas Azofeifa<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Escuela Centroamericana de Geología (ECG-UCR). Universidad de Costa Rica. San José, Costa Rica.

<sup>2</sup> Maestría Académica en Hidrogeología y Manejo de Recursos Hídricos, Programa de Posgrado en Geología, Sistema de Estudios de Posgrado, Universidad de Costa Rica, San Pedro, San José, Costa Rica.

†jairo.garcia@ucr.ac.cr

*Recibido octubre 2017; aceptado noviembre 2017*

### Abstract

The contaminant attenuation in soils is a complex physical, chemical and biological process, which requires an experimental approach for its understanding. Batch experiments were carried out on samples of andisols taken between August and September 2016 from a coffee plantation in Poas de Alajuela to obtain the  $k_F$  (mg/L) Freundlich constant and the  $k_{Foc}$  normalized constant by 0,12 (mode of the existent organic matter fraction), for the substances ( $k_F$ - $k_{Foc}$ ): ametryn 62 - 517; atrazine 18 - 150; bromacil 5.3 - 44; carbaryl 36 - 300; chlorothalonil 45 - 375; hexazinone 3.2 - 27; simazine 5.2 - 43; and terbutryn 60 - 500. The results indicate that between 75 % and 95 % of the mass of the substances is withdrawn from the supernatant aqueous solution and suggest that these soils could reduce a pollutant mass that drags the recharge water by preventing it from reaching the groundwater.

### Resumen

La atenuación de contaminantes en suelos es un proceso físico, químico y biológico complejo, que requiere un enfoque experimental para su entendimiento. Se hicieron ensayos en lote de muestras de andisoles tomadas entre agosto y septiembre del 2016 en una finca cafetalera en Poás de Alajuela. De ellos se obtuvo la  $k_F$  constante de Freundlich (mg/L) y la  $k_{Foc}$  constante de Freundlich normalizada por 0,12 (moda de la fracción presente de materia orgánica), para las sustancias ( $k_F$ - $k_{Foc}$ ): ametrina 62 - 517; atrazina 18 - 150; bromacil 5,3 - 44; carbaril 36 - 300; clorotalonil 45 - 375; hexazinona 3,2 - 27; simazina 5,2 - 43; y terbutrina 60 - 500. Los resultados indican que entre el 75 % y el 95 % de la masa de las sustancias es retirada de la disolución acuosa sobrenadante y sugieren que estos suelos podrían reducir una masa contaminante que arrastre el agua de recarga y así evitar que alcance la zona saturada.

**Key words:** pollutant attenuation, volcanic soil sorption, pesticides, herbicides, ametryn, atrazine, bromacil, carbaryl, chlorothalonil, hexazinone, simazine, terbutryn, andisols, Poás, Costa Rica, unsaturated zone.

**Palabras clave:** atenuación de contaminantes, sorción en suelos volcánicos, plaguicidas, herbicidas, ametrina, atrazina, bromacil, carbaril, clorotalonil, hexazinona, simazina, terbutrina, andisoles, Poás, Costa Rica, zona no saturada.

## I. INTRODUCCIÓN

El uso de plaguicidas en Costa Rica ha sido tan intensivo que en muchos estudios se señala al país en un primer lugar mundial en la aplicación de kilogramos de ingrediente activo por hectárea cultivada [1]–[4]. Esta situación es alarmante, por lo que es importante conocer el comportamiento en el ambiente de las sustancias aplicadas para predecir su potencial de contaminación —tanto de las aguas como de los suelos— y entender cómo influyen los componentes del suelo en su atenuación.

La masa del contaminante es arrastrada o lixiviada por la escorrentía para tomar diferentes rutas y repartirse entre distintos compartimentos ambientales [5], de manera que es posible que terminen contaminándose el suelo, el agua superficial y la subterránea [6], [7]. Sin embargo, ciertos componentes del suelo pueden atenuar en algún grado la carga contaminante de la fase acuosa mediante varios procesos: volatilización, precipitación, dilución, retención en la fracción de materia orgánica, retención en la fracción mineral, degradación abiótica (química, fotolítica) y biodegradación microbiana [8]–[10].

Los procesos de atenuación son función de las propiedades moleculares de las sustancias (la solubilidad en el agua, la presión de vapor, el coeficiente de distribución octanol/agua, las propiedades ácido-base y las propiedades de óxido-reducción, la persistencia en cada compartimento ambiental), de la composición del suelo (la estructura del suelo y la granulometría, la composición mineralógica, las propiedades sorbentes, la capacidad de intercambio catiónico, el contenido de materia orgánica), del pH del suelo, de las propiedades redox del suelo, de la composición de la comunidad microbiana y de las prácticas agrícolas [11]–[13]. La magnitud de la atenuación depende tanto de la degradación de las moléculas, como de la reducción de la concentración en la fase acuosa por procesos como dilución, difusión, advección o por inmovilización de las moléculas que son sorbidas en las partículas del suelo [14]–[16].

La sorción ocurre con la inmovilización temporal de partículas e incluye la adsorción (en dos dimensiones), la absorción (en tres dimensiones), la inserción en intersticios, la desorción (los procesos inversos) y en ocasiones algunos autores incluyen el intercambio iónico como un proceso de sorción más [17], [18]. Todos estos procesos involucran tanto fuerzas intermoleculares relativamente débiles (como las de van der Waals, las de dispersión de London) como otras más fuertes (interacciones electrostáticas) o la formación de enlaces covalentes [19]–[25].

Debido a la cantidad de parámetros involucrados y a la complejidad de los procesos que ocurren simultáneamente entre las moléculas de contaminante y su interacción con el agua y el suelo, se hace necesaria una aproximación experimental de la sorción [26]. La constante de equilibrio de la reacción de inmovilización se expresa como  $k_d = C_s/C_a$ , donde  $C_s$  ( $\mu\text{g/g}$ ) es la cantidad de masa del sorbato (del plaguicida) sorbida por unidad de masa de sorbente (suelo) y  $C_a$  ( $\mu\text{g/mL}$ ) es la cantidad de masa unidad de volumen de la fase acuosa [26], [27].

El valor de la constante de equilibrio depende de las condiciones del experimento: la temperatura, la agitación, la presión externa, la fuerza iónica, el pH, el ámbito de concentraciones evaluado, la relación suelo/agua y la competencia entre las sustancias [28], [29]. Hay que considerar que la cinética de las reacciones involucradas —directas e inversas (desorción)— y la velocidad de flujo del agua determinan si se pueden alcanzar las condiciones de equilibrio [30]. El valor también depende del modelo matemático empleado. Por ejemplo, mientras que en la región de muy bajas concentraciones de la curva  $C_s$  vs.  $C_a$ , los modelos muestran resultados similares, a mayores concentraciones las desviaciones de la linealidad son notorias [14], [31].

Los estudios de sorción de plaguicidas en suelos se hacen comúnmente mediante ensayos en lote [32] y se aplica el modelo de isothermas de Freundlich ( $C_s = k_F \cdot C_a^{1/n}$ ; donde  $k_F$  es la constante de Freundlich y  $1/n$  es el exponente de Freundlich) para ajustar los datos experimentales y determinar gráficamente los parámetros de la ecuación [28]. Con los valores de la  $k_F$  se calculan los de la  $k_{Foc}$ , la constante de reparto agua/suelo normalizados por la fracción de materia orgánica ( $f_{MO}$ ) presente en el suelo:  $k_{Foc} = k_F / f_{MO}$ . Si bien este enfoque no distingue entre los procesos individuales de atenuación, si permite indicar la capacidad de un suelo para atenuar una carga contaminante de unas sustancias y se usa como una aproximación empírica de la constante de reparto termodinámica  $k_d$ . En este sentido, la  $k_F$  debe interpretarse como una constante de atenuación global.

A pesar de la importancia de conocer el destino ambiental de las sustancias xenobióticas, hay pocos estudios en los que se evalúe el comportamiento de las sustancias en las primeras capas de los suelos de las regiones tropicales [33], particularmente en Costa Rica [34]–[37]. En este trabajo se busca llenar el vacío de información sobre las sustancias usadas en las actividades agrícolas y contribuir al entendimiento de la dinámica de algunos plaguicidas en la zona no saturada de los andisoles tropicales y su influencia en la atenuación en la parte superior de la zona no saturada de la parcela estudiada.

## II. MATERIALES Y MÉTODOS

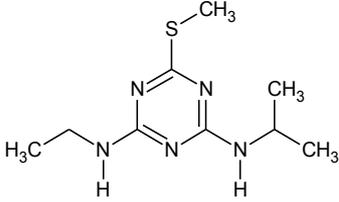
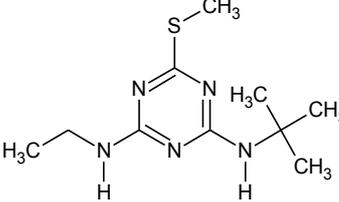
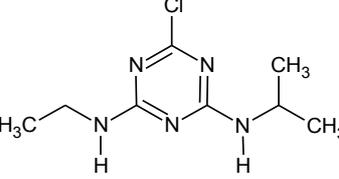
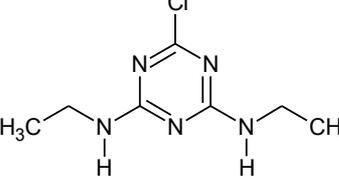
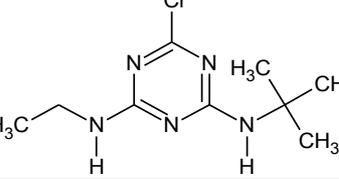
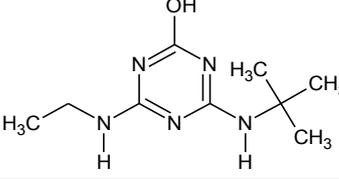
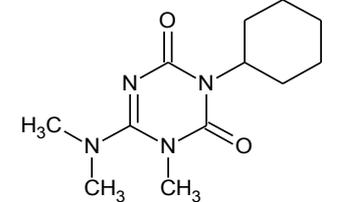
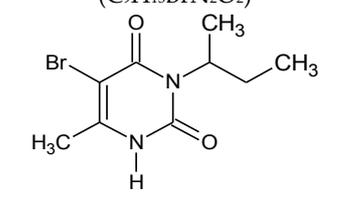
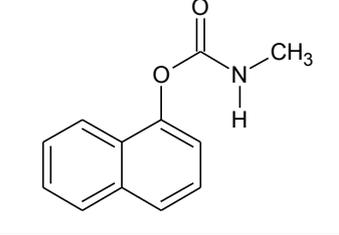
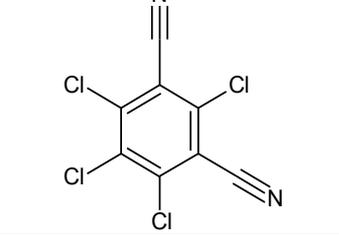
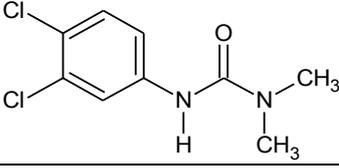
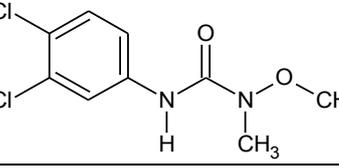
### Sustancias evaluadas

Para este estudio se eligieron varias sustancias que son usadas como herbicidas, además de un insecticida y un fungicida. La estructura química se presenta en el Cuadro 1 y los valores reportados para las constantes de reparto según la isoterma de Freundlich aparecen el Cuadro 2.

Las triazinas son heterociclos aromáticos de seis átomos: un anillo de tres átomos de carbono con tres átomos de nitrógeno, en una secuencia que puede ser simétrica o asimétrica. Se usan como herbicidas pues interfieren el fotosistema II de las plantas al inhibir la captura de fotones por parte de la clorofila, por lo que los brotes se ponen amarillentos y mueren [39]. Algunas plantas como el maíz (*Zea mays*) y la caña de azúcar (*Saccharum officinarum*) tienen enzimas que descomponen las triazinas [19], [40]. La **ametrina**, la **atrazina**, la **simazina**, la **terbutrina** y la **terbutilazina** son triazinas, mientras que la **terbutilazina-2-hidroxi** es un metabolito de la terbutilazina que se forma en suelos [40]. A la **hexazinona** a veces se la clasifica en el grupo de las triazinas [19] a pesar de ser mucho más soluble que las demás, debido a sus propiedades ácido base debidas a la tautomería. Por otro lado, es importante mencionar que las rutas ambientales de la atrazina han sido de las más estudiadas entre las triazinas [41], [42].

El **bromacil** es un uracilo que se ha usado en plantaciones de piña (*Ananas comosus*) como un inhibidor de la fotosíntesis. Este compuesto es muy soluble en el agua, de gran movilidad y persistente, de manera que tiene un mayor potencial de lixiviación. Este herbicida ha causado problemas de calidad del agua en las comunidades cercanas a plantaciones de piña en la región caribeña costarricense [11]. El 15 de mayo del 2017, el Gobierno de la República de Costa Rica adoptó "la decisión de prohibir el uso del herbicida bromacil en el territorio nacional por su alto riesgo de contaminar aguas subterráneas" y el 5 de junio se publicó el decreto ejecutivo N° 40423-MAG-MINAE-S que hizo efectiva la prohibición [43].

CUADRO 1. Estructura de los plaguicidas elegidos para determinar la constante de reparto entre el agua y el suelo

<p><b>Ametrina</b>  <i>N</i>2-etil-<i>N</i>4-isopropil-6-metiltio-1,3,5-triazina-2,4-diamina (C<sub>9</sub>H<sub>17</sub>N<sub>5</sub>S)</p> 	<p><b>Terbutrina</b>  <i>N</i>2-<i>tert</i>-butil-<i>N</i>4-etil-6-metiltio-1,3,5-triazina-2,4-diamina (C<sub>10</sub>H<sub>19</sub>N<sub>5</sub>S)</p> 
<p><b>Atrazina o atracina</b>          6-cloro-<i>N</i>2-etil-<i>N</i>4-isopropil-1,3,5-triazina-2,4-diamina (C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>ClN<sub>5</sub>)</p> 	<p><b>Simazina o simacina</b>          2,4-Bis(etilamino)-6-cloro-1,3,5-triazina (C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>ClN<sub>5</sub>)</p> 
<p><b>Terbutilazina o terbutilacina</b>  <i>N</i>2-<i>tert</i>-butil-6-cloro-<i>N</i>4-etil-1,3,5-triazina-2,4-diamina (C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>ClN<sub>5</sub>O)</p> 	<p><b>Terbutilazina-2-hidroxi</b>          4-<i>tert</i>-butilamino-6-etilamino-1,3,5-triazina-2-ol (C<sub>9</sub>H<sub>17</sub>N<sub>5</sub>O)</p> 
<p><b>Hexazinona o hexacinona</b>          3-ciclohexil-6-dimetilamino-1-metil-1,3,5-triazina-2,4(1<i>H</i>,3<i>H</i>)-diona (C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>)</p> 	<p><b>Bromacil o bromacilo</b>          (RS)-5-bromo-3-<i>sec</i>-butil-6-metiluracil (C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>BrN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)</p> 
<p><b>Carbaril o carbarilo</b>          1-naftil metilcarbamato (C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>2</sub>)</p> 	<p><b>Clorotalonil o clorotalonilo</b>          tetracloroisoflantonitrilo (C<sub>8</sub>Cl<sub>4</sub>N<sub>2</sub>)</p> 
<p><b>Diurón o diuron</b>          3-(3,4-diclorofenil)-1,1-dimetilurea (C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O)</p> 	<p><b>Linurón o linuron</b>          3-(3,4-diclorofenil)-1-metoxi-1-metilurea (C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)</p> 

CONSTANTES DE FREUNDLICH DE PLAGUICIDAS EN UN SUELO DE POÁS DE ALAJUELA

CUADRO 2. Constantes experimentales reportadas de varios plaguicidas para la sorción en suelos y otras constantes

Sustancia	Solubilidad	pKa	k <sub>ow</sub>	k <sub>oc</sub>	k <sub>F</sub>	k <sub>Foc</sub>	1/n
ametrina	200	10,07	427	316	76,81	5115	0,86
atrazina	35	1,7	501	100	3,2	174	1,07
simazina	5	1,62	200	130	15,88	750	0,76
terbutrina	25	4,3	4570	2432	30,7	518	1,1
terbutilazina	6,6	1,9	2510	219	5,1	231	0,93
terbutilazina-2-OH	7,19	-	-	-	3,9	187	0,91
hexazinona	33000	2,2	14,8	54	-	-	-
bromacil	815	9,27	75,9	32	2,9	117	0,917
carbaril	9,1	10,4	229	300	2,6	211	0,814
clorotalonil	0,81	NA	871	2632	27,2	1288	0,90
diurón	35,6	NA	741	813	17,95	1067	0,89
linurón	63,8	NA	1000	842,8	10,43	559	0,87

Sustancia	Ámbito k <sub>F</sub> (mL/g)	Ámbito k <sub>Foc</sub> (mL/g)	Ámbito 1/n	Cantidad de muestras
ametrina	[1,35 – 194,6]	[38,6 – 14969]	[0,60 – 1,22]	3
atrazina	[1,3 – 6,3]	[70 – 429]	[1,04 – 1,10]	13
simazina	[4,59 – 20,6]	[124 – 1585]	[0,33 – 0,89]	3
terbutrina	[4,3 – 109,9]	[392 – 605]	[1,01 – 1,35]	5
terbutilazina	[2,1 – 10,49]	[151 – 333]	[0,88 – 0,98]	9
terbutilazina-2-OH	[1,19 – 8,36]	[104 – 279,7]	[0,8 – 1,31]	7
hexazinona	No reportado	No reportado	No reportado	*
bromacil	[0,56 – 6,35]	[26,3 – 289]	[0,89 – 0,98]	9**
carbaril	[1,74 – 3,52]	[177 – 249]	[0,78 – 0,84]	4
carbaril	[0,31 – 3,52]	[134 – 320]	[0,78 – 2,10]	8
clorotalonil	[3,0 – 74,1]	[330 – 7000]	[0,83 – 0,95]	12
clorotalonil	[96,3 – 1357]	[13462 – 52585]	[0,48 – 0,69]	8
diurón	[7,9 – 28]	[468 – 1666]	[0,85 – 1,60]	5
linurón	[6,28 – 19,37]	[484 – 654]	[0,80 – 0,91]	4
linurón	[3 – 12]	[410 – 463]	-	3
linurón	[0,01 – 51,3]	[2,0 – 2156]	[0,70 – 3,03]	39***

NA: no aplica para esta sustancia; Solubilidad: solubilidad en agua a 20 °C (mg/L);

k<sub>oc</sub>: coeficiente de sorción normalizado por la fracción de materia orgánica presente en el suelo, lineal;

k<sub>F</sub>: constante de Freundlich; k<sub>Foc</sub>: constante de Freundlich normalizada por la fracción de materia orgánica presente en el suelo; 1/n: exponente de Freundlich; cantidad de muestras de suelo evaluadas

\* k<sub>oc</sub> = 610 valor promedio para hexazinona de ocho pruebas en tres tipos de suelo;

\*\* para sedimentos de agua dulce; \*\*\* en suelos irrigados;

ámbitos para los parámetros de Freundlich según la base de datos PPDB (Pesticide Properties Data Base) [38]; k<sub>oc</sub> para terbutilazina fue tomada de Pesticide Action Network (PAN Pesticide Database

[http://www.pesticideinfo.org/Detail\\_Chemical.jsp?Rec\\_Id=PC34540](http://www.pesticideinfo.org/Detail_Chemical.jsp?Rec_Id=PC34540)).

El **carbaril** es un N-metilcarbamato. Este tipo de compuestos son inhibidores de la acetilcolinesterasa (atacan los grupos sulfhidrilo) por lo que actúan sobre el sistema nervioso. Este es utilizado como un insecticida de amplio espectro pues actúa sobre una centena de especies por ingestión o por contacto [19], [40].

El **clorotalonil** es una molécula aromática organoclarada que es clasificada como un cloronitrilo. Ella es insoluble en agua y es utilizada como un preservante de la madera a la que se aplica de manera preventiva dado que es un fungicida de amplio espectro que reduce las moléculas de glutatión intracelular fúngico y las inhabilita para participar en las reacciones enzimáticas esenciales. El clorotalonil es altamente tóxico para la biota acuática; en contraste, para los mamíferos es ligeramente tóxico pero muy irritante en la piel y en los ojos [40].

El **diurón** y el **linurón** son clorofenilureas que se aplican como herbicidas antes de que nazcan las hierbas que se pretenden eliminar. Estos compuestos se absorben por las raíces y, a través del xilema llegan a las hojas donde interrumpen la fotosíntesis por unión a un sitio crítico del fotosistema II [40]. En Costa Rica ambos herbicidas se usan en los cultivos de caña de azúcar [2], [44], [45].

### Patrones, disolventes y otras sustancias

Se adquirieron los materiales de referencia marca Sigma-Aldrich Pestanal® para preparar la disolución patrón de cada uno de las sustancias, las curvas de calibración y los patrones de las mezclas: a) ametrina pureza 98,5 %; atrazina 99,1 % y simazina 99,9 %; b) bromacil 98,5 %; carbaril 99,9 %; clorotalonil 99,3 % y terbutilazina-2-hidroxi 98,6 %; c) hexazinona 99,9 %; diurón 99,6 %; linurón 99,7 % y terbutrina 99,1 %. Se utilizaron disolventes de la calidad requerida para cromatografía de líquidos: metanol, acetonitrilo y acetato de etilo. Además de cloruro de calcio anhidro  $\geq 96\%$  y agua ultrapura 18,2 M $\Omega$ -cm.

### Materiales, equipos y condiciones de uso

Se usaron cartuchos de extracción en fase sólida Biotage® Isolute ENV+ 200 mg, 6 mL, No. 915-0020-C activados con agua ultrapura, metanol y acetato de etilo. Se utilizó un cromatógrafo de líquidos de alto rendimiento con un detector de arreglo de fotodiodos (HPLC-PDA): Perkin Elmer® Series 225; horno de la columna Serie 200; bomba 200Q/410 Quaternary LC Pump; Columna Phenomenex®8 / No.00G-4252-E0, Luna 5 $\mu$  C18(2) 100 A, tamaño 250 mm x 4,60 mm x 5  $\mu$ m, N/S 629832 38; autoinyector Series 200; volumen de inyección 10,0  $\mu$ L; detector de arreglo de fotodiodos +200EP. LC200D Canal dual (243 nm / 225 nm), tasa de muestreo 2,257273 puntos/s; tiempo de corrida 30,0 minutos; flujo constante de 1,00 mL/min, como eluyente se usó una mezcla variable de acetonitrilo y agua. Se emplearon cartuchos de filtros en línea de polifluoruro de vinilideno (PDVF) de 0,45  $\mu$ m de tamaño de poro y de 13 mm de diámetro.

### Muestras de suelo

Las muestras de suelo fueron tomadas entre agosto y septiembre del año 2016, con un barreno con cuchillas helicoidales (tipo Edelman arcilla) de 15 cm. Se tomaron de varios hoyos entre los 5 cm y los 20 cm en una parcela experimental de 3,5 ha cultivada de café (*Coffea arabica*), centrada en 10°05'58"N y 84°13'50"W, dentro de la finca La Hilda en San Pedro de Poás, Alajuela, Costa Rica en el Valle Central Occidental, en las faldas del volcán Poás. Las muestras se transportaron en hielo. Se calculó el contenido de materia orgánica con el porcentaje de carbono total obtenido por combustión seca en un autoanizador de C/N según la relación  $\%MO = 1,43 * \% C_{total}$  [46]. Se determinó gravimétricamente el porcentaje de humedad por secado de la muestra en un horno a 110 °C durante 24 h según la norma ASTM D2216-71. La textura del suelo se obtuvo por el método del hidrómetro de Bouyoucos [47].

**Ensayos en lote para determinar la retención de sustancias en el suelo**

El procedimiento se realizó de acuerdo con un protocolo [28] adaptado ad hoc. Por cada ensayo en lote (serie) se prepararon varias mezclas de suelo y una disolución acuosa de CaCl<sub>2</sub> 0,01 mol/L en proporción 1:1 según es indicado en el Cuadro 3. Con excepción del blanco, cada una se enriqueció con una cantidad creciente de una mezcla de plaguicidas (el ámbito se muestra en el Cuadro 3) y se mantuvieron en condiciones isotérmicas a 30 °C, aisladas de la luz directa y con agitación constante a 180 revoluciones por minuto por un periodo de tiempo no inferior a 40 h, al cabo del cual se separó el líquido sobrenadante por filtración y se eluyó a través de cartuchos de extracción en fase sólida. La elusión de los plaguicidas retenidos se hizo con metanol, el eluido se concentró, se aforó con metanol y se filtró a través de un filtro en línea de 0,45 µm para ser inyectado en un cromatógrafo de líquidos de alto rendimiento con detector de arreglo de fotodiodos. La respuesta del instrumento se interpoló en una curva de calibración de la cual se obtuvieron las concentraciones remanentes en el agua de cada uno de los plaguicidas. La diferencia entre la masa remanente en el líquido sobrenadante y la masa agregada inicial es la masa de plaguicida sorbida en los componentes del suelo. La relación entre la concentración remanente en el agua y la cantidad sorbida se ajusta a un modelo de isotermas de Freundlich para obtener para cada sustancia la constante y el exponente de Freundlich por el método de mínimos cuadrados según Meier & Zünd [48] con un nivel de confianza del 95 % y los límites de detección y cuantificación. Los ensayos en lote se hicieron en seis series distintas sobre tres muestras de suelo tomadas entre agosto y septiembre del 2016.

**CUADRO 3.** Organización de los ensayos en lote para la determinación de las constantes de reparto entre el agua y el suelo intersticial

Serie	Fechas	Tiempo de incubación	Sustancia [Ámbito]	Niveles			
A	Del 10 de agosto 15:00 al 12 de agosto 07:00	40 h	ametrina [10-660] µg, atrazina [15-750] µg, simazina [9-475] µg	A01	A02	A03	A04
				A05	A06	A07	A00
Z	Del 13 de septiembre 12:00 al 16 de septiembre 07:00	67 h	ametrina [10-660] µg, atrazina [15-750] µg, simazina [9-475] µg	Z01	Z02	Z03	Z04
				Z05	Z06	Z07	Z00
F	Del 27 de septiembre 11:00 al 29 de septiembre 07:00	44 h	ametrina [250-1300] µg, atrazina [300-1500] µg, simazina [200-1000] µg	F01	F02	F03	F04
				F05	F06	F07	F08
				F09	F10	F11	F00
H	Del 10 de agosto 15:00 al 12 de agosto 07:00	40 h	hexazinona [10-600] µg, diurón [15-800] µg, linurón [9-450] µg, terbutilazina-2-hidroxi [9-425] µg	H01	H02	H03	H04
				H05	H06	H07	H00
B	Del 10 de agosto 15:00 al 12 de agosto 07:00	40 h	bromacil [17-870] µg, carbaril [18-920] µg, clorotalonil [20-1100] µg, terbutrina [20-1000] µg	B01	B02	B03	B04
				B05	B06	B07	B00
M	Del 27 de septiembre 11:00 al 29 de septiembre 07:00	44 h	bromacil [350-1215] µg, carbaril [370-1300] µg, clorotalonil [435-1500] µg, terbutrina [400-1400] µg	M01	M02	M03	M04
				M05	M06	M07	M00

Niveles: es un código para la masa agregada de cada plaguicida dentro del ámbito indicado. El código 00 es el ensayo en blanco, al que no se agregó ninguna sustancia.

### III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las muestras de suelo fueron obtenidas de una región de andisoles, cuyas arcillas comunes son la alofana, gibbsita y metahalosita [49]. Este tipo de suelos se forman a partir de la meteorización de la ceniza volcánica y se caracterizan por su color negro, su retención de humedad, su quelatización de cationes y su alto contenido de materia orgánica. En una muestra tomada a un metro de profundidad, la densidad relativa del suelo con respecto al agua a 24 °C fue 2,7 y el contenido de humedad fue de 103 %: el 49 % de la muestra corresponde a la fase acuosa, el 48 % a la fase sólida y el 3 % a espacios vacíos (aire), mientras que la porosidad fue del 75 %. En el caso de las muestras a ras del suelo (superficiales), la clase textural del suelo fue franca y se componía de 43 % de arena, 44 % de limo y 13 % de arcilla. El porcentaje de materia orgánica fue alto, del 12 % en los primeros 20 cm y disminuyó hasta un valor entre el 8 % y el 9 % a medio metro de profundidad [50]. El contenido de carbono orgánico total del suelo tiene una moda de los valores superficiales de 8,4 % y corresponde a un 12 % de materia orgánica si se supone que el carbono orgánico representa un 70 % de la materia orgánica (factor 1,43) [46]. Estas características son típicas de los andisoles derivados de cenizas volcánicas del Valle Central que forman microagregados estables (coadyuvados por la abundancia de macroporos) que aumentan la velocidad de infiltración y la susceptibilidad a la erosión [49].

La retención en el suelo se da por la presencia de minerales arcillosos o por la materia orgánica [10] y ocurre por fuerzas intermoleculares de magnitudes distintas. Incluso por fuerzas electrostáticas, como las involucradas en el intercambio iónico, que es el proceso en el que una sustancia es reemplazada por otra en una superficie sólida; la capacidad de intercambio catiónico depende del contenido de arcillas, del porcentaje de materia orgánica y del contenido de óxidos e hidróxidos [51]. Las arcillas y los agregados de materia orgánica tienen grupos funcionales de carga parcial negativa dirigidos hacia la disolución del suelo, los iones de la disolución pueden ser intercambiados con los de la arcilla o pueden adherirse electrostáticamente a las superficies orgánicas [52].

Debido a las variaciones de la densidad de carga entre cada tipo de arcilla y entre sitios diferentes dentro de ella, la fracción de arcilla mineral también puede retener algunos contaminantes [17]. Sin embargo, es el contenido de materia orgánica el que es determinante en el comportamiento "sortivo" o "sorbente" de contaminantes [53]. La fracción de materia orgánica del suelo tiene su origen principal en la descomposición de la materia orgánica cerca de la superficie de donde se dispersa tanto vertical como horizontalmente. En función de las características de solubilidad de sus componentes, la materia orgánica del suelo se divide en: ácidos húmicos, ácidos fúlvicos, ácidos himatomelámicos y huminas, que constituyen grandes "familias" de moléculas muy complejas. Por ejemplo, los ácidos húmicos tienen masas molares entre diez mil y cincuenta mil dalton y forman complejos coloidales tridimensionales reticulados en función del pH y la presencia de sales [19]. Además, algunos de los componentes del suelo pueden estabilizar los estados de transición de algunas rutas de degradación por lo que baja la energía de activación y se ven favorecidos cinéticamente (las reacciones se hacen más rápidas).

El proceso de sorción de sustancias comienza con la formación de una monocapa (posiblemente por quimisorción) sobre los sitios activos de los componentes del suelo durante un periodo de tiempo. Todas las moléculas de la mezcla agregada compiten por esos sitios, por fuerzas intermoleculares [54], [55]. Sobre la monocapa inicial, pueden formarse capas sucesivas (por fisorción, principalmente). A diferencia de lo que sucede en la naturaleza, los ensayos en lote

se realizan en un sistema cerrado y paulatinamente, los procesos de desorción se hacen cada vez más rápidos, sin necesariamente alcanzar el equilibrio termodinámico: el equilibrio es solo aparente [25], [26]. Sin embargo, los valores de la constante global de equilibrio tienen grandes implicaciones en la dispersión en los diferentes compartimentos ambientales, en especial cuando se refieren a sustancias introducidas por el ser humano.

Los ensayos en blanco (los marcados con doble cero en el Cuadro 3) se usaron para establecer la línea base de los contaminantes que resultó en una concentración no detectable por la técnica analítica usada para las once sustancias evaluadas. De lo anterior se deduce que con una extracción acuosa de la muestra no se obtienen cantidades detectables de las sustancias por cromatografía de líquidos con arreglo de fotodiodos. La desorción de sustancias sorbidas con anterioridad se controló con estos ensayos en blanco, por lo menos para las sustancias estudiadas en una extracción con la disolución acuosa de cloruro de calcio.

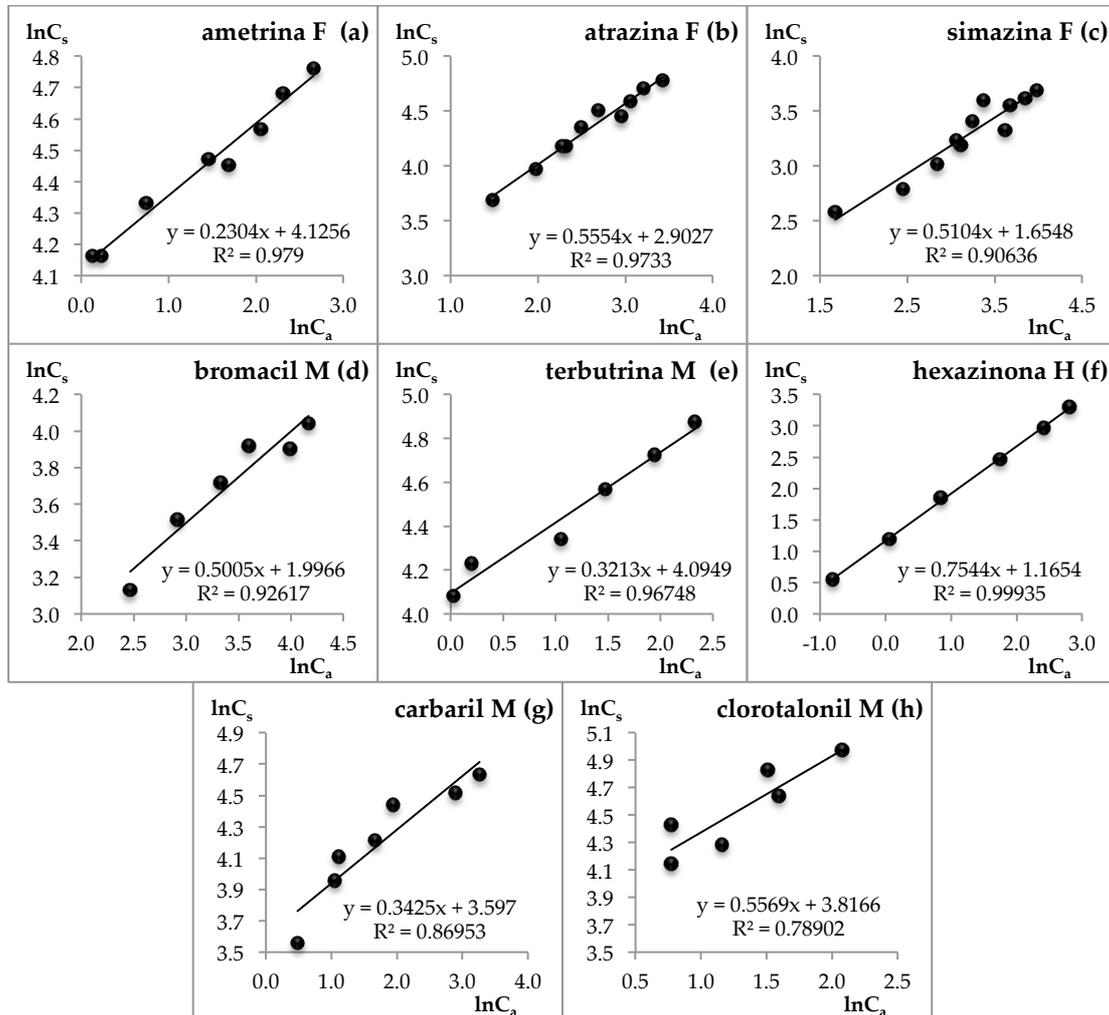
Los ensayos en lote se iniciaron en menos de veinticuatro horas después de haber sido tomadas las muestras de suelo. Estas muestras no recibieron ningún tratamiento (no se secaron, no se tamizaron y no se esterilizaron), por lo que la estructura de la superficie del suelo se mantuvo incólume y la flora bacteriana con la menor alteración posible. De esta manera, se pretendía que con el experimento se evaluara la capacidad de atenuación de la muestra de suelo en condiciones similares a las de campo, es decir, que todos los procesos que afectan la concentración y la movilidad de las sustancias fueran medidos simultáneamente. Esto también incluye las pérdidas por evaporación, solidificación (precipitación) y la degradación biótica o abiótica. Dado que el enfoque del experimento bajo las condiciones de trabajo ha sido como el de un experimento de sorción, se considera que la constante de reparto del modelo de Freundlich  $k_F$ , obtenida aquí, es una constante de atenuación empírica que engloba todos los procesos y no una de sorción solamente.

Las curvas de las isothermas de las series A, B y Z (Cuadro 4) tienen unos parámetros (pendiente e intercepto) con mayor incertidumbre debido a que se usaron menores cantidades de las sustancias que en las series F y M. La terbutilazina-2-hidroxi fue excluida del experimento debido a que no se disolvió bien en el patrón, mientras que el diurón y el linurón nunca presentaron resultados por encima del límite de detección de la técnica. La hexazinona y el bromacil fueron las sustancias que más interaccionaron con el agua, por lo tanto, fueron las que dieron las mayores concentraciones remanentes al finalizar el experimento.

En la Figura 1 se presentan ejemplos de la isoterma de Freundlich en escala logarítmica para cada sustancia. El Cuadro 4 muestra un sumario de los parámetros de las curvas. Se observa que el coeficiente de correlación  $r^2$  es superior a 0,90 con excepción del carbaril ( $r^2 = 0,87$ ) y del clorotalonil ( $r^2 = 0,79$ ). La pendiente de la curva de mejor ajuste es el coeficiente  $1/n$  de la ecuación de Freundlich y son más bajos [0,2-0,6] que los valores recomendados [0,7-1,0] [26], [28], con excepción de la hexazinona (0,75). Esto significa que la atenuación observada tiene un comportamiento alejado de la linealidad en el ámbito de concentraciones evaluado.

Las series A, B, H y Z de equilibrios sucesivos (ensayos en lote) se hicieron sin conocer el orden de magnitud de la cantidad remanente en la fase acuosa. Muchas de las sustancias evaluadas estuvieron por debajo del límite de detección, en varios de los niveles. Por ejemplo, el diurón y el linurón no fueron detectados en ninguno de los niveles y no se calculó la constante para esos herbicidas. En el caso de la ametrina, las series A y Z solo tienen un valor útil y la constante que aparece en el Cuadro 4, fue calculada con un modelo lineal. En contraste, las series F y M se enriquecieron con mayores cantidades de microgramos de las sustancias para aumentar el

número de datos útiles de la series. La terbutilazina-2-hidroxi no se disolvió por completo en las mezclas de patrones, por lo que no se reporta en los resultados.



**FIGURA 1.** Isotermas de Freundlich a 30 °C para mezclas suelo y una disolución acuosa de CaCl<sub>2</sub> 0,01 mol/L enriquecida con una mezcla de varios plaguicidas.

Donde:  $\ln C_a$  es el logaritmo natural de la concentración ( $\mu\text{g}/\text{mL}$ ) en la disolución acuosa al finalizar el ensayo;  $\ln C_s$  es el logaritmo natural de la masa de la sustancia retenida por unidad de masa de suelo ( $\mu\text{g}/\text{g}$ ) al finalizar el ensayo. a) ametrina serie F; b) atrazina serie F; c) simazina serie F; d) bromacil serie M; e) terbutrina serie M; f) hexazinona serie H; g) carbaril serie M; clorotalonil serie M.

CUADRO 4. Parámetros de las curvas de mejor ajuste de las isothermas de Freundlich para varios plaguicidas y cálculo de la constante de empírica  $k_F$

Sustancia	Serie	DU	$r^2$	1/n	$\ln k_{Fi}$	$k_{Fi}$
ametrina	A	1	-	-	-	180*
ametrina	Z	1	-	-	-	101*
ametrina	F	7	0,9790	(0,230 ± 0,014)	(4,126 ± 0,023)	61,9
atrazina	A	3	0,9949	(0,314 ± 0,022)	(3,717 ± 0,027)	41,1
atrazina	Z	3	0,9857	(0,314 ± 0,022)	(3,270 ± 0,055)	26,3
atrazina	F	11	0,9733	(0,555 ± 0,038)	(2,903 ± 0,086)	18,2
simazina	A	4	0,9697	(0,407 ± 0,051)	(2,694 ± 0,070)	14,8
simazina	Z	3	0,9891	(0,509 ± 0,053)	(1,681 ± 0,225)	5,37
simazina	F	11	0,9064	(0,510 ± 0,055)	(1,655 ± 0,177)	5,23
hexazinona	H	7	0,9993	(0,754 ± 0,010)	(1,165 ± 0,117)	3,21
bromacil	B	5	0,9957	(0,847 ± 0,032)	(1,157 ± 0,070)	3,18
bromacil	M	7	0,9262	(0,500 ± 0,071)	(1,997 ± 0,244)	7,36
carbaril	B	3	0,7361	(0,406 ± 0,243)	(3,394 ± 0,293)	29,8
carbaril	M	7	0,8695	(0,342 ± 0,059)	(3,597 ± 0,119)	36,5
clorotalonil	B	4	0,6374	(0,943 ± 0,503)	(3,284 ± 0,332)	26,7
clorotalonil	M	7	0,7890	(0,557 ± 0,144)	(3,817 ± 0,201)	45,4
terbutrina	B	3	0,9399	(0,223 ± 0,056)	(3,834 ± 0,087)	46,3
terbutrina	M	7	0,9675	(0,321 ± 0,029)	(4,095 ± 0,042)	60,0

Serie se refiere a la fecha del ensayo en lote (ver Cuadro 3); DU es el número de datos útiles, es decir, la cantidad de niveles en los que se detectó la sustancia por encima del límite de detección;  $r^2$  es el coeficiente de correlación de la recta de mejor ajuste; 1/n es la pendiente de la recta de mejor ajuste y también es el exponente de Freundlich;  $\ln k_{Fi}$  es el intercepto de la curva de mejor ajuste para la sustancia i, su antilogaritmo es la constante de reparto  $k_{Fi}$ . \* En este caso es una  $k_a$  por ser un cálculo con un único punto. Parámetros obtenidos por el método de mínimos cuadrados según se describe en [48].

A muy bajas concentraciones, los modelos de sorción/atenuación predicen un comportamiento cercano a la linealidad mientras que a mayores concentraciones la situación es distinta. Por ejemplo el modelo de Langmuir (relacionado con la quimisorción) predice una capacidad máxima de sorción/atenuación finita, mientras que los modelos lineal y de Freundlich predicen una sorción/atenuación infinita con el aumento de la concentración del contaminante, con la diferencia de que si el exponente de Freundlich es menor que 1, la tasa de cambio (primera derivada) se hace más pequeña [14], [26]. En este estudio se usó el modelo de isothermas de Freundlich para ajustar los datos experimentales y obtener la constante  $k_F$  y el exponente 1/n de Freundlich, que es el recomendado para este tipo de ensayos [26], [28].

Para discriminar cuál de las series tiene el resultado  $k_{Fi}$  de mejor calidad de cada sustancia para los parámetros del modelo de Freundlich, se usaron varios criterios. Uno de ellos es el número de datos útiles obtenido (entre mayor sea es mejor). También se usaron los parámetros de la curva de regresión lineal ( $r^2$ , pendiente 1/n, intercepto  $\ln k_{Fi}$ , e incertidumbres) para los gráficos del logaritmo natural de la cantidad retenida por unidad de masa del suelo natural ( $\ln C_s$ ) con respecto al logaritmo natural de la concentración remanente en la disolución acuosa ( $\ln C_a$ ) (0), según el método de Meier & Zünd [48]. En los casos en los que los criterios fueron comparables, se obtuvo un promedio de las mediciones de cada serie.

Los resultados para la constante de Freundlich  $k_F$  con dos cifras significativas se compilan en el Cuadro 5, en el que también se presenta  $k_{Foc}$  la constante de Freundlich normalizada por la fracción de materia orgánica presente cuya moda es 0,12 para las muestras superficiales. Tradicionalmente, se considera que la  $k_{Foc}$  permite comparar suelos con diferentes contenidos de materia orgánica, pero es una suposición discutible [26].

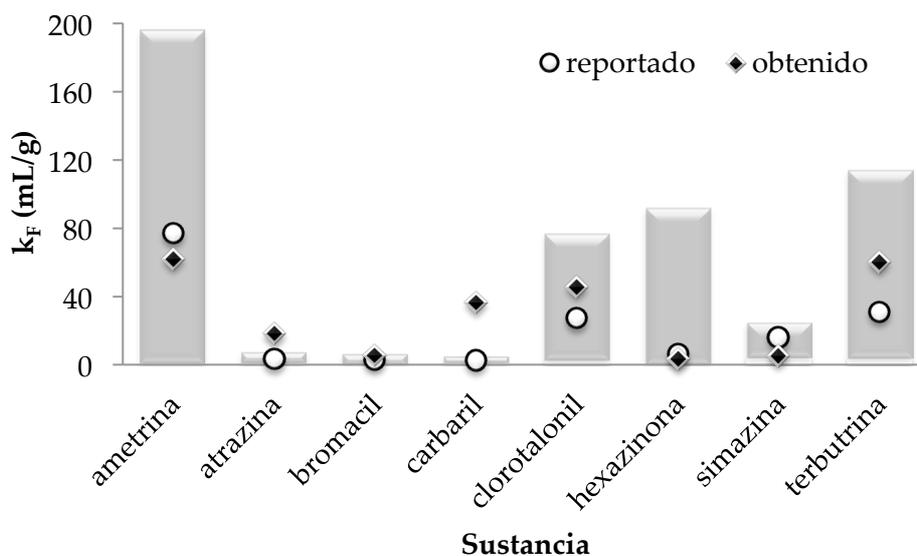
**CUADRO 5.** Constante de Freundlich ( $k_F$ ) y constante de Freundlich normalizada por la fracción de materia orgánica ( $k_{Foc}$ ) para ocho plaguicidas

Sustancia	$k_F$	$k_{Foc}$	% Retención
ametrina	62	517	98,4
terbutrina	60	500	98,4
clorotalonil	45	375	97,8
carbaril	36	300	97,3
atrazina	18	150	94,8
bromacil	5,3	44	84,0
simazina	5,2	43	83,8
hexazinona	3,2	27	76,3

$k_F$ : constante de Freundlich interpretada como una constante global empírica de todos los procesos de atenuación posibles;  $k_{Foc}$ : constante de atenuación de Freundlich normalizada por una fracción de materia orgánica de 0,12; % Retención: es el porcentaje atenuado (retenido en la fase sólida, degradado) al término del ensayo en lote, de la cantidad total de microgramos de la sustancia con la que se enriqueció cada mezcla agua/suelo.

El porcentaje de retención que aparece en el Cuadro 5 es la cantidad de sustancia retenida (sorbida, inmovilizada, degradada) que no queda en la fase acuosa al finalizar el ensayo en lote. Se calcula con respecto a los microgramos iniciales con los que se enriqueció cada una de las mezclas agua/suelo para cada nivel de cada serie. Para las ocho sustancias, más de las tres cuartas partes de la carga contaminante agregada inicialmente se retiene, se sorbe o se inmoviliza en el suelo, o bien, se degrada o se biodegrada: al final del experimento la masa del contaminante en la fase acuosa se ha reducido en un 75 % como mínimo.

La comparación entre los valores obtenidos para la constante de Freundlich  $k_F$  y los valores reportados en las bases de datos de plaguicidas –que aparecen en el Cuadro 2– se presenta en la Figura 2. Dicha comparación tiene un resultado que es aceptable en términos de la coincidencia del orden de magnitud, con la notable excepción del carbaril. Las columnas de la Figura 2 representan a los ámbitos reportados en la literatura. Los únicos resultados fuera de esos ámbitos son la  $k_F$  de la atrazina y del carbaril. La simazina y la ametrina fueron las únicas sustancias con una constante medida mayor que la reportada. Este ejercicio de comparación tiene el inconveniente de que en las bases de datos no se proporciona toda la información necesaria para saber si la evaluación de las constantes de Freundlich se hizo en condiciones experimentales similares. Las constantes de reparto son dependientes de las interacciones únicas entre las moléculas y los componentes de un suelo en particular, por lo que estos resultados son particulares para los andisoles estudiados.



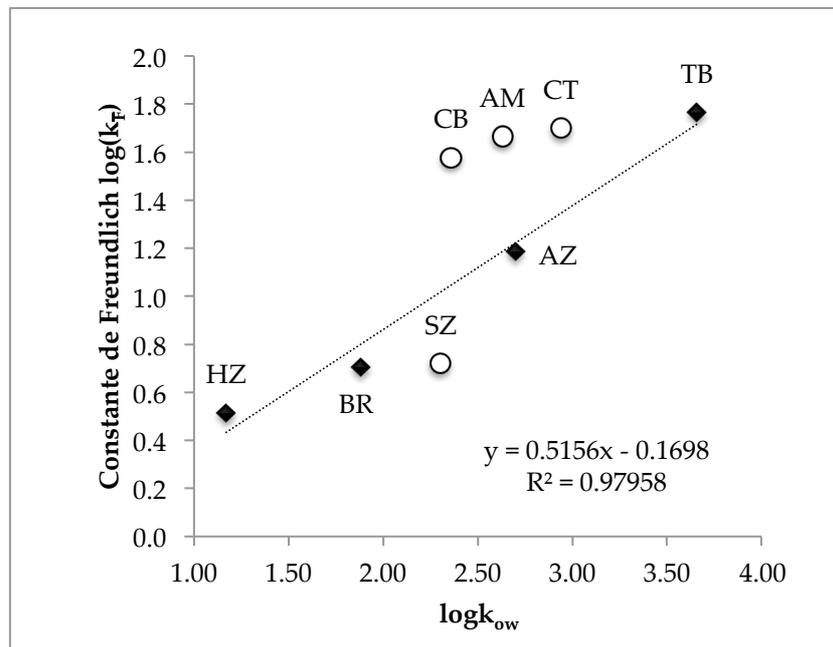
**FIGURA 2.** Comparación entre el valor obtenido y el valor reportado en la literatura de la constante de Freundlich. Las columnas grises representan el ámbito reportado en las bases de datos del Cuadro 2.

Los compuestos hexazinona, bromacil, simazina y atrazina presentaron constantes de Freundlich menores que 20. Estas son las moléculas más hidrofílicas de las estudiadas con  $pK_a$  bajas, con excepción del bromacil que tiene un  $pK_a$  alta, pero es muy soluble en agua debido a las propiedades tautoméricas del enol y a los grupos funcionales polares presentes (oxígeno, bromo y nitrógeno). La hexazinona también manifiesta tautomería y se hace más soluble de lo esperado de acuerdo con su estructura química estática. En contraste, para las moléculas carbaril, clorotalonil, ametrina y terbutrina, la  $k_F$  es mayor de 36 y son las menos solubles en agua del grupo de estudio: son las moléculas con menor tendencia a permanecer en la disolución acuosa, tal como se esperaba.

En la Figura 3 se presenta la variación del logaritmo de la constante de Freundlich medida y normalizada por la fracción de materia orgánica,  $\log(k_{Foc})$ , con respecto al logaritmo de la constante de distribución entre el octanol y el agua,  $\log(k_{ow})$ . Algunos autores han propuesto ciertas relaciones matemáticas para varias familias de moléculas similares que permiten obtener la  $k_{Foc}$  a partir de la  $k_{ow}$ , que parten de la premisa de que a mayor fracción de materia orgánica en el suelo, más se retienen las moléculas no polares porque las interacciones intermoleculares son de entalpías similares [51].

Para los compuestos hexazinona, bromacil, atrazina y terbutrina, se observa una tendencia lineal: a mayor hidrofobicidad, mayor constante de  $k_{Foc}$ . No obstante, los otros cuatro compuestos presentan excepciones. Tanto la simazina como la atrazina tienen un carácter más hidrofílico por el efecto del átomo de cloro, cuya electronegatividad estabiliza la pérdida de los hidrógenos unidos a los grupos amino (el cloro es un extractor de densidad electrónica), lo que explica su carácter ácido, en consecuencia tienen una  $k_{Foc}$  baja. La diferencia entre ambas es del tipo estérico, porque el grupo sustituyente del nitrógeno es un etilo en la simazina y un isopropilo en la atrazina, por lo que la  $k_{ow}$  de la simazina es dos veces y media menor que la  $k_{ow}$  de la atrazina: la simazina es más hidrofílica que la atrazina. La  $k_{ow}$  mide la competencia entre las interacciones sustancia-octanol con respecto a las interacciones sustancia-agua, mientras que la constante de

reparto mide varias otras interacciones. El resultado es que la simazina tiene una  $k_{Foc}$  más baja de lo que cabría esperar si la tendencia fuera estrictamente lineal.



**FIGURA 3.** Relación logarítmica entre la constante de reparto octanol/agua ( $k_{ow}$ ) y la constante de Freundlich ( $k_F$ ) para varios plaguicidas.

AM: ametrina; AZ: atrazina; BR: bromacil; CB: carbaril; CT: clorotalonil; HZ: hexazinona; SZ: simazina; TB: terbutrina. La línea punteada representa la tendencia ideal de los rombos en negro. Los círculos en blanco representan a las sustancias que están fuera de esa tendencia.

Para los compuestos hexazinona, bromacil, atrazina y terbutrina, se observa una tendencia lineal: a mayor hidrofobicidad, mayor constante de  $k_{Foc}$ . No obstante, los otros cuatro compuestos presentan excepciones. Tanto la simazina como la atrazina tienen un carácter más hidrofílico por el efecto del átomo de cloro, cuya electronegatividad estabiliza la pérdida de los hidrógenos unidos a los grupos amino (el cloro es un extractor de densidad electrónica), lo que explica su carácter ácido, en consecuencia tienen una  $k_{Foc}$  baja. La diferencia entre ambas es del tipo estérico, porque el grupo sustituyente del nitrógeno es un etilo en la simazina y un isopropilo en la atrazina, por lo que la  $k_{ow}$  de la simazina es dos veces y media menor que la  $k_{ow}$  de la atrazina: la simazina es más hidrofílica que la atrazina. La  $k_{ow}$  mide la competencia entre las interacciones sustancia-octanol con respecto a las interacciones sustancia-agua, mientras que la constante de reparto mide varias otras interacciones. El resultado es que la simazina tiene una  $k_{Foc}$  más baja de lo que cabría esperar si la tendencia fuera estrictamente lineal.

Los tres compuestos restantes, carbaril, clorotalonil y ametrina, tienen  $k_{Foc}$  más grandes comparadas con lo que se podría esperar de su  $k_{ow}$ . El clorotalonil es una molécula aromática, su estructura química tiene una geometría plana y con un plano de simetría que cancela parcialmente los momentos dipolares de los grupos cloro y ciano, por lo que interacciona poco con el agua. El carbaril tiene una estructura poliaromática (un doble anillo aromático) con grupos funcionales sustituyentes que interaccionan con el agua, pero que son relativamente menos importantes en comparación con la parte no polar que puede interaccionar con ciertos componentes del suelo a través de enlaces  $\pi$ ; por tanto, en este tipo de suelo, el clorotalonil interacciona fuertemente con la

fase sólida y tiene una  $k_{Foc}$  similar a la de la terbutrina a pesar de tener una  $k_{ow}$  menor. La ametrina y la atrazina son moléculas similares pero la ametrina tiene un grupo tiometilo en la posición análoga donde la atrazina tiene enlazado un grupo cloro. El grupo sustituyente tiometilo no puede estabilizar los estados cargados como si lo hace el cloro (el azufre es un átomo con una nube electrónica más polarizable que el cloro) y la ametrina más bien es una base. En las condiciones del experimento, la ametrina interacciona menos con fase acuosa y se retiene en las partículas del suelo. Aunque esta explicación no toma en cuenta los procesos de degradación biótica y abiótica, permite visualizar el comportamiento general de las moléculas en el suelo.

Los valores de  $k_{Foc}$  permiten estimar algunos índices que clasifican a las moléculas xenobióticas por su tendencia a la lixiviación, como por ejemplo el índice GUS [56] y también se emplean para calcular el tiempo de retardo de una molécula con respecto al movimiento del agua. En resumen, los valores de  $k_F$  solo se pueden usar con ese propósito como una aproximación al caso lineal porque fueron estimados a partir de un modelo no lineal, el modelo de Freundlich. Si se considera dicha salvedad, entre mayor sea la constante de reparto, más se retrasa la molécula con respecto al desplazamiento del agua [14].

Las condiciones de equilibrio termodinámico de los procesos de sorción no se alcanzan si la velocidad del agua entre los intersticios del suelo es tal que impide que las moléculas tengan tiempo de interactuar con los componentes del suelo. Si la velocidad de retardo de la molécula es tal que el tiempo en el que la molécula permanece cerca de los sitios activos del suelo es corto y no da tiempo para que ocurran los procesos de atenuación, éstos no tendrán un impacto significativo sobre la masa total del contaminante y éste puede lixiviarse con el agua que percola a través de la zona no saturada hasta alcanzar el nivel piezométrico o freático y contaminar el acuífero. Pero si el flujo de agua es lo suficientemente lento, será la cinética de los procesos de atenuación la que determine si una fracción significativa de la masa del contaminante sea retenida o degradada. En algunas condiciones, sobre todo debido a heterogeneidades del suelo (como la presencia de raíces, fracturas en rocas o macroporos), la velocidad del agua arrastra a los contaminantes hasta las capas más profundas del suelo [57].

Para el suelo estudiado la atenuación de la masa de contaminante en la fase acuosa es posible debido a que el experimento se hace en un sistema cerrado a la entrada del agua y porque la disolución acuosa está en contacto con el suelo en un movimiento uniforme debido a la agitación, lo que elimina la dependencia de la difusión. Si más de tres cuartas partes de la masa del contaminante se retienen durante el tiempo necesario, los procesos de degradación biótica o abiótica pueden ocurrir en gran extensión. En las condiciones de campo, esto significa que si una sustancia es retenida por los procesos de sorción en los primeros centímetros de suelo, las bacterias presentes, el oxígeno del aire y la fotodisociación pueden tener tiempo suficiente para descomponer las moléculas y así contribuir a la reducción (atenuación) de la masa de contaminante presente en la fase líquida.

La combinación de los procesos de sorción y de degradación explica un mecanismo de atenuación en los andisoles de la parcela experimental. Con este trabajo se actualizan unas variables que son medidas en condiciones tropicales y que pueden utilizarse para buscar respuesta a preguntas de interés hidrogeoquímico, tales como ¿a dónde se va la carga contaminante que se aplica al suelo? Este caso, el trabajo tiene un interés relevante para la hidrogeología puesto que la zona de Poás es importante como área de recarga acuífera.

#### IV. REFERENCIAS

- [1] F. Ramírez, F. Chaverri, E. de la Cruz Malavassi, C. Wesseling, L. E. Castillo, y V. Bravo-Durán, "Importación de Plaguicidas en Costa Rica 1997-2006", 2009.
- [2] V. Bravo-Durán, E. de la Cruz Malavassi, G. Herrera-Ledezma, y F. Ramírez-Muñoz, "Uso de plaguicidas en cultivos agrícolas como herramienta para el monitoreo de peligros en salud", *UNICIENCIA*, vol. 27, núm. 1, pp. 351–376, 2013.
- [3] A. S. Bellamy, "Weed control practices on Costa Rican coffee farms: Is herbicide use necessary for small-scale producers?", *Agric. Human Values*, vol. 28, núm. 2, pp. 167–177, 2011.
- [4] A. Espinoza, B. Vaquerano Castro, R. Torres, y H. Montiel, "Efectos de los plaguicidas en la salud y el ambiente en Costa Rica", p. 36, 2003.
- [5] C. Bernes, *Persistent organic polutants. A swedish view of an international problem*, 1a ed. AB Fälths Tryckeri, Värnamo, 1999.
- [6] V. A. Vázquez-Botello, G. J. L. Rojas, A. J. Benítez, y L. D. Zárate, *Golfo de México, Contaminación e Impacto Ambiental: Diagnóstico y Tendencias*. Campeche, México: EPOMEX Serie Científica. Universidad Autónoma de Campeche, México., 1996.
- [7] T. P. Knepper y J. L. Berna, "Surfactants: properties, production, and environmental aspects", en *In Knepper, T.P.; D. Barceló y P. de Voogt (eds.). Comprehensive Analytical Chemistry XL: Analysis and fate of surfactans in the aquatic environment.*, Amsterdam: Elsevier Science B. V., 2003, pp. 1–45.
- [8] A. Delle Site, "Factors affecting sorption of organic compounds in natural sorbent/water systems and sorption coefficients for selected pollutants. A review", *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 30, núm. 1, pp. 187–439, 2001.
- [9] J. A. Tindall, J. R. Kunkel, y D. E. Anderson, "Unsaturated zone hydrology for scientist and engineers - Tindall & Kunkel 1999. Book reviews", núm. March, 1999.
- [10] L. L. Van Eerd, R. E. Hoagland, R. M. Zablotowicz, y J. C. Hall, "Pesticide metabolism in plants and microorganisms. Weed Science. 2003";, *Weed Sci.*, vol. 51(4), p. 472–495., 2003.
- [11] C. Ruepert, V. Bravo-Durán, J. Fallas, K. Solano-Díaz, y L. E. Castillo, "Vulnerabilidad de agua subterránea a la contaminación por plaguicidas en Costa Rica. Estudio preliminar.", Heredia, 2005.
- [12] K. M. Spark y R. S. Swift, "Effect of soil composition and dissolved organic matter on pesticide sorption", *Sci. Total Environ.*, vol. 298, núm. 1–3, pp. 147–161, 2002.
- [13] M. E. Báez, J. Espinoza, R. Silva, y E. Fuentes, "Sorption-desorption behavior of pesticides and their degradation products in volcanic and nonvolcanic soils: interpretation of interactions through two-way principal component analysis", *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 22, núm. 11, pp. 8576–8585, 2015.
- [14] C. W. Fetter, *Contaminant hydrogeology*, 2a ed. Waveland Press, Inc., 1999.
- [15] M. M. Kaufman, D. T. Rogers, y K. S. Murrya, *Urban Watersheds: Geology, Contamination, and Sustainable Development*. Boca Raton Florida USA: CRC Press, 2011.
- [16] R. M. Wilkins, "The importance of sorption and degradation in pesticide-related processes in soil", 2003.
- [17] H. Li, G. Sheng, B. J. Teppen, C. T. Johnston, y S. A. Boyd, "Sorption and desorption of

- pesticides by clay minerals and humic acid-clay complexes”, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, vol. 67, núm. 1, p. 122, 2003.
- [18] M. S. Rodríguez-Cruz, M. J. Sánchez-Martín, y M. Sánchez-Camazano, “Organic compounds in the environment - enhanced desorption of herbicides sorbed on soils by addition of Triton X-100”, *J. Environ. Qual.*, vol. 33, pp. 920–9, 1994.
- [19] B. Berkowitz, I. Dror, y B. Yaron, *Contaminant geochemistry: Interactions and transport in the subsurface environment: Second edition*, 2a ed. Berlin Heidelberg: Springer - Verlag, 2014.
- [20] J. M. Köhne, S. Köhne, y J. Šimůnek, “A review of model applications for structured soils: b) Pesticide transport”, *J. Contam. Hydrol.*, vol. 104, núm. 1–4, pp. 36–60, 2009.
- [21] J. M. Köhne, S. Köhne, y J. Šimůnek, “Multi-process herbicide transport in structured soil columns: Experiments and model analysis”, *J. Contam. Hydrol.*, vol. 85, núm. 1–2, pp. 1–32, 2006.
- [22] S. Navarro, N. Vela, y G. Navarro, “Review. An overview on the environmental behaviour of pesticide residues in soils.”, *Spanish J. Agric. Res.*, vol. 5(3), pp. 357–375, 2007.
- [23] E. A. Kerle, J. J. Jenkins, y P. A. Vogue, “Understanding pesticide persistence and mobility for groundwater and surface water protection.”, Oregon, EM 8561-E, 1994.
- [24] T. A. T. Aboul-Kassim y B. R. T. Simoneit, “Interaction mechanisms between organic pollutants and solid phase systems”, en *The Handbook of Environmental Chemistry*, vol. 5, 2001, pp. 107–167.
- [25] T. A. T. Aboul-Kassim y B. R. T. Simoneit, “Sorption / desorption of organic pollutants from complex mixtures: modeling, kinetics, experimental techniques and transport parameters”, en *The Handbook of Environmental Chemistry*, vol. 5, 2001, pp. 169–241.
- [26] R. D. Wauchope *et al.*, “Pesticide soil sorption parameters: Theory, measurement, uses, limitations and reliability”, *Pest Manag. Sci.*, vol. 58, núm. 5, pp. 419–445, 2002.
- [27] J. García-Céspedes, “Atenuación de contaminantes por procesos de sorción en la zona no saturada, en una parcela experimental del Valle Central de Costa Rica”, Universidad de Costa Rica, 2017.
- [28] OECD/OCDE, “106 Adsorption/désorption selon une méthode d’équilibres successifs”, *Lignes directrices l’OCDE pour les essais Prod. Chim. Sect. 1 Propriétés physico-chimiques*, vol. 106 Fr, núm. Janvier, pp. 1–51, 2000.
- [29] X. Jin, J. Ren, B. Wang, Q. Lu, y Y. Yu, “Impact of coexistence of carbendazim, atrazine, and imidacloprid on their adsorption, desorption, and mobility in soil”, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 20, núm. 9, pp. 6282–6289, 2013.
- [30] M. Inoue, R. Oliveira, J. B. Regitano, C. Tormena, J. Constantin, y V. Tornisielo, “Sorption Kinetics of Atrazine and Diuron in Soils from Southern Brazil”, *J. Environ. Sci. Heal. Part B.*, vol. 39, núm. 4, pp. 589–601, 2004.
- [31] R. E. Green y S. W. Karickhoff, “Sorption estimates for modeling in Pesticides”, *soil Environ. Process. impacts Model. ed by ChengHH, SSSA B. Ser. No 2.*, núm. 2, pp. 79–100, 1990.
- [32] J. Beltran, F. Henandez, y I. Morell, “Estudios de adsorción de plaguicidas en suelos mediante experiencias en batch”, *alde Ez-Saturatuko Ikerketen Aurrerabideak*. pp. 257–268, 1995.
- [33] L. Carbo, E. L. Martins, E. F. G. C. Dores, C. A. Spadotto, O. L. S. Weber, y E. M. De-Lamonica-Freire, “Acetamiprid, carbendazim, diuron and thiamethoxam sorption in two

- Brazilian tropical soils.”, *J. Environ. Sci. Health. B.*, vol. 42, núm. 5, pp. 499–507, 2007.
- [34] G. J. González y E. Carazo, “Sorcion, desorción y movilidad de methamidophos y carbofuran en diez suelos costarricenses”, *Agron. Costarric.*, vol. 10, núm. 1/2, pp. 121–128, 1986.
- [35] R. Morales-Vargas, “Metodología de análisis del riesgo por contaminación de agroquímicos: cuenca del Río San Blas, Costa Rica”, *Rev. Costarric. Salud Pública*, vol. 22, núm. March, pp. 35–44, 2013.
- [36] G. Graham, “Nitrate attenuation beneath two coffee plantations in the Central Valley of Costa Rica.”, University of Waterloo, Ontario, Canada., 1996.
- [37] C. Henríquez, “Sorcion y desorción de fósforo en un andisol de Costa Rica dedicado al cultivo del café, caña de azúcar y bosque.”, *Agron. Costarric.*, vol. 29, núm. 3, pp. 97–105, 2005.
- [38] University of Hertfordshire, “PPDB: Pesticide Properties DataBase”, 2016. [En línea]. Disponible en: <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/footprint/es/atoz.htm>. [Consultado: 03-ago-2016].
- [39] H. Prosen, “Fate and determination of triazine herbicides in soil”, en *Herbicides - Properties, Synthesis and Control of Weeds*, M. N. A. E.-G. Hasaneen, Ed. InTech, 2012.
- [40] M. A. Kamrin, “Chapter 8. Triazines and triazoles”, en *Pesticide Profiles Toxicity, Environmental Impact, and Fate.*, CRC Press., 1997.
- [41] C. F. Reinhardt, “Biological activity and persistence of atrazine”, University of Pretoria, 1993.
- [42] J. Dorado, P. Tinoco, y G. Almendros, “Soil parameters related with the sorption of 2,4-D and atrazine”, *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, vol. 34, núm. 7&8, pp. 1119–1133, 2003.
- [43] Gobierno de la República de Costa Rica, “DECRETO EJECUTIVO N° 40423-MAG-MINAE-S”, *La Gaceta. D. Of.*, núm. Alcance No. 124, 2017.
- [44] J. Bolaños-Porras y R. Alfaro-Portuguez, “Situacion actual del control de malezas en el cultivo de la caña de azucar en Costa Rica”.
- [45] R. Alfaro-Portuguez, “Herbicidas asociados a la caña de azúcar y su potencial de contaminación del medio ambiente”, 2013.
- [46] UCR-CIA-LSF, “Resultados de análisis químicos de suelos”, 2016.
- [47] H. Medina González, J. García Coronado, y D. Nuñez Acosta, “El método del hidrómetro: base teórica para su empleo en la determinación de la distribución del tamaño de partículas de suelo”, *Rev. Ciencias Técnicas Agropecu.*, vol. 16, núm. 3, pp. 19–24, 2007.
- [48] P. C. Meier y R. E. Zünd, *Statistical Methods in Analytical Chemistry*, 2a ed. New York: Wiley Interscience, 2001.
- [49] A. Alvarado *et al.*, *Suelos derivados de cenizas volcánicas (andisoles) de Costa Rica*. San José: Asociación Costarricense de la Ciencia del Suelo, 2001.
- [50] A. Farenhorst, “Importance of soil organic matter fractions in soil-landscape and regional assessments of pesticide sorption and leaching in soil”, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, vol. 70, núm. 3, p. 1005, 2006.
- [51] C. A. Appelo y D. Postma, *Geochemistry, groundwater and pollution.*, Balkema. Rotterdam, Holanda, 1994.
- [52] W. J. Deutsch, *Groundwater Geochemistry*. 1997.

- [53] E. Barriuso, M.-S. Andrades, P. Benoit, y S. Houot, "Pesticide desorption from soils facilitated by dissolved organic matter coming from composts: Experimental data and modelling approach", *Biogeochemistry*, vol. 106, núm. 1, pp. 117–133, 2011.
- [54] N. Senesi, "Binding mechanisms of pesticides to soil humic substances.", *Sci. Total Environ.*, vol. 123/124, p. 63–76., 1992.
- [55] J. J. Pignatello y B. Xing, "Mechanisms of slow sorption of organic chemicals to natural particles.", *Environ. Sci. Technol.*, vol. 30, pp. 1–11, 1996.
- [56] D. I. Gustafson, "Groundwater ubiquity score: A simple method for assessing pesticide leachability", *Environ. Toxicol. Chem.*, vol. 8, núm. 4, pp. 339–357, 1989.
- [57] K. Beven y P. F. Germann, "Macropores and water flows in soils", *Wat. Resour. Res.*, vol. 18, núm. 5, pp. 1311–1325, 1982.

## AGRADECIMIENTOS

Esta investigación se enmarca en el proyecto de investigación "Propuesta del modelo hidrogeológico conceptual para la estimación de la disponibilidad de agua subterránea y análisis de la vulnerabilidad de los acuíferos en la zona oeste del Valle Central, cuenca del río Grande, Alajuela" (UCR VI 113-B2-515) ejecutado en conjunto entre el Servicio Nacional de Aguas Subterráneas, Riego y Avenamiento (SENARA) y la Universidad de Costa Rica (UCR), auspiciado por el Organismo Internacional de Energía Atómica (OIEA). Este estudio se financió gracias al aporte de dicho proyecto, al de la Escuela Centroamericana de Geología (ECG-UCR), al del Sistema de Estudios de Posgrado (SEP-UCR); al del programa de becas CeNAT-CONARE (Consejo Nacional de Rectores), a través de la Fundación Centro de Alta Tecnología FunCeNAT, la Dirección de Gestión Ambiental del Centro Nacional de Alta Tecnología (CeNAT) y el Centro Nacional de Innovaciones Biotecnológicas (CENIBiot-CeNAT).

Los análisis de las muestras de suelo se realizaron en el Laboratorio de Geotecnia y Geomecánica de la Escuela Centroamericana de Geología (ECG-UCR) y en el Laboratorio de Suelos y Foliars del Centro de Investigaciones Agronómicas (CIA-UCR). Los ensayos en lote, la incubación de las muestras y las determinaciones de plaguicidas en la fase acuosa se hicieron en el Laboratorio de Bioprospección del CENIBiot-CeNAT.

Muchas gracias a la Finca La Hilda en San Pedro de Poás por su colaboración y a Mariano Vargas, su gerente de operaciones. Se agradece además la colaboración de las siguientes personas: Orlando Bravo Trejos, Marco Barahona Palomo, Allan Campos Gallo, Gina Porras Brenes, Rodrigo Muñoz Arrieta, Massiel Rodríguez Salazar, Rolando Mora Chinchilla, Warren Rodríguez, Marvin Céspedes Rojas, Luis Diego Chaves Chaves, Clemens Ruedert, Marilú Morera González, Karla Solano Díaz, Stephanie Murillo Maikut, Álvaro Morales Ramírez, Marielos Mora López, Alfonso García Piñeres, Susana Schweizer, Jenaro Acuña González, Nancy Mollinedo García, Paola Fuentes Schweizer, Eddy Gómez Ramírez, Jerson González Hernández y todo el personal de las instituciones y de los laboratorios involucrados.