UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

LIXIVIACIÓN EN COLUMNA DE SUELO DE LOS HERBICIDAS METSULFURÓN METILO Y 2,4-D EN SUELOS ARROCEROS DE LOS MUNICIPIOS DE ESPINAL Y PRADO (TOLIMA)

JULIÁN ANDRÉS HUERTAS CAMPOS

UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

FACULTAD DE CIENCIAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

2014

LIXIVIACIÓN EN COLUMNA DE SUELO DE LOS HERBICIDAS METSULFURÓN METILO Y 2,4-D EN SUELOS ARROCEROS DE LOS MUNICIPIOS DE ESPINAL Y PRADO (TOLIMA)

JULIÁN ANDRÉS HUERTAS CAMPOS

Trabajo para optar el título de Maestría en Ciencias Química

Director.

MARÍA JOSÉ MARTINEZ CORDÓN Ph. D

Profesora Asociada

Departamento de Química

UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

FACULTAD DE CIENCIAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

2014

A Papito Dios

A Mi Padre: Crescencio Huertas C.

A mi Madre: Clara Inés Campos

A mi Esposa: Jeimy Rincón

AGRADECIMIENTOS

El autor expresa sus más sinceros agradecimientos a las personas e instituciones:

A la **Universidad Nacional de Colombia** por brindarme todas las herramientas para la terminación de este proyecto.

A mis Padres **Crescencio Huertas** y **Clara Inés Campos** por haberme apoyado económicamente durante los años en que realice el proyecto y darme una voz de aliento en el momento que lo necesité.

A mi esposa **Jeimy Rincón** por darme ese consejo en el momento justo y ese impulso necesario en muchas ocasiones.

A la Profesora **María José Martínez Cordón**, por recibirme como su estudiante y por el apoyo académico y personal que me brindó en todo el tiempo del proyecto.

A los agricultores del Municipio de Espinal: **Carlos Roberto Sánchez**, su esposa **Myriam Barrero** y **Ciro Cobos Briceño**, por permitirme realizar el muestreo del suelo utilizado en el proyecto.

A la Asociación de Usuarios del Distrito de Adecuación de Tierras de mediana escala del río Prado "***ASOPRADO***" y en particular a la asociada Lida Díaz y su esposo, por permitirme realizar el muestreo del suelo en el Municipio de Prado utilizado en el Proyecto.

A todos los amigos del LARP- UN por su ayuda y apoyo.

A todos mis compañeros y amigos que de una u otra forma tuvieron relación con la realización de este proyecto.

La ciencia no es sino una perversión de sí misma

a menos que tenga como objetivo final el mejoramiento de la humanidad.

Nikola Tesla

TABLA DE CONTENIDO

RESUMEN 1
ABSTRACT 4
DESCRIPCIÓN DEL PROBLEMA 6
OBJETIVOS 10
REFERENCIAS 11
1. ESTADO DEL ARTE 13
1.1. Importancia del cultivo de arroz en Colombia y en el Mundo 13
1.2. Lixiviación de los herbicidas en suelos 17
1.2.1. Generalidades 17
1.2.2. Comercialización de los herbicidas ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) y metsulfurón metilo (MSM) en Colombia. 21
1.2.3. Características de los herbicidas de interés 24
1.2.3.1. 2,4-D 24
1.2.3.1.1. Identidad química y usos 24
1.2.3.1.2. Características toxicológicas generales 25
1.2.3.1.3. Comportamiento de 2,4-D en el suelo 26
1.2.3.1.3.1. Adsorción 28
1.2.3.1.3.2. Degradación 30
1.2.3.1.3.3. Lixiviación 35
1.2.3.2. MSM 37
1.2.3.2.1. Identidad química y usos 37
1.2.3.2.2. Características toxicológicas generales 38
1.2.3.2.3. Comportamiento de MSM en el suelo 39
1.2.3.2.3.1. Adsorción 40
1.2.3.2.3.2. Degradación 41
1.2.3.2.3.3. Lixiviación 45
1.2.4. Revisión de la transformación de algunos plaguicidas en condiciones de anaerobias 47
1.2.4.1. Degradación y Adsorción 47
1.2.4.2. Movilidad o transporte 53
1.3. Modelos matemáticos y resolución de ecuaciones diferenciales 53
1.3.1. CXTFIT 54
1.3.2. Descripción matemática del CXTFIT por modelos matemáticos 55
1.3.2.1. Modelo clásico de equilibrio (CDE) 55
1.3.2.2. Modelo clásico de No equilibrio de origen físico (PNE) 56
1.3.2.3. Modelo clásico de no equilibrio de origen químico (CNE) "Two site model" 58

1.4. REFERENCIAS 60
2. MATERIALES Y MÉTODOS 67
2.1. Descripción general de la zona de estudio 67
2.1.1. Municipio de Espinal 67
2.1.2. Municipio de Prado 67
2.2. Identificación y prácticas de cultivo 68
2.2.1. Municipio de Espinal 68
2.2.2. Municipio de Prado 69
2.3. Muestreo de suelos en los Municipios de Espinal y Prado 69
2.4. Análisis de suelos 70
2.5. Preparación y pre-tratamiento de las columnas 71
2.6. Ensayo de infiltración 71
2.7. Inyección del ion bromuro y los herbicidas a las columnas 73
2.8. Análisis cromatográfico 74
2.9. Extracción del suelo del Br-, MSM y 2,4-D 76
2.9.1. Ion Br^- 76
2.9.2. MSM 77
2.9.3. 2,4-D 78
2.10. Ensayos de degradación de 2,4-D en condiciones anaerobias 79
2.11. REFERENCIAS 81
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN 83
3.1. Análisis de suelo columnas Espinal y Prado 83
3.2. Validación de métodos cromatográficos de Br^-, MSM y 2,4-D 89
3.2.1. Br^- 89
3.2.2. HERBICIDAS 91
3.2.2.1. MSM 92
3.2.2.2. 2,4-D 94
3.3. Validación métodos de extracción en suelo Br^- y 2,4-D 97
3.4. Estimación de los parámetros de transporte 99
3.5. Lixiviación de MSM y 2,4-D en el suelo de Espinal 101
3.5.1. Curva de elución Br^-, 2,4-D y MSM 101
3.5.2. Estimación de los parámetros de transporte Br^- 105
3.5.3. Estimación de los parámetros de transporte 2,4-D 107
3.5.4. Análisis de la curva de elución MSM 111
3.5.5. Extracción de 2,4-D columna Espinal 113
3.6. Lixiviación de MSM y 2,4-D en suelo Prado 114
3.6.1. Curva de elución del Br en columna Prado 114
3.6.2. Recuperación del Br- en columna Prado 116
3.6.3. Extracción 2,4-D en columna Prado 118
3.7. Degradación 118
3.7.1. 2,4-D en suelo de Espinal y Prado en condiciones de saturación 118
3.7.1.1. 2,4-D Suelo Espinal 120
3.7.1.2. 2,4-D Suelo Prado 121
4. CONCLUSIONES 124
5. REFERENCIAS 126

RESUMEN

El uso de plaguicidas destinados a prevenir, destruir o controlar cualquier tipo de plaga, incluido vectores de enfermedades, plantas o animales indeseables en la producción de alimentos , ha tenido un aumento significativo en los últimos años, gracias a los múltiples beneficios que genera tanto a productores como a consumidores [1, 2], entre otros el incremento entre la relación costo beneficio, la mejora de calidad y cantidad de las cosechas o la reducción de las pérdidas en la post cosecha. Sin embargo, dicho aumento puede traer algunas consecuencias negativas para el medio ambiente ya que se estima que alrededor de un 2 a 5% de estos cumple con su objetivo principal, el restante interacciona con todos los compartimentos ambientales [3].

La interacción de los plaguicidas con el ambiente genera varios tipos de movimiento, dentro de los que se destacan la lixiviación, la escorrentía o la volatilización. Cada uno de ellos involucra diferentes partes del ecosistema y se relacionan entre sí, con las condiciones climáticas, las características físicas y químicas de los plaguicidas y con los receptores en el medio ambiente.

De la amplia gama de plaguicidas existentes en el mercado, los herbicidas son los más importantes en Colombia ya que alcanzaron ventas superiores a los 14 millones 700 mil litros (55,9%) [4].

El destino ambiental de los plaguicidas es una preocupación importante de los gobiernos, particularmente de los herbicidas por su aplicación directa al suelo [5].En los cultivos de arroz se suman dos características adicionales, la primera es que las malezas son la principal plaga, la segunda son las características anaeróbicas de este cultivo, ya que los rendimientos mayores en producción los brinda el arroz de riego o inundado, siendo el más usado en la zona centro [6].

En el presente trabajo de investigación, se evaluó la lixiviación en columna de suelo de los herbicidas metsulfurón metilo y ácido 2, 4 diclorofenoxiacético (2,4-D), para dos suelos en condiciones de inundación, ubicados en los municipios de

Espinal y Prado, Departamento del Tolima, mayormente productores de arroz. Los ensayos se realizaron empleando columnas de 30 cm de longitud y 10,1 cm de diámetro. La cuantificación de los plaguicidas en las fracciones de lixiviados obtenidas en la base de la columna se realizó mediante técnicas cromatográficas. Una vez terminados los ensayos de lixiviación se realizaron extracciones de suelo, para determinar las concentraciones residuales de herbicidas en función de la profundidad [7].

Se representó la curva de elución (Breakthrough curve, BTC) de bromuro, 2,4-D y metsulfurón metilo en la columna de suelo saturado de agua del Municipio del Espinal. Se obtuvieron los coeficientes del modelo de transporte en equilibrio (CDE[1]) y no equilibrio (PNE[2] y CNE[3]) mediante el programa CXTFIT 2. 1 que resuelven la ecuación de convección-dispersión, ajustando la curva obtenida de manera experimental [8, 9]. Para el herbicida 2,4-D, se calculó el coeficiente de retardo (*R*) en los modelos no equilibrio físico (PNE) y no equilibrio químico (2 site). Se observa que el valor estadístico del coeficiente de correlación (R) calculado fue significativamente igual en todos los modelos con respecto al promedio (2,075±0,04), aunque el modelo que mejor se ajustó en las condiciones de nuestro experimento fue el de PNE. Con el valor del coeficiente de retardo mejor ajustado por las ecuaciones en PNE, se determinó la constante de adsorción para el herbicida en condiciones anaerobias (22,69 LKg^{-1}), valor coincidente con el calculado por algunos investigadores en condiciones aerobias [10, 11]. Para el metsulfurón metilo se obtuvo la curva de lixiviación con las concentraciones de las muestras, aunque por la forma y la estructura de dicho gráfico no es posible ajustar la curva a las ecuaciones modelo del programa.

Con respecto a la columna preparada con el suelo del Municipio de Prado, para el ion bromuro se obtuvo más de un 50% de la curva de elución; por otra parte no se obtuvieron las curvas de elución para el ácido 2,4-diclorofenoxiacético y metsulfurón metilo, ya que a lo largo del experimento se tuvo un flujo (0,04-0,06

[1] Convection Dispertion Equation (Physical Equilibrium)
[2] No equilibrio físico (Physical Non Equilibrium)
[3] No equilibrio químico (Chemical Non Equilibrium)

ml/h) principalmente debido al alto porcentaje de arcillas dentro de este, razón por la cual se observó una mayor retención del bromuro y los herbicidas. Adicionalmente se observó que el volumen de agua eluido fue ¼ de volumen de poro, durante 6 meses aproximadamente que duró el ensayo. Dicho tiempo no fue suficiente para percolar la totalidad del trazador ni de los herbicidas. Finalmente se realizó la extracción de ion bromuro en el suelo utilizado para la columna de Prado encontrando un porcentaje de recuperación (suma de los lixiviados y la cantidad retenida en el suelo) de 94,6%.

Mediante ensayos de degradación en biómetros, se evaluó la degradación en condiciones anaeróbicas para el 2,4-D en las muestras de suelo tanto del municipio de Espinal como el de Prado, encontrando un tiempo de vida media (DT_{50}) para el 2,4-D de 11,13 días en el suelo de Espinal y 7,4 días para la muestra de suelo de Prado. Particularmente se observa la disminución del tiempo de vida media del 2,4-D con el incremento del contenido de arcillas en el suelo, fenómeno que se explica por el mayor retardo que presenta dicho herbicida en las arcillas, aunque la lixiviación se ajuste a las ecuaciones de PNE y la adsorción no sea representativa bajo dichas condiciones.

Por otro lado dichos tiempos de vida media reflejan una trasformación rápida del herbicida en el momento que entran en contacto con el suelo, concluyendo que el potencial de lixiviación disminuye por la disminución de la concentración disponible en la matriz de suelo.

Palabras Clave: Lixiviación, columnas de suelo, metsulfurón metilo, ácido 2,4-diclorofenoxiacético; CXTFIT

ABSTRACT

Pesticide use for preventing, destroying or controlling any pest, including vectors of diseases, unwanted plants or animals in food production, had a significant increase in recent years, thanks to the multiple benefits generated both producers and consumers [1, 2], including the increase between the cost-benefit ratio, improved quality and quantity of crops or reducing post harvest losses. However, this increase may bring some negative consequences for the environment as it is estimated that about 2-5% of these meets its primary objective, the remaining interacts with all environmental compartments [3].

The interaction of pesticides to the environment generates several types of movement, within which stand leaching, runoff or volatilization. Each involves different parts of the ecosystem and relates to each other, with the weather, the physical and chemical characteristics of pesticides and with receptors on the environment.

Of the wide range of existing pesticides on the market, herbicides are the most important in Colombia and reaching sales of more than 14 million 700 thousand liters (55.9%) [4].

The environmental fate of pesticides is a major concern of governments, particularly herbicides by direct application to the soil [5]. Rice crops in two additional features are added, the first is that weeds are the major pest, the second are the anaerobic characteristics of this culture, as higher production yields in the irrigated rice provides or flooded, the most used in the downtown area. [6] In the present research, leaching was evaluated in soil column herbicide metsulfuron methyl acid and 2, 4 dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) for two soils under flooded conditions, located in the municipalities of Espinal and Prado Department of Tolima, mostly rice farmers. The tests were performed using columns of 30 cm long and 10.1 cm in diameter. Quantification of pesticides leachates fractions obtained base was performed by column chromatographic techniques. Once the leaching tests were completed soil extractions were performed to determine the residual levels of herbicide versus depth in [7].

The elution curve (Breakthrough curve, BTC) bromide, 2,4-D and metsulfuron methyl in the Espinal soil column in saturated conditions was plotted. The coefficients of the equilibrium transport model (CDE) and non equilibrium (PNE and

CNE) by CXTFIT 2. 1 program is obtained which solve the convection-dispersion equation, adjusting the curve obtained experimentally [8, 9]. For the herbicide 2,4-D, the drag coefficient (R) was calculated in non-physical equilibrium (PNE) models, and non chemical equilibrium (site 2). It is noted that the statistical value of the correlation coefficient (R) calculated was significantly equal in all models from the average (2.075 $\pm$ 0.04), although the model that best fit the conditions of our experiment was to PNE. With the value of the drag coefficient for the best-fitting equations PNE, the adsorption constant for the herbicide was determined under anaerobic conditions (22.69 L Kg^{-1}), which coincides with the calculated value by some researchers in aerobic conditions [10, 11]. For metsulfuron methyl curve leaching concentrations of the samples were obtained, although the shape and structure of this graph is not possible to adjust the curve to the model equations program.

Regarding the column prepared with soil Township Prado, for the bromide ion was obtained more than 50% of the elution curve; Moreover elution curves for 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid and methyl metsulfuron were not obtained, since during the experiment, a flow (0.04-0.06 ml / h) were was mainly due to the high percentage clays within this, which is why a greater retention and herbicide bromide was observed. Additionally it was observed that the volume of eluate was ¼ water pore volume, for about 6 months of the trial. This time was not enough to percolate the entire tracer or herbicides. Finally the extraction of bromide ion in the soil used for column Prado finding a recovery percentage (sum of the leachate and the amount retained in the soil) of 94.6% was performed.

By biometers degradation assays, degradation was evaluated under anaerobic conditions for 2,4-D in soil samples from both the town of Espinal like Prado, finding a half-life (DT50) for 2,4 -D of 11.13 days in soil Spinal and 7.4 days for soil sample Prado. Particularly decreased half-life of 2,4-D with increasing clay content in the soil, a phenomenon that is explained by the longer delay having said herbicide in clays is observed, although leaching meets the PNE equations and not representative adsorption under these conditions.

Furthermore these reflect the half-lives of rapid herbicide transformation when in contact with soil, concluding that leaching potential decreases by decreasing the concentration available in the soil matrix.

Keywords: Leaching; soil columns, metsulfurón methyl, 2,4-dichclorophenoxiacetic acid, CXTFIT software.

DESCRIPCIÓN DEL PROBLEMA

El aumento en el uso de los plaguicidas en la agricultura mundial, ha generado una preocupación creciente de los gobiernos por su destino ambiental. Dicho incremento también es evidencia de la dependencia agrícola con el mercado de los agroquímicos, para contrarrestar los efectos negativos que generan las plagas y enfermedades asociadas a éstas, en un negocio donde se alcanza los US $ 27.700 millones y la participación latinoamericana alcanza el 14% en el año 2010 [12]. Según cifras de los agricultores e investigadores, algunas de las ventajas del uso de estos son: a) la relación costo/beneficio mejora en un 25% aproximadamente, b) aumento y estabilidad de la producción mundial de alimentos y c) trae consigo beneficios a la población en la calidad (libre de enfermedades) y en la cantidad (producción). Mientras que la principal desventaja es que se estima que un pequeño porcentaje (2- 5% aproximadamente) cumple con su objetivo, el restante 95% interacciona con el medio ambiente [3, 13].

En Colombia el número de litros de plaguicidas químicos vendidos aumentó de 90 millones en 2003, a 130 millones en 2007 [4], de igual forma las comercializadoras de agroquímicos aumentaron de 75 a 250 compañías, en tan solo 15 años [12]. Por otra parte en Colombia existen grandes dificultades en el monitoreo y estimación de los residuos de este tipo de sustancias, tanto de los alimentos para consumo, como en el medio ambiente por factores como: 1) la falta de recursos económicos para investigación así como la ausencia de centros de investigación propios del tema, 2) pocas instituciones públicas que controlen el debido uso en campo de los plaguicidas por parte de los agricultores, 3) carencia de metodologías estandarizadas y pocos estudios relacionados con el comportamiento de los plaguicidas, bajo las condiciones agroecológicas y edafoclimáticas del país y 4) características de los cultivos de estudio.

Con respecto a la producción agrícola colombiana se debe tener en cuenta que las condiciones agroecológicas particulares favorecen un gran número de especies hortícolas, sin embargo, la dieta propia de los habitantes del país, se basa principalmente en el consumo diario de arroz (*Oriza Sativa*). Este consumo

alcanza cifras promedio de 38,0 a 44,0 Kg per cápita al año [14], situando la producción nacional del grano en la tercera posición, con un 13% del área total cultivada del país, solamente por debajo del café y el maíz. Cifras de la relación producción/consumo estiman un 98% del total producido cubriendo el mercado interno y el 2,0% restante suplido con las importaciones.

Adicionalmente de los cuatro tipos de siembra conocidos hasta el momento: *secano*, *de riego en canal*, *inundado en aguas profundas* y *de riego o inundado*; el más utilizado para el arroz en Colombia, es el último de ellos con un porcentaje del 64,7%, no solamente por las condiciones climatológicas y edafológicas que ofrece el territorio, sino por su alta productividad (7,9 Ton/ha). El arroz inundado, presenta características especiales puesto que es necesario mantener el terreno de siembra por lo menos dos meses bajo lámina de agua.

Todos los cultivos, entre ellos el de arroz demandan unas características especiales en cuanto al uso y manejo de plaguicidas, siendo las malezas la principal plaga asociada a ellos. Según cifras del Instituto Colombiano Agropecuario, las ventas totales de herbicidas en el año 2008 superaron los 14 millones de litros, representando un 55,9% del total de plaguicidas. Particularmente para el cultivo de interés *Oriza Sativa*, se estima que un 12,0% de los costos de producción se invierten en la compra de herbicidas [15], además este tipo de plaguicida es el único que se aplica directamente al suelo.

Los herbicidas más usados en arroz actualmente son el glifosato y el ácido 2,4 diclorofenoxiacético (2,4-D) frecuentemente por su carácter “no especifico” en fase pre-siembra. Otro herbicida utilizado en menor proporción para este cultivo es el metsulfurón metilo ya que por su especificidad para malezas de hoja ancha es aplicado en fase de siembra.

La utilización del 2,4-D en arroz refleja un aumento considerable desde el año 2003 hasta el año 2010 ya que se pasó de 3646,0 Ton a 5686,0 Ton según cifras del ICA. No existen cifras del uso de metsulfurón metilo en arroz, sin embargo la totalidad de este herbicida importado en el 2010 ascendió a las 389 Toneladas,

comparando con las 280 Ton importadas en el año 2008; adicionalmente no se observan exportaciones de metsulfurón metilo por lo que se concluye que aumentó el uso de dicho plaguicida en Colombia. (Figura No. 1)

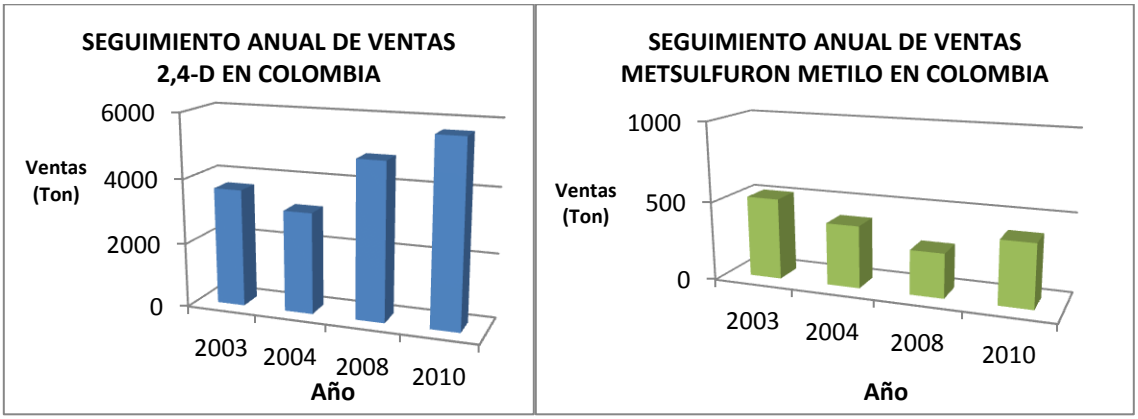

Figura No. 1. Evolución de ventas de los plaguicidas 2,4-D y metsulfurón metilo (Fuente: ICA)

El mercado en aumento de los plaguicidas en Colombia, ha generado una preocupación creciente de los gobiernos por el destino ambiental de estos, especialmente de los herbicidas que son aplicados directamente a suelo. A pesar de que los herbicidas 2,4-D y metsulfurón metilo han sido ampliamente estudiados desde el punto de vista ambiental, los estudios se han realizado en zonas templadas del planeta y no en tropicales. Muchos autores han mostrado que las interacciones herbicida- suelo son diferentes en relación a las condiciones edafoclimáticas de las zonas de estudio [16, 17]. Además, en este estudio, se van a evaluar condiciones anaeróbicas, típicas de cultivos de arroz, que no han sido descritas para estos dos herbicidas en sistemas de producción de este cereal por inundación del terreno.

La lixiviación se define como el movimiento descendente de los plaguicidas por el suelo con el agua, por lo que se considera el principal fenómeno de destino ambiental en suelos [18]. Es importante resaltar que guarda una estrecha relación con las características fisicoquímicas del suelo, particularmente con el contenido de materia orgánica y arcillas. El objetivo de la presente investigación es evaluar la

lixiviación de los herbicidas metsulfurón metilo y 2,4-D en columna de suelo, para suelos con características fisicoquímicas diferentes, utilizados en la producción de arroz de los Municipios de Espinal y Prado en el Departamento del Tolima, en condiciones anaeróbicas típicas del arroz de riego.

También se realizaron estudios adicionales de degradación de los herbicidas en condiciones de saturación para las muestras de suelo de dichos municipios, con el fin de evaluar el tiempo de vida media de estos y el efecto de la interacción de las moléculas bajo dichas características particulares, frente a la disponibilidad de estos compuestos con la lixiviación.

OBJETIVOS

GENERAL

Evaluar el riesgo de transferencia de los plaguicidas 2,4-D y metsulfurón metilo (mayoritariamente utilizados en la región del Tolima), desde los cultivos de arroz en condiciones de inundación hacia los cuerpos de agua subterránea, mediante el estudio de lixiviación en columnas de suelo tomadas de los Municipios de Espinal y Prado

ESPECIFICOS

- ✓ Realizar ensayos de lixiviación en columnas de suelo para los herbicidas metsulfurón metilo y ácido 2,4-Diclorofenoxiacético (2,4-D), en dos suelos utilizados para cultivar arroz en los municipios de Espinal y Prado.
- ✓ Aplicar un modelo matemático de transporte para obtener los coeficientes de retención de las diferentes moléculas y regímenes de agua. La obtención de estos parámetros puede ser utilizada para predecir los riesgos potenciales de contaminación de los recursos hídricos aledaños.
- ✓ Evaluar el efecto del tipo de suelo en la lixiviación de 2, 4-D y metsulfurón metilo.
- ✓ Determinar mediante ensayos de degradación en biómetros el tiempo de vida media del 2,4-D, en dos muestras de suelo utilizado en arroz de los municipios de Espinal y Prado en el Departamento del Tolima

REFERENCIAS

1. EPA. *Pest Control and Pesticide Safety for Consumers. What is a pesticide?* 2010 [cited 16/12/2012 http://www.epa.gov/pesticides/about/].
2. Enríquez, P.A., *Evaluación del riesgo ambiental a la liberación de plaguicidas.* 2009, Santiago-Chile: Laboratorio de Ecotoxicología. Servicio Agrícola y Ganadero (SAG).
3. Mosquera, C., *Adsorción y degradación del tebuconazol en suelos del Lago de Tota*, in *Departamento de Química*. 2009, Universidad Nacional de Colombia: Bogotá D.C. p. 180.
4. ICA, *Comercialización de plaguicidas/ 2008*. Única edición ed. 2009, Bogotá D. C.: Grupo de regulación y control de plaguicidas químicos de uso agrícola-ICA.
5. Salive, A., *Investigaciones agronómicas del cultivo de arroz en el Departamento del Tolima* 1ra ed. Fondo Nacional del Arroz- FEDEARROZ. Vol. 1. 2001, IBAGUÉ: FEDEARROZ. 55-69.
6. Espinal, F.C., H.J. Martínez, and X. Acevedo, *La cadena del arroz en Colombia, una mirada global de su estructura y dinámica 1991-2005*. Vol. Documento de trabajo No. 52. 2005, BOGOTÁ D. C.: Ministerio de Agricultura y Desarrollo Rural, Observatorio Agrocadenas Colombia 40.
7. Doran, G., P. Eberbach, and S. Helliwell, *The mobility of thiobencarb and fipronil in two flooded rice-growing soils.* Journal of Environmental Science & Health, Part B -- Pesticides, Food Contaminants, & Agricultural Wastes, 2008. **43**(6): p. 490-497.
8. Toride, N., L.F. J., and M.T.H. Van Genuchten, *The CXTFIT code for estimating transport parameters from laboratory or field tracer experiments, version 2.1.* 1999, U.S. Salinity Laboratory Research: Riverside, California: . . p. Report No. 137.
9. Peña, A., R. Palma, and M.D. Mingorance, *Transport of dimethoate through a Mediterranean soil under flowing surfactant solutions and treated wastewater.* Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2011. **384**(1â€“3): p. 507-512.
10. Ismail, B.S., M. Sameni, and M. Halimah, *Adsorption, desorption and mobility of 2 4-D in two Malaysian agricultural soils.* Asian Journal of Agricultural Research, 2009. **3**(3): p. 67-77.
11. Akma, N.M.H., et al., *Sorption- Desorption study of a herbicide 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid on acidic tropical soils.* Malaysian Journal of Soil Science, 2009. **13**: p. 119-131.
12. UNAL. *La ética que debe cultivar la agricultura*. UN Periódico 2006 [cited 2010 2010 13 de 0ctubre]; Available from: http://historico.unperiodico.unal.edu.co/Ediciones/79/14.htm.
13. Pimentel, D., et al., *Environmental and Economic Impacts of Reducing U.S. Agricultural Pesticide Use. The Pesticide Question*. 1993, Springer US. p. 223-278.

14. FEDEARROZ, F., *III Censo Nacional Arrocero- Zona Centro Cubrimiento Cosecha A-B 2007*. 1 ed. Vol. 1. 2008, Bogotá D.C: Fedearroz-Produmedios. 49-55.
15. FEDEARROZ. *Estadísticas arroceras año 2008*. 2008 [cited; www.fedearroz.com.co].
16. Laabs, V., et al., *Leaching and degradation of corn and soybean pesticides in an Oxisol of the Brazilian Cerrados.* Chemosphere, 2000. **41**(9): p. 1441-1449.
17. Reichenberger, S., et al., *Pesticide displacement along preferential flow pathways in a Brazilian Oxisol.* Geoderma, 2002. **110**(1-2): p. 63-86.
18. Christoffoleti, P.J., *Dinâmica dos herbicidas aplicados ao solo na cultura de caña- de- açúcar*. 1 ed. 2005, Sâo Paulo: Divisão de Biblioteca e documentação-ESALQ/USP.

1. ESTADO DEL ARTE

1.1. IMPORTANCIA DEL CULTIVO DE ARROZ EN EL MUNDO Y EN COLOMBIA

El arroz (*Oriza Sativa*) es un cultivo importante en el mundo. Se estima un total de producción mundial de arroz en el año 2002 de 387 millones de toneladas, 83,3% de estas utilizadas para el consumo humano [1]. Según cifras de la FAO[4] [1], Colombia es el productor de arroz número 22 en el mundo y se ubica de tercero en América Latina y de primero en los países pertenecientes a la CAN[5], aunque la participación mundial de este negocio es marginal (0,4%), no deja de ser un participante importante en Latinoamérica aportando un 37,6% en la CAN y 8,3% en el ALCA[6] [2]. (Figura No. 1)

El cultivo de arroz tiene una importancia estratégica en Colombia ya que por ser el tercer producto agrícola en extensión (13% AC[7]) [2], un alto número de productores viven de este cultivo, alrededor de 21.800, en 215 municipios de 21 Departamentos, siendo el arroz de riego o inundado el principalmente utilizado (64,7%), con una productividad promedio nacional de 5,7 Ton/ha, una de las mejores de Latinoamérica y consumido en su totalidad en el país [3]. Las áreas productoras de arroz se han dividido según sus características agroecológicas en cinco zonas principales: 1) Centro, 2) Llanos, 3) Bajo Cauca, 4) Costa Norte y 5) Santanderes.

[4] Food and Agricultural Organization
[5] Comunidad Andina de Naciones
[6] Acuerdo Latinoamericano para el Comercio de las Américas
[7] Área cultivada

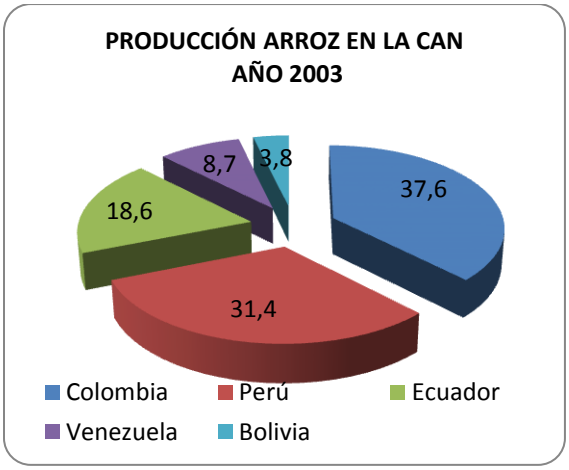

Figura No. 1. Participación porcentual de Colombia en la producción de arroz de la CAN.

La zona de mayor producción de arroz en el país es la Zona Centro, aportando al total nacional, un 43,60% de producción (Figura No. 2) [4], dicha zona corresponde principalmente a los departamentos de Huila, Tolima, Cundinamarca, Caldas, Boyacá, Cauca, Caquetá y Valle del Cauca [3]. Casi la totalidad de esta área se siembra bajo el sistema de riego por la productividad que este tipo de plantación genera, solamente un porcentaje residual se siembra bajo el tipo secano (0,11%).

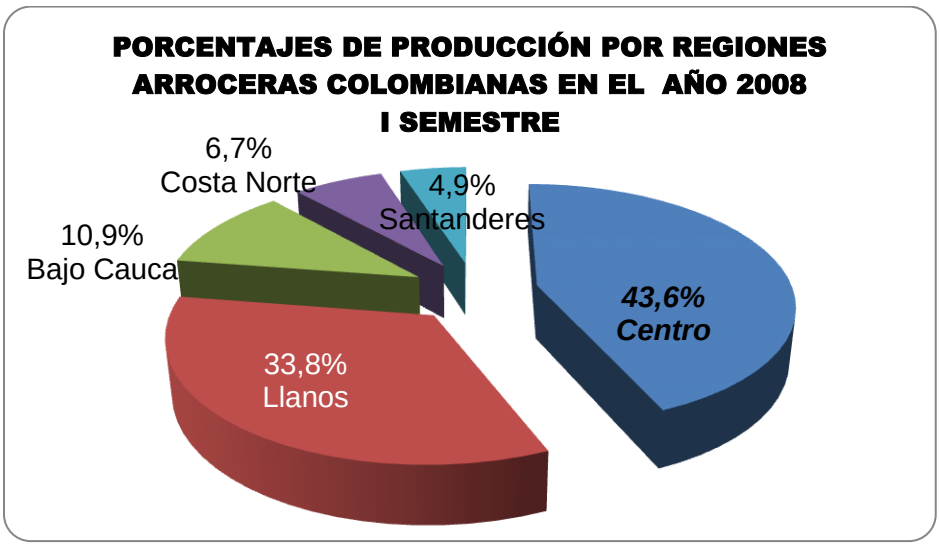

Figura No 2. Producción de arroz en el territorio colombiano

En la actualidad el Departamento del Tolima sigue siendo el mayor productor de arroz en la zona centro con un 75% de participación y una productividad de 7,9 Ton/Ha [2]. En la zona centro el cultivo se encuentra en manos de pequeños y medianos productores, con UPA[8] menores a 10 has en un 77% y menores a 50 Has un 20%, con un grado de escolarización desde nulo hasta secundario (83,2%). Solamente el 3% de los propietarios poseen áreas de cultivo entre las 85 a 500 Has y son quienes generan la mayor productividad semestral en la zona con aproximadamente 8,2 Ton/Ha. Este hecho se debe principalmente al grado de tecnificación y escolarización de los propietarios de estas UPA [5].

Los municipios de Espinal y Prado pertenecientes a los distritos de riego de Usocoello y Ususaldaña respectivamente, aportan a la producción arrocera del Tolima un 10,1% (42 mil ton) y un 3,1% (13 mil ton) por semestre (Figura No. 3) [5], cifras que son muy representativas de la producción arrocera en este Departamento. Con respecto a la productividad de estos dos municipios la diferencia es grande ya que Espinal tiene una productividad de 8,6 Ton/ha, mientras que la productividad de Prado alcanza apenas las 6,9 Ton/ha. (Figura No.4)

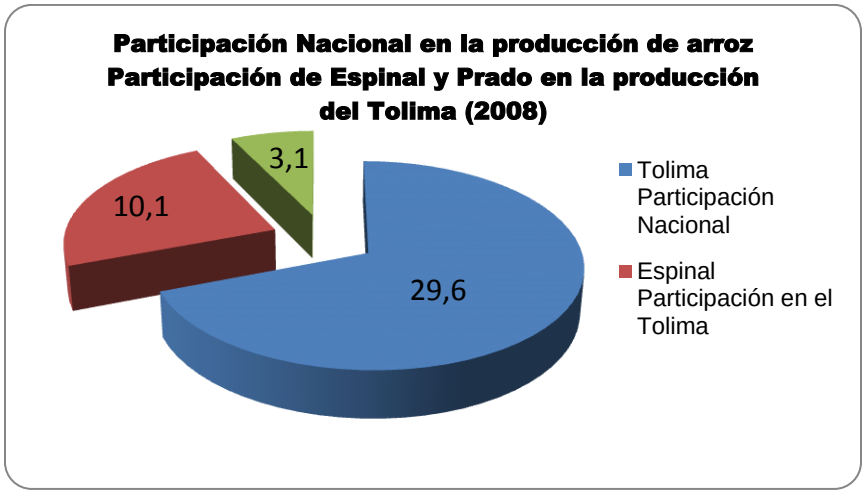

Figura No 3. Participación Nacional y de los Municipios de Espinal y Prado en la producción arrocera (Fuente: FEDEARROZ Y CNA)

[8] Unidad productora de Arroz

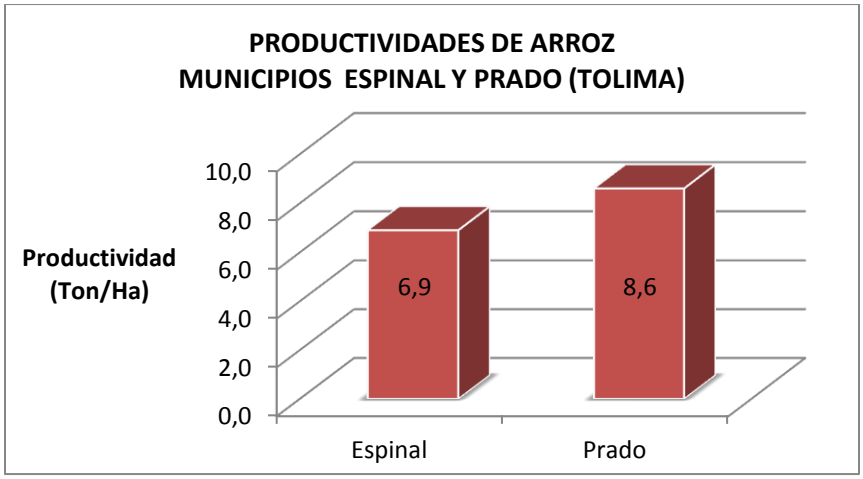

Figura No 4. Comparación de productividades promedio de arroz en los municipios de Espinal y Prado- Departamento del Tolima. (Fuente: FEDEARROZ y FNA)

En general, todos los cultivos demandan una alta cantidad de plaguicidas, el arroz no es excepción. Se estima que en el territorio nacional, así como en los municipios arroceros del Tolima en estudio, el costo de producción referente a la protección del cultivo (uso de plaguicidas) es el segundo (20,8%), después del gasto en fertilizantes. (Figura No. 5)

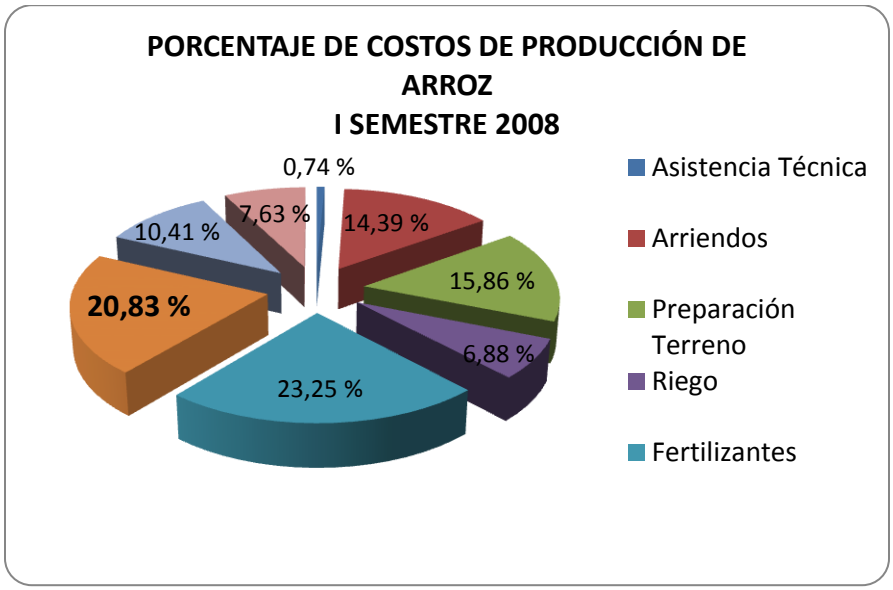

Figura No 5. Porcentaje de costos de producción de arroz (Fuente: FEDEARROZ)

La erradicación de malezas con el uso de herbicidas de síntesis química ha tomado una gran importancia en los últimos años, ya que se ha

incrementado la demanda en el territorio nacional de este tipo de insumos para mejorar los rendimientos [6, 7]. Además es sabido que las malezas compiten con el cultivo, generando impactos tanto directos como indirectos. Se estima que los impactos directos e indirectos, con la aparición de malezas, alcanzan un 18 al 22 % de los costos de producción, cifra que duplica el efecto generado por otro tipo de plagas como insectos u hongos [7, 8].

1.2. LIXIVIACIÓN DE LOS HERBICIDAS EN SUELOS

1.2.1 GENERALIDADES.

Los plaguicidas son sustancias químicas que se emplean para controlar diferentes plagas y mejorar la productividad de cultivos como el arroz. La principal plaga en este cultivo, son las malezas, estas se definen como especies o plantas ubicadas en lugares indeseables y compiten con los cultivos por agua y nutrimentos [9]. Dichas malezas se controlan, previenen o destruyen con el uso de herbicidas. Se estima que el gasto referente a la compra de herbicidas alcanza el doble de los otros plaguicidas [7].

Todos los plaguicidas tienen interacción con los alimentos, los seres vivientes y el ambiente. El análisis del comportamiento de los plaguicidas con el medio ambiente, ayuda a entender y estimar el probable riesgo de contaminación de los diferentes compartimentos ambientales como lo son el suelo, el agua, la atmósfera y la biota [10]. Los herbicidas por su parte; por las características de aplicación (directa al suelo) tienen una relación importante con los dos primeros compartimentos, aunque con los otros dos su relación no es menos importante.

El destino ambiental de los herbicidas en el suelo se relaciona directamente con la disponibilidad de ellos en este compartimento por su forma de aplicación, el mayor porcentaje de moléculas entra en contacto con dicha matriz y también con el agua de riego en los cultivos. La relación de los

herbicidas con el agua y el suelo se describe por medio de procesos como la escorrentía o la lixiviación. Este último es un proceso ambiental que genera susceptibilidad de algunos herbicidas para migrar a través de los horizontes profundos del suelo y llegar a la capa freática.

Muchos autores consideran que la lixiviación es la principal fuente de contaminación por plaguicidas de las aguas subterráneas [11-13], problema que se intensifica con el aumento exponencial de su uso en la agricultura y con la forma de aplicación de herbicidas, por los argumentos anteriormente expuestos.

Esta migración trae como consecuencias posibles, la contaminación de aguas subterráneas, dependiendo de la profundidad de esta y la movilidad del plaguicida. La lixiviación depende fundamentalmente de varias características generales de todas las partes involucradas. Por ejemplo, depende de las características fisicoquímicas de los plaguicidas, el tiempo y el modo de aplicación (herbicidas directo al suelo), así como de las condiciones ambientales como periodos de lluvia o de vientos y resistencia a las condiciones anaerobias. Adicionalmente las tasas de adsorción, degradación y volatilización de estos determinan el grado y la cantidad del xenobiótico que se puede lixiviar.

De manera general la movilidad de los herbicidas depende de su afinidad por los constituyentes del suelo (adsorción), en general cuanto mayor sea su adsorción en suelo menor será su potencial de lixiviación [14]. El contenido en materia orgánica va a ser determinante, debido a que este es el principal adsorbente para la mayoría de los plaguicidas [15-19]. Sin embargo cuando el contenido en materia orgánica es pequeño, la adsorción sobre los minerales de la arcilla cobra importancia [20-23]. Otros factores que están directamente relacionados con la adsorción, como el pH van a influenciar indirectamente la lixiviación.

La lixiviación de sustancias químicas, entendida como el movimiento descendente y de forma vertical de estas por el perfil del suelo junto con el agua [24], sumado al modo aplicación de los compuestos del tipo plaguicidas y más específicamente herbicidas, genera tres tipos de estudios frecuentemente utilizados: 1) el estudio en campo, 2) los estudios de adsorción en “batch” y 3) en columnas de suelo en condiciones de laboratorio [25]. En el primer caso se determina la concentración total de los herbicidas a diferentes profundidades a lo largo del tiempo mediante el uso de lisímetros [26]. En el segundo caso se realiza poniendo en contacto una solución de concentración conocida de los herbicidas con el suelo bajo condiciones de laboratorio, durante un tiempo de varias horas hasta alcanzar el equilibrio, ajustando los datos experimentales a modelos matemáticos de adsorción como las isotermas de Langmuir, Freundlich o Henry [27, 28]. En el tercer caso se evalúa la concentración relativa de los dichos compuestos con respecto al volumen de poro (volumen relativo de líquido que pasa por la columna con respecto al volumen de poro de la misma. La desventaja principal de los estudios en campo es la gran variabilidad de las condiciones climáticas del sitio en estudio (humedad, eventos de lluvia, temperatura, evapotranspiración, etc.), lo que hace necesario muchos años de ensayos para obtener resultados concluyentes del fenómeno. La principal desventaja de los ensayos en laboratorio como la adsorción en batch, es que aunque en estos ensayos se tiene la posibilidad de controlar de manera efectiva algunas variables involucradas, otras variables como la estructura y por consiguiente los poros que son variables importantes en el movimiento no se conservan, como tampoco se conserva la proporción agua- suelo.

Los ensayos en columna de suelo como los realizados en esta investigación, presentan características intermedias entre los de laboratorio como la adsorción en batch y los de campo, porque permiten un mayor número de controles de características ambientales como la temperatura y

humedad brindando resultados reproducibles en tiempos más cortos, también disminuyen el efecto por la pérdida de la estructura y los poros del suelo puesto que al momento de la carga de la columna se respeta la masa y el volumen en campo, utilizando la densidad aparente del suelo.

El fenómeno de la lixiviación de herbicidas a nivel mundial se ha estudiado en múltiples condiciones fisicoquímicas y edafoclimáticas, también para los herbicidas de interés metsulfurón metilo y ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D), sin embargo en suelos tropicales como el territorio Colombiano, no existen referencias, así como en cultivos que presentan suelos saturados de agua (características anaerobias), caso *Oriza Sativa* (arroz).

La lixiviación se relaciona con la adsorción- desorción en el hecho de que la matriz sólida frecuentemente se considera un adsorbente y el herbicida como un adsorbato; como la adsorción es un proceso de retención reversible, la consecuencia en la lixiviación en la columna de suelo es el retardo de un cúmulo de moléculas de plaguicida que atraviesa el perfil del suelo. Si el plaguicida como consecuencia de esta retención se transforma de manera irreversible por acción biológica o química, disminuye la concentración final de los analitos en los lixiviados recogidos, sin embargo algunos metabolitos generados en la degradación tienen mayores toxicidades que los mismos plaguicidas de donde provienen como el glifosato cuyo metabolito principal es el ácido amino- metil fosfónico (**AMPA**), otros metabolitos por el contrario no son tóxicos.
Algunos plaguicidas por su parte dependiendo de las condiciones de transformación, pueden descomponerse totalmente (mineralización) hasta moléculas más pequeñas como el dióxido de carbono (CO_2) o agua (H_2O).

En vista de la relación estrecha existente entre la matriz de suelo con los fenómenos ambientales de los plaguicidas, se debe realizar un análisis de las condiciones más importantes del suelo y de los cultivos, que puedan

generar una idea de la interacción de analitos y matriz. Una de esas condiciones considerada importante es la baja aireación del suelo en los primeros estadios del cultivo de arroz, que entre otras cosas es uno de los únicos que soporta estas características. No son muchos los autores que han estudiado la lixiviación y degradación de plaguicidas bajo condiciones anaeróbicas, sin embargo consideran definitiva la influencia que estas tienen sobre todo en el mecanismo o vía de transformación de ellos en la matriz (degradación), volviéndose más importante la reducción, que la oxidación o hidrólisis y afectando la biodegradación por parte de los microorganismos aerobios que en general son los principales responsables de la degradación de plaguicidas. [29-32]

Con respecto a la relación entre las condiciones de inundación con la lixiviación, depende fundamentalmente de la solubilidad en agua de los analitos, además de la posible formación de conductos con los macro poros llenos de agua, incluso muchos autores han encontrado la relación importante entre el aumento de la lixiviación con los periodos de lluvia [11, 33, 34].

Por estas razones, muchos de los estudios actuales de los herbicidas metsulfurón metilo y 2,4-D se realizan integrando los tres principales fenómenos ambientales como lo son la adsorción, degradación y lixiviación. El estudio en columnas de suelo en condiciones de laboratorio y la aplicación de modelos matemáticos al estudio del fenómeno de lixiviación, permite obtener información integrada de estos tres procesos.

1.2.2. COMERCIALIZACIÓN DE LOS HERBICIDAS ÁCIDO 2,4 DICLOROFENOXIACÉTICO (2,4-D) Y METSULFURÓN METILO (MSM) EN COLOMBIA

Se ha analizado la evolución de la comercialización en Colombia de los herbicidas metsulfurón metilo y 2,4-D. La figura No. 6, muestra las cifras de ventas en Colombia del ácido 2,4-diclorofenóxiacético, y muestra una clara

tendencia al aumento desde el año 2003 según cifras del ICA [35-37], aunque el 2011 tuvo un estancamiento.

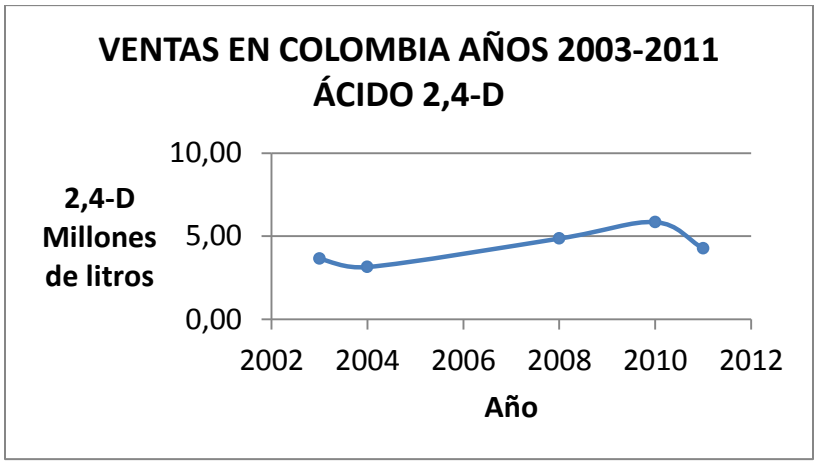

Figura No. 6 Evolución de las ventas en Colombia de 2,4-D años 2003-2012. (Fuente: ICA)

Algunas de las razones más importantes para tener tan alta comercialización del 2,4-D en Colombia particularmente para el cultivo del arroz, es que como primera medida este herbicida es ofertado por la empresa Agroquímicos Arroceros de Colombia (AGROZ S. A), el ácido como la formulación *Fedester* 400 E.C. (FEDEARROZ- AGROZ) y la sal de amina como la formulación *Fedeamina 4 S.L* (FEDEARROZ- AGROZ). Por otra parte el 2,4-D es uno de los herbicidas más estudiado en temas como toxicidad y destino ambiental, encontrando peligros toxicológicos bajos a moderados para el ácido y altos para sales de amina o ésteres [38, 39]. Finalmente como el 2,4-D es el segundo herbicida de carácter no específico más utilizado en pre-siembra para el cultivo de arroz, estando por encima de él únicamente el glifosato [40].

La evolución general de ventas de metsulfurón metilo en el país entre los años 2003 y 2012, se puede ver en la figura No 7, comparando con las cifras de exportación de este herbicida. Esta comparación, tiene como primer análisis el valor igual de exportación y ventas en el año 2008, cifra cercana a las 280 toneladas. En años anteriores a este máximo de ventas, el consumo no era tan alto por el desconocimiento que se tenía del uso y

manejo de este herbicida, aunque la producción y exportación en Colombia bordeaba cifras entre 515 y 394 toneladas. En años posteriores al 2008, ocurrió un descenso brusco de las ventas del metsulfurón metilo en el país, pero se observa en las cifras de exportación una estabilización, ya que se siguieron exportando 400 y 240 toneladas en los años 2010 y 2011 respectivamente.

Estas cifras indican que aunque en el consumo de este herbicida en Colombia ha descendido por el desconocimiento de los campesinos acerca de los beneficios que trae el uso de estas moléculas para controlar plagas, sin embargo la producción para cubrir las necesidades de exportación no desciende, puesto que algunos países vecinos aprovechan las ventajas que proveen plaguicidas tipo sulfonilurea, en la cantidad aplicada o en la especificidad de control.

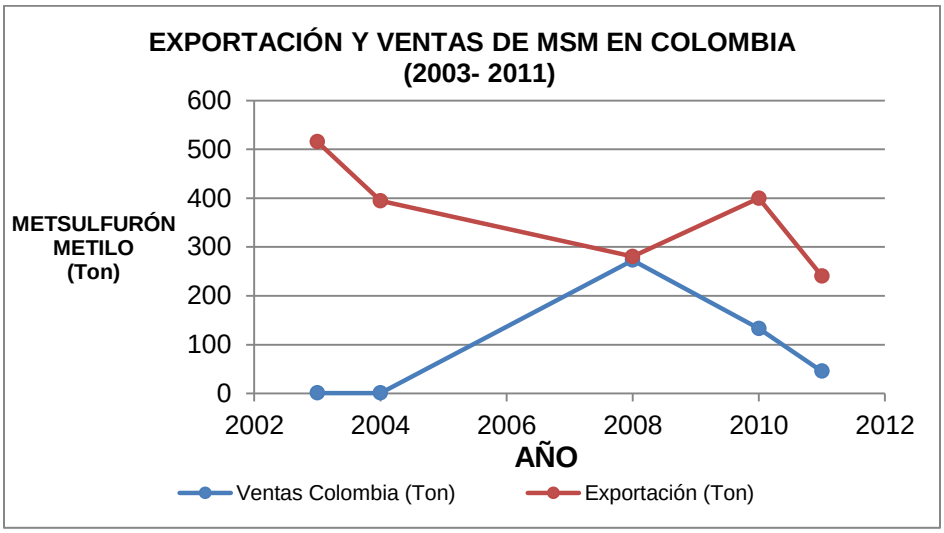

Figura No 7. Comparativo de exportación y ventas en Colombia de metsulfurón metilo desde el año 2003. (Fuente: ICA)

1.2.3. CARACTERISTICAS DE LOS HERBICIDAS DE INTERÉS

1.2.3.1. ÁCIDO 2,4-DICLOROFENOXIACÉTICO (2,4-D)

1.2.3.1.1. Identidad química y usos

El 2,4-D es uno de los herbicidas más estudiados, no solo por ser ampliamente usado en un gran número de cultivos entre ellos el arroz, sino por ser de carácter no específico y tener un costo relativamente bajo [41]. El 2,4-D (Ácido 2,4-diclorofenoxiácetico), es un herbicida del tipo fenoxiácido, frecuentemente comercializado por FEDEARROZ en múltiples formulaciones, incluso por sus características ácidas el 2,4-D (Figura No. 8) también es vendido como sal de amina o amonio (FEDEAMINA) o como algunos ésteres butílicos (TORDON) u octílicos (BUTAPON). Se clasifica según la HRAC[9] dentro del grupo O, como inhibidor de la síntesis de auxinas y por ello se utiliza en preemergencia del cultivo.[7, 42].

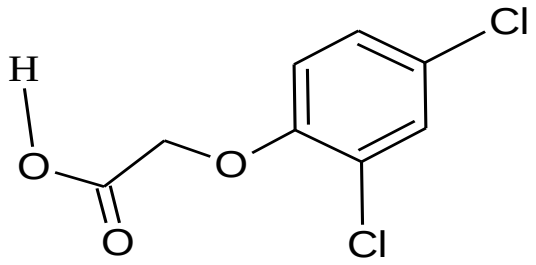

Figura No. 8. Estructura molecular del 2,4-D

Algunas de las características fisicoquímicas más relevantes de este herbicida se presentan en la Tabla No. 1 [38, 39, 43], todos los valores reportados a 20°C a menos que se especifique lo contrario.

Se destacan dentro de estas propiedades fisicoquímicas, la altísima solubilidad en solventes polares como el etanol o la acetona, en contraposición a la media solubilidad en agua aun cuando tiene carácter de ácido débil por la presencia del grupo carboxilo. Adicionalmente también se

[9] Herbicide Resistance of Action Committee

destaca el valor muy bajo de la presión de vapor que indica poca volatilización del 2,4-D.

Tabla No. 1 Constantes fisicoquímicas del 2,4-D

PROPIEDAD	VALOR
Peso Molecular [a]	221,04
Densidad [a] (g/ml) 30°C	1,565
Punto de fusión [a] (°C)	135-138
Punto de Ebullición [a] (°C)	160
Solubilidad [c] (mgL^{-1})	-
Agua	900
Etanol	1´000.000
Acetona	673.000
Constante de acidez [c] (pKa)	2,85
Constante de la Ley de Henry [c] (Pa m^3 mol^{-1})	$1,40X10^{-9}$
Presión de vapor [b] (Pa)	$1X10^{-5}$
Coeficiente de partición octanol/agua K_{OW} [b]	$2,95X10^{-3}$
DT_{50} Suelo EU Aeróbica (días) [b]	6,4
DT_{50} Suelos con alto %MO (días) [b]	8,3
DT_{50} En agua natural (semanas) [b]	2-4

[a.] Tomlin, 2000; [b.] Vencill, 2002 y [c.] Footprint Database (IUPAC), 2013

1.2.3.1.2. Características Toxicológicas Generales

Las propiedades toxicológicas del 2,4 D se resumen en la Tabla No. 2. De manera general el 2,4-D se considera un herbicida con toxicidad media a alta y extremadamente alta en la formulación con sales de amonio [38]. Posee bajos valores de toxicidad aguda en ratas o aves. También se torna relevante, el pequeño valor de toxicidad crónica reportado para animales domésticos como el perro.

Tabla No. 2 Toxicidad del 2,4-D frente a varios organismos domésticos y salvajes (Fuente: Vencill, 2002)

TOXICIDAD			
Ensayo	**Organismo**	**Test**	**Concentración**
Toxicidad Aguda	Ratas	LC_{50} (Inhalación 4h)	764 mg/Kg
	Ratas	LD_{50} (oral)	639 mg/Kg
	Conejo	LD_{50} (piel)	>2000 mg/Kg
	Codorniz	LD_{50}	500 mg/Kg
	Pato	LD_{50}	500 mg/Kg
Toxicidad Crónica	Codorniz	LC_{50} (8-d)	>5620 mg/Kg
	Pato	LC_{50} (8-d)	>5620 mg/Kg
	Trucha	LC_{50} (96-h)	377 mg/L
	Abeja	LC_{50} (96-h)	1 μg/abeja
TOXICIDAD			
Ensayo	**Organismo**	**Test**	**Concentración**
	Perro	Dieta 90 días	1 mg Kg^{-1} $día^{-1}$

1.2.3.1.3. Comportamiento del 2,4-D en el suelo

El comportamiento en el suelo hace referencia de manera general a los fenómenos de adsorción, degradación y lixiviación de los plaguicidas.

La adsorción de plaguicidas tiene dos formas de evaluación, a) la determinación del coeficiente de partición (K_d) (Eq. 1) [14], o normalizado por el contenido orgánico (K_{oc}) (Eq. 2) y b) la determinación del K_f mediante la utilización de la Ecuación de Freundlich (Eq. 3) [44].

$$Cs = K_d C_m \qquad (1)$$

$$K_{oc} = \frac{K_d}{f_{oc}} \qquad (2)$$

$$q_e = K_f * C_e^{1/n} \qquad (3)$$

Donde C_s y q_e es la concentración del plaguicida en la fase sólida, C_m y C_e es la concentración del plaguicida en la solución en equilibrio, K_d es la constante de adsorción de Langmuir, f_{oc} es la fracción de materia orgánica y *1/n* es un coeficiente empírico de adsorción. En el caso de 1/n=1 el

coeficiente K_f coincide con el valor de K_d calculado a partir de la ecuación 1.

La degradación de plaguicidas en suelos se ajusta normalmente a ecuaciones cinéticas de primer orden (Eq. 4). A partir de esta ecuación se puede determinar el tiempo de vida media (DT_{50}), definido como el tiempo que tarda en desaparecer el 50% de la concentración aplicada cuyas ecuaciones se representan a continuación:

$$[X] = [X]_0 * e^{-Kt} \qquad (4)$$

$$DT_{50} = Ln\ 2/K \qquad (5)$$

Donde *[X]* y *$[X]_0$* hacen referencia a la concentración en el tiempo y la concentración inicial del plaguicida respectivamente, *t* es el tiempo y *K* es la constante cinética de degradación.

Son muchos los métodos propuestos por algunos investigadores para evaluar el potencial de lixiviación de los pesticidas [45, 46], uno de ellos es el propuesto por Gustafson D. I. en 1989 llamado coeficiente GUS (Groundwater Ubiquity Score). En él se toman los valores calculados el tiempo de vida media (DT_{50}) y la constante de adsorción normalizada con el contenido orgánico por medio de la siguiente expresión:

$$GUS = Log\ DT_{50} * (4 - Log\ K_{oc}) \qquad (6)$$

Donde DT_{50} es el tiempo de vida media y K_{oc} es la constante de adsorción normalizada con el contenido orgánico. Este índice presenta desde valores negativos (con DT_{50} pequeños y K_{oc} grandes) hasta 1,8 un riesgo débil de lixiviación; entre 1,8 y 2,8 un riesgo intermedio y mayores a 2,8 un riesgo alto.

También se ha realizado una revisión exhaustiva de investigaciones de lixiviación, degradación, adsorción o mixtas (puesto que se encuentran

ligadas) para el herbicida 2,4-D; en múltiples condiciones fisicoquímicas de los suelos, en la zona no saturada, en zonas templadas del planeta y en campo o en columna. No se han encontrado reportes de estudios de lixiviación en columna para estos dos herbicidas en condiciones anaerobias o en zonas tropicales.

En la Tabla No. 3 se muestran las constantes de adsorción referenciadas en la base de datos de la IUPAC para plaguicidas, conocida como "*Footprint Database*" para el 2,4-D en condiciones de laboratorio y en campo bajo diferentes tipos de suelo. Los para 2,4-D nos muestran un pequeño riesgo de lixiviación ya que el valor se ubica por debajo de 1,8. Por el contrario, la capacidad de adsorción del herbicida es baja si depende fundamentalmente del contenido de materia orgánica; ya que las constantes de adsorción normalizadas por el %MO son altas para las isotermas lineal (Langmuir) K_{oc} y no lineal (Freundlich) K_{foc}.

Tabla No. 3 Constantes de adsorción del 2,4-D. (Fuente: Footprint)

PROPIEDAD	VALOR
DESTINO AMBIENTAL	
K_d (ml/g)	1,24
K_{oc} (ml/g) Langmuir (lineal)	88,3
K_{fa}(ml/g)	3,75
K_{foc} (ml/g) Freundlich (no lineal)	242
1/n*	1,13
GUS[10]	**1,62**

*Calculado en 18 muestras con rango 0,35-1,59

1.2.3.1.3.1. Adsorción

Los procesos de adsorción/desorción y degradación son claves para entender la difusión de los plaguicidas hacia los recursos hidrológicos. Estos fenómenos se ven afectados por las propiedades fisicoquímicas del suelo y las propiedades intrínsecas del plaguicida. Son muchos los autores que han estudiado estos fenómenos para el 2,4-D. Un resumen de los

[10] Ground Ubiquity Score

principales resultados encontrados en la bibliografía se presentan en la Tabla No 4.

De los estudios de adsorción/desorción del 2,4-D en muchos ensayos que emplean diferentes adsorbentes, como arcillas, biocarbones tipo enmienda o incluso en los mismos suelos, se pueden obtener algunas conclusiones. Por ejemplo se encontró relación negativa de la adsorción con arcillas tipo bentonitas inorgánicas (Al^{3+} o Na^{+} como cationes) y el pH. Por el contrario se obtuvieron relaciones positivas cuando se ensayaron bentonitas orgánicas y el contenido de carbono orgánico (C.O) [41, 47].

Por otra parte se ha encontrado que la adsorción del 2,4-D en suelo se potencia con la adición de materia orgánica fresca o con la adición de compost, o con la simple presencia de mayores porcentajes de materia orgánica neo-formada en el suelo [48-50]. Ismail M. et al en el 2009 encontraron que el valor de K_d se duplicaba cuando se duplicaba el contenido de materia orgánica en el suelo [48]. Gaultier J. et al en 2008 evaluaron 114 ensayos de adsorción con relación al contenido de materia orgánica confirmando esta relación [50], en suelos con altos contenidos de MO (en turbas) esta relación fue igualmente verificada en suelos colombianos [49].

Igualmente existe una correlación negativa entre el valor de pH del suelo y los fenómenos de adsorción de modo que al disminuir el valor del pH, aumenta la retención de 2,4-D en suelo [41, 50, 51]. Este comportamiento, se debe a las características de ácido débil del 2,4-D, que se encontrará protonado a valores bajos de pH, favoreciéndose la interacción del xenobiótico con los sitios activos del suelo cargados negativamente y a la posible formación de puentes de hidrógeno en los sitios del suelo de carácter neutro.

1.2.3.1.3.2. Degradación

Los tiempos de vida media en todas las referencias consultadas incluida la base de datos “Footprint”, oscila entre los 2,6 días [51] y 35,9 días [52], estas variaciones pueden explicarse con base en las diferentes características de los suelos y condiciones climáticas en que fueron realizados los ensayos.

La degradación del 2,4-D puede ser química o biológica, en función de las condiciones ambientales. Se desprecia la degradación fotoquímica por su alta presión de vapor, ya que no tiende a estar en la atmósfera donde la exposición a la luz solar sería mayor [38]. La figura No 9, muestra una ruta propuesta de degradación para el 2,4-D [38].

El principal metabolito de degradación biológica del 2,4-D es el 2,4 diclorofenol (2,4-DCP), el cual se considera más tóxico (medio ambiente y seres humanos) y persistente que el mismo herbicida [53, 54].

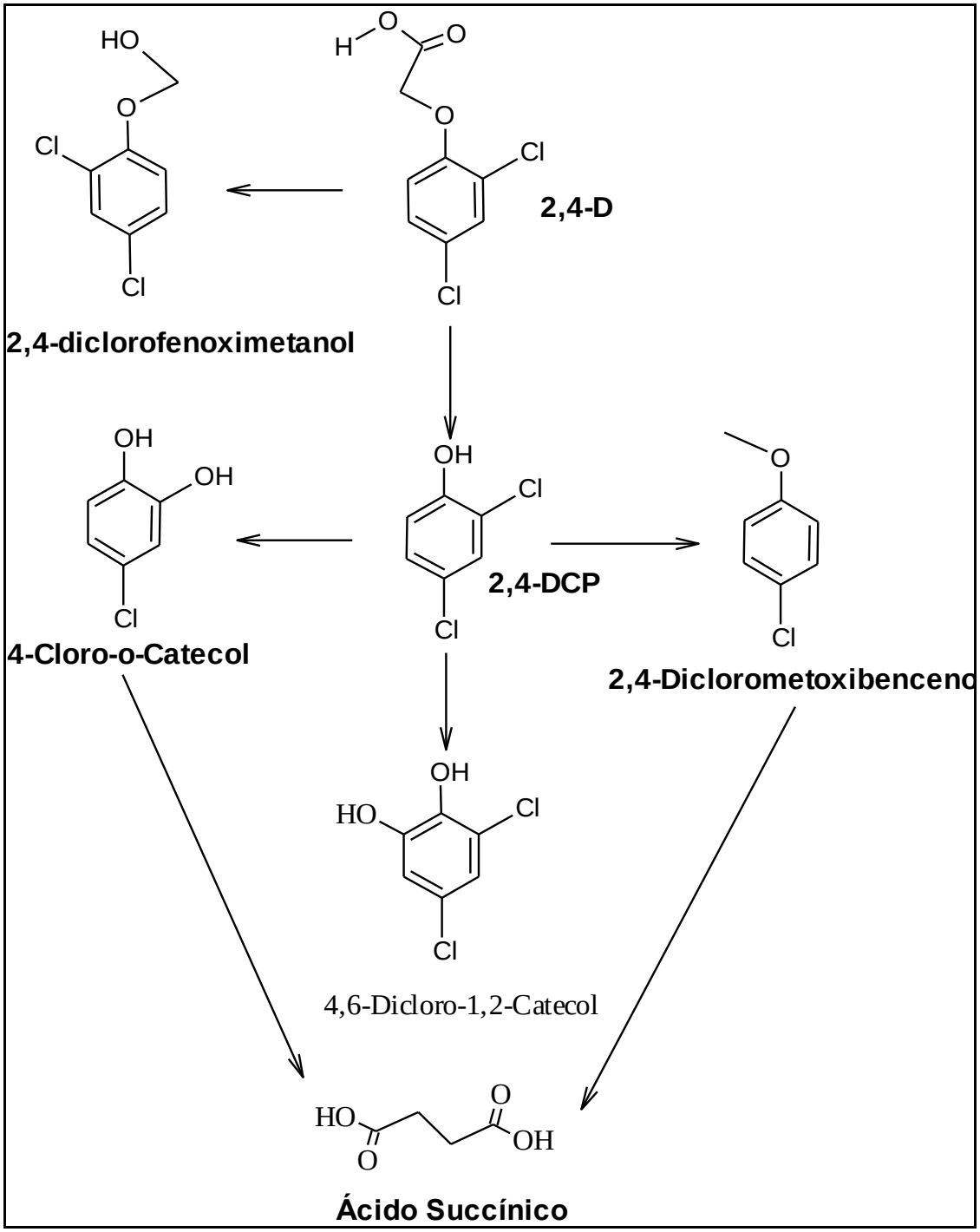

Figura No. 9 Ruta Metabólica del 2,4-D (Fuente: Vencill W.K., 2002)

Por otro lado, con respecto a las relaciones de este fenómeno con algunas condiciones del suelo, muchos autores han demostrado que la vida media

del 2,4-D disminuye con altas cantidades de materia orgánica. Este hecho se explica por el aumento de las poblaciones microbianas que favorecen la biodegradación de este herbicida cuando aumenta el contenido de materia orgánica [51, 52, 55-57].

Adicionalmente en ensayos de degradación realizados a lo largo de varios años tanto en la zona saturada (condiciones anaerobias) como no saturada (condiciones aerobias) en un suelo se encontró que las tasas de degradación disminuyen en condiciones anaerobias [58]. La misma conclusión fue obtenida por Cheah et al en 1998 en lodos [52], estos resultados se explican probablemente debido a que en condiciones anaerobias no pueden desarrollarse las principales poblaciones microbianas responsables de la biodegradación de 2,4-D.

Otros investigadores han encontrado que existe relación entre el contenido de arcillas y los tiempos de vida media de 2,4-D. Stephenson G. et al en el 2007 reportó que cuanto menor es el contenido de arcillas mayor es el tiempo de vida media [59].

Otra relación negativa de la degradación fue descubierta por Kah M. et al en 2007. Ellos encontraron que la disminución del pH, disminuye significativamente los tiempos de vida media de la molécula, ya que a bajos valores de pH hay menos cantidad del herbicida disponible para la degradación (se encontrará preferentemente adsorbido) [51].

Tabla No. 4 Resumen de algunos parámetros de adsorción y degradación del 2,4-D, en suelo y otros adsorbentes. Donde, **O.C** es el contenido de carbono orgánico, **DT_{50}** es el tiempo de vida media, **K_f** y **1/n** son coeficientes empíricos en la ecuación de adsorción y **K_{oc}** es el valor normalizado al contenido orgánico de la constante de adsorción **K_d**.

AUTOR, AÑO	REF	ANÁLISIS	Medio	O.C. %	pH	DT_{50} (DIAS)	K_d	K_{oc}	K_f	1/n
Li J. et al, 2009		Adsorción	Bentonitas In/Org			N. R.	N. R.	N. R.		N R
			Al-bent	0	5,64				$2,7X10^{-3}$	
			CTMA100-bent	10,8	9,52				7,98	
			Al/CTMA60-bent	4,33	4,70				7,91	
			Fe/CTMA60-bent	5,31	3,15				15,8	
Ismail M. et al, 2009		Adsorción/Des.	Suelos				**(LKg^{-1})**	**(LKg^{-1})**	**(LKg^{-1})**	N.R
			F - Ar	5,94	5,82	N.C***	33,83	569,36	31.52	
		Movilidad	Ar	2,10	6,17		18,12	862,85	18,33	
Fu F. et al, 2009		Degradación	Suelo				N. C.	N. C.	N. C.	N.C.
			Franco	8,0	7,7	4,6				
Akma N. , et al 2009		Adsorción/ Desorción	Suelos				**(LKg^{-1})**	N.C	**(LKg^{-1})**	N.C
			Peat (O)	17,55	4,37		36,26		42,04	
			Munchong (Ar)	2,42	4,99		3,58		5,07	
			Selangor (F - Ar)	2,34	4,20	N.C.	6,20		7,73	
			Rengam (A - Ar)	2,18	5,28		1,54		3,56	
			Serdang (F - A)	1,67	4,99		2,45		5,22	
			Briah (L-Ar)	1,40	4,50		2,38		5,04	
Gaultier J., et al 2008		Adsorción	114 Suelos Alberta- Canadá				**(mlg^{-1})**	**(mlg^{-1})**		
			0,0-1,0%	0,76	6,73		0,61	80,78		
		Radio marcado	1,01- 2,0%	1,44	5,43		3,17	215,45		
			2,01-3,0%	2,43	5,31		6,62	274,50		
			3,01- 4,0%	3,27	5,37		9,93	303,90		
			Más de 4,0%	5,72	5,97		14,52	295,45		
Kah M., et al 2007		Degradación	Suelos Agrícolas							
			Inglaterra	**$mgKg^{-1}$**						
			(L-Ar-F)	17,7	8,20	2,9				
			(A-Ar-F)	32,4	7,81	2,6				
			A	7,65	7,07	6,2	N. C.	N. C.	N. C.	N.C.
			F	16,8	6,89	3,7				
			Ar	32,3	5,96	4,6				
			F-Ar	15,0	5,28	4,6				

AUTOR, AÑO	REF	ANÁLISIS	Medio	O. C.	pH	DT_{50} (DIAS)	K_d	K_{oc}	K_f	1/n
Stephenson G., et al 2007		Degradación	2 suelos Bosque Ontario-Canadá				N. C.	N. C.	N. C.	N.C.
			A	N. R.	N.R.	<14,0				
			Ar	N. R.	N.R.	<7,0				
Hermosín M.C. et al 2006		Adsorción/ Lixiviación	Organo- arcillas							
			$SA\text{-}HDTMA_{50}$	N.C.	7,9	N.C.	N.C.	N.C.	0,02	0,75
			$SA\text{-}HDTMA_{100}$						4,89	1,25
			Suelos Francia							
Boivin A., et al 2005		Adsorción/ Degradación	Ar	3,3	7,0					
			F	2,5	5,9	≅10				
			A	1,5	5,8					
Crespín M.A., et al 2001		Degradación	Suelo España							
			Ar	1,05	8,15	4,9	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.
Cheah U. B. et al 1998		Degradación	Suelos de Malasia							
			F-A (Aerobia)	1,3	6,7	35,9	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.
			Lodo (Aerobio)	30,5	4,7	3,4				
			Lodo (Anaerobia)	30,5	4,7	9,3				
Estrella M. R., et al 1993		Adsorción/ Degradación	Suelos Mexicanos	2,7	7,9					
			No saturación			3,4	0,6	N.C.	N.C.	N.C.
			Saturación			9,4	0,3			

** No registrado

*** No calculado

1.2.3.1.3.3. Lixiviación

La gran mayoría de los estudios de lixiviación se han realizado en condiciones no saturadas del suelo para el 2,4-D y vienen relacionados con otros fenómenos de destino ambiental. Los resultados obtenidos de lixiviación en la zona no saturada, así como el porcentaje de este herbicida detectado en el lixiviado, se resumen en la Tabla No. 5. El coeficiente GUS solamente se encuentra reportado en la base de datos Footprint (Tabla No. 4).

Gupta M. et al en 2012 [60] encontraron que la lixiviación del 2,4-D aumenta con el aumento del volumen de precipitación, debido a la alta solubilidad en agua y la baja adsorción del 2,4-D. Los investigadores concluyeron que en tratamientos con poca irrigación, los remanentes en concentración son mayores y se fomentan fenómenos de degradación bioquímica y fenómenos de dispersión en las capas superficiales del suelo. La alta solubilidad en agua del 2,4-D favorece el potencial de lixiviación en condiciones aerobias y por ello se espera que en condiciones de anaerobias (bajo saturación) típicas del arroz de riego o inundado en aguas, profundas también aumente el potencial de lixiviación.

Por otro lado, se encuentra una disminución del potencial de lixiviación con el aumento del contenido de arcillas para el 2,4-D. Esta relación se encontró en la investigación de Ismail B. S. et al en 2009, ya que los autores demostraron el aumento en la adsorción por un mayor contenido de arcillas en el suelo [48], disminuyendo significativamente la disponibilidad de moléculas de herbicidas en el medio acuoso que son las que más rápidamente se mueven.

Morillo E. et al en 2001 encontraron que un aumento en el contenido de carbono orgánico en el suelo, disminuye la lixiviación del herbicida. En la

investigación en columnas de suelo enmendadas con β-ciclodextrinas, los autores confirmaron el aumento de la adsorción por la adición de ciclodextrinas por la formación de complejos asociados, disminuyendo con ello el potencial de lixiviación [61].

Tabla No. 5. Resumen de los parámetros de lixiviación en la zona no saturada del 2,4-D.

AUTOR, AÑO	ANÁLISIS	MEDIO	OTRAS CONDICIONES	% Lixiviado
Gupta., et al 2012 [60]	Lixiviación	Suelos Indios	-	25-76%
Ismail., et al 2009 [48]	Ads/Des Movilidad	Suelos de Malasia **F-Ar** **Ar**	-	0,0%
Morillo et al 2001 [61]	Lixiviación	Suelos Enmendados β-CD	%MO: 1,41 pH: 6,0 Textura: Franco-Limoso	83% 70% <70%

En estudios teóricos sobre el trasporte (lixiviación y escorrentía) del 2,4-D [62], realizados en la zona no saturada para suelos ubicados al norte de España, se predijo la concentración máxima del plaguicida en tres sub-modelos asociados al modelo Mariño-Hantush [63], conocidos como: a) la zona de laboreo (root zone), b) la zona no saturada (vadose zone) y c) zona saturada (aquifer zone); determinando la movilidad (percolación) de este herbicida.

Los autores encontraron en dicha investigación teórica un potencial de lixiviación pequeño, debido principalmente a la degradación de este herbicida en el suelo. Según el estudio la distribución de residuos del ácido 2,4-D afectaría tanto a la zona de laboreo (root zone), como a la zona no saturada. Cinco días después de la aplicación del herbicida la mayor parte del mismo se translocaba de la zona de laboreo a la zona no saturada (de 0,5 a 2,0 m). Incluso 30 y 90 días después de la aplicación se detectaron 40 y 4 μg/L de 2,4-D a la profundidad de 20 cm a 220 cm. Los autores

demostraron que el herbicida alcanzó la capa freática (L>2 m), aunque la concentración disponible había descendido tanto que no superaba el límite de residuos.

1.2.3.2. METSULFURÓN METILO

1.2.3.2.1. Identidad química y usos

Metsulfurón metilo [metil 2-(4-metoxy-6-metil-1,3,5-triazina-2-ylcarbamoylsulfamoyl) benzoato] es un herbicida de carácter específico utilizado en varios cultivos. Dicha molécula hace parte de las sulfonilureas, que son herbicidas ampliamente utilizados tanto en pasturas como en cultivos plantación y de cereales por sus bajas tasas de aplicación, alta selectividad, y bajos niveles de toxicidad en mamíferos [64, 65]. Este herbicida se considera un derivado del fertilizante conocido como urea. Posee presencia de dos grupos amino que pueden dar características de basicidad a la molécula y también tiene un grupo carboxilo estabilizado por un anillo de benceno que le brinda carácter ácido débil. Figura No. 10

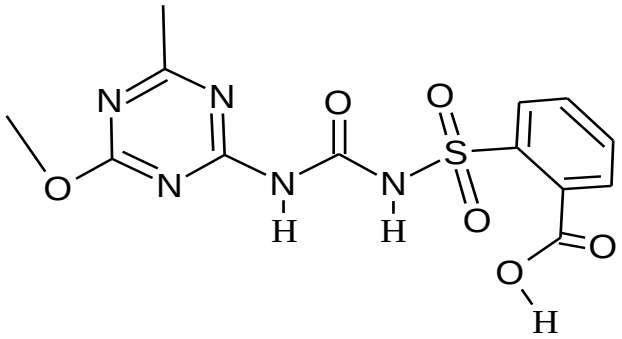

Figura No 10. Estructura molecular del metsulfurón metilo

Es un sólido blanco a amarillo pálido, usado como herbicida, que además se clasifica por su modo de acción como inhibidores de la ALS (B) [42]. Como se considera de tipo específico se puede usar en todos los estadios del cultivo. Algunas de sus propiedades fisicoquímicas más importantes que tienen relación directa con los fenómenos de destino ambiental, se

destacan en la Tabla No. 6, los valores son reportados a 25°C a menos que se especifique otra temperatura.

Presenta un valor de presión de vapor que indica que este herbicida es poco volátil. También se caracteriza por ser más soluble en compuestos orgánicos que en agua, ya que presenta un coeficiente K_{ow} menor a 1 aunque 10 unidades mayor que el 2,4-D.

Tabla No. 6. Constantes fisicoquímicas del metsulfurón metilo

PROPIEDAD	VALOR
Peso Molecular [a]	381,36
Densidad [a] (g/ml)	1,74
Punto de fusión [a] (°C)	158
Punto de Ebullición [a] (°C)	Desconocido
Estabilidad	Descompone a 172°C
Solubilidad [a] (mgL^{-1})	-
Agua	2790
Metanol 20°C	7300
Acetona 20°C	36.000
Constante de acidez [a] (pKa)	3,3
Constante de la Ley de Henry [b] (Pa m^3 mol^{-1})	$4,50X10^{-11}$
Presión de vapor [a] (Pa)	$3,3X10^{-10}$
Coeficiente de partición octanol/agua K_{OW} [b]	$1,80X10^{-2}$
DT_{50} Típico Suelo Aerobio (días) [b]	10,0
DT_{50} Expediente EU (días) [b]	23- 29
DT_{50} Laboratorio condiciones aerobias (días) [b]	26
DT_{50} Por hidrólisis acuosa (semanas) [b]	22

[a.] Vencill, 2002 y [b.] Footprint Database (IUPAC), 2013

1.2.3.2.2. Características Toxicológicas Generales

Las características toxicológicas del metsulfurón metilo se resumen en la Tabla No 7. En términos generales el herbicida metsulfurón metilo se considera un compuesto de toxicidad media a baja en organismos de tamaño pequeño a mediano, puesto que los valores tanto de dosis letal

como NOEL son altos, es decir que se necesitan altas concentraciones de herbicida para generar la muerte.

Tabla No. 7. Toxicidad del metsulfurón metilo frente a varios organismos domésticos y salvajes. (Fuente: Vencill; 2002)

TOXICIDAD			
Ensayo	**Organismo**	**Test**	**Concentración**
Toxicidad Aguda	Ratas	LC_{50} (Inhalación 4h)	>5 mg/L aire
	Ratas	LD_{50} (oral)	>5000 mg/Kg
	Conejo	LD_{50} (piel)	>2000 mg/Kg
	Codorniz	LD_{50}	>5620 mg/Kg alimento
	Pato	LD_{50}	>5000 mg/Kg
Toxicidad Crónica	Codorniz	LC_{50} (8-d)	>5620 mg/Kg
	Pato	LC_{50} (8-d)	>5000 mg/Kg
	Trucha	LC_{50} (96-h)	150 mg/L
	Abeja	LC_{50} (96-h)	25 μg/abeja
NOEL	Ratas	Oral	500 mg/ Kg dieta
	Perro Macho		500 mg/Kg dieta
	Perro Hembra		5000 mg/Kg dieta

NOEL[11]: Dosis más Alta que no Produce Efecto Tóxico [66]

1.2.3.2.3. Comportamiento del metsulfurón metilo (MSM) en el suelo

El comportamiento del metsulfurón metilo (MSM) en el suelo, al igual que para el 2,4-D se determina mediante el cálculo de las propiedades de destino ambiental como la adsorción, degradación y lixiviación. La primera se mide con las constantes de adsorción o de Freundlich (K_d y K_f), así como estos valores normalizados por el contenido de material orgánico en el suelo (K_{oc} y K_{foc}). La segunda por el tiempo de vida media (DT_{50}); y la tercera con el coeficiente GUS para el fenómeno de lixiviación.

Se consultaron algunas de las constantes de destino ambiental en "Footprint" del metsulfurón metilo (Tabla No. 8), sin embargo son muchos

[11] Not Observed Effect Level

los grupos de investigación que han realizado este tipo de análisis en múltiples condiciones de suelo.

Según los valores de destino ambiental del metsulfurón metilo reportados en footprint, nos muestra una capacidad de adsorción moderada, aunque las condiciones del estudio no son especificadas. Por otro lado el tiempo de vida media muestra una rápida degradación en suelo. De la misma forma el coeficiente GUS reportado para este plaguicida nos indica un potencial de movilidad moderada (**1,8- 2,8**).

Tabla No.8 Propiedades de destino ambiental del MSM. (Fuente: Footprint)

PROPIEDAD	VALOR
DESTINO AMBIENTAL	
DT50 (Típico) 20°C (días)	10
DT50 (Laboratorio) 20°C (días)	26
K_d	N.R[12]
K_{oc} (ml/g)	N.R
K_f (ml/g)	2,48
K_{foc}	39,5
1/n	1
GUS[13]	**2,40**

Se han encontrado otras referencias bibliográficas donde se han realizado cálculos de los parámetros de destino ambiental que describen la adsorción (K_d, K_f y K_{oc}), la degradación (DT_{50}) o la lixiviación (GUS). Las Tablas No. 9 y 10 resumen algunas de las constantes encontradas bajo diferentes condiciones de suelo para el metsulfurón metilo.

1.2.3.2.3.1. Adsorción

[12] Valor No Reportado
[13] Groundwater Ubiquity Score

Algunos de los resultados de adsorción del metsulfurón metilo que se han realizado a en el mundo, se resumen en la Tabla No. 9. De ellos se destacan algunas relaciones entre estos parámetros con propiedades fisicoquímicas del suelo como el pH, el contenido orgánico o el porcentaje de arcillas en el suelo.

Los resultados de estas investigaciones muestran que al disminuir el pH aumenta la adsorción (presencia de valores de pH con 2 unidades por encima o por debajo del pKa genera formas del herbicida protonadas). Dentro de los artículos revisados para metsulfurón metilo que confirman esta relación tienen como adsorbente algunas Montmorillonitas [67] y suelos muestreados de la India [68], Argentina [69], Malasia [70] y Estados Unidos [71].

Por otro lado al igual que el 2,4-D, la adsorción de metsulfurón metilo también se relaciona positivamente con el contenido de materia orgánica presente en el suelo, ya que la presencia de los grupos funcionales de la materia orgánica forman complejos de asociación fuertes (SAC[14]) y por consiguiente mayor número de moléculas adsorbidas [72-74]. También es importante la relación de adsorción con el contenido de arcillas, que tiene una tendencia similar al contenido de materia orgánica [69].

1.2.3.2.3.2. Degradación

A diferencia del 2,4-D, el MSM presenta varios metabolitos de degradación en suelos puesto que es un derivado de la urea, también tiene varios grupos químicamente activos como el anillo triazínico o ácido sulfobenzoico. Algunos de los metabolitos principales del metsulfurón metilo son: metil 2-(aminosulfonil) benzoato; ácido 2-(aminosulfonil) benzoico; fenilurea y

[14] Strong Association Complex

sacarina en condiciones aerobias, bajo condiciones anaeróbicas este herbicida mantiene ionizado el carboxilo libre y genera metilaciones [75].

Con respecto a la degradación del MSM y la relación de esta con el **pH**, la revisión bibliográfica nos indica que a menor pH aumenta el tiempo de vida media [67, 76, 77], debido a la inmovilización de este herbicida por la formación de complejos estables, que no permiten la interacción efectiva con microorganismos o agentes químicos que puedan transformar el principio activo.

La relación del contenido de materia orgánica (**C.O**) con la degradación del MSM es similar al pH, es decir el aumento de materia orgánica en el suelo implica una disminución significativa del tiempo de vida media, por el aumento de las poblaciones microbianas que aceleran este proceso [51, 78, 79]. Confirmando este comportamiento Yu Y. L., et al en 2005 evaluó la biodegradación del MSM vía fúngica en suelos Chinos, determinando el pH óptimo para la degradación igual a 5,0, así como la temperatura óptima de biodegradación igual a 25°C. El valor de DT_{50} disminuyó significativamente por la adición de cepas de hongos degradantes de MSM, tanto en suelos frescos (89,7 hasta 23,3 días), como en suelos estériles (239,1 hasta 31,2 días) [80].

Tabla No. 9 Resumen de los parámetros de adsorción y degradación el MSM en suelos y otros adsorbentes. Donde, **O.C** es el contenido de carbono orgánico, $\mathbf{DT_{50}}$ es el tiempo de vida media, $\mathbf{K_f}$ y $\mathbf{n_f}$ son coeficientes empíricos en la ecuación de adsorción y $\mathbf{K_{oc}}$ es el valor normalizado al contenido orgánico de la constante de adsorción $\mathbf{K_d}$.

AUTOR, AÑO	REF	ANÁLISIS	Medio	O.C %	pH	DT_{50} (DÍAS)	K_d	K_{OC}	K_f	1/n
			Montmorillonitas				dia^{-1}	***K1****	N.C.	N.C.
			M1	-	2,0	0,48	1,430	1,50		
			M2	-	3,0	0,87	0,794	***K2***		
Brigante M.,		Degradación/	***M3***	-	5,0	48,14	0,014	$4,00X10^{-3}$		
Et al		dependencia pH	***M4***	-	6,0	144,45	0,0001	***K3***		
2013			***M5***	-	10,5	8,25	0,084	210		
Singh N.,		Persistencia/	Suelos Indios							
Et al		Movilidad	**New Delhi (C)**	0,39	7,9	4,1	0,0728	-	-	-
2013			**Inderprastha + cenizas**	0,48	6,9	6,9	0,0439	-	-	-
			Badarpur + cenizas	0,41	6,3	6,7	0,0449	-	-	-
			Suelos Indios							
Singh N.,		Adsorción/	**Almora**	0,63	6,5	-	0,84	133,3	0,86	1,64
Et al		Desorción	**Kolkata**	0,56	4,7	-	2,24	400,0	1,88	1,72
2012			**Nueva Delhi**	0,39	7,9	-	0,42	84,0	0,52	1,75
			Rajmundri	0,80	7,7	-	0,54	67,5	0,62	1,75
			Banglore	0,60	7,9	-	0,13	21,7	0,21	2,32
Cáceres L.,			Suelos Chilenos							
Et al		Adsorción/	**Nueva Braunau (NB)**	9,5	4,1		7.90			
2010		Desorción	**Metrenco (MET)**	2,3	4,7		2.00			
			Collipulli (COLL)	1,5	5,2		1.84			
			30 Suelos Argentinos				**GUS**			
			1 (%Ar=28,4)	0,98	7,50	-	4,98	16,3	0,16	1,05
			3 (%Ar=38,9)	1,29	6,51	-	4,94	17,1	0,22	1,02
Zanini G.,			**12 (%Ar=39,4)**	1,94	6,46	-	4,56	27,8	0,54	1,35
Et al		Adsorción	**19 (%Ar=49,7)**	2,56	6,59	-	4,37	46,1	1,18	1,82
2009			**20 (%Ar=44,0)**	2,59	6,08	-	4,38	35,1	0,91	1,45
			25 (%Ar=33,9)	3,10	7,10	-	4,83	19,7	0,61	1,45
			27 (%Ar=31,2)	3,91	6,10	-	4,55	28,1	1,10	1,27
			29 (%Ar=25,3)	4,62	5,86	-	4,93	17,3	0,80	1,08
			30 (%Ar=32,8)	4,85	8,03	-	4,56	27,8	1,35	1,30
		Degradación	Suelos Inglaterra	gKg^{-1}						
Kah M.,			**M1**	17,7	8,20	54,4	-	-	-	-
Et al			**M2**	20,0	7,91	40,9	-	-	-	-
2007			**M3**	7,65	7,07	175,9	-	-	-	-
			M4	16,8	6,89	71,8	-	-	-	-
			M5	32,3	5,96	23,8	-	-	-	-

AUTOR, AÑO	REF	ANALISIS	Medio	O.C %	pH	DT_{50} (días)		K_d	K_{OC}	K_f	n_f
Trabue S., et al 2006	[79]	Degradación	Suelos E.U								
			Trevino	1,3	8.0	62		1,11	-	-	-
			Fargo	3,2	7,7	85		0,82	-	-	-
Yu Y. L. et al 2005	[82]	Biodegradación por Hongos	Suelos Chinos								
			Fresco	N.R.	N.R.	89,7		-	-	-	-
			Fresco + MD*	N.R.	N.R.	23,3		-	-	-	-
		$pH_{óptimo}$=5,0	Estéril	N.R.	N.R.	239,1		-	-	-	-
		$T_{óptima}$= 25°C	Estéril + MD	N.R.	N.R.	31,6		-	-	-	-
Sinnakkannu S. et al 2005	[84]	Adsorción/ Movilidad	Suelos Malasia								
			Persit	2,3	6,5	-		0,45	34,61	0,41	1,03
			Segamat	2,8	4,2	-		5,56	347,5	5,36	1,16
			Sedu	26,4	3,2	-		46,23	302,19	46,65	1,01
			Penor	33,8	3,6	-		38,8	194,79	38,73	0,99
Fogg P. et al 2004	[80]	Potencial de Lixiviación/ Degradación	Suelos con Bio- camas			In**	Mez				
			Wick	1,57	6,2	13	37,4	-	-	-	-
			Worcester	1,74	7,3	31	64,7	-	-	-	-
			Blacktoft	6,27	7,7	20	43,5	-	-	-	-
Berglöf T. et al 2003	[73]	Adsorción/ Desorción	Suelos E. U.								
			Webster	4,1	6,7	-		-	10	0,41	1,18
			Waukegan	1,8	5,5	-		-	20	0,36	0,99
			Vemdale	1,4	6,1	-		-	13	0,18	1,35
Abdullah R. Et al 2001	[75]	Adsorción/Des. Movilidad	Mezcla Suelos Malasia								
			A	35,8		-		38,18	194,79	38,71	0,99
			C	16,16	N.R.	-		15,92	169,90	16,40	0,85
			E	2,77		-		5,56	345,34	5,36	1,16
			F	0,09		-		0,60	1200	0,49	1,19
Oliveira R. S Et al 2000	[76]	Adsorción/ Potencial de lixiviación	Suelos Brasil								
			Capinópolis	1,45	4,8	6,0		0,125	50	-	-
			Mocambinho	0,35	4,3	9,5		0,125	40	-	-
			Viçosa	1,74	4,5	6,0		0,125	49	-	-
			Venda Nova	7,45	4,6	5,0		0,375	10	-	-
Rouchaud J. Et al 1999	[81]	Disipación / Degradación Campo	Suelos cultivados								
			AÑO: 1996-1997	N. R.	N. R.	78		-	-	-	-
			AÑO: 1997-1998			67		-	-	-	-

CONVENCIONES

*MD= Capa de Hongo Degradador de Materultura Medio	**In= Inoculado. **Mez.= Mezclado.	A: Penor C: Penor/Segamat (1:1) I: Segamat	F: Segamat oxidado

1.2.3.2.3.3. Lixiviación

El fenómeno de lixiviación para el MSM se ha estudiado en múltiples condiciones de suelo en características de insaturación, mediante columnas de suelo en laboratorio o mediante lisímetros en campo. Para algunas de las referencias consultadas de la lixiviación, se resumen sus resultados más relevantes en la Tabla No 10.

La relación entre el pH y el C.O con la lixiviación es contraria a la exhibida de los fenómenos analizados en el punto anterior (adsorción y degradación), es decir que aumentos en el pH y disminuciones de materia orgánica, aumentan el potencial de lixiviación o la lixiviación del MSM, por las razones que ya se han discutido con anterioridad.

Una de las características que se miden para evaluar el potencial de lixiviación es el porcentaje de MSM recuperado de las fracciones líquidas obtenidas. Algunas de las investigaciones de lixiviación más importantes que miden el herbicida recuperado en las fracciones fueron realizadas en suelos de la India. En la investigación de Singh N. et al en el 2013, no se detectaron residuos de MSM en suelos indios a la profundidad de 15- 30 cm [76]. Por otro lado, en la investigación de Sondhia S. en 2009 se encontraron concentraciones de este herbicida en los lixiviados, mayores cuando disminuye el porcentaje de arcilla en el suelo [81].

Así mismo algunas investigaciones de lixiviación del MSM en columna realizadas en suelos Malayos, confirman que el aumento del contenido de materia orgánica disminuye la lixiviación, ya que se encontraron cantidades

del herbicida retenidas en las profundidades: 5-10 cm de 18,3% y 10-15 cm de 26,7% [70, 73].

Tabla No. 10 Resumen de los resultados de lixiviación o potencial de lixiviación de MSM para algunos suelos en el mundo. Donde GUS es el Ground Ubiquity Score y % Lixiviación es el porcentaje de metsulfurón recuperado en las fracciones de lixiviados.

AUTOR, AÑO	ANÁLISIS	MEDIO	OTRAS CONDICIONES	% Lixiviado	GUS
Singh N. et al 2013 [76]	Persistencia/ Movilidad	Suelos Indios	Control= 15 días<LOD Enmendado 25 días<LOD	15-30 cm= 0,0%	N.C.
Zanini, et al 2009 [69]	Potencial de Lixiviación	30 Suelos Argentinos **1 (%Ar=28,4)** **3 (%Ar=38,9)** **12 (%Ar=39,4)** **19 (%Ar=49,7)** **20 (%Ar=44,0)** **25 (%Ar=33,9)** **27 (%Ar=31,2)** **29 (%Ar=25,3)** **30 (%Ar=32,8)**	**O.C.** 0,98 1,29 1,94 2,56 2,59 3,10 3,91 4,62 4,85	**N.C.**	4,98 4,94 4,56 4,37 4,38 4,83 4,55 4,93 4,56
Sondhia, et al 2009 [81]	Adsorción/ Lixiviación	Suelo S-C-L C-L	%Arcilla 18,50 35,47	10.52– 11.93 4.31– 4.65	**N.R.**
Sinnakannu S. et al 2005 [70] & Abdullah A.R. et al 2001 [73]	Adsorción/ Lixiviación	Suelo Malasia	Suelo Segamat 5-10 cm= **18,3%** 10-15 cm=**26,7%**	**0,0%**	
Oliveira R.S. et al 2000 [74]	Adsorción/ Potencial de lixiviación	Suelos Brasil **Capinópolis** **Mocambinho** **Viçosa** **Venda Nova**	GUS calculados con datos de K_{oc} y $t_{1/2}$	- - - -	1,79 2,34 1,80 2,10
Rouchaud J. et al 1999 [79]	Persistencia/ Movilidad	Suelos cultivados 1997- 1998	Después de 6 meses de aplicación	11%	

Existen muchas formas de calcular un potencial de lixiviación como el LPI[15] descrito por Paraíba L.C. et al en el 2003 [82] o el GUS, aunque la más empleada en este tipo de ensayos es la segunda. De hecho para herbicidas

[15] Leaching Potential Index

como el metsulfurón metilo existen referencias que muestran el potencial de lixiviación mediante el cálculo de este índice GUS.

Como se había mencionado anteriormente (Ecuación. 6) el valor calculado del índice GUS sugiere el potencial de contaminación de aguas subterráneas para MSM [14, 83].

Zanini G. et al en 2009, calcularon el índice GUS encontrando un alto potencial de contaminación de la capa freática de este herbicida (GUS mayores a 2,8 [14]) [69]. Por otro lado otra investigación realizada por Oliveira R.S. et al en el 2000 para suelos brasileros [74], se encontró un riesgo de contaminación intermedio del MSM (GUS entre 1,8 y 2,8).

1.2.4. Revisión de la transformación de algunos plaguicidas en condiciones de anaerobias

1.2.4.1. Degradación y adsorción

Una de las condiciones que rigen la forma y el camino de la transformación de los plaguicidas, es la saturación de agua de los macro y microporos, que genera condiciones anaeróbicas en la solución del suelo. Los mecanismos de transformación anaeróbica del metsulfurón metilo y 2,4-D no se han establecido, sin embargo se sabe que en estas condiciones las vías de transformación no son las mismas que en ambientes con oxígeno.

Por este motivo es importante realizar una revisión bibliográfica exhaustiva de algunos plaguicidas en condiciones de inundación, aunque no se tengan referencias específicas sobre los herbicidas de interés, ya que nos puede dar una idea general de su comportamiento.

La principal diferencia entre la transformación de los compuestos orgánicos en condiciones anaerobias o de inundación, es el mecanismo por el cual los plaguicidas son degradados, siendo la hidrólisis, la reducción y algunas

metilaciones los caminos más importantes en este caso [32, 84-87]. En este sentido Tsukano Y. et al en el año de 1986 realizaron una investigación referente a la transformación de algunos plaguicidas en condiciones de inundación [32], en dicho artículo se resumen los mecanismos de algunos pesticidas importantes como el hexaclorobenceno, 2,3,4,5,6- pentacloro bencilalcohol y paratión (Figura No. 11).

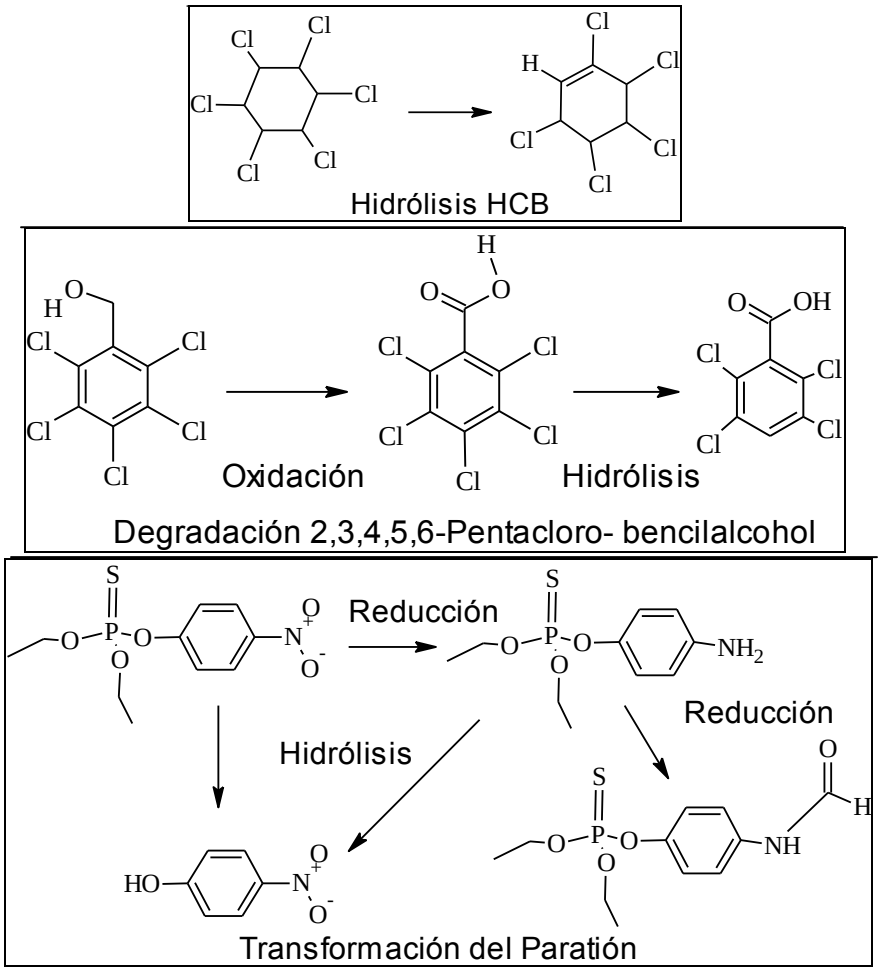

Figura No. 11 Mecanismos de transformación en condiciones de inundación de algunos pesticidas. (Fuente: Tsukano Y. et al 1986)

De acuerdo a los grupos químicos presentes en metsulfurón metilo y 2,4-D es posible sugerir la vía de transformación más probable de estos herbicidas en condiciones de inundación, siendo las reacciones como hidrólisis, metilaciones y reducciones son más importantes; y en menor proporción las oxidaciones. Para MSM, la Figura No. 12 describe la

transformación en estas condiciones, mientras que para 2,4-D se explica en la Figura No. 13.

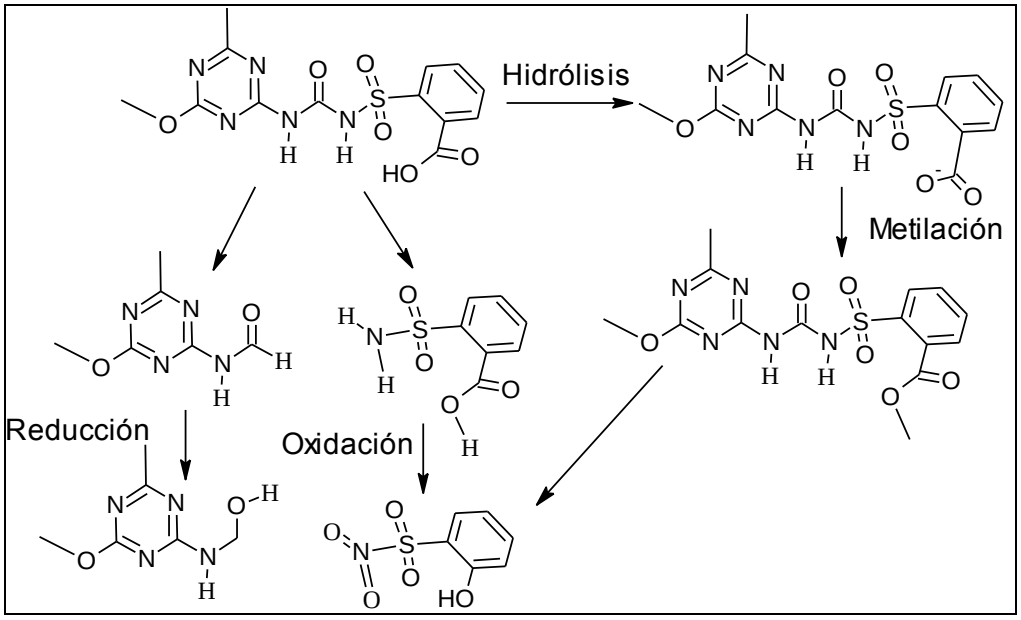

Figura No 12. Posibles vías de transformación del metsulfurón metilo en condiciones anaerobias. (Fuente: Vencill W. K., 2002) [43]

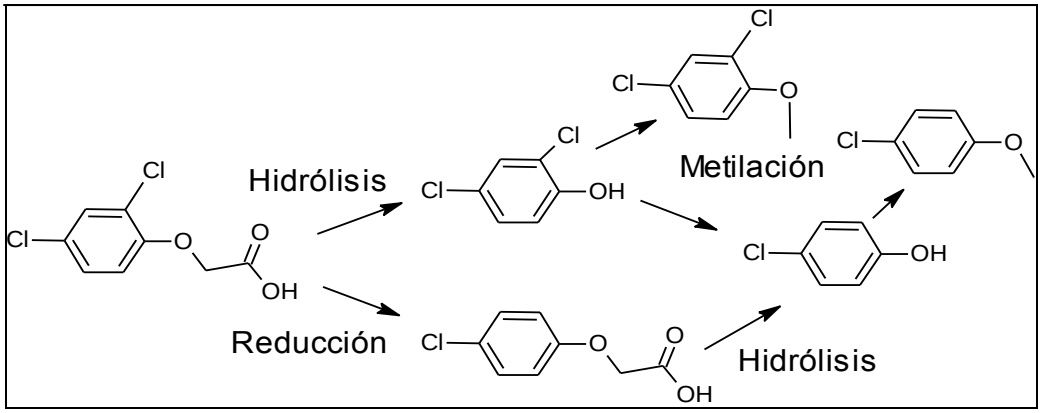

Figura No. 13 Posible vía de transformación del 2,4-D en condiciones de anaerobias. (Fuente: Vencill W. K., 2002) [43]

Sharmila M., et al en 1988 realizaron una investigación sobre la persistencia del metil paratión (**MP**) en suelos inundados, dicha investigación se centró en el análisis de los metabolitos más importantes de degradación a) el p-nitrofenol (**PNP**) por hidrólisis y b) el metil- aminoparation (**MAP**) por reducción del grupo nitro [88]. Se observa que para las características del

suelo en estudio (**pH=6,2 y %MO=1,6%**), el mecanismo principal de transformación del MP es la hidrólisis a 35°C y no es persistente en estas condiciones.

La Tabla No. 11 resume los resultados más importantes de las investigaciones en condiciones de inundación a nivel mundial de algunos pesticidas del tipo fungicida, insecticida o herbicidas que son ampliamente utilizados en el cultivo del arroz.

Algunas de las investigaciones evaluaron los temas como disipación y persistencia mediante el cálculo de los tiempos de vida media en condiciones anaerobias. Los tiempos de vida media se compararon con los obtenidos en condiciones aerobias de la base de datos "*Footprint"* [39], encontrando en todos los casos, una disminución significativa de estos tiempos en ausencia de oxígeno.

Los investigadores Tsochatzis E. D. et al y Lin J. et al 2013 [87, 89], así como Das A. C. en el año 2003 [90], determinaron también los tiempos de vida media de algunos plaguicidas en condiciones anaerobias. En su investigación Tsochatzis E, et al en 2013 calcularon el $\mathbf{DT_{50}}$ de los herbicidas Penoxsulam, Tricyclazole y Profoxydim en condiciones de laboratorio y campo, que comparadas con el valor hallado en condiciones aerobias, encontraron que la degradación de estos pesticidas se acelera con la adición de agua de manera significativa. Esta tendencia de la disminución del tiempo de degradación con las condiciones de inundación, también fue observada por Das A. C. et al en el 2003 para los plaguicidas oxadiazon y oxyfluorfen [90]. Por otro lado Lin J. et al en el 2013

encontraron para el herbicida 2, 3, 4, 5, 6- pentaclorofenol (**PCP**), que los tiempos de vida media aumentan con las condiciones de inundación.

Con respecto a la adsorción bajo condiciones de inundación, Mahmoudi M. et al en el 2013 realizaron un estudio de adsorción y degradación de los plaguicidas Thiobencarb y Oxadiargyl en suelos Indios [29]. Los investigadores encontraron mayores adsorciones de estos plaguicidas en condiciones de inundación, así como DT_{50} más cortos. Por otra parte en esta investigación los coeficientes GUS calculados para dichos plaguicidas dieron resultados negativos en los suelos, lo que sugiere un potencial de contaminación bajo en estas condiciones (**DT_{50}** pequeños y ***K_{oc}*** altos) [14].

Previamente también se había realizado un estudio similar de Doran G. et al en 2009 para el insecticida fipronil en suelos de la India [30]. Los investigadores concluyeron que las condiciones de inundación disminuyen el tiempo de vida media y aumentan la adsorción y posterior degradación de dicho plaguicida.

Las relaciones entre el contenido de materia orgánica (**%MO**) y el pH con la degradación y adsorción de pesticidas tienen la misma tendencia en condiciones aerobias que en anaerobias, es decir mayor contenido orgánico y menor pH implica una mayor velocidad de degradación o menor DT_{50}.

Tabla No 11. Resumen de los resultados más importantes encontrados de adsorción, disipación y persistencia para algunos plaguicidas en suelo bajo condiciones anaerobias.

AUTOR, AÑO	Ref.	Análisis	Medio	O.C. %	pH	Plaguicidas	DT_{50} (DIAS)		DT_{50} [Días]* Condiciones Aerobias	
							C	L	CAMPO	LAB.
Tsochatzis E. D. et al 2013		Disipación	Suelo Grecia			Penoxsulam	4,3	1,4	5,9	32
			Campo	2,35	7.8	Tricyclazole	1,2	0,8	130	795
			Laboratorio			Profoxydim	4,2	197	N. R.	8
Lin J. et al 2013		Disipación	Suelos China	g Kg^{-1}		Pentacloro				
			Umbraqualfs	31,3	6,0	Fenol	213,6		63	48
			Plinthudult	19,6	5,4	PCP	98,0			
			Tropudult	7,8	6,6		1739			
Zhou W.et al 2005		Mineralización	Suelos	g Kg^{-1}		Azufre	mg S Kg^{-1}			
			Harbin	18,8	8,2	Orgánico	1,2			
			Hulan	19,6	8,7		1,0		-	-
			Nanchang	9,1	5,8		1,0			
			Jinxian	10,4	5,5		1,3			
Das A.C. et al 2003		Persistencia	Suelo India	5,84	7,1	Oxadiazon	8,8		165	562
						Oxyfluorfen	12,0		73	168

AUTOR, AÑO	Ref.	Análisis	Medio	O.C. %	pH	Plaguicidas	DT_{50} (DIAS)		K_f	K_{oc}	K_f		n_f	
							DN	GH	GUS		DN	GH	DN	GH
Mahmoudi M. et al 2013		Degradación/ Adsorción	Suelos											
			Dashtnaz (DN)	3,42	7,3	Thiobencarb	63,5	43,5	-0,40	—	98,0	109,75	1,4	1,1
			Gharakhil (GH)	5,55	7,7	Oxadiargyl	14,8	20,5	-0,57	—	415,8	812,9	1,1	1,1
Doran G. et al 2009		Degradación/ Adsorción	Suelos Australia								DT_{50}*			
			Birganbigil	N.R.	N.R	Fipronil	≥50		8,9	—	142		—	—
			Wunnamurra				≥50		5,1	—				

*Fuente: *Footprint Database*

1.2.4.2. Movilidad o Transporte

Algunas de las investigaciones referentes a movilidad de plaguicidas en condiciones de saturación típicas del cultivo de arroz son las realizadas por Doran G et al en 2008 para el herbicida thiobencarb (**T**) y el insecticida fipronil (**F**) en suelos australianos con diferencias significativas en el contenido de arcillas: a) en la región Yanco (30%) y b) en la región Coleambally (46%) [91]. Aunque se recuperaron altos porcentajes de los plaguicidas en todo el ensayo (96-101%), la concentración obtenida en los lixiviados para estos suelos fue pequeña (5-10% de **T** y 10-20% de **F**); situación que se explica por el aumento en la velocidad de degradación en condiciones anaerobias. He Y. et al en 1996 estudió el transporte del 1,2,4-triclorobenceno (**TCB**) en suelos chinos y su respectiva translocación a través del arroz [92]. Como resultado más importante se recuperó un 62,32% del plaguicida, concluyendo del resultado un bajo potencial de lixiviación gracias a una alta degradación.

Joseé Fortín, et al en 1997; realizaron un estudio de adsorción y transporte en columna del herbicida simazina, para un suelo muestreado de la región de Tujunga- Suroriente de California en los Estados Unidos [93]. Se encontró una baja adsorción relacionada con el pequeño contenido de carbono orgánico y explicado por la difusión de materia intra- orgánica.

1.3. Modelos Matemáticos y resolución de ecuaciones diferenciales

Todos los estudios de lixiviación se relacionan con la ecuación de convección-dispersión (**CDE**[16]) [94-96], esta se representa por una ecuación diferencial de segundo orden (Ecuación No. 7).

[16] Convection Dispersion Equation

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\rho}{\theta}\frac{\partial S}{\partial t} = D\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v\frac{\partial C}{\partial x} - \mu_{Líq} C \quad (7)$$

Donde t es el tiempo (días), x es la profundidad (cm), ρ es la densidad del suelo (g cm^{-3}), θ el contenido volumétrico en agua (adimensional), C es la concentración de la fase líquida (mg L^{-1}), S la concentración en la fase sólida (mg Kg^{-1}), v la velocidad media de poro (cm h^{-1}), D el coeficiente de dispersión (cm^2 h^{-1}) y μ_{liq} el coeficiente de degradación de primer orden para la fase líquida(h^{-1}).

La resolución de las ecuaciones diferenciales de segundo orden, como la de convección-dispersión tienen matemáticamente infinitas soluciones, sin embargo existen dos metodologías frecuentemente utilizadas para solucionar la ecuación, la primera es utilizando diferentes modelos matemáticos y la segunda realizando procesos iterativos donde se calculan constantes que resuelven dicha ecuación. Algunos de los modelos matemáticos y procesos iterativos utilizados en investigaciones realizadas en los últimos años se describen a continuación.

1.3.1. CXTFIT [97]

El CXTFIT 2.1 es un paquete de software que se usa ampliamente para predecir mediante modelos matemáticos, concentraciones de solutos en todos los estadios del transporte, una de las ventajas contra los otros software es que este permite la determinación de algunos valores de los parámetros de transporte como velocidad de poro, factor de retardo, coeficiente de dispersión y la degradación o producción [97].

Este programa es utilizado en muchas investigaciones relacionadas con fenómenos de lixiviación, movilidad o transporte de solutos por el suelo [14]. Entre ellas se encuentra la resolución del "problema inverso", mediante el

ajuste de las soluciones matemáticas teóricas del modelo de transporte, a los resultados experimentales y brindan los mejores valores de los parámetros de transporte mediante procesos de iteración.

1.3.2. Descripción Matemática del CXTFIT mediante Modelos

1.3.2.1 Modelo clásico de equilibrio (CDE)

Son numerosas las referencias que utilizan el programa CXTFIT para describir el movimiento de plaguicidas en el suelo [98, 99], por esta razón se realiza una descripción matemática de los modelos utilizados en la presente investigación.

Como se ha dicho a lo largo de este ítem el CXTFIT también es gobernado por la **CDE** (Ecuación No. 7), reportada en el numeral **1.2.2.3**, bajo la hipótesis de que la degradación de los plaguicidas ocurre solamente en la fase líquida [14].

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\rho}{\theta}\frac{\partial S}{\partial t} = D\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v\frac{\partial C}{\partial x} - \mu_{Líq}C \quad [98] \qquad (7)$$

Este modelo también asume que la adsorción del soluto en la fase sólida que viene descrita por una isoterma lineal (Ecuación No. 8)

$$S_{eq} = K_d C_{eq} \qquad (8)$$

Donde S_{eq} y C_{eq} son las concentraciones de soluto en el equilibrio adsorbida y en la fase líquida y K_d el coeficiente de partición (L^{-1} Kg). Teniendo en cuenta esta relación y reorganizando la Ecuación 7 obtenemos:

$$\boldsymbol{R}\frac{\partial C}{\partial t} = D\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v\frac{\partial C}{\partial x} - \mu_{Liq}C \qquad (9)$$

Donde R es el coeficiente de retardo, adimensional [97]:

$$\mathbf{R} = 1 + \frac{\rho K_d}{\theta} \qquad (10)$$

1.3.2.2. Modelo de No Equilibrio de Origen Físico (PNE) [14, 97]

Este modelo asume que la fase líquida se divide en dos regiones: la región móvil y la región inmóvil. El flujo de agua está restringido únicamente a la región móvil, ya que en la inmóvil corresponde a una fase estancada localizada al interior de los microporos de la fase sólida. Se puede representar mediante la ecuación 18.

$$\theta = \theta_m + \theta_{im} \qquad (11)$$

Donde el contenido volumétrico se separa en la fase móvil (θ_m) y en la fase inmóvil (θ_{im}).

El proceso de transferencia de solutos entre las dos regiones puede ocurrir por difusión, basado en las ecuaciones diferenciales de segundo orden (12 y 13), que además influyen el proceso de degradación mediante ecuaciones cinéticas de primer orden.

$$\theta_m R_m \frac{\partial C_m}{\partial t} = \theta_m D_m \frac{\partial^2 C_m}{\partial x^2} - \theta_m v_m \frac{\partial C_m}{\partial x} - \mu_{Liq} \theta_m C_m - \alpha(C_m - C_{im}) \quad (12)$$

$$\theta_{im} R_{im} \frac{\partial C_{im}}{\partial t} = \alpha(C_m - C_{im}) - \mu_{Liq} \theta_{im} C_{im} \qquad (13)$$

Donde C_m y C_{im} son las concentraciones de soluto en la fase móvil e inmóvil (M/L^3), R_m y R_{im} son los coeficientes de retardo en las fases móvil e inmóvil respectivamente y α es el coeficiente de transferencia de masa entre las

dos fases (T^{-1}). Las ecuaciones que describen la transferencia de soluto entre las regiones, se puede escribir de forma adimensional (14 y 15)

$$\beta R \frac{\partial C_1}{\partial T} = \frac{1}{P}\frac{\partial^2 C_1}{\partial Z^2} - \frac{\partial C_1}{\partial Z} - \omega(C_1 - C_2) - \mu_1 C_1 \quad (14)$$

$$(1-\beta) R \frac{\partial C_1}{\partial T} = \omega(C_1 - C_2) \quad (15)$$

Donde C_1 y C_2 son las concentraciones relativas del soluto en la región móvil e inmóvil, siendo C_0 la concentración inicial (M/L^3), mientras que L representa la longitud de la columna. Las concentraciones se pueden reescribir de la siguiente forma:

$$C_1 = \frac{C_m}{C_0} \quad (16)$$

$$C_2 = \frac{C_{im}}{C_0} \quad (17)$$

$$T = \frac{vt}{L} \quad (18)$$

$$Z = \frac{x}{L} \quad (19)$$

P es el número de Péclet:

$$P = \frac{vL}{D} \quad (20)$$

β Es el porcentaje de la fracción móvil con respecto a la fracción total:

$$\beta = \frac{\theta_m + f\rho K_d}{\theta + \rho K_d} \quad (21)$$

El valor de β por tratarse de una fracción oscila entre 0 y 1 ($0<\beta<1$), cuando $\beta = 1$, no hay diferencias entre la región móvil e inmóvil, es decir llegamos al modelo clásico de equilibrio (CDE). En la ecuación No. 21, f es la fracción de sitios de adsorción que están en contacto con la región móvil.

El coeficiente ω es un parámetro relacionado con la difusión entre las fases móvil e inmóvil:

$$\omega = \frac{\alpha L}{\theta v} \qquad (22)$$

Los valores mínimos y máximos de ω siguen el intervalo $0<\omega<100$, cuando los valores de α son elevados, no existen diferencias entre la región móvil e inmóvil y estaríamos hablando del modelo de transporte CDE.

Como último coeficiente adimensional que explica el modelo de no equilibrio físico se encuentra el μ_1, relacionado con la degradación de los plaguicidas en la fase móvil (Ecuación No. 23).

$$\mu_1 = \frac{L(\theta_m \mu_{l,m} + f \rho K_d \mu_{s,m})}{\theta v} \qquad (23)$$

1.3.2.3. Modelo de No Equilibrio de Origen Químico (CNE) "Two site Model [14, 97]

Este modelo supone que los sitios de adsorción se dividen en dos fracciones, los sitios *Tipo-1* en donde ocurre la adsorción de manera instantánea y los describen las isotermas de adsorción; y los Tipo- 2 en los que la adsorción depende del tiempo y las describen cinéticas de primer orden (ecuación diferencial de segundo orden) [100]. Las ecuaciones que

gobiernan este modelo matemático tienen la misma forma adimensional que las que describen a PNE, sin embargo algunos parámetros adimensionales explicados en el numeral anterior tienen un significado diferente.

$$\beta = \frac{\theta_m + f\rho K_d}{\theta + \rho K_d} \qquad (24)$$

$$\omega = \frac{\alpha(1-\beta)RL}{v} \qquad (25)$$

Donde f es la fracción de de los sitios *Tipo-1*, despejando la ecuación no. 25 en función de f obtenemos la ecuación:

$$f = \beta \frac{(\theta + \rho K_d)}{\rho K_d} \qquad (26)$$

Despejando la ecuación no. 25 en términos del coeficiente α, que hace referencia al coeficiente de primer orden de la cinética de adsorción en los sitios *Tipo-2* obtenemos:

$$\alpha = \frac{\omega v}{RL(1-\beta)} \qquad (27)$$

Los valores de f pueden oscilar entre 0 y 1. Si el valor de f es igual a 1, índica que todos los sitios son *Tipo-1*; si el valor de f es igual a 0, todos los sitios son *Tipo- 2.*

1.4. REFERENCIAS

1. UNCTAD. *Información de mercado sobre productos básicos*. 2003 [cited 2010 http://r0.unctad.org/infocomm/espagnol/arroz/plane.htm].
2. Espinal, F.C., H.J. Martínez, and X. Acevedo, *La cadena del arroz en Colombia, una mirada global de su estructura y dinámica 1991-2005*. Vol. Documento de trabajo No. 52. 2005, BOGOTÁ D. C.: Ministerio de Agricultura y Desarrollo Rural, Observatorio Agrocadenas Colombia 40.
3. Hernández, F., *Evaluación de la resistencia a bispiribac sodio de poblaciones de Ischaemum rugosum Salisb. Provenientes de lotes arroceros de la zona del Ariari - Meta.*, in *Departamento de Agronomía*. 2010, Universidad Nacional de Colombia: Bogotá D. C. p. 98.
4. FEDEARROZ. *Resultados del III Censo Nacional Arrocero Colombia 2007*. [Investigación] 2008 [cited http://www.fedearroz.com.co/doc_economia/Censo%20III%20-%20Centro%2012%20marzo%202008.pdf 27/04/2010].
5. FEDEARROZ, F., *III Censo Nacional Arrocero- Zona Centro Cubrimiento Cosecha A-B 2007*. 1 ed. Vol. 1. 2008, Bogotá D.C: Fedearroz-Produmedios. 49-55.
6. Labrada, R., J.C. Caseley, and C. Parker, *Manejo de malezas para países en desarrollo*. 1ra ed. 1996, Roma: Organización de Naciones Unidas para la Agricultura y la alimentación- FAO. 120.
7. Salive, A., *INVESTIGACIONES AGRONÓMICAS DEL CULTIVO DE ARROZ EN EL DEPARTAMENTO DEL TOLIMA* 1ra ed. FONDO NACIONAL DEL ARROZ- FEDEARROZ. Vol. 1. 2001, IBAGUÉ: FEDEARROZ. 55-69.
8. Pinto, H.D., *Guía para el control de malezas en arroz de riego. Fundación Nacional del Arroz (FUNDARROZ).* . Primera Edición ed. 2000, Acarigua-Venezuela: FUNDARROZ.
9. Zimdahl, R.L., *Fundamentals of Weed Science*. Third ed. Elsevier. 2007, Port Collins- Colorado: Department of Bioagricultural Sciences and Pest Management. Colorado State University.
10. Mosquera, C., *Adsorción y degradación del tebuconazol en suelos del Lago de Tota*, in *Departamento de Química*. 2009, Universidad Nacional de Colombia: Bogotá D.C. p. 180.
11. Chopra, I., B. Kumari, and S.K. Sharma, *Evaluation of leaching behavior of pendimethalin in sandy loam soil.* Environmental Monitoring And Assessment, 2010. **160**(1-4): p. 123-126.
12. Flury, M., *Experimental Evidence of Transport of Pesticides through Field Soils-A Review.* J. Environ. Qual., 1996. **25**(1): p. 25-45.
13. Costa, J.L., R.E. Knighton, and L. Prunty, *Model Comparison of Unsaturated Steady-State Solute Transport in a Field Plot.* Soil Sci. Soc. Am. J., 1994. **58**(5): p. 1277-1287.
14. Martínez, M.J., *Persistencia y comportamiento de herbicidas en suelos de olivar: Simazina y terbutilazina*, in *Química Agrícola y Edafología*. 2005, Universidad de Córdoba: Córdoba. p. 317.

15. Ni, Y., et al., *Investigation on the influence of methanol on adsorption and leaching of pesticides with soil column liquid chromatography.* Chemosphere, 2004. **56**(11): p. 1137-1142.
16. Kah, M. and C.D. Brown, *Changes in pesticide adsorption with time at high soil to solution ratios.* Chemosphere, 2007. **68**(7): p. 1335-1343.
17. Kodešková, R., et al., *Pesticide adsorption in relation to soil properties and soil type distribution in regional scale.* Journal of Hazardous Materials, 2011. **186**(1): p. 540-550.
18. Vischetti, C., et al., *Pesticide adsorption and degradation in fine earth and rock fragments of two soils of different origin.* Geoderma, 2010. **154**(3â€“4): p. 348-352.
19. Yu, Y.L., et al., *An exploration of the relationship between adsorption and bioavailability of pesticides in soil to earthworm.* Environmental Pollution, 2006. **141**(3): p. 428-433.
20. Larsbo, M., et al., *Pesticide leaching from two Swedish topsoils of contrasting texture amended with biochar.* Journal of Contaminant Hydrology, 2013. **147**(0): p. 73-81.
21. Nir, S., et al., *Chapter 5.2 - Clays, Clay Minerals, and Pesticides*, in *Developments in Clay Science*. 2013, Elsevier. p. 645-662.
22. Azejjel, H., et al., *Effect of cosolvents on the adsorption of ethofumesate by modified Moroccan bentonite and common clay.* Applied Clay Science, 2010. **49**(3): p. 120-126.
23. Rodríguez-Cruz, M.S., et al., *Modification of clay barriers with a cationic surfactant to improve the retention of pesticides in soils.* Journal of Hazardous Materials, 2007. **139**(2): p. 363-372.
24. Christoffoleti, P.J., *Dinâmica dos herbicidas aplicados ao solo na cultura de caña- de- açúcar*. 1 ed. 2005, São Paulo: Divisão de Biblioteca e documentação-ESALQ/USP.
25. Oliveira, R.S., W.C. Koskinen, and F.A. Ferreira, *Sorption and leaching potential of herbicides on Brazilian soils*. 2000, Departamento de Agronomia, Universidade Estadual de Maringa, Av. Colombo, 5790, CEP 87020-900 Maringa, PR, Brazil. USDA-Agricultural Research Service, Department of Soil, Water & Climate, University of Minnesota1991 Upper Buford Circle, St. Paul, MN 55108, USA. Departamento de Fitotecnia, Universidade Federal de Vicosa. 36570-001 Vicosa, MG, Brazil. p. 1-14.
26. Velazco, K., et al., *Evaluación de nitratos y nitritos lixiviados en un sistema de pastoreo intensivo usando fertilizantes nitrogenados.* Revista de la Facultad de Agronomía, 2009. **26**(1): p. 23-38.
27. Autio, S., et al., *Adsorption of sugar beet herbicides to Finnish soils.* Chemosphere, 2004. **55**(2): p. 215-226.
28. OECD/OCDE. *OECD Guideline for the testing of chemicals. Adsorption - Desorption Using a Batch Equilibrium Method*. 2000 [cited http://www.epa.gov/scipoly/sap/meetings/2008/october/106_adsorption_desorption_using.pdf (2013) 21/12/2013].
29. Mahmoudi, M., et al., *Kinetics of degradation and adsorption- desorption isotherms of thiobencarb and oxadiargyl in calcareous paddy fields.* Chemosphere, 2013. **91**(7): p. 1009-1017.

30. Doran, G., P. Eberbach, and S. Helliwell, *Sorption and Degradation of Fipronil in Flooded Anaerobic Rice Soils.* Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2009. **57**(21): p. 10296-10301.
31. Zhou, W., et al., *Mineralization of organic sulfur in paddy soils under flooded conditions and its availability to plants.* Geoderma, 2005. **125**(1-2): p. 85-93.
32. Tsukano Y, *Transformation of selected pesticides in flooded rice-field soil- a review.* J. Contam. Hydrol., 1986(1): p. 47-63.
33. Sánchez-Verdejo, T., et al., *Environmentally Friendly Formulations of Alachlor and Atrazine: Preparation, Characterization, and Reduced Leaching.* Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2008. **56**(21): p. 10192-10199.
34. Larsbo, M., et al., *Herbicide sorption, degradation, and leaching in three Swedish soils under long-term conventional and reduced tillage.* Soil and Tillage Research, 2009. **105**(2): p. 200-208.
35. ICA, *Comercialización de plaguicidas 2003/2004*. Única edición ed. 2006, Bogotá: Grupo de regulación y control de plaguicidas químicos de uso agrícola. 232.
36. ICA, *Estadísticas de comercialización de plaguicidas químicos de uso agrícola 2010*. 2011, Bogotá D. C.: Subdirección de protección vegetal. 96.
37. ICA, *Estadísticas de comercialización de plaguicidas químicos de uso agrícola. Año: 2011*. Única edición ed. 2012, Bogotá D. C.: Grupo de regulación y control de plaguicidas químicos de uso agrícola.
38. Tomlin C. D. S., *The Pesticide Manual*. Twelfth Edition ed. 2000, Farnham.: Editor. BCPC.
39. Footprints. *Pesticide properties database. Database collected by the University of Hertfordshire as part of the EU-funded FOOTPRINT project (FP6-SSP-022704), available online at* http://sitem.herts.ac.uk/aeru/footprint/es/index.htm. 2010 [cited accessed on September 8 (2010).
40. Cárdenas, J., et al., *Control de Malezas. Manual Práctico*. Cuarta edición ed. Vol. 84-85. 2007: Temas de Orientación Agropecuaria.
41. Li, J., Y. Li, and J. Lu, *Adsorption of herbicides 2,4-D and acetochlor on inorganic-organic bentonites.* Applied Clay Science, 2009. **46**(3): p. 314-318.
42. HRAC. *The world of herbicides*. 2010 [cited 2012 http://www.hracglobal.com/Portals/5/moaposter.pdf 17/12/2013].
43. VENCILL, W.K., *Herbicide Handbook*. Eight Edition. ed, ed. Editor. 2002, WSSA Champaign, Illinois.
44. Tseng, R.-L. and F.-C. Wu, *Analyzing a liquid-solid phase countercurrent two- and three-stage adsorption process with the Freundlich equation.* Journal of Hazardous Materials, 2009. **162**(1): p. 237-248.
45. Briggs, G.G., *Theoretical and experimental relationships between soil adsorption, octanol-water partition coefficients, water solubilities, bioconcentration factors, and the parachor.* Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1981. **29**(5): p. 1050-1059.

46. McCall, P.J., et al., *Estimation of chemical mobility in soil from liquid chromatographic retention times.* Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 1980. **24**(1): p. 190-195.
47. Hermosín, M.C., et al., *Bioavailability of the herbicide 2,4-D formulated with organoclays.* Soil Biology and Biochemistry, 2006. **38**(8): p. 2117-2124.
48. Ismail, B.S., M. Sameni, and M. Halimah, *Adsorption, desorption and mobility of 2 4-D in two Malaysian agricultural soils.* Asian Journal of Agricultural Research, 2009. **3**(3): p. 67-77.
49. Akma, N.M.H., et al., *Sorption- Desorption study of a herbicide 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid on acidic tropical soils.* Malaysian Journal of Soil Science, 2009. **13**: p. 119-131.
50. Gaultier, J., et al., *Degradation of [carboxyl-14C] 2,4-D and [ring-U-14C] 2,4-D in 114 agricultural soils as affected by soil organic carbon content.* Soil Biology and Biochemistry, 2008. **40**(1): p. 217-227.
51. Kah, M., S. Beulke, and C.D. Brown, *Factors Influencing Degradation of Pesticides in Soil.* Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2007. **55**(11): p. 4487-4492.
52. Cheah, U.-B., R.C. Kirkwood, and K.-Y. Lum, *Degradation of Four Commonly Used Pesticides in Malaysian Agricultural Soils.* Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1998. **46**(3): p. 1217-1223.
53. Aizawa, H., *5 - Aryloxy Acids*, in *Metabolic Maps: Pesticides, Environmentally Relevant Molecules and Biologically Active Molecules*. 2001, Academic Press: London. p. 59-66.
54. IPCS, et al. *Ficha Internacional de seguridad Química. 2,4-Diclorofenol*. 2013 [cited http://www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/FichasTecnicas/FISQ/Ficheros/401a500/nspn0438.pdf 17/12/2013].
55. Fu, F., et al., *Study on the degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) and 2-methyl-4-chloro-phenoxyacetic sodium (MCPA sodium) in natural agriculture-soils of Fuzhou, China using capillary electrophoresis.* Science of The Total Environment, 2009. **407**(6): p. 1998-2003.
56. Boivin, A., et al., *2,4-Dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) sorption and degradation dynamics in three agricultural soils.* Environmental Pollution, 2005. **138**(1): p. 92-99.
57. Crespín, M.A., et al., *Study of the Degradation of the Herbicides 2,4-D and MCPA at Different Depths in Contaminated Agricultural Soil.* Environmental Science & Technology, 2001. **35**(21): p. 4265-4270.
58. Estrella, M.R., et al., *Biodegradation, Sorption, and Transport of 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid in Saturated and Unsaturated Soils.* Applied and Environmental Microbiology, 1993. **59**(12): p. 4266-4273.
59. Stephenson, G.R., K.R. Solomon, and L. Ritter. *Environmental persistance and human exposure studies with 2,4-D and other turfgrass pesticides*. 2007 [cited http://www.envbio.uoguelph.ca/pdf/persistence.pdf 2013/01/02].
60. Gupta, M., et al., *Persistence and mobility of 2,4-D in unsaturated soil zone under winter wheat crop in sub-tropical region of India.* Agriculture, Ecosystems & Environment, 2012. **146**(1): p. 60-72.

61. Morillo, E., J.I. Pérez-Martínez, and J.M. Ginés, *Leaching of 2,4-D from a soil in the presence of [beta]-cyclodextrin: laboratory columns experiments.* Chemosphere, 2001. **44**(5): p. 1065-1069.
62. Candela, L. and M.A. Mariño, *Simulation of 2,4-d herbicide transport through the unsaturated zone using an analytical model.* International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 2004. **84**(1-3): p. 123-131.
63. Hantush, M.M. and M.A. Mariño, *An analytical model for the assessment of pesticide exposure levels in soils and groundwater.* Environmental Modeling & Assessment, 1996. **1**(4): p. 263-276.
64. Wu, Q., et al., *Dispersive solid-phase extraction followed by dispersive liquid- liquid microextraction for the determination of some sulfonylurea herbicides in soil by high-performance liquid chromatography.* Journal of Chromatography A, 2009. **1216**(29): p. 5504-5510.
65. Yan, C., et al., *Rapid determination of sixteen sulfonylurea herbicides in surface water by solid phase extraction cleanup and ultra-high-pressure liquid chromatography coupled with tandem mass spectrometry.* Journal of Chromatography B, 2011. **879**(30): p. 3484-3489.
66. Silbergeld, E.K. *Enciclopedia de la OIT. Capítulo 33:Toxicología*. 1998 [cited 2013. http://www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/TextosOnline/EnciclopediaOIT/tomo1/33.pdf 20/12/2013].
67. Brigante, M., G. Zanini, and M. Avena, *Effects of montmorillonite on the chemical degradation kinetics of metsulfuron methyl in aqueous media.* Applied Clay Science, 2013. **80â€“81**(0): p. 211-218.
68. Singh, N. and S.B. Singh, *Sorption-desorption behavior of metsulfuron-methyl and sulfosulfuron in soils.* Journal of Environmental Science and Health, Part B, 2012. **47**(3): p. 168-174.
69. Zanini, G.P., et al., *Adsorption of metsulfuron-methyl on soils under no-till system in semiarid Pampean Region, Argentina.* Geoderma, 2009. **149**(1-2): p. 110-115.
70. Sinnakkannu, S., A. Abdullah, and R. Abas, *Adsorption, desorption and mobility of metsulfuron methyl herbicide in Malaysian agricultural soils.* Malaysian Journal of Soil Science, 2005. **9**: p. 29-38.
71. Berglöf, T., et al., *Metsulfuron Methyl Sorption & Desorption in Field-Moist Soils.* Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2003. **51**(12): p. 3598-3603.
72. Cáceres, L., et al., *Modeling the sorption kinetic of metsulfuron-methyl on Andisols and Ultisols volcanic ash-derived soils: Kinetics parameters and solute transport mechanisms.* Journal of Hazardous Materials, 2010. **179**(1-3): p. 795-803.
73. Abdullah, A.R., S. Sinnakkannu, and N.M. Tahir, *Adsorption, Desorption, and Mobility of Metsulfuron Methyl in Malaysian Agricultural Soils.* Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 2001. **66**(6): p. 762-769.
74. Oliveira, R.S., W.C. Koskinen, and F.A. Ferreira, *Sorption and leaching potential of herbicides on Brazilian soils*. 2000, Departamento de Agronomia, Universidade Estadual de Maringá, Av. Colombo, 5790, CEP 87020-900 Maringá, PR, Brazil. USDA-Agricultural Research Service,

Department of Soil, Water & Climate, University of Minnesota1991 Upper Buford Circle, St. Paul, MN 55108, USA. Departamento de Fitotecnia, Universidade Federal de Viçosa. 36570-001 Viçosa, MG, Brazil. p. 97-110.
75. Aizawa, H., *22 - Sulfonylureas*, in *Metabolic Maps: Pesticides, Environmentally Relevant Molecules and Biologically Active Molecules*. 2001, Academic Press: London. p. 257-278.
76. Singh, N., et al., *Effect of fly ash on persistence, mobility and bio-efficacy of metribuzin and metsulfuron-methyl in crop fields.* Ecotoxicology and Environmental Safety, 2013. **97**(0): p. 236-241.
77. Trabue, S.L., et al., *Effects of Soil Storage on the Microbial Community and Degradation of Metsulfuron-methyl.* Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2005. **54**(1): p. 142-151.
78. Fogg, P., et al., *Effect of Different Soil Textures on Leaching Potential and Degradation of Pesticides in Biobeds.* Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2004. **52**(18): p. 5643-5652.
79. Rouchaud, J., et al., *Metsulfuron- methyl soil persistence and mobility in winter wheat and following green manure crops.* Toxicological & Environmental Chemistry, 1999. **71**(3-4): p. 369-381.
80. Yu, Y.L., et al., *Fungal degradation of metsulfuron-methyl in pure cultures and soil.* Chemosphere, 2005. **60**(4): p. 460-466.
81. Sondhia, S., *Leaching behaviour of metsulfuron in two texturally different soils.* Environmental Monitoring And Assessment, 2009. **154**(1-4): p. 111-115.
82. Paraíba, L.C., et al., *Evaluation of soil temperature effect on herbicide leaching potential into groundwater in the Brazilian Cerrado.* Chemosphere, 2003. **53**(9): p. 1087-1095.
83. Pfeiffer, M., *Groundwater Ubiquity Score.* Pesticide Training Resources, 2010. **1**(1): p. 1-3.
84. Tomco, P.L., W.E. Holmes, and R.S. Tjeerdema, *Biodegradation of Clomazone in a California Rice Field Soil: Carbon Allocation and Community Effects.* Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2013. **61**(11): p. 2618-2624.
85. Tomco, P.L., et al., *Microbial Degradation of Clomazone under Simulated California Rice Field Conditions.* Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2010. **58**(6): p. 3674-3680.
86. Quayle, W.C., et al., *Dissipation of the Herbicide Benzofenap (Taipan 300) in a Rice Field Ecosystem.* Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2007. **55**(13): p. 5199-5204.
87. Lin, J., et al., *Spatial and temporal variations in pentachlorophenol dissipation at the aerobic- anaerobic interfaces of flooded paddy soils.* Environmental Pollution, 2013. **178**(0): p. 433-440.
88. Sharmila, M., et al., *Temperature and the persistence of methyl parathion in a flooded soil.* Soil Biology and Biochemistry, 1988. **20**(3): p. 399-401.
89. Tsochatzis, E.D., et al., *Laboratory and field dissipation of penoxsulam, tricyclazole and profoxydim in rice paddy systems.* Chemosphere, 2013. **91**(7): p. 1049-1057.

90. Das, A.C., A. Debnath, and D. Mukherjee, *Effect of the herbicides oxadiazon and oxyfluorfen on phosphates solubilizing microorganisms and their persistence in rice fields.* Chemosphere, 2003. **53**(3): p. 217-221.
91. Doran, G., P. Eberbach, and S. Helliwell, *The mobility of thiobencarb and fipronil in two flooded rice-growing soils.* Journal of Environmental Science & Health, Part B -- Pesticides, Food Contaminants, & Agricultural Wastes, 2008. **43**(6): p. 490-497.
92. He, Y., et al., *Fate of 1,2,4-trichlorobenzene (1,2,4-TCB) in soil-rice paddy system.* Chemosphere, 1996. **32**(7): p. 1381-1389.
93. Fortin, J., et al., *Rate-limited sorption of simazine in saturated soil columns.* Journal of Contaminant Hydrology, 1997. **25**(3â€“4): p. 219-234.
94. Logan, J.D., *Transport modeling in hydrogeochemical systems*. First Edition ed. 2001, Nebraska: Springer. p. 225 (1-73).
95. Ramos, H.M., et al., *Evaluation of Chlorine Decay in Drinking Water Systems for Different Flow Conditions: From Theory to Practice.* Water Resources Management, 2010. **24**(4): p. 815-834.
96. Jaiswal, D.K. and A. Kumar, *Analytical solutions of advection-dispersion equation for varying pulse type input point source in one-dimension.* International Journal of Engineering, Science and Technology, 2011. **3**(1): p. 22-29.
97. Toride, N., L.F. J., and M.T.H. Van Genuchten, *The CXTFIT code for estimating transport parameters from laboratory or field tracer experiments, version 2.1.* 1999, U.S. Salinity Laboratory Research: Riverside, California: . . p. Report No. 137.
98. Langner, H.W., et al., *Pore Water Velocity and Residence Time Effects on the Degradation of 2,4-D during Transport.* Environmental Science & Technology, 1998. **32**(9): p. 1308-1315.
99. Peña, A., R. Palma, and M.D. Mingorance, *Transport of dimethoate through a Mediterranean soil under flowing surfactant solutions and treated wastewater.* Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2011. **384**(1-3): p. 507-512.
100. Magga, Z., et al., *Combining experimental techniques with non-linear numerical models to assess the sorption of pesticides on soils.* Journal of Contaminant Hydrology, 2012. **129-130**(0): p. 62-69.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. DESCRIPCIÓN GENERAL DE LA ZONA DE ESTUDIO

2.1.1. MUNICIPIO DE ESPINAL

El Municipio de Espinal, hace parte del Distrito de Riego Usocoello, así como los municipios Guamo, Flandes y San Luis, todos ubicados en el centro- occidente del Departamento del Tolima. Dicho Distrito tiene una extensión de 63.200 Ha y es surtido de agua por los ríos Coello y Cucuana. Los principales productos agrícolas del distrito son arroz de riego, maíz, sorgo y algodón, aunque también es frecuente la explotación ganadera [1]. Por las características climatológicas, hidrológicas y fisicoquímicas del suelo, las tierras de Espinal se han usado ampliamente y principalmente en cultivos de arroz de riego en los que se realizan un total de 2 siembras al año (Febrero y Noviembre). Adicionalmente, este municipio es uno de los mayores aportantes a la producción de arroz (10,1%) en el Tolima, también es un municipio que tiene las mayores productividades promedio de la zona centro (8,6 ton /Ha) [2].

2.1.2. MUNICIPIO DE PRADO

Los Municipios de Prado y Purificación, hacen parte del Distrito de Riego Ususaldaña, aunque pertenecen al Distrito de Adecuación de Tierras de Mediana Escala del Rio Prado (ASOPRADO), los dos ubicados en el sur occidente del Departamento del Tolima. Dicho distrito tiene una extensión de 2.634 Ha y es surtido de agua únicamente por el rio Prado. Los principales productos agrícolas del distrito son arroz de riego (87,09%), maíz y árboles frutales, también se siembra en menor escala pastos para usos en la ganadería [3]. Por las características climatológicas, hidrológicas y fisicoquímicas del suelo, las tierras del Municipio de Prado se usan principalmente en cultivos de arroz de riego

en los que igualmente se realizan 2 siembras al año (Junio y Marzo). El municipio de Prado, aunque no es considerado uno de los mayores aportantes a la producción de arroz en el Tolima, si es un participante importante con un 3,1% de la producción total del Departamento; esto se debe en parte a una productividad media (6,9 ton /Ha) [4].

2.2. IDENTIFICACIÓN Y PRÁCTICAS AGRÍCOLAS DEL CULTIVO DE ARROZ

2.2.1. MUNICIPIO DE ESPINAL

El cultivo de arroz seleccionado para la toma de muestras de suelos utilizadas tanto para la columna de lixiviación como para su caracterización fisicoquímica, pertenece a la finca *Palestina I*, del Municipio de Espinal, propiedad del agricultor **Ciro Cobos Briceño**, con una extensión de 18 hectáreas, utilizada anualmente en la siembra de arroz y algodón y perteneciente al Distrito de riego Usocoello. Para la época del muestreo (octubre 2010) los suelos se encontraban limpios y se estaban drenando para la siembra de la semilla FEDEARROZ 60[17]. Los tratamientos con herbicidas para dicha Finca se realizan todos en pre-siembra al cultivo, es decir con previa preparación del terreno; y nunca bajo ningún estadio de emergencia, ya que la semilla es susceptible a varios herbicidas entre ellos el metsulfurón metilo. En cada siembra el lote se trató con 10 L/ha de los herbicidas ofrecidos por Fedearroz: Glifofed (Glifosato), Fedester (2,4-D), Fedeamina (2,4-D forma Amina) y Metsulfed (Metsulfurón Metilo) en mayor cantidad. También se usaron en menor cantidad Butaclor, Bispyrifed (Bispyribac Sódico) y Propanil, sin embargo antes de la toma de muestra no había residuos de estos.

[17] http://www.fedearroz.com.co/new/agroquimicos2.php?prod=Fedearroz_60

2.2.2. MUNICIPIO DE PRADO

El cultivo de arroz seleccionado para la toma de muestras de suelos utilizadas tanto para la columna de lixiviación como para su caracterización fisicoquímica, pertenece a la finca *La Aurora*, del Municipio de Prado, propiedad del agricultor **Angélica Bocanegra**, con una extensión de 30 hectáreas, utilizada anualmente en la siembra de arroz y perteneciente al Distrito de riego Usosaldaña. Para la época del muestreo (junio 2011) los suelos se encontraban limpios y se estaban drenando para la siembra de la semilla FEDEARROZ 60, los tratamientos con herbicidas para dicha Finca se realizan todos en pre-siembra al cultivo, es decir con previa preparación del terreno; y nunca bajo ningún estadio de emergencia, ya que la semilla es susceptible a varios herbicidas entre ellos el metsulfurón metilo. En cada siembra el lote se trató con 5 L/ha de los herbicidas ofrecidos por Fedearroz: Glifofed (Glifosato), Fedester (2,4-D), Fedeamina (2,4-D forma dimetilamina), sin embargo antes de la toma de muestra no había residuos de estos. Como tratamiento adicional en siembras anteriores se aplicó el microorganismo *Trichoderma asperellum* con el fin de ayudar al control biológico de algunas plagas [5].

2.3. MUESTREO DE SUELOS EN MUNICIPIOS DE ESPINAL Y PRADO

Las muestras de los dos suelos se tomaron bajo un modelo aleatorio, como no fue posible extraer el suelo directamente en la columna de lixiviación, el muestreo se realizó tomando por separado sub-muestras de este a diferentes profundidades, dichas alturas fueron en su orden: $\mathbf{h_1}$ (0- 10 cm); $\mathbf{h_2}$ (10- 20 cm) y $\mathbf{h_3}$ (20- 30 cm). Cada una de las sub- muestras de suelo en las respectivas profundidades ($\mathbf{h_1}$, $\mathbf{h_2}$ y $\mathbf{h_3}$) fueron secadas al aire por 72 horas, molidas y tamizadas en malla de 2 mm. Las sub- muestras que se

les realizó el tratamiento se guardaron en la nevera hasta que se fueran a usar para el análisis fisicoquímico y el montaje de la columna.

2.4. ANÁLISIS DE SUELO

Se realizó la caracterización física de los suelos de Espinal y Prado midiendo las variables: textura, capacidad de campo, humedad higroscópica, densidad real y densidad aparente. La capacidad de campo se realizó con el procedimiento operacional estandarizado POE No 003-2 del laboratorio de Química Agrícola, Departamento de Química, Universidad Nacional de Colombia. La humedad higroscópica se realizó mediante el POE No 009. La densidad real se realizó por el POE No QA-002, método del picnómetro. La densidad aparente se realizó mediante el POE No QA-001, por el método del terrón parafinado [6]. Todas las características físicas del suelo se realizaron por triplicado a las profundidades $\mathbf{h_1}$, $\mathbf{h_2}$ y $\mathbf{h_3}$.

También se caracterizaron químicamente los suelos recolectados del Espinal y Prado determinando las variables: pH, capacidad de intercambio catiónico y porcentaje de materia orgánica. La textura por el método de Bouyoucos, POE No. QA-M004, del laboratorio de química agrícola, Departamento de Química, Universidad Nacional de Colombia. El pH por el método potenciométrico relación agua: suelo 2:1, POE No QA-M005. La capacidad de intercambio catiónico (**C. I. C.**), por el método del acetato de amonio 1,0 M a pH: 7,0; POE No QA- M008. El porcentaje de materia orgánica mediante la determinación del carbono orgánico oxidable por el método de Walkley- Black, POE No QA- M009. Los POE de los análisis químicos se soportaron y desarrollaron tomando como referencia el libro “Métodos analíticos del laboratorio de suelos del Instituto Geográfico Agustín Codazzi [6]. Todos los análisis químicos se realizaron por triplicado en las profundidades $\mathbf{h_1}$, $\mathbf{h_2}$ y $\mathbf{h_3}$.

2.5. PREPARACIÓN Y PRETRATAMIENTO DE COLUMNAS

Las columnas de suelo en PVC de 30 cm de longitud y 10,1 cm de diámetro (4 In), se prepararon respetando el perfil en campo a cada una de las alturas, rellenándola con la $\mathbf{h_3}$ seguido de $\mathbf{h_2}$ y finalmente $\mathbf{h_1}$, agregando una masa total calculada conforme al valor de la densidad aparente. Se agitó fuertemente la columna empleando un vibrador de tamices una vez adicionada cada una de las fracciones de suelo, hasta que tanto masa como volumen dieran el valor promedio de la densidad aparente. Previo al empacado del suelo, en la parte inferior de las columnas, se puso 1cm de arena de rio previamente lavada y tratada con ácido sulfúrico (2 M), así como una malla de 30 micras para evitar pérdidas de suelo.

Antes de comenzar el ensayo de infiltración, se humedeció la columna por capilaridad desde la base introduciéndola en solución acuosa de cloruro de calcio ($CaCl_2$) 0,01 M para facilitar el mojado completo por capilaridad. La columna de Espinal duró 240 horas aproximadamente humedecerla, mientras que la columna de Prado se tomó más o menos el doble de tiempo ($\cong$480 h). Durante todo el ensayo se trabajó a condiciones de saturación de agua en el suelo.

2.6. ENSAYO DE INFILTRACIÓN

El ensayo de lixiviación utilizó un diseño experimental, el cual consta de las siguientes partes (Figura No. 16): un depósito de solvente de 1 galón de volumen alimentado por un tanque de reserva de 20 litros, una bomba peristáltica encargada de mantener las condiciones de saturación (lámina de agua) sobre la base de la columna, un simulador de lluvia que distribuyera el flujo de solución de manera homogénea, la columna de 30,0 cm de altura y 10,16 cm (4 pulgadas) de diámetro interno en PVC cargada

con suelo, unida a un embudo de plástico de 5 pulgadas de diámetro. Adicional a las columnas fue necesario realizar una base para soportarlas y disminuir los efectos de irregularidad o flujos preferenciales. (Figura No. 17)

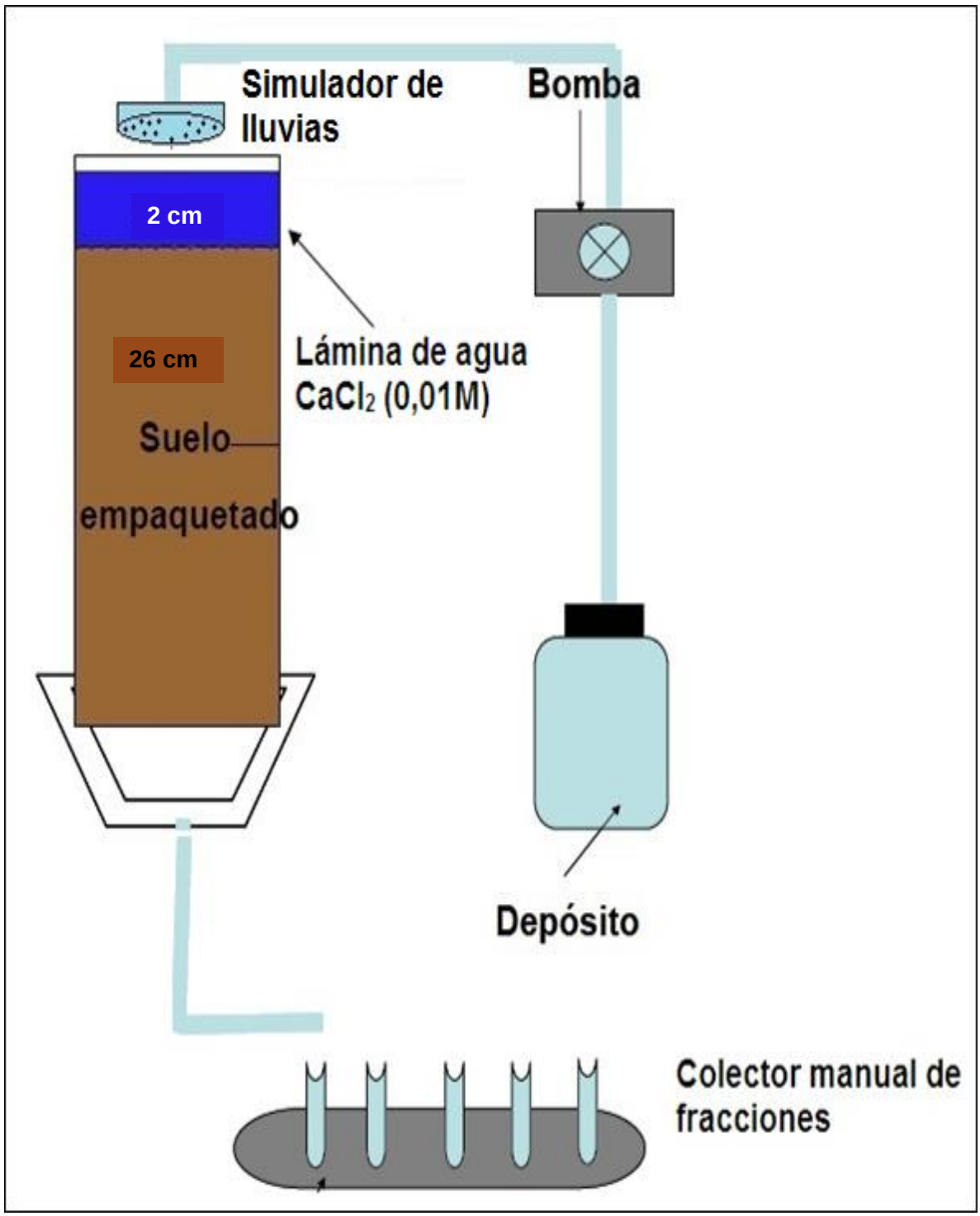

Figura No 16. Diagrama de esquema utilizado en el ensayo de lixiviación

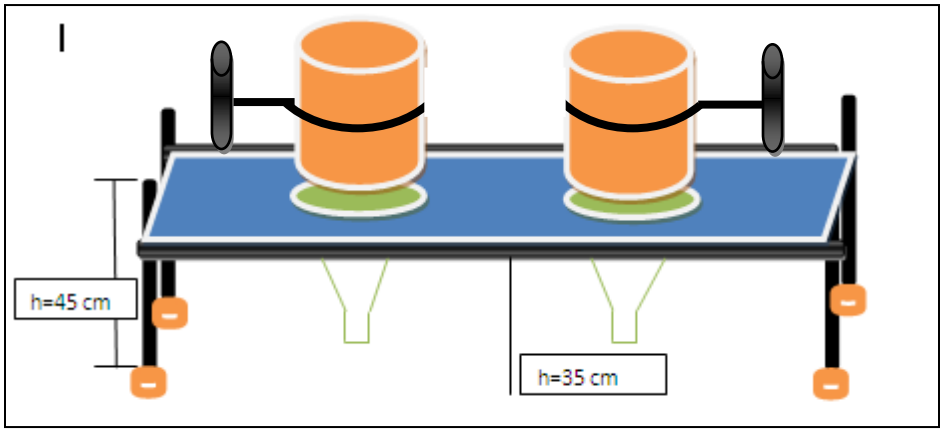

Figura No 17. Base para las columnas de lixiviación

Durante todo el ensayo el suelo se mantuvo sobresaturado de solución de $CaCl_2$ 0,01 M, dejando una lámina de agua en la base de la columna de 1,0 a 2,5 cm [7] (Figura No. 16). Para la columna de Espinal se utilizó una bomba peristáltica que alimentaba con solución por la parte superior, el suelo empacado en la columna. Para la columna de Prado no se utilizó dicha bomba puesto que el flujo de salida de las fracciones, era mayor que el flujo más pequeño que ofrecía el instrumento, por lo que se decidió cargar con 50 ml de solución aproximadamente cada 10 días o cuando fuera necesario para mantener la lámina de agua.

2.7. INYECCIÓN DE BROMURO Y HERBICIDAS A LA COLUMNA

Para la columna de Espinal se inyectaron mediante un pulso de concentración el trazador y los herbicidas, sumando en total 113,68 ml de una solución de concentración conocida de Br^-, 2,4-D y MSM. La masa total de Br^- inyectada a la columna fue de 3.754 mg, mientras que para el 2,4-D fue de 618,9 mg y para el MSM fue de 148,4 mg.

Se realizó el mismo protocolo para la columna de Prado, con una pequeña variación de lo hecho en la otra columna que fue la realización de una solución más concentrada de todos los solutos. En el pulso fueron

adicionados 4,71 ml de la solución. Se inyectó a la columna una masa total de Br^- de 47,16 mg, 4,77 mg de 2,4-D y 4,74 mg de MSM.

Los lixiviados se recogieron periódicamente en la base de la columna a intervalos fijos definidos y dependientes del flujo de salida (Figura No 18), por la diferencia significativa de estos flujos en las dos columnas ($\overline{F_E}$ y $\overline{F_P}$ valores de flujo promedio de las columnas de Prado y Espinal):

$\overline{F_E} = 21{,}4 \pm 3{,}8\, ml/h$ y $\overline{F_P} = 0{,}052 \pm 0{,}002\, ml/h$.

Valores equivalentes a la adición de agua por precipitación de 63,4 mm/día y 0,154 mm/día respectivamente.

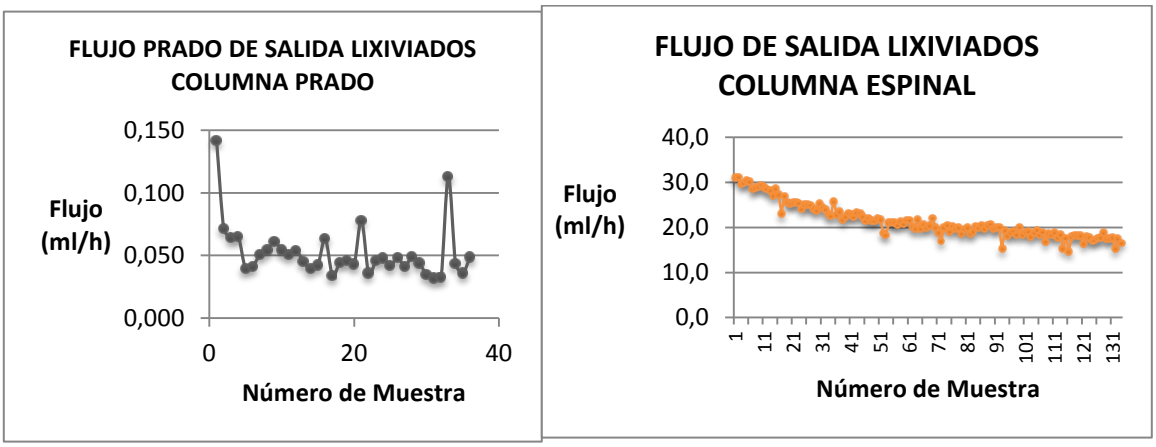

Figura No. 18. Flujos de salida de los lixiviados para columnas de Prado y Espinal.

2.8. ANÁLISIS CROMATOGRÁFICO

El análisis cromatográfico para el ion bromuro y los herbicidas se realizó por HPLC. El método cromatográfico utilizado para la detección de los herbicidas metsulfurón metilo y 2,4-D, fue el mismo para la columna de Espinal, no se necesitó cambiar fases móviles o longitudes de onda. Las características de las metodologías tanto del ion bromuro como de los herbicidas analizados se muestran en la Tabla No 12.

Analito	Columna	Fase Móvil	Flujo ml/min	T (°C)	λ Onda (nm)
Br^-	Altech Allsep 12,5 cm (4,6mmX5µm)	Na_2CO_3(2,2 mM) $NaHCO_3$ (2,8 mM)	1,2	25	199
2,4-D	Agilent RP18 25 cm (4,6mmX5µm)	Acetonitrilo (40%) Agua/H_3PO_4 (60%) pH= 2,40	1,0	25	215
MSM	Agilent RP18 25 cm (4,6mmX5µm)	Metanol (30%) Agua (70%)	1,0	25	254

Tabla No. 12 Características particulares del método cromatográfico de Br-, 2,4-D y metsulfurón metilo

El método cromatográfico para todos los analitos se validó por medio de la lectura del área bajo la curva de 7 niveles de concentración para bromuro y 5 niveles de concentración para los plaguicidas, cuyos valores se muestran en la Tabla No. 13.

ANALITO (mg/L)	N_1 [ppm]	N_2 [ppm]	N_3 [ppm]	N_4 [ppm]	N_5 [ppm]	N_6 [ppm]	N_7 [ppm]
Br^-	0,1	0,5	1,0	5,0	10,0	20,0	50,0
2,4-D	0,1	0,5	1,0	5,0	10,0	-	-
MSM	0,1	0,5	1,0	5,0	10,0	-	-

Tabla No. 13 Concentraciones de los niveles utilizados para la validación del método cromatográfico de Br^-, 2,4-D y MSM.

Las fracciones colectadas en la base de las columnas de Espinal y Prado, se filtraron empleando filtros de membrana (0,45 µm) y analizaron con un equipo de HPLC marca Agilent 1100 ®, con auto- muestreador para 100 muestras, bomba de inyección y detector de UV-Vis, inyectando un volumen de 25 µl a la columna del equipo. El metsulfurón metilo, se determinó a 254 nm, el 2,4-D a 215 nm y el bromuro a 199 nm.

2.9. EXTRACCIÓN DE SUELO DEL Br^-, 2,4-D Y METSULFURÓN METILO

Finalizado el ensayo de lixiviación y realizado el análisis cromatográfico de las fracciones recolectadas primero en la columna de Espinal, al determinar el balance de masa para los herbicidas se encontró un porcentaje de recuperación muy pequeño de cada uno de ellos (≅37%), por lo que para determinar si los herbicidas se habían quedado retenidos a lo largo de la columna de suelo, se realizaron y validaron protocolos de extracción por separado para el metsulfurón metilo y 2,4-D. También se realizó este proceso con la columna de Prado, puesto que para el ion bromuro solamente se había recuperado el 67,6% en los lixiviados, después de 8 meses.

Previamente a las extracciones, las columnas de Espinal y Prado se fraccionaron en porciones de 5 cm de alto altura, extrayendo y analizando los remanentes de trazador y plaguicidas presentes en cada profundidad de suelo. Se realizaron diferentes ensayos de extracción para 2,4-D y metsulfurón metilo que se describirán a continuación. Para el ion bromuro se probó solamente un protocolo de extracción.

2.9.1. ION BROMURO (Br^-)

El ion bromuro se extrajo de la columna de Prado siguiendo el protocolo desarrollado y validado en el Laboratorio de Análisis de residuos de plaguicidas (LARP-UN). Se utilizó como solución extractora agua grado HPLC. Se pesaron 10,00±0,003 g de suelo, adicionando 20,0 ml agua HPLC medidos en probeta a un tubo falcon. La mezcla se agitó durante 3 h en agitador reciproco a 50 rpm, posteriormente se centrifugó durante 15 minutos a 8000 rpm. Después se separaron 2,0 ml del sobrenadante, se filtró por filtro de 0,20 μm y se inyectó en HPLC. La metodología de

detección por HPLC para este ion se estandarizó con niveles de concentración diferentes a los referenciados en la Tabla No. 14, N1=0,903 ppm; N2= 1,600 ppm; N3= 3,0 ppm N4=5,0 ppm; N5= 10,0 ppm y N6= 50,70 ppm.

2.9.2. METSULFURÓN METILO

Aunque el metsulfurón metilo es un herbicida usado en muchos cereales, por la cantidad aplicada (2-60 g/Ha según recomendaciones de AGROZ) las metodologías de detección requieren equipos con buena robustez y sensibilidad, ya que los límites de detección y cuantificación para varias metodologías son cercanos a concentraciones en partes por billón (μg MSM/L o μg MSM/Kg de suelo). Este herbicida tiene pocas metodologías analíticas en suelo por su inestabilidad y rápida transformación [8, 9].

Inicialmente se realizó una revisión de literatura de algunos protocolos de extracción en suelo para este herbicida [10-15]. Se probó la metodología de extracción propuesta por Kah M. et al en el 2007, quien en su investigación trabajó con los dos herbicidas [16]. Con la realización de este protocolo no se obtuvieron buenos resultados. En el primer ensayo se obtuvieron porcentajes de recuperación inferiores de 10,35% (N2) y 21,36% (N4); mediante la modificación del protocolo por la adición de un porcentaje más pequeño de acetato de sodio (0,5 y 0,25 %) en la solución extractora, aunque se subió el %R (40,9±18,5% y 43,1±5,4%), este no alcanzó a caer dentro del rango de exactitud recomendado por la EPA. Por esta razón se buscaron otros protocolos encontrando uno propuesto por Wu Q., et al en el 2009 cuya base es la extracción con solvente y limpieza por extracción en fase sólida (SPE), seguido de otro procedimiento novedoso denominado micro-extracción por dispersión líquido- líquido (DLLME) [17]. Sin embargo este protocolo tampoco pudo ser validado para metsulfurón metilo.

Debido a que durante el tiempo de ejecución del proyecto no se consiguió una metodología adecuada para el herbicida, no pudo realizarse la extracción, por lo que tampoco han podido presentarse los resultados.

2.9.3. 2,4-D

La extracción de 2,4-D de los suelos de Espinal y Prado se realizó mediante el protocolo de Kah M., et al en 2007 y estandarizado en el LARP-UN mediante fortificados a baja y alta concentración por triplicado [16]. Para el análisis se pesaron 10,00 g de suelo previamente molido y tamizado por 2 mm en un tubo falcón de 50 ml. Se extrajo el herbicida con 20 ml de metanol acidificado con H_3PO_4 (0,25%), posteriormente se agitó en agitador reciproco a 30 rpm durante 1 h; se centrifugó la mezcla a 6000 rpm por 20 min. Se tomaron 10 ml de líquido medidos en probeta y se concentró hasta casi sequedad, se redisolvió la mezcla hasta 2 ml con acetonitrilo, esta solución se inyectó en el HPLC con su respectiva metodología.

Se realizaron fortificados del 2,4-D al nivel 2 (N_2) y 4 (N_4) de concentración con el fin de determinar el porcentaje de recuperación del método de extracción del herbicida. El porcentaje de recuperación para la metodología de extracción de 2,4-D en N_2 fue 72,4%$\pm$6,7; mientras que para el N_4 fue 85,6%$\pm$9,8 en suelos de Espinal. El porcentaje de recuperación del 2,4-D para el suelo de Prado en N_2 fue de 72,0$\pm$5,6 y en N4 fue de 78,9$\pm$7,3. Todos los porcentajes de recuperación calculados para 2,4-D en suelos de Espinal y Prado, caen dentro del rango de exactitud para las metodologías.

2.10. ENSAYOS DE DEGRADACIÓN DEL 2,4-D EN CONDICIONES ANAEROBIAS

Los ensayos de degradación se realizaron pesando 100±0,5 g de cada uno de los suelos de Prado y Espinal sobre frascos de vidrio con tapa metálica (biómetros). Se simularon las condiciones de saturación de agua adicionando un volumen de agua superior al 15% de la capacidad de campo (Espinal=33,4±2,2% y Prado=43,5±2,2%). Cada mezcla fue fortificada con 2,4-D con una concentración teórica de 2,5 mg/Kg de suelo. Las incubaciones se realizaron a temperatura ambiente y bajo oscuridad.

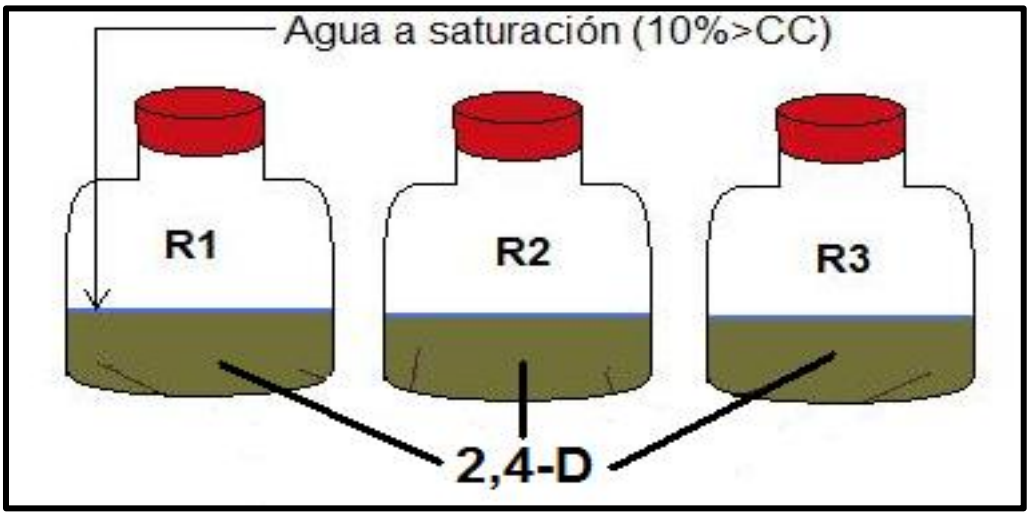

Figura No. 19 Ensayos de degradación en los suelos de Prado y Espinal

Los 43 días del experimento se mantuvo por peso la cantidad de agua previamente adicionada, después se realizaron las extracciones de remanentes con los protocolos de extracción explicados en el numeral **2.8** del 2,4-D en los días 0; 3; 8; 15; 30 y 43, para cada frasco y para cada suelo. Por cada tiempo se realizaron 3 réplicas. La Figura No. 19 muestra una representación del ensayo de degradación en los suelos arroceros.

Los ensayos de degradación del metsulfurón metilo no se pudieron realizar debido a que no se obtuvo una metodología adecuada para la extracción de este herbicida en el suelo.

2.11. REFERENCIAS

1. USOCOELLO. *Historia del Distrito USOCOELLO*. 2013 [cited http://www.usocoello.com/portafolio/historia.php].
2. FEDEARROZ, F., *III Censo Nacional Arrocero- Zona Centro Cubrimiento Cosecha A-B 2007*. 1 ed. Vol. 1. 2008, Bogotá D.C: Fedearroz-Produmedios. 49-55.
3. FEDERRIEGO. *Distrito de Adecuación de Tierras de Mediana Escala del Rio Prado (ASOPRADO) "Reseña Histórica"*. 2013 [cited http://federriego.org/index.php?option=com_content&view=article&id=68&Itemid=90.
4. FEDEARROZ. *Resultados del III Censo Nacional Arrocero Colombia 2007*. [Investigación] 2008 [cited http://www.fedearroz.com.co/doc_economia/Censo%20III%20-%20Centro%2012%20marzo%202008.pdf 27/04/2010].
5. Reyes, Y., et al., *Compatibility of Trichoderma asperellum Samuels with herbicides of more frequent use in rice crop.* Revista de Protección Vegetal, 2012. **27**(1): p. 45-53.
6. Zamudio, A., et al., *Métodos analíticos del Laboratorio de Suelos. Instituto Geográfico Agustín Codazzi*. Sexta edición ed. 2006, Bogotá D.C: Laboratorio Nacional de Suelos- IGAC. 648.
7. Doran, G., P. Eberbach, and S. Helliwell, *The mobility of thiobencarb and fipronil in two flooded rice-growing soils.* Journal of Environmental Science & Health, Part B -- Pesticides, Food Contaminants, & Agricultural Wastes, 2008. **43**(6): p. 490-497.
8. Ye, G., et al., *Determination and Quantitation of Ten Sulfonylurea Herbicides in Soil Samples Using Liquid Chromatography with Electrospray Ionization Mass Spectrometric Detection.* Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2006. **34**(9): p. 1207-1212.
9. Kang, S., et al., *Development of a Method for the Simultaneous Determination of Six Sulfonylurea Herbicides in Wheat, Rice, and Corn by Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry.* Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2010. **59**(18): p. 9776-9781.
10. Powley, C.R. and P.A. de Bernard, *Screening Method for Nine Sulfonylurea Herbicides in Soil and Water by Liquid Chromatography with Ultraviolet Detection.* Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1998. **46**(2): p. 514-519.
11. Font, N., et al., *Microwave-assisted solvent extraction and reversed-phase liquid chromatography-UV detection for screening soils for sulfonylurea herbicides.* Journal of Chromatography A, 1998. **798**(1-2): p. 179-186.
12. Bossi, R., K. Vejrup, and C.S. Jacobsen, *Determination of sulfonylurea degradation products in soil by liquid chromatography-ultraviolet detection followed by confirmatory liquid chromatography-tandem mass spectrometry.* Journal of Chromatography A, 1999. **855**(2): p. 575-582.

13. Trabue, S.L., et al., *Effects of Soil Storage on the Microbial Community and Degradation of Metsulfuron-methyl.* Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2006. **54**(1): p. 142-151.
14. Fang, G., et al., *N-Methylimidazolium ionic liquid-functionalized silica as a sorbent for selective solid-phase extraction of 12 sulfonylurea herbicides in environmental water and soil samples.* Journal of Chromatography A, 2010. **1217**(10): p. 1567-1574.
15. Yan, C., et al., *Rapid determination of sixteen sulfonylurea herbicides in surface water by solid phase extraction cleanup and ultra-high-pressure liquid chromatography coupled with tandem mass spectrometry.* Journal of Chromatography B, 2011. **879**(30): p. 3484-3489.
16. Kah, M., S. Beulke, and C.D. Brown, *Factors Influencing Degradation of Pesticides in Soil.* Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2007. **55**(11): p. 4487-4492.
17. Wu, Q., et al., *Dispersive solid-phase extraction followed by dispersive liquid- liquid microextraction for the determination of some sulfonylurea herbicides in soil by high-performance liquid chromatography.* Journal of Chromatography A, 2009. **1216**(29): p. 5504-5510.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. ANÁLISIS DE SUELOS COLUMNAS ESPINAL Y PRADO

Los suelos utilizados en las columnas de Espinal y Prado, se caracterizaron mediante las técnicas de laboratorio descritas en el anterior capítulo [1], midiendo propiedades físicas y químicas, relacionadas con los fenómenos de destino ambiental en los suelos. Con el fin de realizar una comparación estadística de los resultados obtenidos para cada suelo y evaluar diferencias significativas entre ellos, se realizó por el programa *Statistix 8.0*, pruebas generalizadas de Tukey con un valor de α= 0,05. En vista de que todas las medidas por profundidad fueron realizadas por triplicado, cada valor se reportó siguiendo el patrón ***VALOR±DE***, donde *DE* hace referencia a la desviación estándar.

Tabla No. 14 Cuadro comparativo de las propiedades físicas de los suelos de Espinal y Prado- Departamento del Tolima utilizados en las columnas de lixiviación. Análisis estadístico mediante Prueba de Tukey con a) diferencias significativas (**SD**) y b) sin diferencias significativas (**SI**).

PROPIEDAD	PROFUNDIDAD (cm)	ESPINAL	PRADO	TUKEY α=0,05
HUMEDAD HIGROSCÓPICA %	0-10	1,82±0,15	6,25±0,33	SD
	10-20	1,44±0,15	7,59±0,19	
	20-30	1,44±0,13	7,06±0,21	
	PROMEDIO	**1,57±0,22**	**6,97±0,67**	
HUMEDAD DE CAMPO %	0-10	36,0±0,04	47,8±1,0	SD
	10-20	32,3±0,68	45,4±1,0	
	20-30	32,0±0,35	43,1±0,70	
	PROMEDIO	**33,4±2,2**	**45,4±2,4**	
DENSIDAD REAL (g/cm^3)	0-10	2,53±0,37	2,18±0,06	SD
	10-20	2,53±0,20	2,24±0,1	
	20-30	2,56±0,25	2,14±0,04	
	PROMEDIO	**2,54±0,02**	**2,19±0,05**	
DENSIDAD APARENTE (g/cm^3)	0-10	1,68±0,12	1,52±0,5	SI
	10-20	1,68±0,02	1,49±0,08	
	20-30	1,71±0,13	1,54±0,02	
	PROMEDIO	**1,69±0,02**	**1,52±0,03**	

La Tabla No. 14 nos muestra un cuadro comparativo de los resultados obtenidos de algunas propiedades físicas como: humedad higroscópica y de campo, densidad real y densidad aparente para los suelos de Espinal y Prado. Aunque la textura también es una propiedad física del suelo, los valores de esta se encuentran reportados en otra tabla por la relación e importancia de esta propiedad con el destino ambiental de los plaguicidas.

Los resultados de caracterización física respecto con la humedad y densidad, la humedad de campo e higroscópica, brinda la posibilidad de clasificar los poros en el suelo, sin embargo, muchos autores sugieren que tienen una mayor influencia los microporos directamente relacionados con la textura del suelo, que los macroporos asociados a la capacidad de campo [2-4].

Por otra parte la densidad nos proporciona información importante sobre la porosidad predominante en el suelo, el tipo y la forma, así como la relación entre el tipo de poro y la retención de agua, aunque, dicha relación también se encuentra ligada a la textura y al tipo de poro formado por el material grueso (arena) o fino (arcilla) [2].

El suelo de Espinal ofrece un porcentaje de espacio poroso de **33,4%** y un contenido de sólidos de **66,6%**. Con respecto al espacio poroso calculado con las densidades del suelo de Prado, los valores calculados nos muestran un porcentaje de espacio poroso de **30,6%** y un porcentaje de sólidos de **69,4%**. Se encuentran diferencias significativas entre el espacio poroso de cada suelo mediante una prueba Tukey con un valor de α=0,05, aunque es necesario evaluar además del espacio poroso, el tipo de poro que se determina con el contenido de arcillas del suelo [5, 6].

También la humedad calculada para el suelo de Prado nos ofrece una importante diferencia con el suelo de Espinal sobretodo en la característica de los poros y sus tipos. En ese sentido, por el alto contenido de arcillas del suelo de Prado comparado contra el suelo de Espinal, en el primero son más importantes los microporos, ya que una de las características fundamentales de las arcillas es el aporte de cargas negativas a la solución del suelo [5]. Los valores de humedad se pueden ver en la Tabla No 14, mientras que el contenido de arcillas se reporta en la Tabla No 15. Se encontraron diferencias significativas en la capacidad de campo y la humedad higroscópica, confirmando las diferencias entre la predominancia de los poros (macro o micro) en cada muestra de suelo.

En cuanto al análisis de la porosidad en las muestras de suelo utilizadas en la columna de lixiviación, aunque las propiedades físicas del suelo son una gran herramienta de análisis, una propiedad química como el porcentaje de arcillas adquiere una importancia significativa en este punto, por esto también se realizó el cálculo de la textura de los suelos (Tabla No. 15) y caracterizó mediante el triángulo textural.

La caracterización de los suelos de Espinal y Prado por el triángulo textural, nos muestra diferencias significativas para cada muestra de suelo, ya que el primero nombrado es del tipo **franco-arenoso**, mientras que el segundo es del tipo **arcilloso.** De las diferencias significativas en la textura de los suelos se rescata el contenido de arcillas, el cual según muchos autores es fundamental en la adsorción y posible degradación de los herbicidas en el suelo, situación que se traduce en un potencial de lixiviación mayor para el metsulfurón metilo y 2,4-D en el suelo de Espinal [7-9], sin embargo también es importante evaluar otras características del suelo, con influencia significativa en el potencial de lixiviación como el porcentaje de materia orgánica.

Tabla No. 15. Cuadro comparativo de textura de los suelos Espinal y Prado. Comparación estadística por Tukey con a) Diferencias significativas (SD) y b) No significativas (SI).

PROFUNDIDAD (cm)	TEXTURA	ESPINAL	PRADO	TUKEY α=0,05
0-10	**% ARENAS**	56±2	10±0,0	SD
	% LIMOS	24±4	22±0,6	SI
	%ARCILLAS	19±2	68±0,6	SD
10-20	**% ARENAS**	60±2	7±0,4	SD
	% LIMOS	22±1	21±1	SI
	%ARCILLAS	18±0,5	72±1	SD
20- 30	**% ARENAS**	67±1	8±1	SD
	% LIMOS	18±1	21±1	SI
	%ARCILLAS	15±2	71±1	SD
PROMEDIO GENERAL	**%ARENAS** **%LIMO** **%ARCILLAS**	**61±6** **21,3±3,0** **16,3±2,3**	**8,3±1,5** **21,3±0,6** **70,3±2,1**	**SD** **SI** **SD**

De acuerdo con las características físicas analizadas de los suelos podemos concluir, que las muestras de suelo del Municipio del Espinal tienen una mayor presencia de macroporos, ya que a pesar de presentar un pequeño porcentaje promedio de arcillas (17,3%), su capacidad de campo calculada es de 33,4%, situación que se traduce en influencia poco significativa de los microporos formados por la estructura del suelo [10].

Un análisis de las diferencias estadísticas entre cada suelo, nos permite concluir con respecto a la porosidad de cada muestra, que mientras el suelo de Espinal presenta poca retención de agua presentando alta macro porosidad por el contenido de arenas y limos alto, el suelo Prado tiene una buena retención de agua o poca infiltración gracias a su alta micro porosidad debida al elevado contenido de arcillas.

Por otro lado ha sido confirmada la relación indirecta existente entre fenómenos de adsorción y degradación con la lixiviación [11-16], y también la relación directa de estos dos fenómenos con algunas propiedades

químicas del suelo como el contenido de carbono orgánico oxidable (**%COO**) o el porcentaje de materia orgánica (**%MO**) [17-21].

Tabla No. 16. Cuadro comparativo de las propiedades químicas de los suelos de Espinal y Prado. Análisis estadístico por pruebas de Tukey de los suelos con a) Diferencias significativas (SD) y b) no significativas (SI).

PROPIEDAD	PROFUNDIDAD (cm)	ESPINAL	PRADO	TUKEY α=0,05
pH Suelo : Agua (1:2)	0-10	6,56±0,06	5,39±0,01	SD
	10-20	6,75±0,11	5,33±0,02	
	20-30	6,81±0,05	5,65±0,03	
	PROMEDIO	**6,71±0,13**	**5,46±0,17**	
C. I. C. meq/100gsuelo	0-10	9,76±0,7	38,90±1,0	SD
	10-20	7,87±0,5	39,92±1,0	
	20-30	6,64±0,2	40,57±0,07	
	PROMEDIO	**8,09±1,6**	**39,80±0,84**	
%COO	0-10	0,899±0,01	1,16±0,1	SD
	10-20	0,578±0,01	1,05±0,05	
	20-30	0,336±0,01	0,83±0,06	
	PROMEDIO	**0,604±0,28**	**1,01±0,17**	
%MO	0-10	1,57±0,01	2,02±0,1	SD
	10-20	1,01±0,02	1,83±0,09	
	20-30	0,59±0,02	1,45±0,1	
	PROMEDIO	**1,06±0,49**	**1,77±0,29**	

La Tabla No. 16, nos muestra los resultados de la caracterización química (pH, %MO y C.I.C) de los suelos de Espinal y Prado; y una comparación estadística por una prueba de Tukey con un valor de α=0,05, mediante el programa "*Statistix 8.0*", encontrando diferencias significativas en todas las propiedades químicas entre ambos suelos.

Se observa un porcentaje de materia orgánica muy bajo para los dos suelos analizados, ya que por tratarse de suelos tropicales colombianos que hacen parte de la región andina y ser suelos volcánicos se esperan valores mayores. Se tiene certeza de que ninguno de los suelos se trató

previamente con fertilización orgánica o enmiendas. Por esta razón principal el carbono orgánico oxidable es tan bajo.

La combinación de las propiedades como textura, particularmente el contenido de arcillas y la cantidad de materia orgánica disponible en esta muestra de suelo afecta de manera significativa otra propiedad clave para los fenómenos de lixiviación, como lo es la capacidad de intercambio catiónico (C. I. C), puesto que este tipo de propiedades se relacionan directamente con la adsorción de los herbicidas en la matriz del suelo.

Todas las propiedades químicas del suelo combinadas con algunas propiedades de los herbicidas 2,4-D y metsulfurón metilo, nos brindan herramientas de análisis referentes al potencial de lixiviación, ya que muchas de estas propiedades se encuentran relacionadas con la interacción que presentan con la matriz, sobre todo si la aplicación se realiza directamente al suelo, como es el caso de los herbicidas.

En este sentido, la relación particular del contenido de arcillas y el carbono orgánico, con la degradación de plaguicidas tipo fenoxiácidos o sulfonilureas, su posible disponibilidad por su moderada o alta solubilidad en agua y su relación negativa con la adsorción por su bajo contenido de arcillas y materia orgánica; nos ofrece altos potenciales de lixiviación para el suelo de Espinal y bajos para el suelo de Prado en las condiciones de nuestra investigación, puesto que los herbicidas se degradan poco, son solubles en la solución del suelo y presentan baja adsorción.

Las propiedades fisicoquímicas significativamente diferentes por tipo de suelo además de la caracterización textural con excepción del % de limo, fueron el pH, el %MO, la Capacidad de Intercambio Catiónico, la humedad higroscópica y de campo y la densidad real. Solamente la densidad real fue significativamente igual en los dos suelos.

3.2. VALIDACIÓN DE MÉTODOS CROMATOGRÁFICOS DE BROMURO, METSULFURON METILO Y 2,4-D.

3.2.1. ION BROMURO

El método cromatográfico para el bromuro se validó mediante la realización de la curva de calibración para el ion trazador para 7 niveles de concentración (0,1; 0,5; 1,0; 5,0; 10,0; 20,0 y 50,0 mgBr^-/L) y 4 repeticiones de cada nivel. Los datos de la curva de calibración fueron validados realizando una prueba F para la regresión, desvío de la linealidad y coeficiente de correlación, además se validaron la pendiente (**M**), el intercepto (**b**) y la correlación (**r**) de Y(**Área**), X (**[Br^-]**) mediante una prueba t student para los 7 niveles y 4 repeticiones, con un t_{tab} (26; 0,05)= 2,055 [22, 23]. La Tabla No 17 muestra un resumen de los datos de validación para la curva de calibración del bromuro, así como de la metodología de detección de Br^-.

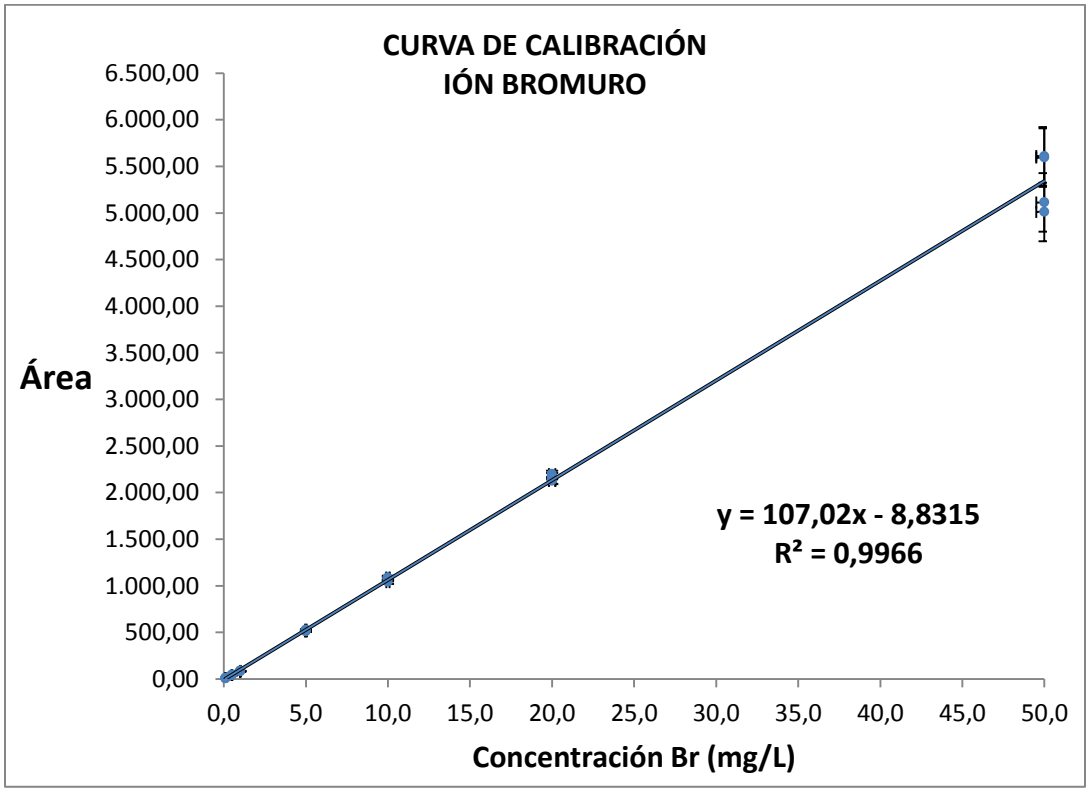

Figura No. 20 Curva de calibración ion Br^-.

La validación del método cromatográfico se realizó mediante la determinación la precisión. No se realizaron medidas de exactitud y robustez del método cromatográfico para el ion bromuro. Adicionalmente calcularon los límites de detección y cuantificación por el método IUPAC.

Tabla No. 17 Datos de validación de la curva de calibración mediante t student del ion bromuro

REGRESIÓN	DESVIO LINEALIDAD	COEFICIENTE CORRELACIÓN	M	b	R
6228,5	0,07	0,9983	85,7	0,32	87,3
Hay regresión	No desvío linealidad	Existe correlación	$m \neq 0$	$b \neq 0$	Correlación X e Y

La precisión del método cromatográfico para el ion bromuro se determinó mediante el cálculo del coeficiente de variación de las concentraciones 0,1 ppm (N1), 5,0 ppm (N4) y 50,0 ppm (N7) en diferentes días. Con respecto a la precisión del método en los niveles de concentración más pequeño (N1), intermedio (N4) y mayor (N7), como los resultados no superan un coeficiente de variación de 20%, se concluye que dicho método es preciso, además presentó repetibilidad (Tabla No. 18).

Por otra parte, el cálculo de los límites de detección (LOD) y cuantificación (LOQ) por el método IUPAC, que se realizó calculando la desviación estándar del blanco (σ_n) en tiempos cercanos al tiempo de retención del Bromuro para 7 repeticiones, siendo $LOD=3\sigma_n/m_{cal}$[18] y $LOQ=10\sigma_n/m_{cal}$ del blanco. El blanco escogido para nuestro experimento fue solución 0,01 M de $CaCl_2$, solución utilizada en el experimento de lixiviación para mantener estructura de las partículas de suelo aun empleando condiciones de saturación. Como el LOD nos brinda la mínima concentración de analito que proporciona una señal significativamente diferente al blanco [24], el valor de concentración en mg/L que puede transformarse a 0,55 mg/Kg de suelo. Esta concentración calculada en ppm fue importante posteriormente

[18] Pendiente de la curva de calibración

en la determinación de la concentración de trazador aplicada a las columnas en el pulso (Numeral 2.7).

Por otra parte el LOQ nos brinda la concentración de analito a partir de la cual las medidas cuantitativas en la matriz de suelo son confiables, calculado el valor en 1,83 mgBr^-/Kg de suelo, concentración importante para la realización de los ensayos de lixiviación.

Tabla No. 18 Análisis estadístico de los métodos cromatográficos para el ion bromuro

PRECISIÓN		
LOD	**LOQ**	**PRECISIÓN (C. V) %**
0,09 mg/L	0,29 mg/L	N1= 2,66
0,55 mg/Kg de suelo	**1,83 mg/Kg de suelo**	N4= 0,19
		N7= 0,51

3.2.2. HERBICIDAS

En las primeras aproximaciones de la obtención del método cromatográfico de los herbicidas, se buscó una fase móvil que logrará separar en una sola metodología los dos herbicidas. Se probaron algunas fases móviles, solventes orgánicos como el metanol y el acetonitrilo mezclados con agua grado HPLC, teniendo en cuenta que la revisión de literatura brindaba muchas opciones para dichos métodos [25-30]. Sin embargo no fue posible conseguir unas condiciones cromatográficas simultáneamente óptimas para los dos herbicidas puesto que la fase móvil con metanol generaba enmascaramiento de la concentración más pequeña del metsulfurón metilo (MSM) y la fase móvil con acetonitrilo enmascaraba el pico del 2,4-D en las concentraciones de 0,1 y 0,5 ppm.

Por estas razones se decidió realizar y validar métodos cromatográficos independientes para cada uno de los herbicidas, con el fin de tener las mejores herramientas estadísticas de 2,4-D y MSM.

3.2.2.1. METSULFURÓN METILO (MSM)

Las características cromatográficas del MSM aunque se reportan en la Tabla No 13, las más importantes se recuerdan a continuación: fase móvil: Metanol/Agua (30/70), columna Agilent RP18 L= 250 mm, tiempo de retención= 4,6 min y λ= 254 nm. Volumen de Inyección= 25 μl

La metodología de metsulfurón metilo al igual que la del ion bromuro, se validó mediante el cálculo de los límites de detección y cuantificación, el desvío de la linealidad de la curva de calibración y la precisión para todos los datos analizados por HPLC, sin embargo uno de los inconvenientes más importantes que tuvo este herbicida tanto en el método cromatográfico, como en el análisis de los lixiviados, fue la inestabilidad presentada en solución acuosa en cualquier temperatura; ya que era necesario preparar estándares frescos (no mayores a tres días) antes de realizar la inyección en HPLC pues las áreas sus presentaban gran variabilidad.

La Tabla No 19 muestra un resumen de los datos de validación para la curva de calibración del metsulfurón metilo, así como de la metodología de detección de metsulfurón metilo. También se realizó la validación de la curva de calibración para el herbicida para 3 niveles de concentración (0,1; 0,5 y 5,00 mg Metsulfurón/L) y 5 repeticiones para cada nivel.

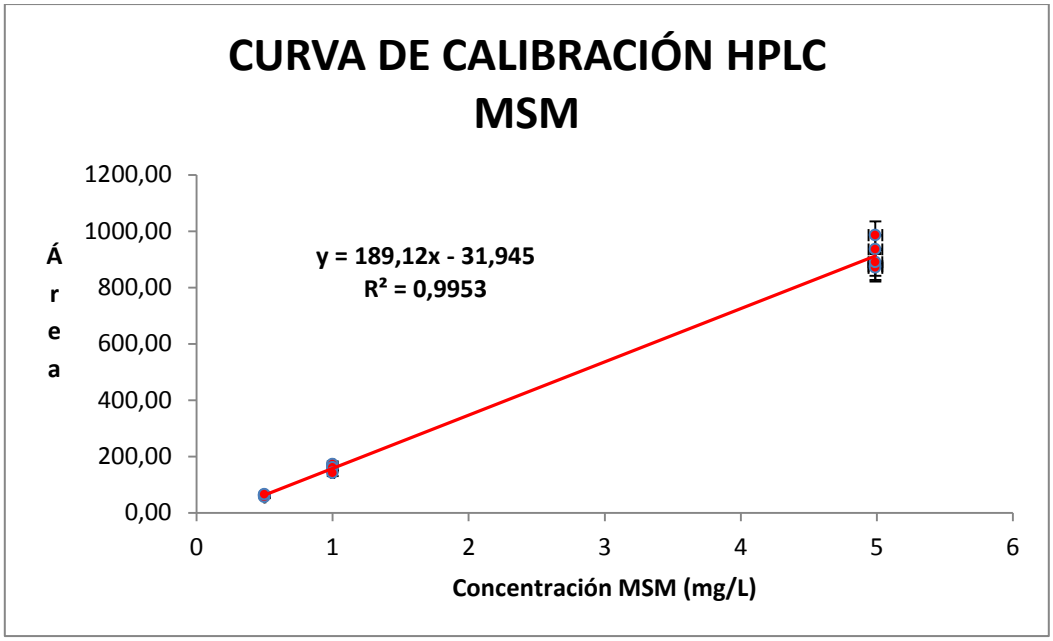

Figura No 21 Curva de calibración del Metsulfurón Metilo

Los datos de la curva de calibración se validaron realizando una prueba F para la regresión, desvío de la linealidad y coeficiente de correlación, además se validaron la pendiente, el intercepto y la correlación X, Y mediante una prueba t student para 3 niveles y 5 repeticiones por cada nivel, con un t_{tab} (13; 0,05)=2,145, Los valores de la t de student para la curva de calibración de MSM se reportan en la Tabla No 19.

Tabla No. 19 Datos de validación de la curva de calibración mediante t student del MSM

REGRESIÓN	DESVIO LINEALIDAD	COEFICIENTE CORRELACIÓN	M	B	R
49,57	0,02	0,9560	60,2	26,3	50,78
Hay regresión	No desvío linealidad	Existe correlación	m≠0	b≠0	Correlación X e Y

La precisión del método cromatográfico para el MSM se determinó mediante el cálculo del coeficiente de variación de las concentraciones 0,1 ppm (N1), 1,0 ppm (N3) y 10,0 ppm (N5).

Por otra parte, se determinaron el LOD y LOQ por el método IUPAC descrito en el punto anterior, con el fin de observar la concentración mínima detectable del herbicida en la matriz de suelo (con LOD) y el límite inferior (con LOQ) para obtener medidas cuantitativas precisas en las columnas de lixiviación [24].

Tabla No. 20 Análisis estadístico del método cromatográfico para el MSM

LOD	LOQ	PRECISIÓN (C. V) %
0,055 mg/L	0,18 mg/L	N1= 4,68
0,25 mg/Kg de suelo	**1,1 mg/Kg de suelo**	N3= 2,59
		N5= 3,72

Los valores de precisión calculados y mostrados en la Tabla No 20 para el método cromatográfico del metsulfurón metilo, nos confirma que este es preciso ya que los coeficientes de variación para los tres niveles de concentración, se encuentran por debajo del 20%.

El valor del LOD calculado para el MSM en mg/Kg de suelo es de 0,25. Dicho valor se tuvo en cuenta para calcular la concentración del herbicida en el pulso aplicado a las columnas de lixiviación. También se calculó el LOQ (1,1 mg/Kg de suelo), para evaluar la concentración mínima detectable en la matriz de suelo.

3.2.2.2. 2,4-D

Las características cromatográficas del 2,4-D se reportan en la Tabla No 13. Las más importantes se recuerdan a continuación: fase móvil: Mezcla Acetonitrilo/Agua Acidificada con H_3PO_4 (pH= 2,33) (40/60), columna Agilent RP18 L= 250 mm, tiempo de retención= 12,7 min y λ= 215 nm. Volumen de inyección = 25 μl.

La metodología de 2,4-D al igual que la del Br^-, se validó mediante la realización de la curva de calibración para 5 niveles de concentración (0,0996; 0,498; 1,0; 4,99 y 10,0 mg 2,4-D/L) y 5 repeticiones. Los datos de la curva de calibración se validaron realizando una prueba F para la regresión, desvío de la linealidad y coeficiente de correlación, además se validaron la pendiente, el intercepto y la correlación X (**Área**), Y (**[2,4-D]**) mediante una prueba t student para los 5 niveles y 5 repeticiones, con un t_{tab} (24; 0,05)=2,064. La Tabla No 20 muestra un resumen de los datos de validación para la curva de calibración del 2,4-D, así como de la metodología de detección de este herbicida.

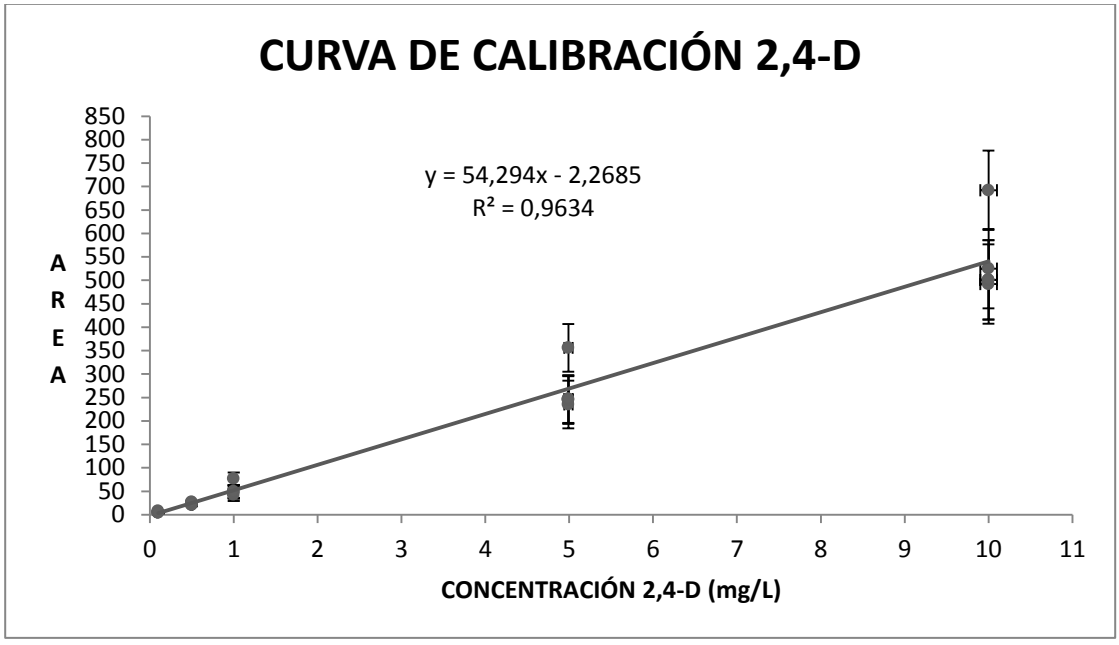

Figura No 22 Curva de calibración 2,4-D

La validación del método cromatográfico para este herbicida, se realizó mediante la determinación la precisión. No se realizaron medidas de exactitud y robustez del método cromatográfico para el 2,4-D. Adicionalmente calcularon los límites de detección y cuantificación por el método IUPAC.

Tabla No. 21 Datos de validación de la curva de calibración mediante t student del 2,4-D

REGRESIÓN	DESVIO LINEALIDAD	COEFICIENTE CORRELACIÓN	M	B	R
2590,4	0,052	0,9815	40,35	54,29	22,76
Hay regresión	No desvío linealidad	Existe correlación	$m \neq 0$	$b \neq 0$	Correlación X e Y

La precisión del método cromatográfico para el MSM se determinó mediante el cálculo del coeficiente de variación de las concentraciones 0,1 ppm (N1), 1,0 ppm (N3) y 10,0 ppm (N5). Por otra parte, se determinaron el LOD y LOQ por el método IUPAC descrito en el punto anterior, con el fin de observar la concentración mínima detectable del herbicida en la matriz de suelo (con LOD) y el límite inferior (con LOQ) para obtener medidas cuantitativas precisas en las columnas de lixiviación [24].

Tabla No. 22 Análisis estadístico del método cromatográfico para el 2,4-D

LOD	LOQ	PRECISIÓN (C. V) %
0,030 mg/L	0,100 mg/L	N1= 13,60
0,15 mg/Kg de suelo	**0,93 mg/Kg de suelo**	N3= 5,70
		N5= 2,80

El método cromatográfico del 2,4-D nos muestra valores del C.V por debajo del 20% para los tres niveles de concentración (Tabla No 22), datos que confirman la precisión de dicho método analítico para este herbicida.

Con respecto a los valores calculados de LOD (0,15 mg/Kg de suelo) y LOQ (0,93 mg/Kg de suelo) para este herbicida también fueron tenidos en cuenta para preparar el pulso para los ensayos de lixiviación.

Si se realiza una comparación de la validación de los métodos cromatográficos para los dos herbicidas en estudio, se puede concluir que el

más sensible fue el validado para 2,4-D, mientras que el menos sensible por la inestabilidad de los estándares fue el MSM.

3.3. VALIDACIÓN MÉTODOS DE EXTRACCIÓN EN SUELO IÓN BROMURO Y 2,4-D.

En vista de que ya se había realizado el análisis de bromuro y 2,4-D en las dos columnas obteniendo bajos porcentajes de recuperación (%R), para determinar si el trazador o el herbicida se habrían quedado retenidos en el suelo, fue necesario realizar una extracción de estos. Previamente se determinó la precisión y exactitud de la metodología de extracción mediante el cálculo del coeficiente de variación en los tres ensayos (precisión) y el porcentaje de recuperación (exactitud) a dos niveles de concentración, una al N2 (0,5 mg/L) de concentración y otra al N4 (5 mg/L)

La metodología de extracción del ion bromuro utilizado como elemento trazador en la columna de lixiviación, es explicada en su totalidad en el numeral (2.9.1). En la Tabla No. 23 se resumen las características más importantes sobre el protocolo de extracción para este ion. Dicha metodología únicamente se aplicó para los suelos en la columna de Prado, ya que en el momento del desmonte de la columna de lixiviación solamente se había recuperado un 67,6% del total de este ion adicionado en el pulso para dicha columna. En el caso de Espinal se recuperó todo el trazador agregado por lo que no fue necesario validar metodología de extracción para este suelo.

Tabla No. 23 Características principales del método de extracción Br^-

Masa Suelo (g)	Fase Extractora	Volumen (ml)	Solvente de Redisolución
10,00	Agua HPLC	20,0	No Requerido

De igual forma, la metodología de extracción para el 2,4-D aunque esta es explicada en su totalidad en el numeral (2.9.3), en la Tabla No 24 se resumen las características más importantes del protocolo de extracción para este herbicida. La metodología de extracción del 2,4-D fue validada para los dos suelos utilizados en las columnas de lixiviación, puesto que después de obtenidos los resultados de lixiviación se quiso saber si algunos residuos de este herbicida se habían quedado retenidos en el suelo.

Tabla No 24. Características principales del método de extracción de suelo del herbicida 2,4-D

Masa Suelo (g)	**Fase Extractora**	**Volumen (ml)**	**Solvente de Redisolución**
10,00	Metanol/ Ácido Fosfórico (0,25%)	20,0	Acetonitrilo

Los resultados de validación del método de extracción del ion bromuro y el herbicida 2,4-D en los niveles de concentración N2 y N4 para el suelo ubicado en Prado, son resumidos en la Tabla No 25.

Tabla No 25 Resumen de los resultados de validación del método de extracción del Br^- y 2,4-D. Suelo Prado

		N2 (0,5 ppm)	**N4 (5,0 ppm)**
ION BROMURO Br^-	**C.V. * (%)**	11,7	3,5
	%R**	89,38±10,48	91,55±0,8
HERBICIDA 2,4-D	**C.V. (%)**	10,49	7,2
	%R	71,3±6,7	79,4±9,8

*C.V= Coeficiente de variación ($\sigma/X_{prom}*100$). ** %R= $X_{prom}\pm\sigma$

De acuerdo tanto a los valores de C.V como de %R se puede concluir que el protocolo de extracción escogido para el bromuro y para el herbicida es preciso y exacto, ya que cumple con los intervalos establecidos por el documento SANCO en 2009 para la validación de metodologías de extracción de plaguicidas en varias matrices [31], cuyos valores estiman un valor de C.V. menor al 20% y un porcentaje de recuperación para el método de 70-120%.

Por otro lado como se realizó el mismo protocolo de extracción para 2,4-D en el suelo de Espinal, también fue necesario realizar la validación correspondiente para esta matriz, puesto que ambos suelos presentan características fisicoquímicas significativamente diferentes. La Tabla No 26 nos muestra los resultados de repetibilidad (C.V.) y porcentaje de recuperación (%R) para la extracción de 2,4-D del suelo de Espinal.

Tabla No 26 Resumen de los resultados de validación del método de extracción de 2,4-D. Suelo Espinal

		N2 (0,5 ppm)	N4 (5,0 ppm)
HERBICIDA	**C.V.**	9,25	11,4
2,4-D	**%R**	72,4±6,7	85,6±9,8

Comparando los valores calculados de precisión (C.V) y exactitud (%R) para la extracción del 2,4-D en el suelo de Espinal, con los establecidos en el documento SANCO, podemos concluir que también se validó el protocolo de extracción para este herbicida en la muestra de suelo.

3.4. ESTIMACIÓN DE LOS PARÁMETROS DE TRANSPORTE

Para la estimación de los parámetros de trasporte de equilibrio (CDE) y no equilibrio (PNE y CNE) en la columna de Espinal se utilizó el programa CXTFIT, versión 2.1 [32]. Este programa presenta soluciones analíticas para los modelos de transporte mono-dimensionales, basadas en la ecuación de convección- dispersión. El programa se emplea resolviendo el problema inverso, mediante el ajuste de las soluciones matemáticas teóricas del modelo de transporte a los resultados experimentales.

El coeficiente de dispersión hidrodinámica D, se estima a partir de los datos experimentales obtenidos para el ion bromuro en el modelo CDE, por otro lado la velocidad de poro v se calcula como la relación entre la velocidad de Darcy y el contenido de humedad de la columna, que en condiciones de saturación del suelo se toma como el valor de la capacidad de campo. El

valor de R, se fija a 1 volumen de poro en el caso del bromuro ya que este es un elemento trazador, no retenido (no interacciona) por el suelo [32, 33].

También se ensayaron las ecuaciones del modelo PNE para ajustar las curvas de elución (BTC) del elemento trazador, para evaluar la posibilidad de que el movimiento del agua y los herbicidas presenten movimiento en no equilibrio físico y se puedan determinar los valores de R, D, v, β y ω.

El modelo de transporte que mejor se ajuste al ion, bien sea en equilibrio o en no equilibrio físico, permitirá caracterizar el movimiento del agua a través de la columna de suelo. Finalmente, el mejor valor estimado del coeficiente D es introducido a los diferentes modelos (PNE o CNE) para la estimación de los parámetros de transporte de los herbicidas [32].

La mejor solución para el problema inverso se obtiene minimizando la función objetivo (SSQ) que significa la suma de cuadrados de las diferencias entre la concentración real (experimental) y la concentración ajustada por el modelo. La función objetivo se calculó utilizando un método no lineal de mínimos cuadrados [34, 35], cuya ecuación se describe a continuación:

$$SSQ = \sum_{i=1}^{N} [C(x_i) - C_f(x_i; b)]^2 \qquad (28)$$

Donde *b* representa un vector que contiene *M* parámetros ajustables b_j $(j=1,..., M)$, C y C_f son las concentraciones observadas y calculadas o "fijadas" para los *i* puntos obtenidos de la variable independiente x $(i=1,..., N)$ *[33].*

La varianza se estima por aproximación del valor medio del error al cuadrado (Eq. 29), es decir:

$$MSE = \frac{SSQ}{N-M} \qquad (29)$$

Todos los modelos se aplican bajo condiciones de sistema semi-infinito, inyección de pulso y cinéticas de degradación en la fase líquida únicamente [33]. Las condiciones iniciales, las condiciones limitantes y las soluciones analíticas están detalladas en el manual del programa CXTFIT 2.1 [32].

3.5. LIXIVIACIÓN DE METSULFURÓN METILO Y 2,4-D EN SUELO ESPINAL.

3.5.1. Curva de Elución de Br^-, 2,4-D y MSM

La curva de elución de los solutos en el suelo de Espinal se obtuvo, representando la concentración relativa (cociente entre la concentración presente en el lixiviado a tiempo t (**C**) y la concentración total inyectada ($\mathbf{C_0}$) y nombrada C/C_0) como variable dependiente enfrentada por el tiempo en horas, sin embargo en vista de que el ensayo de infiltración duró entre 3 y 4 meses dicha variable independiente fue convertida al volumen de poro, que significa el cociente entre el volumen de lixiviado (**V**) y el volumen total retenido por la columna en condiciones de saturación ($\mathbf{V_0}$).

La BTC para el bromuro se obtuvo después de un volumen de poro aproximadamente. Dicha BTC no es simétrica y presenta coleo (Tailing) (Figura No. 23). Ese coleo presentado por el elemento trazador se debe muy probablemente a que el transporte ocurre en no equilibrio de origen físico (PNE). La cantidad de bromuro inyectada para la columna de Espinal fue de 3.754 mg y el porcentaje de recuperación obtenido en la experiencia fue de 117,9%. El porcentaje de recuperación del bromuro se esperaba por debajo del 100% ya que este supuestamente no interactúa ni reacciona con el suelo, sin embargo un porcentaje de recuperación mayor a este valor indica, errores en la manipulación de los lixiviados o de tipo cromatográfico, pero que por otra parte son porcentajes normalmente encontrados para el bromuro en otros artículos sobre lixiviación de plaguicidas [16, 36, 37]. Aun

así como el %R se ubica entre 70-120%, nos indica la exactitud del método y por consiguiente es posible determinar los parámetros de transporte.

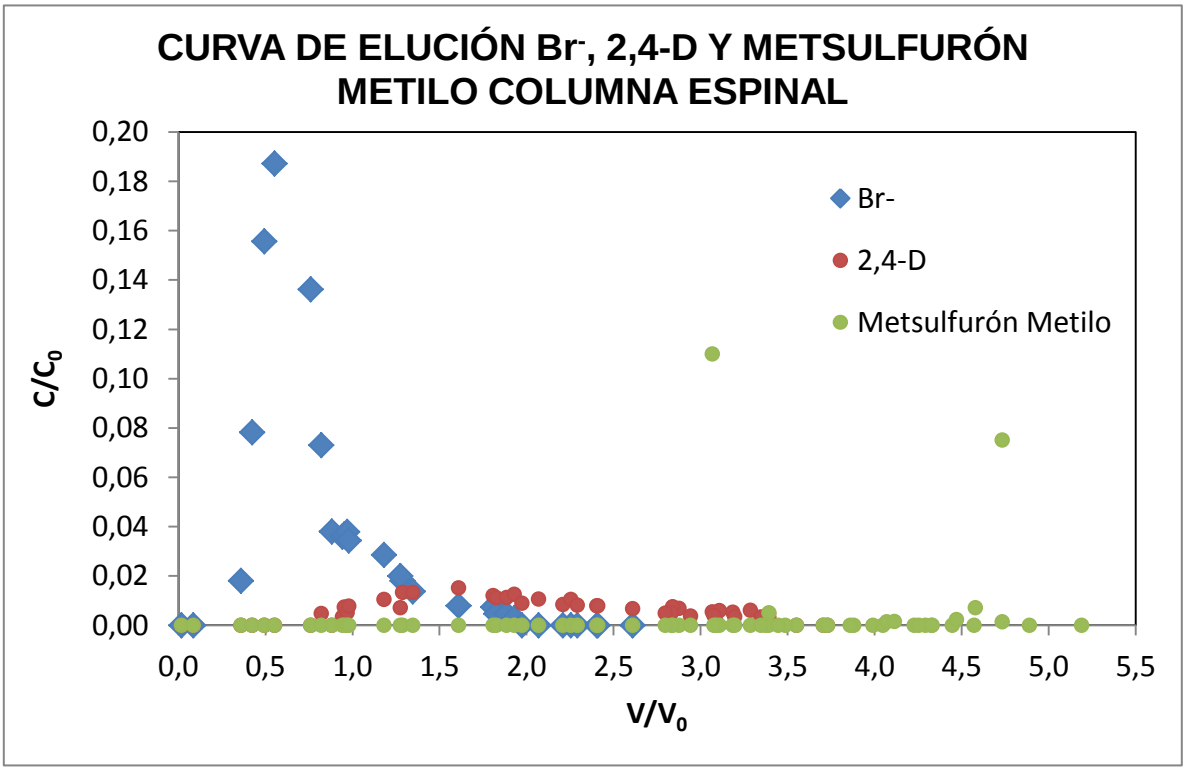

Figura No 23 Curva de elución de Br- 2,4-D y MSM. Columna de Espinal

Para el herbicida 2,4-D, la BTC tiene una forma esperada para un experimento de estas características. La curva de elución obtenida para 2,4-D presenta asimetría y se encuentra desplazada hacia la derecha con respecto a la del bromuro. Esta forma de la curva de elución es indicativa de un fenómeno de transporte en condiciones de no equilibrio.

De acuerdo a los parámetros de transporte experimentales que son reportados en la Tabla No 27 podemos rescatar que con respecto a los valores de T_{min} y T_{pico} que el 2,4-D presenta un retardo equivalente a 0,6 volúmenes de poro con respecto al bromuro. Este se explica por la

interacción entre el suelo y el herbicida. Aun así, un primer análisis nos permite concluir que el herbicida en las condiciones del suelo de Espinal presenta una rápida percolación ya que este comenzó a salir aproximadamente 0,27 volúmenes de poro después del T_{pico} del trazador. Estos datos confirman el alto potencial de lixiviación que tiene este herbicida en condiciones no saturadas [38, 39]. Por otra parte también se debe tener en cuenta que la presencia de arcillas en suelos disminuyen el potencial de lixiviación porque aumentan la adsorción y posterior degradación del 2,4.D [40]. Por eso es importante evaluar cuál es el impacto de otros parámetros de destino ambiental como la adsorción y degradación, que tienen una influencia negativa en la lixiviación.

Ahora bien la tasa de recuperación de 2,4-D tan baja (36,44%) obtenida por el balance de masa en la columna de Espinal, nos induce a pensar que si bien es cierto el 2,4-D en condiciones de inundación presenta rápida lixiviación por la alta solubilidad en agua y bajo K_{ow}, ocurren simultáneamente fenómenos de degradación y /o adsorción. Otros autores han demostrado que el proceso de degradación es el más importante de los dos en condiciones anaerobias debido a la alta afinidad de ciertos microorganismos a utilizar y metabolizar los herbicidas fenoxiacéticos [41].

La baja tasa de recuperación del 2,4-D en las condiciones del ensayo, indica que existe una fuerte degradación del herbicida durante el proceso infiltración. En ensayos realizados en diferentes muestras de suelo el intervalo en días de degradación de 2,4-D es 2,6 [8] - 35,9 [42] días, con un valor reportado por Vencill W. K., (2002) de 8,3 días para suelo y 2- 4 días para agua [43].

El balance de masa del MSM para la BTC de la columna de Espinal, da un porcentaje de recuperación similar al 2,4-D (36,37%), aunque gráficamente no presente ninguna tendencia como este herbicida, pareciera que tiene un comportamiento de adsorción y degradación parecido, ya que se encuentran valores de recuperación en las condiciones de saturación

significativamente iguales [41]. La falta de una tendencia gráfica del MSM, se puede atribuir a la inestabilidad de este en solución o en la matriz que hizo difícil la detección por el análisis cromatográfico.

Tabla No 27. Parámetros de transporte experimentales para las curvas de lixiviación de bromuro y 2,4-D; Q es la velocidad de Darcy, v_{poro} es la velocidad de poro, %REC es el porcentaje de herbicida recuperado; T_{min} es el tiempo al que aparece el compuesto por primera vez en el efluente y T_{pico} es el tiempo al que se encontró la mayor concentración en el efluente.

BROMURO				2,4-D			
q (cm h^{-1})	v_{poro} (cm h^{-1}) #	%REC	T_{min}	T_{pico}	%REC	T_{min}	T_{pico}
0,2640	0,7903	117,9	0,360	0,553	36,44	0,821	1,611

*Calculada mediante F/A, donde F es el flujo (ml/h) y A es el área superficial de la columna.

** Calculada por q/CC, donde q es la velocidad de Darcy y CC es la capacidad de campo.

3.5.2. Estimación de los parámetros de Transporte de Bromuro

Los resultados de estimación de transporte para el elemento trazador en los modelos CDE y PNE se encuentran al detalle en la Tabla No 28. Para el empleo del programa CXTFIT 2.1 se realizó un cálculo teórico de la velocidad de poro en la columna, ya que se encontraba en condiciones de saturación y por tanto con un contenido volumétrico de agua conocido. Para el trazador se estableció un valor del coeficiente R de 1,0, partiendo de la premisa que el trazador no interacciona con el suelo [16, 37, 44, 45].

Tabla No. 28 Parámetros de transporte para el bromuro por CDE y NPE

	CDE	PNE
D*	1,685	0,2735
v*	0,2890	0,2890
***R**¨*	1,0	1,0
β	-	0,6210
ω	-	$1{,}00\text{X}10^{-7}$
SSQ	$3{,}189\text{x}10^{-2}$	$5{,}486\text{X}10^{-3}$
MSE	$1{,}450\text{X}10^{-3}$	$2{,}743\text{X}10^{-4}$
r^2	0,468	0,908

*Valor Estimado por Programa. **Valor Calculado por condiciones de saturación. ¨ Valor Establecido

Existe una diferencia significativa de los valores del coeficiente de dispersión hidrodinámica estimado para los modelos CDE y PNE. Aunque por los valores SSQ y SME obtenidos para el modelo PNE, este es el modelo que mejor se ajusta. Este mejor ajuste se puede observar también a partir de los resultados obtenidos para los coeficientes de correlación al cuadrado de los valores observados contra los predichos (r^2) nos muestran un mayor y mejor valor para el modelo PNE, ya que este se ubica muy

cercano a 1 (0,908). Este valor nos permite concluir que dicho modelo describe mejor el movimiento de ion bromuro a través del perfil del suelo.

Las diferencias entre ambos modelos se pueden apreciar también de forma gráfica en la Figura No 24. Una diferencia muy marcada entre los modelos matemáticos es que CDE describe mucho mejor el coleo a la derecha que tiene el bromuro aunque no describe el máximo de concentración obtenido a 0,5 volúmenes de poro, contrario a esta observación, el modelo NPE describe mucho mejor el máximo de concentración (diferencia de 0,2 unidades de concentración aproximadamente) para el trazador, pero tiene sus falencias con la descripción del coleo final de la curva.

ω es el coeficiente relacionado con la transferencia de masa entre la región móvil e inmóvil (Ecuación No 22). En el caso del modelo PNE tiene un valor muy pequeño ($1{,}00X10^{-7}$), indicando que la difusión entre ambas fases es prácticamente despreciable.

El valor de 0,6210 obtenido para β nos muestra la relación de sitios de la columna donde el agua es móvil con respecto a la fracción total de sitios en la columna, es decir las regiones de la columna que participan en movimiento del agua.

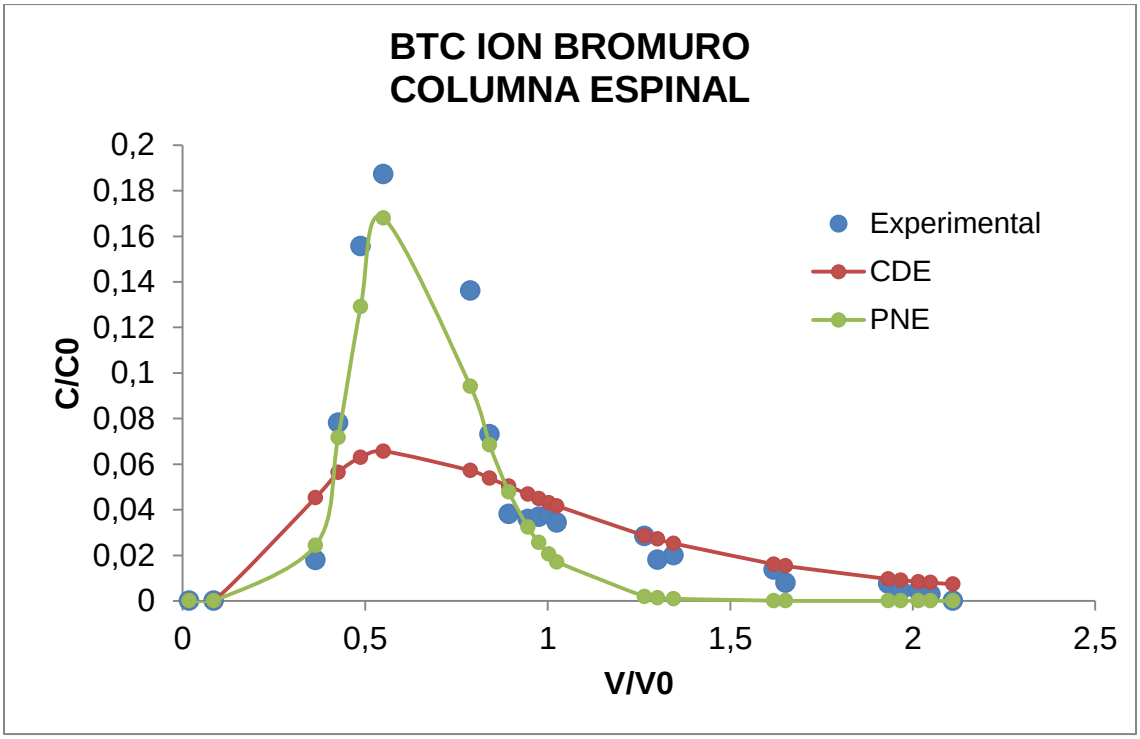

Figura No 24 Curva de elución del ion bromuro en la Columna de Espinal. (●) Valores observados. (-●-) Curva ajustada con CDE. (-●-) Curva ajustada por PNE.

3.5.3. Estimación de los parámetros de transporte 2,4-D

La Tabla No 29 muestra un resumen del ajuste de los resultados obtenidos para el 2,4-D. utilizando como modelos matemáticos PNE y CNE 2-sites, se emplearon los valores de D= 0,2735 (cm^2 h^{-1}) y ν= 0,2980 (cm h^{-1}) respectivamente, el primero estimado por el ajuste de la BTC de bromuro y el segundo calculado con el volumen de poro en condiciones de saturación de la columna. El modelo que estadísticamente se ajusta mejor es PNE, si bien no es capaz de describir en su totalidad el perfil de elución del plaguicida.

Las misma tendencia se observa si recurrimos al valor del coeficiente de regresión al cuadrado con el fin de realizar un ranking de modelos

matemáticos, el que se lleva el primer lugar es el modelo PNE y el que se encuentra de último es el CNE 2-sites. Aun así siendo estrictos con el análisis de estos resultados sería correcto decir que ningún modelo describe completamente el transporte de este herbicida. Este ranking realizado para descubrir cuál modelo matemático describe el movimiento del 2,4-D en condiciones de saturación del suelo, se puede confirmar con los valores hallados de *SSQ y MSE* cuyo mínimo se encuentra también con PNE.

Tabla No. 29 Parámetros de transporte de 2,4-D por PNE y CNE.

PARÁMETRO	***PNE***	***CNE 2- SITE***
υ	0,2890	0,2890
D	0,2735	0,2735
R	2,098	2,093
B	0,001	0,4779
ω	50	50
μ_1	1,143	1,171
μ_2	NA	NA
SSQ	$2{,}464X10^{-4}$	$5{,}119X10^{-4}$
MSE	$5{,}242X10^{-6}$	$1{,}089X10^{-5}$
r^2	0,732	0,442

Los valores calculados del parámetro β en PNE demuestran para las características del ensayo, que la fracción de sitios móviles que participan en el movimiento del herbicida es muy pequeña [32]. Para el caso de CNE 2- sites por los valores de dicho parámetro aproximadamente la mitad del suelo estaría participando en el movimiento de 2,4-D.

El valor de ω determinado para los dos modelos es muy similar indicando que en el caso de 2,4-D existiría una alta tasa de reparto entre la región móvil e inmóvil, con un coeficiente de transferencia de masa α igual a 0,5076 h^{-1}.

Los valores calculados del coeficiente de retardo (R) para los dos modelos no presentan diferencias significativas estadísticamente y presentan un

valor entre bajo e intermedio, lo cual indica que 2,4-D es un plaguicida lixiviable bajo las condiciones del estudio. A partir de R se puede calcular el coeficiente de partición Kd, mediante la ecuación 17. El valor calculado para K_d fue de 22,69 L Kg^{-1}, este valor indica que el 2,4-D es un plaguicida lixiviable bajo las condiciones de estudio. El valor obtenido para el coeficiente de partición está de acuerdo con el intervalo de valores encontrados en otras investigaciones [28, 40]

El coeficiente μ está relacionado con la degradación del herbicida en la fase líquida, que como ya hemos indicado es uno de los fenómenos más importantes que afectan al proceso de lixiviación. Los bajos porcentajes de recuperación obtenidos para 2,4-D en la columna pueden ser debidos fundamentalmente a procesos de degradación como nos confirma el valor de μ.

La presencia de una gran cantidad de moléculas de agua en condiciones de saturación podría estar favoreciendo la degradación del herbicida, ya que la degradación de los herbicidas tiene lugar en la solución del suelo. Además estas moléculas de agua podrían estar en competencia por los sitios de adsorción del suelo, generando una baja adsorción de 2,4-D como indica el pequeño valor de K_d.

Como conclusión central de la aplicación de modelos matemáticos a la BTC del 2,4-D se encuentra que como el modelo que mejor se ajusta es el PNE, no existe una gran interacción química del herbicida con el suelo, como indica el bajo valor de K_d (Figura No. 25). Es decir, el herbicida presenta alta movilidad y esto podría explicarse por las condiciones de saturación unidos a los valores de pH del suelo. A un valor de pH por encima del valor del pKa, el herbicida no está protonado, y parece que existe una mayor

preferencia de las moléculas de agua por parte de los sitios activos del suelo que por el propio plaguicida, permaneciendo en la solución del suelo, disponible para la degradación.

No se encuentran referencias bibliográficas que estimen la lixiviación mediante modelos matemáticos en la zona saturada, únicamente se encontró un estudio teórico donde se utiliza la ecuación de Mariño- Hantush para estimar el riesgo de lixiviación en la zona no saturada [44]. Los autores concluyen en esta investigación que el riesgo de lixiviación de 2,4-D es muy alto y se favorece la degradación de este herbicida, ya que transcurridos 30 y 90 días del ensayo se encontraron 40 y 4 μg/L en la zona no saturada y no se detectaron residuos en la capa freática. Este comportamiento es también confirmado por Gupta et al en 2012 con la utilización del programa Hydrus-1D para la estimación de parámetros de transporte en la zona no saturada del 2,4-D [39].

Otro análisis de lixiviación en condiciones aerobias como el realizado por Morillo et al en 2001, corrobora que con la adición de materia orgánica se favorece aún más la degradación de 2,4-D en suelo disminuyendo el porcentaje de lixiviado de 83% a menos del 70% [38]. Esta situación se comprueba también para las condiciones anaerobias de nuestro ensayo donde se recuperó en el lixiviado un 36,44% del herbicida

El análisis de Ismail et al en el 2009 con un 0,0% de presencia del 2,4-D en el lixiviado [40], comprueba como en nuestro caso que para este herbicida no existe interacción química con el suelo por el mayor contenido de arcillas, sino que como la molécula se encuentra más tiempo en la fase líquida se favorece la degradación.

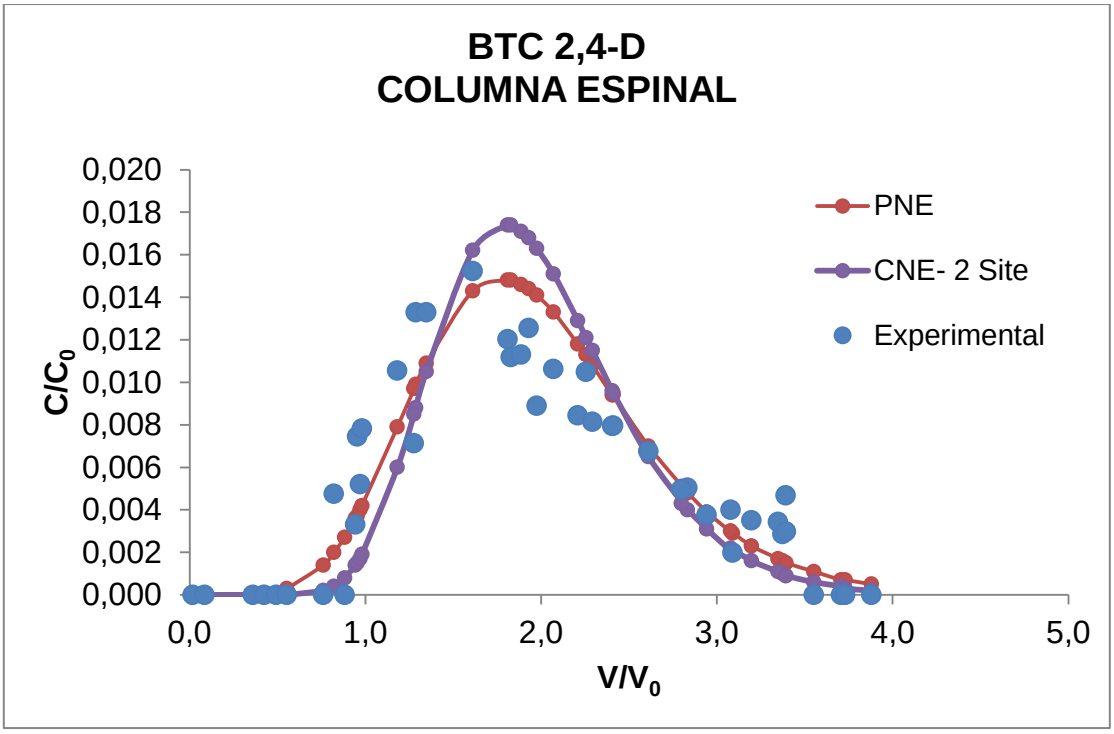

Figura No 25 Curva de elución del herbicida 2,4-D en la Columna de Espinal. (●) Valores observados. (-●-) Curva ajustada con PNE. (-●-) Curva ajustada por CNE 2-sites.

3.5.4. Análisis de la curva de elución metsulfurón metilo

Con respecto a la curva de elución del MSM podemos observar un comportamiento no esperado en este tipo de análisis, ya que no presenta una forma regular del tipo curva gaussiana como el Br- y el 2,4-D (Figura No 26), tampoco tiene simetría, solamente se observan dos picos de concentración en 3,07 y 4,73 volúmenes de poro y en los demás puntos de la gráfica una concentración detectada del herbicida de 0,0 ppm. Este tipo de curva de elución del MSM, no puede ser explicada por ninguna de las soluciones analíticas del modelo matemático CXTFIT 2.1 y por consiguiente no es posible calcular los parámetros de transporte para este plaguicida, aunque fue realizado un ensayo de estimación de dichos parámetros en CXTFIT.

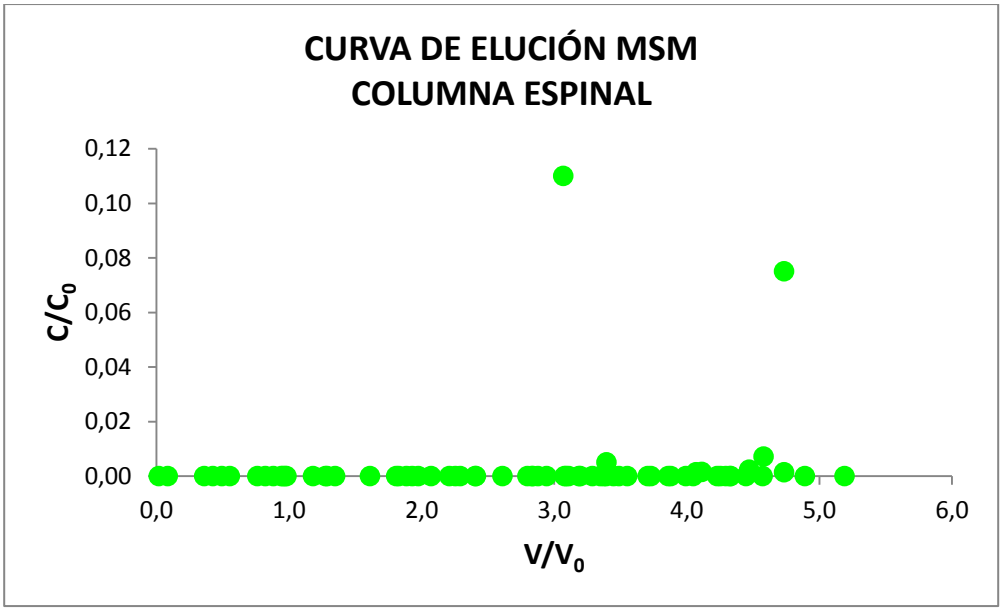

Figura No. 26 Curva de elución del herbicida 2,4-D en la Columna de Espinal. (●) Valores observados.

Este comportamiento particular del MSM en la BTC de la columna de Espinal se puede explicar por problemas en la medida de concentración por HPLC y se confirma con el hecho de que a lo largo de esta investigación, la metodología de detección para este herbicida presentó varios inconvenientes: 1) la rapidez en la degradación del MSM en los estándares utilizados, que fue corroborado por las diferencias tan pronunciadas en el área del pico cuando estos eran guardados en la nevera por un tiempo de 15 días. 2) Las áreas de los estándares de MSM cambiaron en un orden de 2000 unidades entre la validación del método y el análisis de los lixiviados, por lo que fue necesario validar nuevamente con las áreas obtenidas de los estándares frescos. 3) Se observó un solapamiento del pico de MSM con el pico de cloruro de calcio. 4) Cuando se dejaban mucho tiempo en la nevera los estándares de MSM, el siguiente cromatograma presentaba un desdoblamiento del pico a un tiempo de retención mayor al típico de este herbicida en las condiciones que fueron validadas. 5) El método cromatográfico fue validado en solución de CaCl2 (0,01 M), sin embargo el

análisis de MSM en la matriz (fracciones de lixiviado) presentaron picos fantasma en el tiempo de retención del metsulfurón metilo.

3.5.5. Extracción de 2,4-D. Columna Espinal

La extracción del 2,4-D de las fracciones suelo de 5 cm de longitud separadas de la columna de Espinal utilizada en el experimento de lixiviación en condiciones de inundación y realizada por la baja recuperación de la masa de este herbicida después de terminado dicho experimento (36,45%), se reporta como un gráfico de los porcentajes presentes en cada profundidad de la columna. (Figura No 27).

Dicha extracción nos muestra que fueron encontrados residuos del herbicida fenoxiácido únicamente a las profundidades de 8-13 cm y 13-18 cm, en un porcentaje muy bajo 0,057% y 1,11% respectivamente, esto se debe a la alta degradación que presenta el 2,4-D en condiciones de inundación y corrobora los datos aportados por el modelo que nos indicaban que en estas condiciones la degradación es el principal fenómeno. Sin embargo no existen diferencias significativas en las características fisicoquímicas del suelo a cada profundidad, e indicarían una alta tasa de degradación por parte de poblaciones de microorganismos anaerobios que son los encargados de hidrolizar o reducir el 2,4-D, transformándolo a su metabolito.

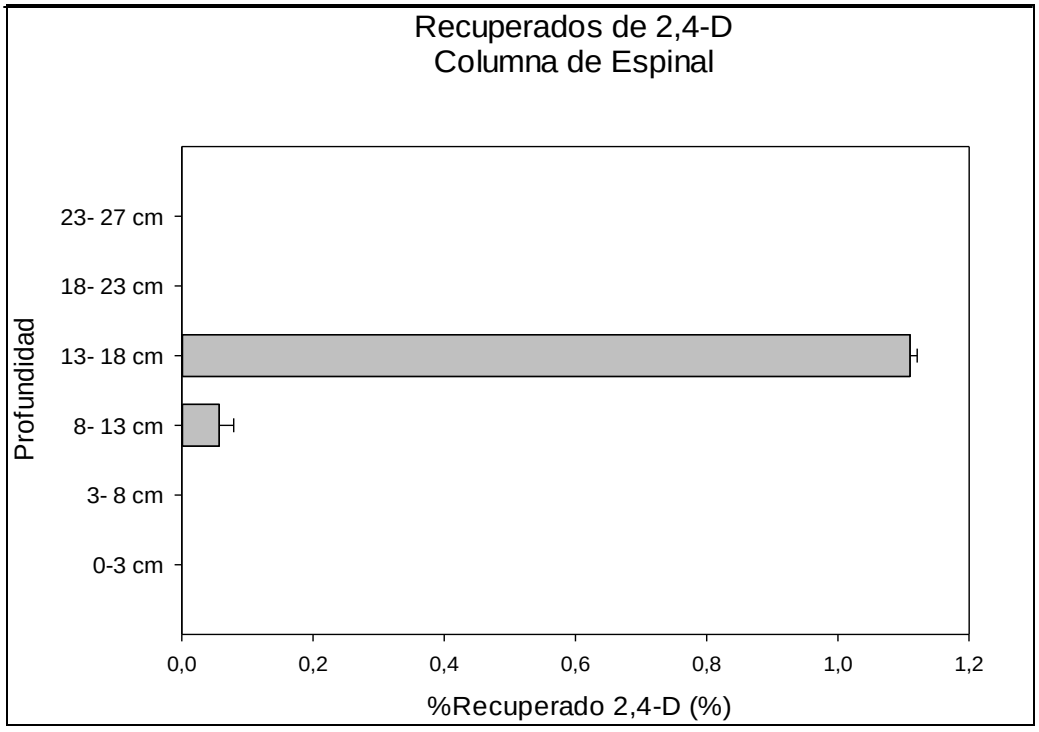

Figura No 27. Porcentaje de recuperados del 2,4-D de la columna de Espinal por profundidad de suelo.

3.6. LIXIVIACIÓN DE METSULFURON METILO Y 2,4-D EN SUELO PRADO.

3.6.1. Curva de elución para el Br^-

El experimento de lixiviación para la columna de Prado tuvo un inconveniente referente al tiempo requerido para finalizar el ensayo, relacionado con la velocidad de percolación. Como se reportó en la Tabla No 16 el contenido de arcillas del suelo de Prado es de 70,3% en promedio, , la columna de lixiviación se montó con este suelo y el alto contenido de arcillas condujo a que llevara el doble de tiempo humedecerlo por capilaridad, además de que al hidratarse las arcillas la altura del suelo en la columna aumento alrededor de 1,5 cm.

Se determinó experimentalmente el flujo de salida de la solución por la base de la columna siendo un valor de 0,052 ml/h en promedio, flujo extremadamente pequeño para nuestros intereses particulares, el cual generó para nuestro experimento un tiempo de ensayo muy largo para recoger las fracciones que iban saliendo por el embudo, incluso se debía recoger más o menos cada diez días una fracción de lixiviado, la duración del experimento se decidió que fueran ocho meses aproximadamente. Cuando se calculó el volumen que había pasado por la columna en este tiempo, se determinó que habían pasado 253,94 ml, que equivalen exactamente a 0,25 volúmenes de poro. En este orden de ideas estimamos que para evaluar la lixiviación en estas condiciones nos habría tocado desmontar la columna como mínimo en un año más.

Durante los seis meses se fueron analizando los lixiviados por HPLC para evidenciar el momento en el que comenzara a salir el elemento traza, por ello se obtuvo una parte de la BTC de bromuro (Figura No 28). En el gráfico se observa el momento en el que fue interrumpido el experimento, por cuestiones de tiempo de ejecución del proyecto de tesis (aproximadamente 8 meses).

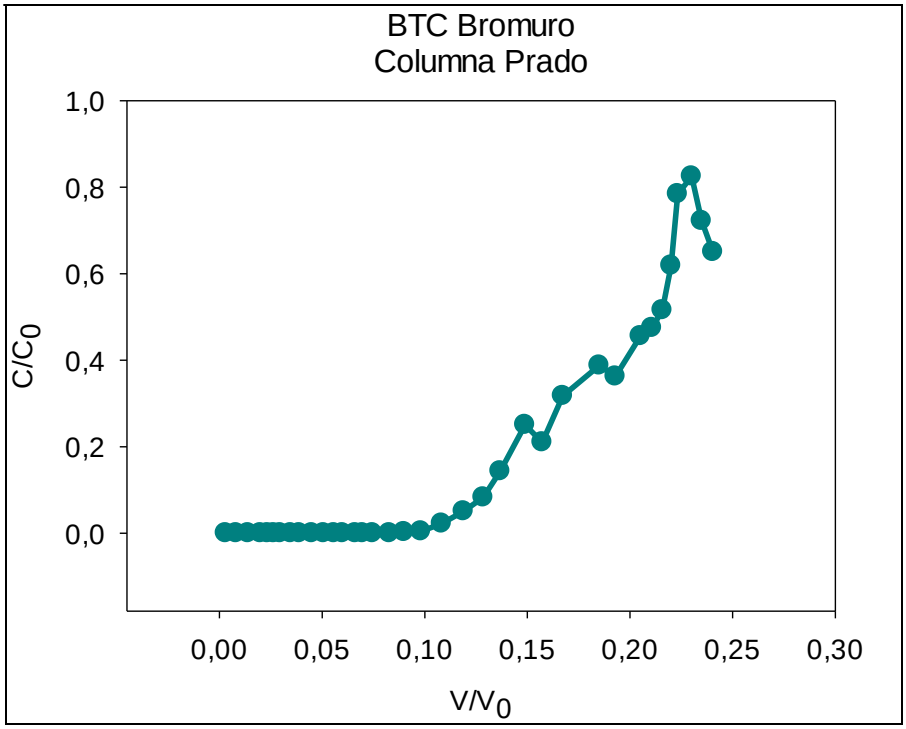

Figura No. 28 BTC del ion bromuro en la columna de Prado

La BTC nos muestra ya se había alcanzado por parte del Br^- el máximo de concentración, por lo que la concentración en la gráfica solo le quedaba la parte final. Por ello se determinó la recuperación del bromuro mediante el balance de masa que ya había salido de la columna, obteniendo un valor de 67,6%; que nos confirma que más de la mitad de moléculas ya habían atravesado la columna. Sin embargo se planteó la posibilidad de realizar extracciones del ion bromuro de suelo por profundidad de la columna de Prado, ya que dicha columna también había sido separada por fracciones de 5 cm de altura aproximadamente.

3.6.2. Recuperación del Br^- en Columna

El procedimiento de extracción del bromuro en las fracciones de suelo de la columna del Municipio de Prado se explica de manera detallada en el numeral 2.8.1. Solamente se recordará que el elemento traza se extrajo del

suelo con agua grado HPLC. Los valores en masa (mg) de Br^- obtenidos por cuenta de la extracción de suelo son reportados en la Figura No 29.

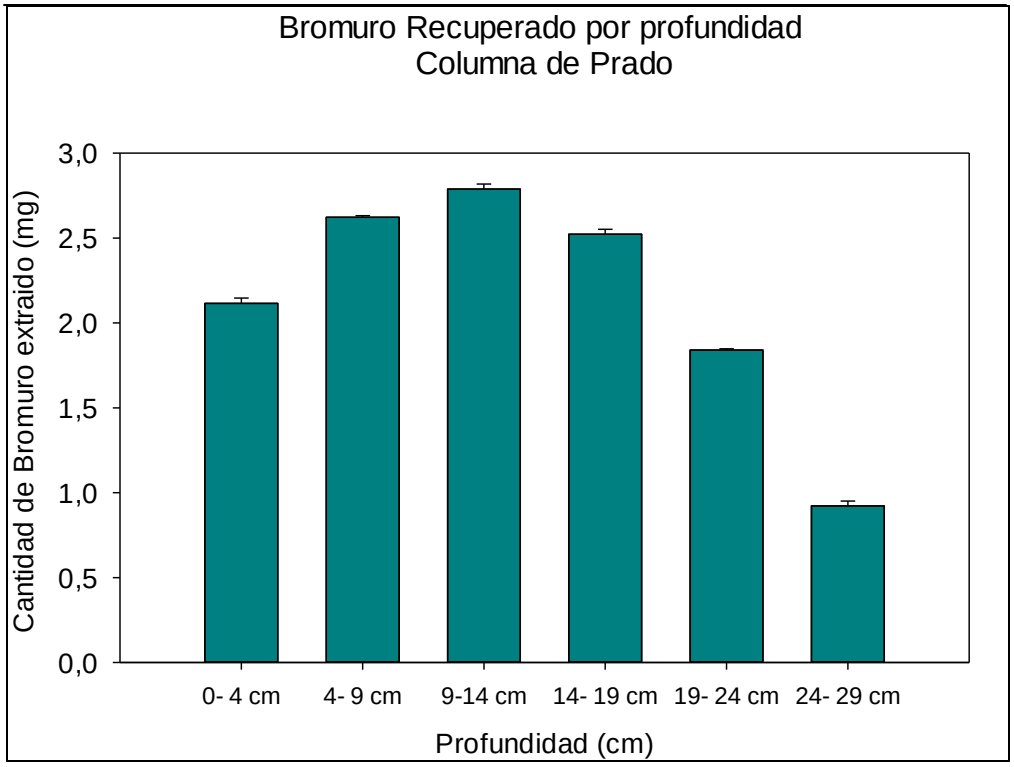

Figura No 29 Recuperados de bromuro columna de Prado por profundidad de suelo.

Podemos ver en la gráfica la distribución del ion bromuro en todas las profundidades de suelo, que nos sugiere un modelo de no equilibrio físico con región móvil e inmóvil de agua en la columna, situación que se traduce en un retardo temporal de este ion y por consiguiente un retraso en la llegada al colector de fracciones. Adicionalmente se puede comprobar esta hipótesis con las profundidades que tienen mayores cantidades de bromuro, que son las intermedias en la columna (9-14 cm y 14-19 cm). También se puede decir que cuando el Br^- ha superado la mayoría del recorrido, mucho más rápido es evacuado de la columna, esto se observa en el hecho de que se encuentra una menor masa al final de la columna.

El porcentaje de recuperación obtenido para las extracciones de Br^- en las fracciones de suelo de la columna de Prado fue de 26,99%. Obteniendo así

un porcentaje de recuperación total para el elemento trazador en dicha columna de 94,6%, porcentaje muy bueno si se tiene en cuenta los inconvenientes experimentales ocurridos a lo largo del ensayo. El tiempo del pico para el Bromuro cuantificado como volumen de poro, fue de 0,23 volúmenes de poro

3.6.3. Extracción de 2,4-D columna Prado

En ninguno de los lixiviados de detectó 2,4-D en la columna de suelo. Por ello cada 5 cm de profundidad se realizó la extracción del 2,4-D en cada una de las fracciones de suelo a la cual también se extrajo el ion bromuro, sin embargo no se encontraron residuos de 2,4-D en el suelo porque probablemente este herbicida ya se había degradado, o el valor de concentración del herbicida se encontraba por debajo del límite de detección de la metodología validada haciéndolo imposible de detectar.

3.7. DEGRADACIÓN

3.7.1. 2,4-D Suelo Espinal y Prado en condiciones de saturación

En vista de los resultados obtenidos para la lixiviación del 2,4-D en los suelos de Espinal y Prado utilizados en la siembra del arroz de riego y bajo condiciones anaerobias, y con base en la importancia que ha cobrado la degradación en condiciones anaerobias de este plaguicida, mitigando el potencial de lixiviación que tiene, se resolvió como un experimento adicional, realizar la degradación del ácido mediante el uso de biómetros en condiciones de saturación de agua.

El protocolo del experimento se explica en el numeral 2.9 del capítulo anterior. Los resultados obtenidos para cada uno de los suelos son resumidos en la Tabla No 30. Las gráficas de degradación del 2,4-D para los suelos de Espinal y Prado se muestran en las figuras 30 y 31 respectivamente.

Los tiempos de vida media en este experimento se calculan ajustando los puntos obtenidos en la curva a la ecuación diferencial de decaimiento exponencial (Eq. 4). Despejando K de esta ecuación se puede calcular el DT_{50} utilizando la ecuación No 5.

$$[2{,}4-D] = [2{,}4-D]_0\, e^{-kt} \quad (4)$$

Donde [2,4-D] y [2,4-D]0 son la concentración y la concentración inicial de 2,4-D, t es el tiempo (días) y K es la constante de proporcionalidad

$$DT_{50} = \frac{Ln\ 2}{k} \quad (5)$$

3.7.1.1 Degradación 2,4-D suelo Espinal en condiciones de saturación

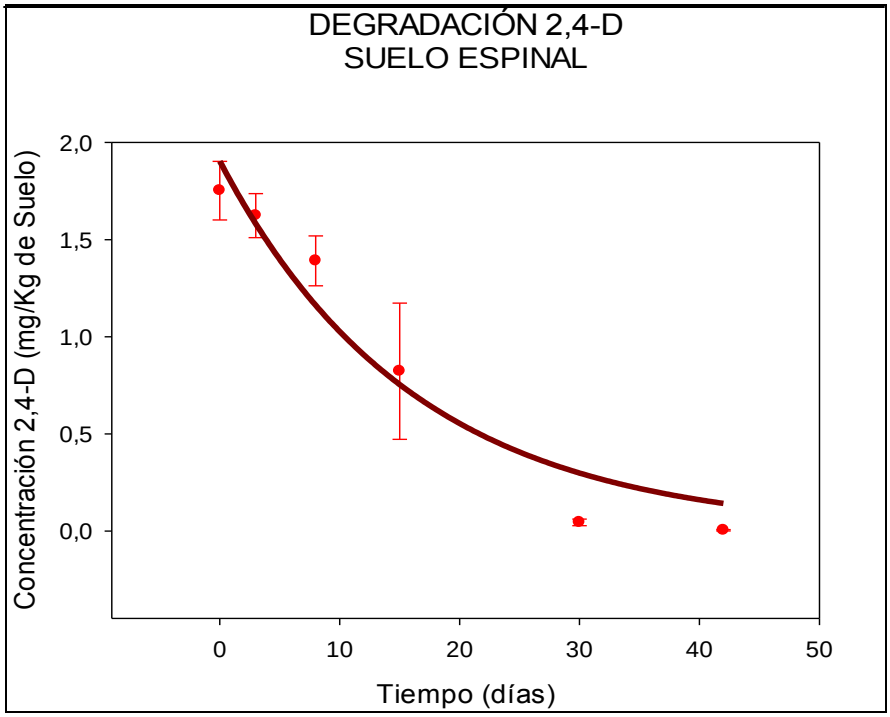

Figura No 30. Degradación del 2,4-D en condiciones de saturación. Suelo Espinal

Para el suelo de Espinal el DT_{50} obtenido fue de 11,23 días, valor que confirma la importancia de la degradación en los procesos de destino ambiental bajo condiciones anaerobias y que explica los resultados de bajos porcentajes de recuperación obtenidos en las columnas. El tiempo de vida media calculado en nuestra investigación es significativamente igual al encontrado por Estrella M. R. et al en 1993 [46] en condiciones anaerobias.

3.7.1.2. 2,4-D Suelo Prado en condiciones de saturación

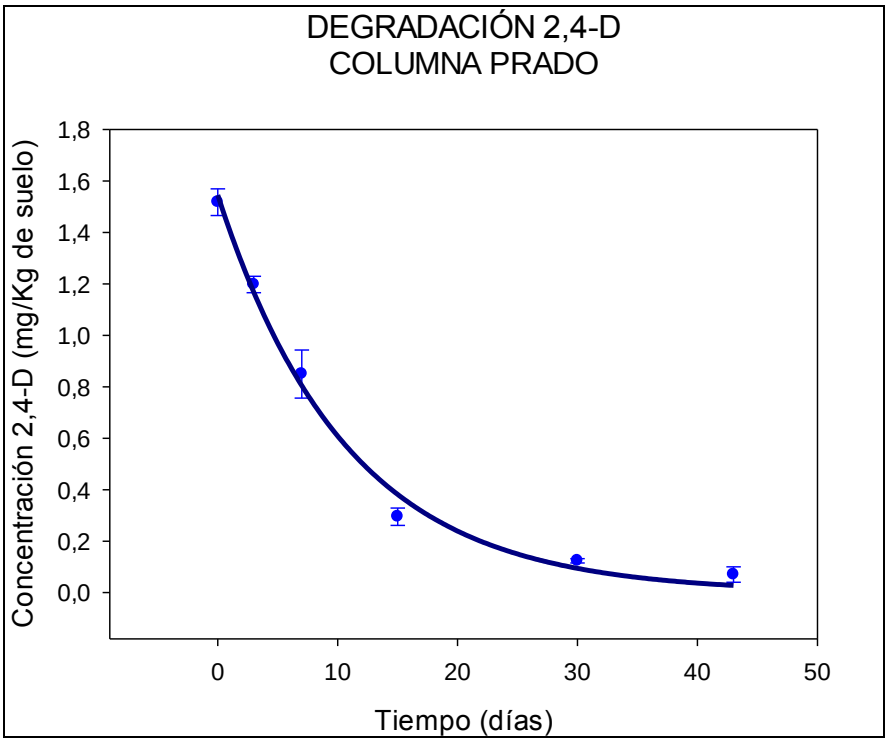

Figura No 31. Degradación del 2,4-D en condiciones de saturación. Suelo Prado

Con respecto a la degradación del 2,4-D en el suelo de Prado el DT_{50} se calculó en 7,43 días, valor que confirma la importancia de la degradación en los procesos de destino ambiental bajo condiciones anaerobias. La disminución del tiempo de degradación del 2,4-D, se relaciona con el aumento del porcentaje de arcillas y algunos autores lo confirman aunque no en condiciones de saturación [25, 47].

Viendo el valor de DT_{50} del 2,4-D para el suelo de Prado en condiciones de saturación calculado (7,43 días), confirmamos que es más importante la degradación que la lixiviación en este tipo de suelo, ya que en el momento en que este herbicida llega a la matriz se degrada rápidamente,

disminuyendo la disponibilidad de moléculas que se pueden mover a través la columna.

Tabla No 30. Cuadro comparativo de la degradación de 2,4-D en suelos de Espinal y Prado.

VARIABLE	ESPINAL	PRADO
$[2,4\text{-D}]_0$ (mg/L)	1,90	1,54
K (día^{-1})	0,0617	0,0932
DT_{50} (días)	11,23	7,43
r^2	0,9433	0,9928

La Tabla No 30 nos muestra una comparación de los resultados de degradación para el 2,4-D obtenidos para los suelos de Espinal y Prado. De dichos resultados se rescata que el 2,4-D en el suelo de Prado tiene una menor vida media y esto se relaciona con un mayor porcentaje de materia orgánica (por biodegradación) y al contenido de arcillas (retención en suelo).

Se confirma por tanto la relación positiva del contenido orgánico con la degradación [42, 48] y con la disminución del pH [8]. También se observa una relación de la degradación con el contenido de arcillas obtenida similar a la obtenida por otros autores [49].

Los resultados de DT_{50} encontrados en condiciones de saturación en realidad no varían significativamente con respecto a suelos insaturados, incluso solamente disminuyeron con respecto al valor esperado consultado en “Footprint” 2 días aproximadamente en el suelo de Espinal y 6,5 días en el suelo de Prado [50], este último más relacionado con el alto contenido de arcillas que con las condiciones anaerobias. Estos resultados podrían explicarse por las reiteradas aplicaciones del herbicida al mismo suelo y en las mismas condiciones de inundación. Es decir parece que hay una rápida

degradación de la molécula por la adaptación de microorganismos anaerobios a la presencia de la misma, convirtiéndola finalmente en una fuente de alimento para el propio desarrollo de sus estructuras [42, 46, 51].

4. CONCLUSIONES

4.1. Realizados los ensayos de lixiviación en las columnas de Espinal y Prado en el Departamento del Tolima, se obtuvieron porcentajes de recuperación de 117,9% para el ion bromuro, 36,45% para el 2,4-D y 36,37% para el MSM en la columna de Espinal y 94,6% para el Br- y 0,0% para los herbicidas en la columna de Prado. Aunque el riesgo de lixiviación de los herbicidas es significativamente mayor en el suelo de Espinal que en el de Prado, relacionado probablemente con el diferente contenido de arcillas; los fenómenos de degradación en condiciones de inundación terminan siendo más importantes, mitigando la posibilidad de contaminación de aguas subterráneas en estos suelos.

4.2. La velocidad de poro (v) y Coeficiente de dispersión hidrodinámica (D), determinado por la adición del elemento trazador a la columna de lixiviación fueron 0,2640 cm h^{-1} y 0,2735 cm^2 h^{-1} respectivamente. El modelo matemático que mejor se ajustó para el cálculo de dichos coeficientes fue el PNE.

4.3. Los coeficientes de transporte obtenidos por el modelo PNE: ω, R y μ_1 para el herbicida 2,4-D fueron 50, 2,093 y 1,143 respectivamente, teniendo un coeficiente de retardo (R) de valor bajo, que nos permite calcular un K_d = 22.69 L Kg^{-1}. Estos resultados sugieren un potencial de lixiviación moderado a alto en suelos como los encontrados en Espinal, con bajos contenidos de MO y arcillas, pH cercanos a la neutralidad y condiciones de saturación.

4.4. Los tiempos de vida media calculados para el herbicida 2,4-D para los suelos utilizados en arroz de los Municipios de Espinal y Prado-Departamento del Tolima, bajo condiciones de inundación fueron de 11,2 y

7,63 días respectivamente, valores que confirman una degradación mayor en suelos con altos contenidos de arcilla (tipo arcillosos) y mayores porcentajes de materia orgánica (el contenido de MO en suelo de Prado es significativamente mayor al suelo de Espinal).

4.5. En los suelos de cultivo de arroz estudiados, los herbicidas metsulfurón metilo y 2,4-D, predomina como fenómeno de destino ambiental el proceso de degradación, reduciéndose la posibilidad de contaminación de las aguas subterráneas.

5. REFERENCIAS

1. Zamudio, A., et al., *Métodos analíticos del Laboratorio de Suelos. Instituto Geográfico Agustín Codazzi*. Sexta edición ed. 2006, Bogotá D.C: Laboratorio Nacional de Suelos- IGAC. 648.
2. Navarro, S. and G. Navarro, *QUÍMICA AGRÍCOLA: El suelo y los elementos químicos esenciales para la vida vegetal*. Segunda edición ed. 2003, Barcelona: Ediciones Mundi- Prensa. 81-89.
3. Arango, J.C. *Relación Suelo- Agua- Planta*. 1999 [cited 2013 Universidad Nacional de Colombia. Sede Medellín. http://www.bdigital.unal.edu.co/4787/7/70064307._1998_3.pdf. 20/12/2013].
4. Pereirano, P., et al., *Actividad biológica en suelos orgánicos y su relación con la dinámica de la materia orgánica.* Chilean Journal of Agricultural Research, 1992. **52**(4): p. 367-371.
5. UNLPam. *Densidad real, aparente y la porosidad del suelo*. 2010 [cited 2013. http://www.exactas.unlpam.edu.ar/academica/catedras/edafologia/practicos/densidad.htm 12/01/2014].
6. EDUCARM. *Propiedades físicas del suelo*. 2011 [cited 2013 http://www.educarm.es/templates/portal/ficheros/websDinamicas/20/suelos_tema_2..pdf 12/01/2014].
7. Trabue, S.L., et al., *Effects of Soil Storage on the Microbial Community and Degradation of Metsulfuron-methyl.* Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2006. **54**(1): p. 142-151.
8. Kah, M., S. Beulke, and C.D. Brown, *Factors Influencing Degradation of Pesticides in Soil.* Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2007. **55**(11): p. 4487-4492.
9. Zanini, G.P., et al., *Adsorption of metsulfuron-methyl on soils under no-till system in semiarid Pampean Region, Argentina.* Geoderma, 2009. **149**(1-2): p. 110-115.
10. Arango, J.C., *Relación Suelo- Agua- Planta*. Única Edición ed. Vol. 1. 1998, Medellin: UNIMEDIOS. Universidad Nacional de Colombia. Sede Medellín. p. 48 (9-13).
11. González-Pradas, E., et al., *Sorption and leaching of diuron on natural and peat-amended calcareous soil from Spain.* Water Research, 1998. **32**(9): p. 2814-2820.
12. Oliveira, R.S., W.C. Koskinen, and F.A. Ferreira, *Sorption and leaching potential of herbicides on Brazilian soils*. 2000, Departamento de Agronomia, Universidade Estadual de Maringá, Av. Colombo, 5790, CEP 87020-900 Maringá, PR, Brazil. USDA-Agricultural Research Service, Department of Soil, Water & Climate, University of Minnesota1991 Upper Buford Circle, St. Paul, MN 55108, USA. Departamento de Fitotecnia, Universidade Federal de Viçosa. 36570-001 Viçosa, MG, Brazil. p. 97-110.
13. Pusino, A., et al., *Adsorption and Desorption of Triasulfuron by Soil.* Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2003. **51**(18): p. 5350-5354.
14. Quayle, W.C., D.P. Oliver, and S. Zrna, *Field Dissipation and Environmental Hazard Assessment of Clomazone, Molinate, and Thiobencarb in Australian*

Rice Culture. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2006. **54**(19): p. 7213-7220.
15. Quayle, W.C., et al., *Dissipation of the Herbicide Benzofenap (Taipan 300) in a Rice Field Ecosystem.* Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2007. **55**(13): p. 5199-5204.
16. Larsbo, M., et al., *Herbicide sorption, degradation, and leaching in three Swedish soils under long-term conventional and reduced tillage.* Soil and Tillage Research, 2009. **105**(2): p. 200-208.
17. Smith, A.E. and A.J. Aubin, *Degradation of the sulfonylurea herbicide [14C]amidosulfuron (HOE 075032) in Saskatchewan soils under laboratory conditions.* Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1992. **40**(12): p. 2500-2504.
18. Barra Caracciolo, A., et al., *Degradation and leaching of the herbicides metolachlor and diuron: a case study in an area of Northern Italy.* Environmental Pollution, 2005. **134**(3): p. 525-534.
19. Aquino, A.J.A., et al., *Interaction of the 2,4-dichlorophenoxyacetic acid herbicide with soil organic matter moieties: a theoretical study.* European Journal of Soil Science, 2007. **58**(4): p. 889-899.
20. Martinez, C.O., et al., *Degradation of the herbicide sulfentrazone in a Brazilian Typic Hapludox soil.* Soil Biology and Biochemistry, 2008. **40**(4): p. 879-886.
21. Brigante, M., G. Zanini, and M. Avena, *Effects of montmorillonite on the chemical degradation kinetics of metsulfuron methyl in aqueous media.* Applied Clay Science, 2013. **80â€“81**(0): p. 211-218.
22. Martínez, R. and N. Martínez, *DISEÑO DE EXPERIMENTOS. Análisis de datos estándar y no-estandar*. Primera Edición ed. 1997, Santafé de Bogotá, D.C.: Fondo Nacional Universitario. p. 479 (461-479).
23. Miller, J. and J. Miller, *Estadística y Quimiometría para Química Analítica*. Cuarta Edición ed. 2002: Prentice Hall. Capítulo 5. 111-128.
24. Henao, L.E., et al. *Curso Virtual: "Química Analítica II"*. 2009 [cited http://www.virtual.unal.edu.co/cursos/ciencias/2001184/lecciones/Cap10/01_01_01.htm 2014/04/27].
25. Boivin, A., et al., *2,4-Dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) sorption and degradation dynamics in three agricultural soils.* Environmental Pollution, 2005. **138**(1): p. 92-99.
26. Degelmann, P., et al., *Determination of Sulfonylurea Herbicides in Water and Food Samples Using Solâˆ'Gel Glass-Based Immunoaffinity Extraction and Liquid Chromatography-Ultraviolet/Diode Array Detection or Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry.* Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2006. **54**(6): p. 2003-2011.
27. Ye, G., et al., *Determination and Quantitation of Ten Sulfonylurea Herbicides in Soil Samples Using Liquid Chromatography with Electrospray Ionization Mass Spectrometric Detection.* Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2006. **34**(9): p. 1207-1212.
28. Akma, N.M.H., et al., *Sorption- Desorption study of a herbicide 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid on acidic tropical soils.* Malaysian Journal of Soil Science, 2009. **13**: p. 119-131.

29. Li, J., Y. Li, and J. Lu, *Adsorption of herbicides 2,4-D and acetochlor on inorganic-organic bentonites.* Applied Clay Science, 2009. **46**(3): p. 314-318.
30. Xihui, O., et al., *Determination of sulfonylurea herbicides in water using solid-phase extraction followed by liquid chromatography with electrospray ion trap mass spectrometry.* Journal of Analytical Chemistry, 2009. **64**(9): p. 935-940.
31. EURL, *Method validation and quality control procedures for pesticide residues analysis in food and feed. Document No. SANCO/10684/2009* 2009, European Union Reference Laboratories for Residues of Pesticides: European Union. p. 1-40.
32. Toride, N., L.F. J., and M.T.H. Van Genuchten, *The CXTFIT code for estimating transport parameters from laboratory or field tracer experiments, version 2.1.* 1999, U.S. Salinity Laboratory Research: Riverside, California: . . p. Report No. 137.
33. Martínez, M.J., *Persistencia y comportamiento de herbicidas en suelos de olivar: Simazina y terbutilazina*, in *Química Agrícola y Edafología*. 2005, Universidad de Córdoba: Córdoba. p. 317.
34. Kröner, A., W. Marquardt, and E.D. Gilles, *Computing consistent initial conditions for differential-algebraic equations.* Computers & Chemical Engineering, 1992. **16, Supplement 1**(0): p. S131-S138.
35. Kadam, J.V., et al., *Dynamic optimization in the presence of uncertainty: From off-line nominal solution to measurement-based implementation.* Journal of Process Control, 2007. **17**(5): p. 389-398.
36. Hesketh, N., P.C. Brookes, and T.M. Addiscott, *Effect of suspended soil material and pig slurry on the facilitated transport of pesticides, phosphate and bromide in sandy soil.* European Journal of Soil Science, 2001. **52**(2): p. 287-296.
37. Fogg, P., et al., *Effect of Different Soil Textures on Leaching Potential and Degradation of Pesticides in Biobeds.* Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2004. **52**(18): p. 5643-5652.
38. Morillo, E., J.I. Pérez-Martínez, and J.M. Ginés, *Leaching of 2,4-D from a soil in the presence of [beta]-cyclodextrin: laboratory columns experiments.* Chemosphere, 2001. **44**(5): p. 1065-1069.
39. Gupta, M., et al., *Persistence and mobility of 2,4-D in unsaturated soil zone under winter wheat crop in sub-tropical region of India.* Agriculture, Ecosystems & Environment, 2012. **146**(1): p. 60-72.
40. Ismail, B.S., M. Sameni, and M. Halimah, *Adsorption, desorption and mobility of 2 4-D in two Malaysian agricultural soils.* Asian Journal of Agricultural Research, 2009. **3**(3): p. 67-77.
41. Zabaloy, M.C., J.L. Garland, and M.A. Gómez, *An integrated approach to evaluate the impacts of the herbicides glyphosate, 2,4-D and metsulfuron-methyl on soil microbial communities in the Pampas region, Argentina.* Applied Soil Ecology, 2008. **40**(1): p. 1-12.
42. Cheah, U.-B., R.C. Kirkwood, and K.-Y. Lum, *Degradation of Four Commonly Used Pesticides in Malaysian Agricultural Soils.* Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1998. **46**(3): p. 1217-1223.

43. VENCILL, W.K., *Herbicide Handbook*. Eight Edition., ed. Editor. 2002, WSSA Champaign, Illinois.
44. Candela, L. and M.A. Mariño, *Simulation of 2,4-d herbicide transport through the unsaturated zone using an analytical model.* International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 2004. **84**(1-3): p. 123-131.
45. Vryzas, Z., E.N. Papadakis, and E. Papadopoulou-Mourkidou, *Leaching of Br−, metolachlor, alachlor, atrazine, deethylatrazine and deisopropylatrazine in clayey vadoze zone: A field scale experiment in north-east Greece.* Water Research, 2012. **46**(6): p. 1979-1989.
46. Estrella, M.R., et al., *Biodegradation, Sorption, and Transport of 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid in Saturated and Unsaturated Soils.* Applied and Environmental Microbiology, 1993. **59**(12): p. 4266-4273.
47. Stephenson, G.R., K.R. Solomon, and L. Ritter. *Environmental persistance and human exposure studies with 2,4-D and other turfgrass pesticides*. 2007 [cited http://www.envbio.uoguelph.ca/pdf/persistence.pdf 2013/01/02].
48. Fu, F., et al., *Study on the degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) and 2-methyl-4-chloro-phenoxyacetic sodium (MCPA sodium) in natural agriculture-soils of Fuzhou, China using capillary electrophoresis.* Science of The Total Environment, 2009. **407**(6): p. 1998-2003.
49. Crespín, M.A., et al., *Study of the Degradation of the Herbicides 2,4-D and MCPA at Different Depths in Contaminated Agricultural Soil.* Environmental Science & Technology, 2001. **35**(21): p. 4265-4270.
50. Footprints. *Pesticide properties database. Database collected by the University of Hertfordshire as part of the EU-funded FOOTPRINT project (FP6-SSP-022704), available online at http://sitem.herts.ac.uk/aeru/footprint/es/index.htm*. 2010 [cited accessed on September 8 (2010).
51. Lee, C.G., et al., *Bacterial populations assimilating carbon from 13C-labeled plant residue in soil: Analysis by a DNA-SIP approach.* Soil Biology and Biochemistry, 2011. **43**(4): p. 814-822.