

UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE COLOMBIA

LIXIVIACION DE PLAGUICIDAS (OXADIXYL Y TEBUCONAZOL) EN SUELOS DEL LAGO DE TOTA

MARTHA ISABEL ALDANA CASTAÑEDA

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ciencias, Departamento de Química
Ciudad, Colombia
2020

LIXIVIACION DE PLAGUICIDAS (OXADIXYL Y TEBUCONAZOL) EN SUELOS DEL LAGO DE TOTA

MARTHA ISABEL ALDANA CASTAÑEDA

Trabajo de investigación presentado como requisito para optar al título de:
Magister en Ciencias: Química

Directora:

Ph.D. MARIA JOSE MARTINEZ CORDON

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ciencias, Departamento de Química
Ciudad, Colombia
2020

*“Quien no haya experimentado la irresistible
atracción de la ciencia,
no podrá comprender su tiranía.”*

Frankenstein

Agradecimientos

El principal agradecimiento a Dios, quien me ha guiado y me ha dado la fortaleza para conseguir mis metas.

A mi madre, porque con su sacrificio, ha logrado sacar adelante su familia. Gracias por ser mi apoyo en los momentos mas oscuros.

A la profesora María José Martínez Córdón por todo su apoyo, orientación, comprensión e infinita paciencia; por confiar en mí, para realizar este proyecto.

Al Laboratorio de Química de Plaguicidas, especialmente al profesor Jairo Arturo Guerrero por permitirme usar sus instalaciones para el desarrollo del proyecto y por su valiosa asesoría y colaboración.

A todos los integrantes del LARP por su paciencia y por su colaboración incondicional.

Resumen

El Lago de Tota (Boyacá, Colombia), provee agua para consumo humano, producción agrícola y producción industrial, a una población cercana a los 350.000 habitantes. La mayor actividad agrícola es el cultivo de cebolla larga. Se aplican una gran cantidad de fungicidas, sin una gran restricción, esto genera interés por evaluar su comportamiento en el suelo, su movilidad, biodisponibilidad y los fenómenos de transferencia a otros compartimientos ambientales.

Se realizó un estudio de desplazamiento en una columna de suelo empaquetado a mano en condiciones de laboratorio. Se emplearon dos fungicidas usados en el área, el Oxadixyl y el Tebuconazol. Una vez equilibrado el flujo de agua en la columna, se inyectó un pulso de solución de CaCl_2 0,01 M, que contiene un marcador (Bromuro) a una concentración de $42,4 \text{ mg L}^{-1}$, y los fungicidas a una concentración de $3,97 \text{ mg L}^{-1}$. El análisis se realizó a flujo constante y no saturación, a dos diferentes velocidades de infiltración: 11 mL h^{-1} y $5,5 \text{ mL h}^{-1}$ equivalente a una precipitación de $37,68 \text{ mm día}^{-1}$ y $17,2 \text{ mm día}^{-1}$ respectivamente. Los lixiviados fueron colectados en intervalos regulares de tiempo y analizados por HPLC.

Solo se recuperó el Oxadixyl y el Bromuro en los lixiviados de los dos ensayos, debido a la fuerte retención del Tebuconazol en el suelo; para poder analizar el comportamiento, del suelo de la columna se cortó en seis secciones sucesivas (5 cm) que fueron extractadas con metanol. Debido a la gran asimetría y comportamiento asintótico de Oxadixyl no se pudo aplicar la modelación matemática en el primer ensayo. En el segundo, a menor velocidad de infiltración, la BTC (Breakthrough curves) del Oxadixyl se ajusta al modelo de no equilibrio químico (CNE) sin degradación. Los valores de K_d y R calculados en la segunda columna fueron $1,0$ y $3,94 \text{ L/Kg}^{-1}$ respectivamente. Las extracciones del

suelo mostraron que tebuconazol se retiene principalmente en los primeros cinco centímetros de capa de suelo. Los resultados sugieren que el Oxadixyl presenta un alto riesgo de ser lixiviado a través del perfil del suelo y que el tebuconazol se absorbe fuertemente en el suelo colombiano.

Palabras clave: Tebuconazol, Oxadixyl, columna de suelo, adsorción, lixiviación.

Abstract

Lake Tota (Boyacá, Colombia), provides water for human consumption, agricultural and industrial production, for a population close to 350,000 inhabitants. The main agricultural activity is the cultivation of long onion. A large number of fungicides are applied, without a great restriction, generating interest to evaluate their behavior in the soil, their mobility, bioavailability and transfer to other environmental compartments.

A displacement study was carried out in a column of soil packed by hand under laboratory conditions. Two fungicides applied in the area were used, Oxadixyl and Tebuconazole. Once the water flow in the column had equilibrated, a pulse of 0.01 M CaCl₂ solution was injected, which contains a marker (Bromide) at a concentration of 42.4 mg L⁻¹, and the fungicides at a concentration of 3.97 mg L⁻¹. The analysis was carried out with a constant flow and no saturation, at two different infiltration rates: 11 mL h⁻¹ and 5.5 mL h⁻¹ equivalent to a precipitation of 37.68 mm day⁻¹ and 17.2 mm day⁻¹ respectively. Leachates were collected at regular time intervals and analyzed by HPLC.

Only Oxadixyl and Bromide were recovered in the leachates from the two trials, due to the strong retention of Tebuconazole in the soil; In order to analyze the behavior, the soil of the column was cut into six successive sections (5 cm) and they were extracted with methanol. Due to the great asymmetry and asymptotic behavior of Oxadixyl, mathematical modeling could not be applied in the first trial. In the second, at a lower infiltration rate, the BTC (Breakthrough curves) of Oxadixyl conforms to the non-chemical equilibrium (CNE) model without degradation. The K_d and R values calculated in the second column were 1.0 L / Kg⁻¹ and 3.94 respectively.

Tebuconazole showed the highest retention in the first five centimeters of soil layer. The results suggested that Oxadixyl presents a high risk to leach through the soil profile and that tebuconazole is strongly absorbed in the colombian soil.

Keywords: Tebuconazole, Oxadixyl, soil column, adsorption, leaching.

Contenido

Resumen	VII
Lista de figuras	13
Lista de tablas	15
Introducción	17
Objetivos.....	18
General:	18
Específicos:.....	19
Organización de la tesis.....	19
Capítulo I: Estado el Arte	21
1.1 Zona de Estudio.....	21
1.2 Manejo del Cultivo de cebolla.....	22
1.3 Problemática	23
1.4 Transporte de plaguicidas	24
1.5 Destino ambiental de los fungicidas aplicados en la región del Lago de Tota...	27
1.6 Tebuconazol.....	28
1.6.1 Comercialización:	28
1.6.2 Modo de acción	29
1.6.3 Aplicaciones:	29
1.6.4 Destino ambiental.....	29
1.7 Oxadixyl.....	30
1.7.1 Comercialización	31
1.7.2 Modo de acción:	31
1.7.3 Aplicaciones:	32
1.7.4 Destino ambiental:.....	32
1.7.5 Propiedades fisicoquímicas y toxicológicas:	32
Capitulo II: Validación del método cromatográfico	34
2.1 Proceso de validación cromatográfica:	35
2.1.1 Especificidad:	35
2.1.2 Precisión.....	36
2.1.3 Límites críticos:.....	37
2.1.4 Linealidad:	39
2.2 Resultados:	45
2.2.1 Bromuro.....	45
2.2.2 Oxadixyl y tebuconazol	51
2.3 Conclusiones.....	58
Capitulo III. Ensayos de infiltración	59
3.1 Materiales y métodos	59
3.1.1 Caracterización fisicoquímica de los suelos utilizados:.....	59
3.1.2 Fungicidas y reactivos:	64
3.2 Experimento de infiltración:	65
3.3 Análisis de muestras de los lixiviados:.....	67
3.3.1 Extracción de muestras de suelo:.....	67

3.4. Curvas de elución del bromuro y los fungicidas:	67
3.5 Conclusiones	72
Capítulo IV. Modelación matemática	73
4.1 Estimación de parámetros de transporte:	73
4.1.1 Modelo clásico de equilibrio (CDE).....	74
4.1.2 Modelo de no equilibrio de origen físico (PNE)	76
4.1.3 Modelo de no equilibrio de origen químico (CNE): “two-site model”.....	78
4.2. Programa CXTFIT	79
4.3 Resultados y discusión	81
4.3.1 Columna I	81
4.3.2 Columna II	84
4.4 Conclusiones	88
Conclusiones generales	90
Bibliografía	92

Lista de figuras

Figura 1. Estructura del Tebuconazol	28
Figura 2. Estructura Oxadixyl.....	31
Figura 3. Espectro de alta y baja especificidad	35
Figura 4. Separación de dos picos cromatográficos a diferente Resoluciones.....	36
Figura 5. Grafica ejemplo de una correlación positiva del coeficiente de correlación de Pearson.....	40
Figura 6. Grafica ejemplo de no correlación del coeficiente de correlación de Pearson. 41	
Figura 7. Grafica ejemplo de una correlación negativa del coeficiente de correlación de Pearson.....	41
Figura 8. Perfil cromatográfico del CaCl_2 para la evaluación de la especificidad de la metodología (Bromuro).....	47
Figura 9. Perfil cromatográfico del blanco de suelo para la evaluación de la especificidad de la metodología (Bromuro).	47
Figura 10. Perfil cromatográfico de la curva de calibración en CaCl_2 (Bromuro)	50
Figura 11. Perfil cromatográfico de CaCl_2 0,01 M para la evaluación de la especificidad de la metodología (Oxadixyl y Tebuconazol)	52
Figura 12. Perfil cromatográfico de CaCl_2 0,01 M para la evaluación de la especificidad de la metodología (Oxadixyl y Tebuconazol)	53
Figura 13. Perfil cromatográfico de la curva de calibración de Tebuconazol y Oxadixyl en CaCl_2 0,01 M	57
Figura 14. Diagrama del experimento de infiltración	66
Figura 15. Comparación de las BTC del Bromuro y el Oxadixyl en la columna I: (--) Oxadixyl; (--) Bromuro	69
Figura 16. Comparación de las BTC del Bromuro y el Oxadixyl en la columna II:(--) Oxadixyl; (--) Bromuro	70
Figura 17. Distribución de Tebuconazol en el perfil del suelo de la columna I, después de $13,1 V_{\text{poro}}$	71
Figura 18. Distribución de Tebuconazol en el perfil del suelo de la columna II, después de $8,6 V_{\text{poro}}$	71
Figura 19. Curva de elución para bromuro en la columna I: (--) Valores observados; (--) curva ajustada CDE y PNE.....	83

Figura 21. Comparación de la curva de elución obtenida experimentalmente en la experiencia II: (---) con las curvas obtenidas por modelación; (---) curva ajustada por PNE; (---) curva ajustada por CDE85

Figura 22. Comparación de la curva de elución obtenida experimentalmente para Oxadixyl en la experiencia II: (--) con la curva obtenida por modelación: (--) curva ajustada por CNE.....86

Lista de tablas

Tabla 1. Fórmulas para realizar la regresión por mínimos cuadrados	42
Tabla 2. Fórmulas del Análisis de Varianza ANOVA	44
Tabla 3. Variables para determinar si la hipótesis es nula en un ANOVA.....	45
Tabla 4. Resultados de repetibilidad instrumental (Bromuro)	48
Tabla 5. Estudio de precisión intermedia instrumental (Bromuro)	49
Tabla 6. Tabla de ANOVA para la curva de calibración de Bromuro	50
Tabla 7. Resultados pruebas estadísticas para las curvas de calibración en CaCl_2 para el Bromuro.	51
Tabla 8. Resultados de repetibilidad instrumental para el Oxadixyl y el Tebuconazol	54
Tabla 9. Resultados de precisión intermedia para el Oxadixyl y el Tebuconazol.....	55
Tabla 10. Límite de detección y cuantificación de la metodología.	55
Tabla 11. Tabla de ANOVA para la curva de calibración de Tebuconazol.....	56
Tabla 12. Tabla de ANOVA para la curva de calibración de Oxadixyl.	57
Tabla 13. Resultados pruebas estadísticas para las curvas de calibración en solvente para los plaguicidas Tebuconazol y Oxadixyl.	57
Tabla 14. Propiedades fisicoquímicas del suelo usado en la primera columna	63
Tabla 15. Propiedades fisicoquímicas del suelo usado en la segunda columna.....	64
Tabla 16. Parámetros de transporte experimentales para las curvas de lixiviación de Bromuro y Oxadixyl: q es la velocidad de Darcy; θ es el contenido volumétrico en agua; M es el porcentaje de fungicida 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.....	70
Tabla 17. Parámetros adimensionales para el modelo de equilibrio CDE	75
Tabla 18. Parámetros adimensionales para el modelo de no equilibrio de origen físico PNE.....	77
Tabla 19. Comparación de los parámetros de transporte del bromuro obtenidos para CDE y PNE a partir de los datos experimentales.....	82
Tabla 20. Parámetros de salida al ajustar los datos experimentales del Oxadixyl al modelo CNE y PNE	83
Tabla 21. Comparación de los parámetros de transporte del bromuro obtenidos para CDE y PNE a partir de los datos experimentales.....	85
Tabla 22. Parámetros de transporte obtenidos para el bromuro por el modelo CNE y PNE	87

Introducción

Hoy en día, el uso de plaguicidas es una práctica agrícola común para maximizar el rendimiento de los cultivos y con ello la producción mundial de alimentos (Mostafa, Khroshid, & Abo-Aly, 2020). Su uso excesivo constituye un riesgo para la calidad del agua en las áreas agrícolas debido al hecho de que estos componentes pueden transportarse en la superficie del suelo y a través del perfil (Schwanz, Carpilovsky, Cezimbra Weis, & Costabeber, 2019). Mediante fenómenos de transporte como la escorrentía, la deriva por aspersión, la lixiviación y el drenaje subterráneo, estas moléculas pueden ingresar a los cuerpos de agua superficiales y subterráneas (Mojiri, y otros, 2020). La cantidad transportada por cada uno de los fenómenos está determinada por las propiedades fisicoquímicas de cada ingrediente activo, así como del tipo de cultivo, las propiedades del suelo y el clima (es decir, temperatura y precipitación) en el área (Casado, Brigden, Santillo, & Johnston, 2019).

En la zona del Lago de Tota (Boyacá, Colombia), se cultiva casi exclusivamente la cebolla larga (*Allium fistulosum*). Este monocultivo es el principal causante de la contaminación de las aguas con fertilizantes y plaguicidas, debido al uso indiscriminado que hacen de ellos los agricultores. Entre las prácticas agrícolas que están afectando el Lago de Tota se encuentran: 1) sobre dosificación y altas frecuencias de aplicación de productos por cambios climáticos o costumbres culturales 2) mezcla de varios productos plaguicidas comerciales, en muchas ocasiones con el mismo principio activo 3) Influencia y presión hacia el agricultor de las casas comerciales por la venta masiva de determinados productos plaguicidas (Guerrero, 2009).

Entre un grupo grande de plaguicidas usados (según encuestas de estudios previos en la zona), se escogieron dos fungicidas para evaluar su lixiviación en suelo:

1. El Tebuconazol, que es considerado poco móvil y muy usado en el cultivo de cebolla larga. En un suelo de la misma zona de estudio, caracterizaron su valor

del coeficiente de partición, K_d con valores entre 3,5 y 24,84 mL g⁻¹ por medio del método de “Batch Equilibrium” (Mosquera C. , 2009). Con el presente estudio, la finalidad es obtener el mismo parámetro empleando un método alternativo, más económico y cercano a la realidad de campo, por medio de la modelación matemática aplicada a resultados experimentales de laboratorio en columnas de suelo (Boskovic, Brandstatter-Scherr, Sedlacek, Bilkova, & Hofman, 2020) y evaluar si ambos métodos son equivalentes.

2. El Oxadixyl, un fungicida, que, aunque no es de los más empleados en la zona, es muy móvil en el suelo. Se han reportado valores de K_d entre 0,3 y 5,8 L Kg⁻¹ bajo condiciones de laboratorio para un suelo de la región de Cundinamarca (Colombia) (Mosquera, Obregon, Celis, & Guerrero, 2016), pero no existen datos concretos para la zona de estudio, y son muy pocos los estudios de movilidad de este fungicida a nivel mundial, por lo que con esta investigación se realizará un importante aporte a la comunidad científica tanto nacional como internacional.

Objetivos

General:

Obtener información de cómo los plaguicidas Tebuconazol y Oxadixyl empleados en el cultivo de cebolla larga (*Allium fistulosum*) en la cuenca del Lago de Tota, se transportan verticalmente en suelo en función de sus características intrínsecas, las propiedades fisicoquímicas del suelo y las características edafoclimáticas e hidrológicas de esta zona de intensa actividad agrícola, con el fin de conocer el impacto ambiental, prevenir efectos negativos y los riesgos derivados del empleo de agroquímicos.

Específicos:

1. Validar metodologías analíticas en HPLC-DAD para Oxadixyl, Tebuconazol y Bromuro
2. Realizar ensayos de infiltración de plaguicidas en columnas de suelo a dos diferentes flujos o intensidades de lluvia para determinar las concentraciones de los mismos en los lixiviados y obtener las curvas de elución experimentales.
3. Aplicar un modelo de transporte matemático para caracterizar el movimiento de agua en el suelo, obtener los coeficientes de retención de las diferentes moléculas y su retardo con respecto a un elemento traza. La obtención de estos parámetros puede ser utilizada para predecir los riesgos potenciales de contaminación de los recursos hídricos aledaños.

Organización de la tesis

El presente documento se encuentra organizado en cuatro capítulos que muestran el avance en el estudio para obtener el objetivo propuesto.

En el capítulo I se describe la zona de estudio y su problemática a nivel ambiental; también se presenta una descripción general del cultivo de cebolla larga y sobre las propiedades fisicoquímicas, agronómicas y toxicológicas de dos plaguicidas (Oxadixyl y Tebuconazol) utilizados para combatir algunas de las enfermedades de este cultivo.

En el capítulo II se muestra la validación de la metodología donde se determinaron los parámetros de especificidad, selectividad, linealidad, límites de detección y cuantificación, precisión y exactitud para el análisis de Bromuro, Tebuconazol y Oxadixyl por HPLC.

En el capítulo III se muestra la caracterización fisicoquímica de los suelos de la región utilizados. Además, se describen los equipos y reactivos utilizados en el ensayo de infiltración, en el análisis cromatográfico de las muestras lixiviadas y en la extracción de

muestras de suelo. Se hace la descripción del movimiento del bromuro y los fungicidas en la columna por medio de las curvas de elución obtenidas experimentalmente, y se hace una comparación entre las dos diferentes velocidades de infiltración.

En el capítulo IV se calculan los parámetros de transporte del bromuro y los fungicidas para utilizarlos como herramienta de estimación de una posible contaminación de los compartimentos ambientales.

Capítulo I: Estado el Arte

1.1 Zona de Estudio

Según la Encuesta Nacional Agropecuaria, ENA, durante el año 2019 en Colombia se cosecharon 13.721 hectáreas de cebolla junca, con una producción de 211.069 toneladas. El departamento de Boyacá, presenta los mayores rendimientos de producción 55,2 toneladas por hectárea al año, superando el promedio nacional, seguido por los departamentos de Nariño y Risaralda (DANE, 2020). En el departamento de Boyacá, la zona de cultivo con mayor área sembrada, producción, rendimiento y buena calidad de la cebolla se localiza en el municipio de Aquitania, en la Cuenca del Lago de Tota (DANE, 2020).

El lago de Tota es un sistema estratégico en los Andes Nororientales porque brinda agua para potabilizar, sostiene el desarrollo agropecuario e industrial de municipios como Sogamoso, Cuitiva, Aquitania y otros (aproximadamente 250.000 habitantes), recibe turismo por su belleza paisajística por ser el lago de alta montaña más grande del país (Barrera, Espinosa, & Álvarez, 2019). A lo largo de la región se cuenta con varios nacimientos de agua, canales, quebradas y ríos; los cuales desembocan en el Lago, donde también desembocan las aguas residuales de la población y de los agroquímicos usados en los cultivos alrededor de la región (Molina, 2007).

A comienzos de los años 60 se empezó a cultivar la cebolla larga o de rama (*Allium fistulosum*) en Aquitania, en las tierras planas a orillas del lago de Tota. El cultivo fue tan

rentable que a mediados de los 60 el producto ya se estaba sembrado masivamente. Desde entonces esta actividad genera el mayor número de empleos del municipio y de poblaciones aledañas, como Tota y Cuítiva. Allí se obtiene cebolla de la tierra todos los días del año, ya que se programan los cultivos para que la producción sea permanente (Pinzon, 2002).

1.2 Manejo del Cultivo de cebolla

La forma del cultivo se hace por cortes o ciclos, tres al año. El primer ciclo (6 meses) comprende desde el acondicionamiento del terreno hasta la siembra; a los tres meses se realiza el primer corte. Los otros dos ciclos son dos cortes más, con un intervalo de tres meses. Se estima un tiempo de carencia de 15 a 20 días entre cortes. Esta especie necesita de buenos requerimientos de agua, por lo cual se hace necesario disponer de agua de riego para poder contar con una producción constante y de buena calidad, más si se tiene en cuenta que es un cultivo permanente, cuyo desarrollo y cosecha tiene lugar durante todo el año (Primer Censo Departamento Administrativo Nacional de Estadística. Ministerio de Agricultura y Desarrollo Rural, 2001). Entre los principales factores para el éxito de este cultivo se encuentra el tipo de suelo, el cual va de franco a franco arcilloso, buena profundidad efectiva, con un contenido de materia orgánica de medio a alto y con un pH entre 6,0 y 7,0 (Acosta, 2003).

Varias circunstancias han contribuido al desarrollo de un complejo de enfermedades en las diferentes zonas de producción de cebolla de rama, las cuales ocasionan grandes pérdidas económicas por la disminución en los rendimientos y los altos costos de producción. Entre esas circunstancias se pueden mencionar la exagerada incorporación de gallinaza al suelo, el sistema de propagación vegetativa (que transmite sistemáticamente algunos problemas patológicos), la mala utilización del riego y el desconocimiento que existe de las enfermedades y su manejo. Entre las enfermedades que causan mayor daño se pueden mencionar las siguientes: Amarillea (*Cladosporium alli*), Cenicilla- Mildeo veloso

(*Perenospora destructor*), Pudrición Blanca (*Sclerotium Cepivorum*), Pudrición gris (*Botrytis cinerea*) y el Muque (*Copitarsia consueta*) (Revista Semana, 2018).

1.3 Problemática

La cuenca del Lago de Tota ha sido modificada por diversas actividades humanas, como la deforestación, la piscicultura y el monocultivo, con aproximadamente el 95 % del área dedicada a de cebolla larga (*Allium fistulosum*) (Barrera, Espinosa, & Álvarez, 2019). La no rotación de cultivos, ni siembras intercaladas con otras especies, la contaminación de suelos con un elevado uso de gallinaza cruda (40 a 80 toneladas por ha al año), el riego excesivo (frecuencias de aplicación del riego cada 8 días), el inadecuado o inexistente sistema de drenaje, el desconocimiento de la causa de la enfermedad y uso inadecuado e irracional de plaguicidas, causan deterioro de las características ecológicas del sistema léntico de alta montaña más grande de Colombia y generan un desequilibrio en la fertilidad del suelo (Barrera, Espinosa, & Álvarez, 2019).

Las situaciones de fragmentación económica y agronómica a las que se enfrenta el productor de cebolla, hacen que se desarrolle en él, un afán casi irracional de proteger como sea su fuente de sustento haciendo habitual el uso de productos registrados o no por el ICA para cebolla (DANE, 2015). En 2013 se recopiló información del uso de 183 agroquímicos para el cultivo de cebolla, con ingredientes activos como propineb, mancozeb, tebuconazol y malatión entre los más usados (Mojica & Guerrero, 2013).

Debido al uso indiscriminado, estas sustancias que se aplican al cultivo existen en la zona un alto riesgo de que puedan alcanzar otros compartimentos ambientales: aguas, suelos, aire o vegetación, dependiendo de sus propiedades fisicoquímicas y de las condiciones ambientales. Los fenómenos que pueden tener lugar una vez son liberados al medio ambiente son la adsorción en suelo, la lixiviación, la escorrentía, la volatilización, la degradación, la hidrólisis y la fotólisis. La magnitud en la que ocurra cada uno de ellos definirá si existe riesgo o no de contaminación de los recursos hídricos de la región.

1.4 Transporte de plaguicidas

El transporte de plaguicidas al medio ambiente y su potencial riesgo de contaminación a los diferentes compartimientos ambientales (agua, suelo, sedimentos, aire) ha sido ya tema de estudio. Estos estudios han involucrado la identificación y determinación analítica de los plaguicidas en las diferentes matrices, sin embargo, no han considerado la interacción entre clima, cultivo, suelo e hidrogeología de la zona. Debe tenerse en cuenta que su difusión en el ambiente depende de una combinación de factores, incluyendo la volatilidad de los plaguicidas, la solubilidad en agua, las características del cultivo, la cantidad de agroquímico usado, sus intervalos de aplicación, así como también dependerá de las condiciones atmosféricas locales (Barrera, Espinosa, & Álvarez, 2019).

Las principales propiedades fisicoquímicas de las plaguicidas relacionadas con el destino ambiental son: su solubilidad en agua, presión de vapor, coeficiente de adsorción de carbono orgánico (K_{oc}), coeficiente partición octanol/agua (K_{ow}) y tiempo de vida media en suelos y aguas (Mitra, Bhowmik, & Xing, 2013). La solubilidad en agua del plaguicida está asociada con la probabilidad de que este se encuentre en aguas superficiales y/o en aguas subterráneas. La presión de vapor representa la volatilidad y determinará la velocidad de volatilización al aire del plaguicida. El coeficiente de adsorción de carbono orgánico (K_{oc}) es una medida de la tendencia de un compuesto orgánico a ser retenido por los suelos o sedimentos y determinará la probabilidad que el plaguicida se transporte por lixiviación hacia aguas subterráneas. Este coeficiente se obtiene a partir de la relación entre el coeficiente de partición, K_d , y el % de carbono orgánico. El coeficiente octanol/agua (K_{ow}) es una constante de reparto del plaguicida entre una fase orgánica y una fase acuosa; valores altos de K_{ow} indican que el plaguicida es poco polar y valores bajos indican que el plaguicida es muy polar y tendrá mayor afinidad por la fase acuosa (Perez, Grandas, Ramirez, & Torres, 2016). La vida media está definida como el tiempo (en días, semanas o años) requerido para que la mitad del plaguicida aplicado se descomponga en productos de degradación.

La adsorción, movilidad, estabilidad, degradación y toxicidad difieren dependiendo no solo de las propiedades químicas del ingrediente activo, también son significativamente

influenciados por las propiedades del suelo. Entre estos, el contenido de material orgánica puede ser decisivo, porque este es el principal absorbente para la mayoría de los plaguicidas (Mosquera C. , 2009). Sin embargo, cuando el contenido de materia orgánica es bajo, la adsorción en las arcillas comienza a cobrar importancia. (Berenzen, y otros, 2005).

El transporte de plaguicidas en el medio ambiente se puede presentar dentro del mismo compartimento o entre ellos, de esta manera se puede ocurrir la volatilización de los plaguicidas desde el agua o suelo a la atmósfera; otros fenómenos que se presentan son escorrentía y lixiviación por medio de los cuales los plaguicidas son transportados desde el suelo al agua. (Komárek, Cadková, Chrastný, Bordas, & Bollinger, 2009). Los principales mecanismos por medio de los cuales se produce el transporte de plaguicidas en el medio ambiente son advección y difusión; por medio de advección el transporte del plaguicida se produce como resultado del flujo del medio (aire, agua), mientras que la difusión se produce por la influencia de gradientes de concentración (Xu , y otros, 1999).

En suelos y sedimentos, la adsorción es uno de los fenómenos clave en el transporte de moléculas orgánicas hacia los cuerpos de agua. Esta adsorción normalmente está caracterizada por los coeficientes de partición K_d o K_{oc} . Existen varios métodos para determinar el potencial de adsorción de los plaguicidas, uno de los más usados, la técnica de "Batch Equilibrium", sin embargo este método es muy costoso ya que requiere del empleo de plaguicidas radiomarcados cuando se quiere evaluar en el rango de dosis agronómicas (Muller, Magesan, & Bolan, 2007) (Gutiérrez, Barba, & Materon, 2007).

También numerosos estudios indican que estos procedimientos utilizan relaciones agua-suelo muy elevadas (y poco reales), junto con operaciones físicas tales como agitación (a menudo intensa) y centrifugación. Una agitación vigorosa de la suspensión de suelo puede, según algunos autores, producir cambios en las características de la superficie del suelo (Beltran, Morell, & Hernández, 2003).

Además de los procedimientos en "batch", mediante los cuales se obtienen las isotermas de adsorción en condiciones de equilibrio, están los ensayos de infiltración en columnas

de suelo en condiciones reales de flujo (situación de no equilibrio), que se asemejan más a las condiciones naturales de la zona no saturada y proporcionan una mejor representación del transporte de solutos en condiciones de campo (Ritter, Carpena, Regalado, & Socorro, 2003).

De cualquier forma, ambos procedimientos de determinación de los coeficientes de adsorción son complementarios, y se puede considerar que los experimentos en “batch” son un caso particular de los procedimientos en columna con flujo (Sanchez, Tadeo, Miguel, & Brunete, 2002).

Las técnicas tradicionales por sí solas, no permiten tomar decisiones apropiadas sobre el comportamiento de un soluto en el suelo ya que no proporcionan información suficiente para evaluar su transporte hacia otros compartimentos ambientales al tratarse de orden puntuales (Muñoz, Parsons, Socorro, & Villacé, 2003). Existen índices que a partir de datos puntuales de destino ambiental pueden predecir mejor el destino ambiental de los contaminantes. Uno de los índices más utilizados es GUS, Groundwater Ubiquity Score-GUS el cual relaciona el K_{oc} y el tiempo de vida media en suelos del plaguicida por medio de la siguiente ecuación:

$$Gus = \text{Log}t_{1/2} * 4 - \log K_{oc} \quad \text{Ecuación 1. Índice de Gus}$$

Este índice, clasifica a los plaguicidas en lixiviables: $GUS > 2,8$, no lixiviables $GUS < 1,8$ y los comprendidos entre estos dos valores se consideran de movilidad intermedia (Dubus, Hollis, & Brown, 2000).

Estos índices pueden servir de guía tanto para el uso de los agricultores, como para la implementación de políticas de desarrollo ya que proveen de información de forma rápida y sencilla, sin embargo, no tienen en cuenta la interacción con el suelo o las propiedades de la zona, por lo que pueden llevar a conclusiones erróneas.

El empleo de modelos matemáticos de transporte permite ajustar los datos experimentales a ecuaciones de transporte que describen el movimiento de solutos a través del perfil del

suelo de una zona específica. Una vez calibrados y validados, los modelos pueden ser empleados para el estimar riesgo de contaminación y tomar decisiones sobre cuándo, cuánto y cómo aplicar los fertilizantes y plaguicidas, de este modo de puede prevenir que el suelo, las aguas superficiales y las subterráneas reciban el mínimo impacto (Zhou, Xiao, & Ding, 2007). El uso e implementación de estos modelos han mostrado ser mucho menos costoso que la investigación en campo y requieren menos tiempo. Por este motivo, realizar investigaciones que incluyan el uso de modelos, más que una alternativa, ha de ser considerada como una vía indispensable, de forma que se conviertan en una herramienta imprescindible para la toma de decisiones en regulación ambiental y explotación agraria (White, Potter, & Culbreath, 2009).

Específicamente en la zona, buscando la presencia de plaguicidas (Mojica & Guerrero, 2013) analizaron muestras de agua, sólidos sedimentales y parcelas de escorrentía del Lago de Tota, encontrando la presencia de malatión, tebuconazol, difenoconazol y clorotalonilo en agua. Las concentraciones de tebuconazol y difenoconazol en forma disuelta fueron de 4.800 ng L⁻¹ y 330 ng L⁻¹ respectivamente. Malatión y clorotalonilo se detectaron en los sólidos en concentraciones de 1,90 mg kg⁻¹ a 4,38 mg kg⁻¹ y de 0,27 mg kg⁻¹ a 1,29 mg kg⁻¹ respectivamente. Usando el Pesticide Impact Rating Index (PIRI) para evaluar el riesgo potencial de movilidad de los plaguicidas, encontraron un riesgo entre alto y muy alto de movilidad de estos plaguicidas hacia aguas superficiales (Mojica & Guerrero, 2013).

1.5 Destino ambiental de los fungicidas aplicados en la región del Lago de Tota

Los fungicidas usados en la agricultura para controlar las enfermedades producidas por los hongos pertenecen a diferentes clases químicas, como azol, benzimidazol, carbamato, dicarboximida, pirimidina o acetamida. Estos compuestos pueden ser aplicados en campo para pre- o post- cosecha. Una cierta proporción de la cantidad aplicada llega al suelo donde puede ser transformado o distribuido hacia otros compartimentos ambientales, dependiendo de sus propiedades intrínsecas, de las propiedades del suelo y clima (Dubus,

Hollis, & Brown, 2000), influyendo en los organismos del suelo, del agua y de los ecosistemas en general (Muñoz, Parsons, Socorro, & Villacé, 2003).

Los fungicidas seleccionados para este estudio fueron Tebuconazol, debido a su baja solubilidad y a que ya existen algunos estudios previos en la zona que nos pueden permitir comparar el comportamiento del mismo mediante el empleo de un método alternativo, más económico y cercano a la realidad, y Oxadixyl, que por su alta solubilidad en agua, presenta un alto riesgo de movilidad hacia aguas subterráneas, de modo que se pueda evaluar las diferencias entre dos grupos químicos de moléculas fungicidas usadas en el cultivo de cebolla, que difieren enormemente en sus propiedades fisicoquímicas.

1.6 Tebuconazol

Entre los plaguicidas utilizados en el Lago de Tota se encuentra el Tebuconazol (Nombre IUPAC: (RS)-1-p-chlorophenyl)-4,4-dimethyl-3-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmethyl)pentan-3-ol) (figura 1), "Triazol" utilizado como fungicida sistémico de acción preventiva y curativa, con una alta efectividad para controlar patógenos foliares.

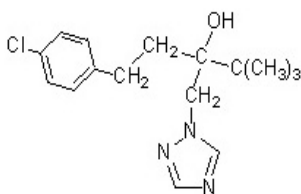


Figura 1. Estructura del Tebuconazol

1.6.1 Comercialización:

Introducido por Bayer AG en sur África en 1988. Sintetizado y comercializado por Bayer Corp. Las principales formulaciones comerciales son: FOLICUR (Bayer), RIZA Y ARRAY (FMC), TACORA (Anasac), NUTEB (Nufarm), SYGAN (UPL). (ICA, 2020)

1.6.2 Modo de acción:

Es un fungicida sistémico con acción protectora, curativa y radicante. Bioquímica: inhibidor en la demetilación de esteroides (biosíntesis ergosterol). Rápidamente absorbido en la parte vegetativa de las plantas.

1.6.3 Aplicaciones:

Efectivo para varios cereales como: *Tilletia* spp., *Ustilago* spp., y *Urocystis* spp., en proporción de 1-3 g por semilla y *Sphacelotheca reiliana* en maíz a 7,5 g por semilla.

En spray controla numerosos patógenos en varios cultivos como: *Fusarium* spp. en cereales; *Mycosphaerella* spp., *Puccinia arachidis* y *Sclerotium rolfsii* en maní; *Mycosphaerella fijiensis* en banano; *Sclerotinia sclerotiorum*, *Alternaria* spp, *Leptosphaeria maculans* y *Pyrenopeziza brassicae* en aceite de semilla.

1.6.4 Destino ambiental:

Su solubilidad en agua es de 36 mg L⁻¹, el valor de Kd se encuentra entre 3,5 y 24,84 mL g⁻¹ (FAO, 2000). En un Inceptisol colombiano se determinaron valores de Kd entre 7,9 y 43,5 mL g⁻¹ y Koc en un rango de 112,7 y 289,2 mL g⁻¹ y se demostró la alta dependencia del tipo de suelo con el Kd (Mosquera, Martínez, García, & Guerrero, 2018).

El tiempo de vida media en suelos es de 40 a 610 días dependiendo de la cantidad de fungicida aplicado por hectárea, las condiciones climáticas y del tipo de suelo (FAO, 2000). En condiciones de laboratorio, se degrada lentamente en el suelo, pero su degradación es más rápida en condiciones de campo. Esta degradación está altamente influenciada por el contenido de carbono orgánico (CO) ya que posee una gran afinidad por la materia orgánica del suelo. Un bajo contenido de carbono orgánico en suelo contribuye a un

descenso en la adsorción del plaguicida y favorece la degradación microbiana. Añadir enmiendas orgánicas al suelo de cultivo, puede afectar a su comportamiento (Herrero, y otros, 2013).

Debido a su baja solubilidad, su poca movilidad en suelo (adsorción moderada) y a su tendencia a bioacumularse en tejido graso, este plaguicida se considera poco lixiviable y tiende a permanecer en el suelo (largos tiempos de vida media); esto aumenta su riesgo de contaminación hacia aguas superficiales, por escorrentía, erosión y/o inundación.

La molécula ha sido detectada en corrientes de agua, en Sajonia, Alemania, en una concentración de $9,1 \mu\text{g L}^{-1}$ (Juan, Domenech, & Escriche, 2016), debido a su poca absorción en el suelo. (Glinski, Purucker, Vanmeter, Black, & Henderson, 2018), en un área agrícola del sur de Georgia, detectaron varios fungicidas en aguas superficiales, donde el Tebuconazol fue el fungicida con mayor frecuencia de detección, (62%). Se encontró una concentración máxima de 1,8 microgramos por litro. A pesar de estar catalogado como no lixiviable, también ha sido detectado en aguas subterráneas brasileras en concentraciones de hasta $3,65 \mu\text{g L}^{-1}$ (Sergiane, Demoliner, Costa, D'Oca, & Primel, 2010), así como en francesas en rangos de $0,89 \mu\text{g L}^{-1}$ y $0,03 \mu\text{g L}^{-1}$ (Baugros, Giroud, Dessalces, Greiner, & Cren, 2008) y españolas en concentraciones superiores a las permitidas por la normativa de la EU (Herrero, y otros, 2013).

Además, se ha demostrado que la adsorción del fungicida depende de la concentración aplicada, de modo que disminuye su adsorción con el incremento de la concentración. La cantidad de Tebuconazol adsorbida en el suelo varía de 28%-74% y se concentra principalmente en la capa superior del suelo (0-15 cm). La fuerte adsorción al suelo y su baja presión de vapor ($1,7 \times 10^{-3}$ mPa a 20°C) resultan en una insignificante volatilización hacia el aire (Herrero, y otros, 2013).

1.7 Oxadixyl

El Oxadixyl Nombre IUPAC: 2-methoxy-N-(2-oxo-1,3-oxazolidin-3-yl) acet-2',6'-xylylide (Figura 2), es usado como fungicida sistémico de acción preventiva y curativa, en los

cultivos de cebolla cercanos al Lago de Tota según encuesta realizada por, (Mojica A. , 2010). (Pubchem, 2020)

Está permitido (registro ICA) en los cultivos de papa, rosa, tomate, cebolla bulbo, tomate de árbol, lulo, berenjena, cebolla larga, puerro, piña (ICA, 2020).

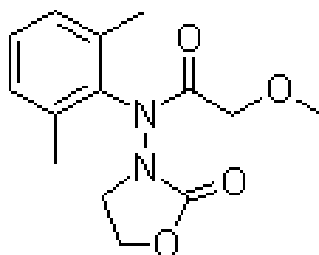


Figura 2. Estructura Oxadixyl.

1.7.1 Comercialización:

Fungicida sistémico reportado por U. Gisi et al. (1983). Introducido por Sandoz AG (actualmente Novartis Crop Protection AG) 1984.

Sintetizado y comercializado por Novartis. (Pubchem, 2020). La principal formulación comercial, registrada por el ICA para cebolla larga es el producto SANGOTAN de Adama, donde su dosis es de 100 g kg⁻¹ y está catalogado con un nivel 3 de toxicidad (ICA, 2020).

1.7.2 Modo de acción:

Fungicida sistémico con acción protectora y curativa. Rápidamente absorbido por las raíces de las plantas. Bioquímica: inhibidor en la síntesis de proteínas en hongos por interferencia en la síntesis del ribosoma RNA. (Pubchem, 2020).

1.7.3 Aplicaciones:

En combinación con otros fungicidas de contacto para control de peronosporales en cultivos de papa, rosa, tomate, cebolla bulbo, tomate de árbol, lulo, berenjena, cebolla larga, puerro, piña. Aplicación de uso foliar en proporción 100 g ha⁻¹ (ICA, 2020).

1.7.4 Destino ambiental:

Suelos: en experimentos de laboratorio el DT₅₀ es de 6-9 meses. Sin embargo, en el campo se observan DT₅₀ de 2-3 meses. En suelos, el principal metabolito es el ácido oxálico (PPDB, 2020).

1.7.5 Propiedades fisicoquímicas y toxicológicas:

Su solubilidad en agua 3.400 mg L⁻¹, Koc de 36 L kg⁻¹, Kow 4,47, DL₅₀ (ratas) 3.480 mg kg⁻¹. Este fungicida es estable es suelo bajo condiciones normales (PPDB, 2020). Debido a su baja tendencia a absorberse en materia orgánica, puede ser un potencial contaminante de aguas superficiales, y como consecuencia de su alta solubilidad en agua y alta movilidad llegar hasta aguas subterráneas y contaminar el agua potable utilizada por una alta población cercana al Lago.

Es estable en condiciones normales, y cuando es almacenado a 70°C por 2-4 semanas. En soluciones de 20 ppm de ingrediente activo es estable a pH 5, 7 y 9 a temperatura ambiente (FAO, 2002).

La molécula ha sido detectada en aguas superficiales (Villanueva, Coustumer, Peyraube, Granger , & Thiennot, 2019) y subterráneas (Luca, y otros, 2010). En Italia se detectaron concentraciones inferiores 0,10 µg L⁻¹ en cinco de doce muestras analizadas (Luca, y otros, 2010), en China en concentraciones de hasta 0,805 ng L⁻¹ (Kong, Kadokami, Doung, &

Chau, 2016), en Francia e Inglaterra con valores de 4 y 4,7 respectivamente ng L⁻¹ (Lapworth, Baran, Stuart, Manasa, & Talbot, 2015).

Capítulo II: Validación del método cromatográfico

Validar un método es el proceso para confirmar que se cuenta con las capacidades consistentes con las aplicaciones requeridas. Algunas definiciones internacionales:

Es el proceso de establecer las características de desempeño las limitaciones de un método y la identificación de las influencias que pueden cambiar esas características, y en qué medida (Lazos Martinez & Hernandez Gutierrez, 2004).

La validación es una actividad indispensable para asegurar que un objeto satisfaga los requisitos necesarios para un cierto uso (ISO 9000, 2001).

Validar un método es básicamente el proceso para definir un requisito analítico, y la confirmación de que cuenta con capacidades consistentes con las aplicaciones requeridas. Inherente a esto está la necesidad de evaluar el desempeño del método. Es importante la valoración de la idoneidad del método; en el pasado la validación del método se centraba solo en la evaluación de las características de desempeño (EUROLAB, 2016).

2.1 Proceso de validación cromatográfica:

Se evalúan las siguientes características analíticas de la determinación cromatográfica del Bromuro y de los Fungicidas Tebuconazol y Oxadixyl, para determinar si son las adecuadas:

2.1.1 Especificidad:

Se refiere a que tan específico es el procedimiento para determinar la respuesta de un componente dentro de una mezcla, y que ocurra la separación completa entre varios picos en el menor tiempo posible (figuras 3 y 4).

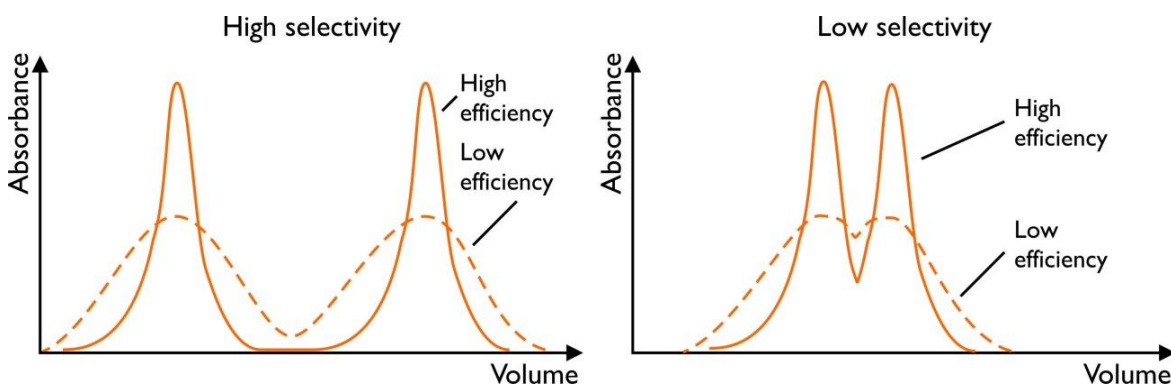


Figura 3. Espectro de alta y baja especificidad

Para evaluar la separación de dos bandas con respecto a sus anchos y determinar la capacidad de la columna de separar dos analitos (A y B), se obtiene el parámetro Resolución (R_s), por medio de la ecuación 2:

$$R_s = 1,18 \frac{(tr_2 - tr_1)}{(W_2 - W_1)} \quad \text{Ecuación 2. Resolución}$$

Donde:

$Tr_{1,2}$: tiempo de retención de la señal del primer y segundo pico cromatográfico

$W_{1,2}$: ancho de los picos 1 y 2

Con una resolución igual a 1,0 el solapamiento entre los dos picos es del 4%. Con una resolución de 1,5 el solapamiento es tan sólo del 0,3% y permite una separación esencialmente completa de los dos componentes (Castaños, 2020).

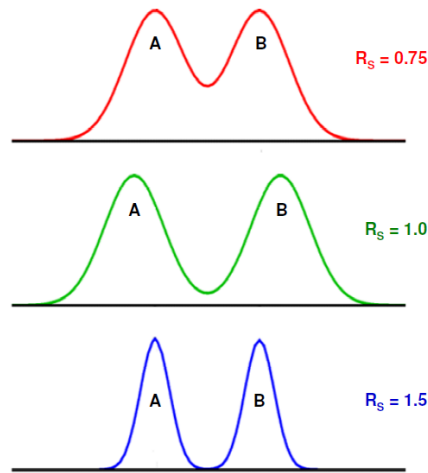


Figura 4. Separación de dos picos cromatográficos a diferente Resoluciones

2.1.2 Precisión

La precisión indica la reproducibilidad de los resultados y puede definirse como la concordancia entre los valores de dos o más medidas obtenidas de la misma manera y para la misma muestra. La precisión instrumental se evaluó como precisión intermedia y repetibilidad, para los cuales se determinaron los coeficientes de variación entre las réplicas experimentalmente y la aceptación de estos coeficientes de variación.

El coeficiente de variación (CV) se determina a partir de la ecuación 3:

$$CV = \frac{S_x}{\bar{x}} * 100 \quad \text{Ecuación 3. Coeficiente de Variación}$$

Donde;

\bar{x} : promedio de las concentraciones en ppm de los niveles usados a partir de la ecuación 4:

$$\bar{x} = \frac{\sum x_i}{n} \quad \text{Ecuación 4. Promedio}$$

S_x : desviación estándar de los datos experimentales con respecto a los calculados a partir de la ecuación 5

$$S_x = \sqrt{\sum \frac{(x-\bar{x})^2}{n}} \quad \text{Ecuación 5. Desviación Estándar}$$

Adicional se determinó una relación entre el valor de la desviación estándar relativa determinada experimentalmente y la desviación estándar relativa calculada, denominada razón de Horwitz (HorRat) (Ecuación 6). Como criterio de aceptación se considera que para valores menores de 2 el desempeño instrumental es satisfactorio y valores mayores de 2 indican desventajas en el desempeño instrumental (Horwitz, 2006).

$$RSD = 2^{(1-0,5 \log C)} \quad \text{Ecuación 6. Relación Horwitz}$$

Donde C: es la concentración del nivel en ppm

2.1.3 Límites críticos:

El límite de detección es definido como la concentración de analito que, cuando se procesa a través del método completo, produce una señal con una probabilidad de 99% de ser diferente del blanco (FOCUS, 2006).

La determinación del límite de detección se realizó estableciendo la relación entre la concentración del patrón de $0,1 \mu\text{g mL}^{-1}$, la altura del pico cromatográfico producida por este patrón y tres veces el ruido proporcionado por cinco réplicas del blanco de CaCl_2 $0,01\text{M}$. De esta manera se obtiene el valor de concentración correspondiente al límite de detección.

El ruido se determinó alrededor del tiempo de retención del patrón de bromuro (Ecuación 7) para cada uno de las cinco réplicas del blanco de CaCl_2 $0,01 \text{ M}$, se calculó por el Software del equipo, como 6 desviaciones estándar. Este ruido se encuentra en unidades de altura (Hz).

$$LD = \frac{3Ruido * C}{h} \quad \text{Ecuación 7. Ruido}$$

Donde;

C= concentración del patrón $0,1 \mu\text{g mL}^{-1}$

h= altura del pico cromatográfico del patrón

Para obtener el límite de cuantificación (Ecuación 8) se establece la relación entre la concentración del patrón de $0,1 \mu\text{g mL}^{-1}$, la altura del pico cromatográfico a dicho nivel de concentración y diez veces el ruido proporcionado por cinco réplicas del blanco de matriz, que en este ensayo se utilizó cloruro de calcio $0,01 \text{ M}$.

$$LC = \frac{10Ruido * C}{h} \quad \text{Ecuación 8. Límite de cuantificación}$$

Donde;

C= concentración del patrón $0,1 \mu\text{g mL}^{-1}$

h= altura del pico cromatográfico

2.1.4 Linealidad:

Para relacionar la concentración del analito (Bromuro, Tebuconazol y Oxadixyl), a los diferentes niveles establecidos con respecto a su respuesta cromatográfica, se establece un modelo lineal para estos datos; en el cual el intercepto corresponde a la señal del blanco (a), la pendiente a la sensibilidad (b) y ε es el error de la medida de “y” (Ecuación 9).

$$Y = a + bx + \varepsilon \quad \text{Ecuación 9. Ecuación lineal analito}$$

De acuerdo a lo anterior, es necesario realizar un análisis de varianza ANOVA para establecer si los datos evaluados presentan regresión significativa en la curva de calibración y si se presenta desvío significativo de la linealidad, prueba también conocida como falta de ajuste de la regresión.

Por otro lado, con el fin de establecer si los datos obtenidos experimentalmente presentan una tendencia gráfica lineal se calcula:

- **2.1.4.1 El coeficiente de correlación de Pearson (r):**

Es un índice que puede utilizarse para medir el grado de relación de dos variables siempre y cuando ambas sean cuantitativas y continuas. Siendo X y Y (concentración y respuesta), se calcula un estimador t, (Ecuación 10) y dependiendo de su valor, se toman decisiones sobre la hipótesis.

$$r = \frac{1/n * \sum (x_i - \bar{x}) * (y_i - \bar{y})}{\left((1/n * \sum (x_i - \bar{x})^2) * (1/n * \sum (y_i - \bar{y})^2) \right)^{1/2}}$$

Ecuación 10. Coeficiente de correlación de Pearson

Donde,

El numerador: Es la covarianza de X y Y.

El denominador: Es la raíz cuadrada del producto de las varianzas de X y Y.

El valor del índice de correlación varía en el intervalo $[-1,1]$, indicando el signo el sentido de la relación:

Si $r = 1$, existe una correlación positiva perfecta. El índice indica una dependencia total entre las dos variables. Cuando una de ellas aumenta, la otra también lo hace en proporción constante.

Si $0 < r < 1$, existe una correlación positiva.

Si $r = 0$, no existe relación lineal.

Si $-1 < r < 0$, existe una correlación negativa.

Si $r = -1$, existe una correlación negativa perfecta. Cuando una de ellas aumenta, la otra disminuye en proporción constante.

En las figuras 5, 6 y 7 se muestran ejemplos de correlación.

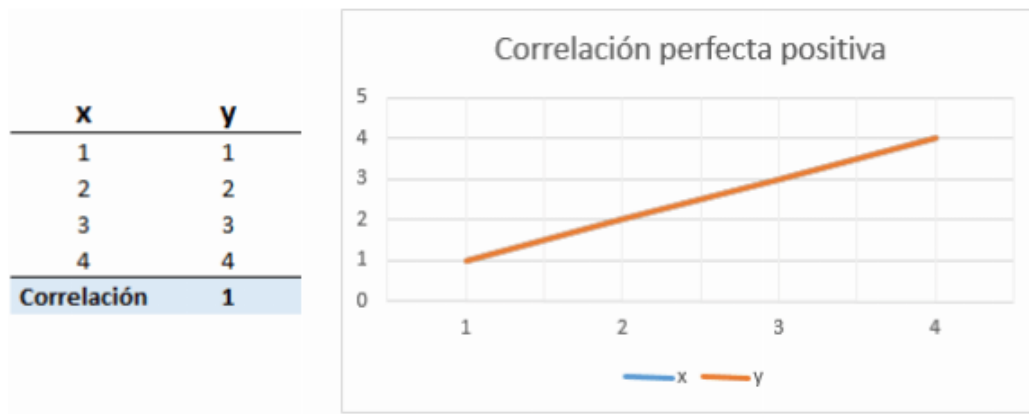


Figura 5. Grafica ejemplo de una correlación positiva del coeficiente de correlación de Pearson

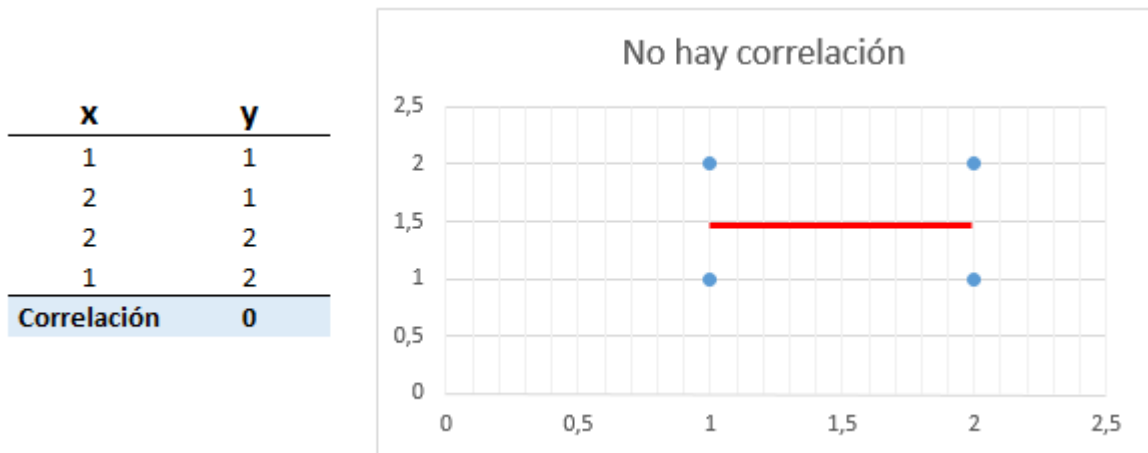


Figura 6. Grafica ejemplo de no correlación del coeficiente de correlación de Pearson

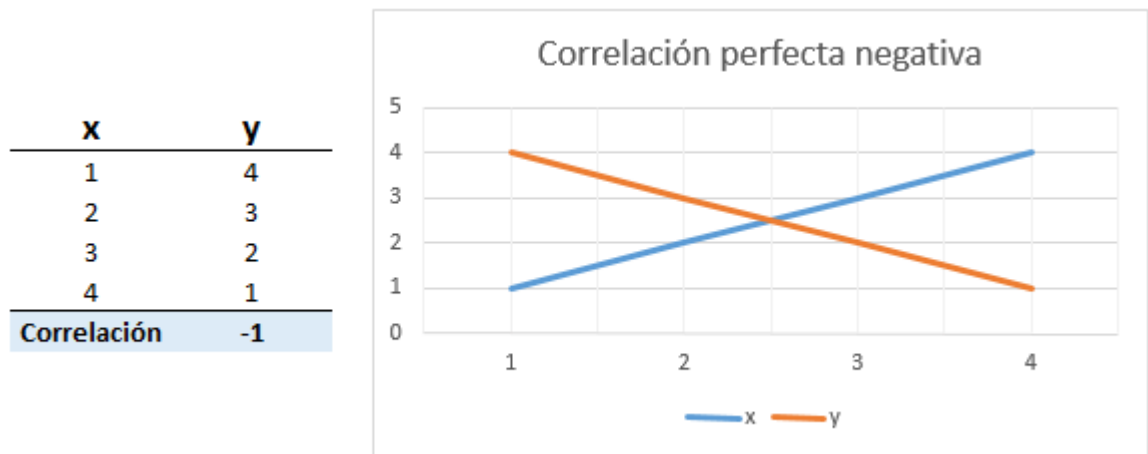


Figura 7. Grafica ejemplo de una correlación negativa del coeficiente de correlación de Pearson.

▪ **2.1.4.2. Prueba T Student:**

Tras realizar el cálculo del coeficiente de correlación de Pearson (r) debemos determinar si dicho coeficiente es estadísticamente diferente de cero, para los cuales se establece su significancia estadística por medio de una prueba t student (Ecuación 11), por medio de la cual se prueban las siguientes hipótesis nulas: (Peiro, 2020)

$$t = \frac{|R|\sqrt{n-2}}{\sqrt{1-r^2}} \quad \text{Ecuación 11. Estimador t student}$$

Hipótesis para la correlación concentración y respuesta:

H_0 : No existe correlación significativa entre x y y (concentración y respuesta)

H_1 : Existe correlación entre x y y (concentración y respuesta)

Si $F_t < F_c$ se rechaza H_0 , es decir, existe correlación significativa entre concentración y respuesta

Hipótesis para regresión:

H_0 = No hay regresión significativa en la curva de calibración

H_1 = Hay regresión significativa en la curva de calibración

Si $F_t < F_c$ se rechaza H_0 , es decir, existe regresión significativa en la curva de calibración

Hipótesis para desvío de linealidad

H_0 = No hay desvío de la linealidad

H_1 = Hay desvío de la linealidad

Si $F_c < F_t$ se acepta H_0 , es decir, la curva no presenta desvío de la linealidad.

▪ 2.1.4.3 Regresión por Mínimos Cuadrados:

Una vez se ha comprobado que los datos presentan una tendencia lineal se determina la recta que minimice las desviaciones de la respuesta cromatográfica (variable Y) entre los puntos experimentales y los calculados. De esta manera se utiliza el método de los mínimos cuadrados (MCO) en el cual se cuantifica la diferencia entre el valor real de la observación y el valor previsto para ella. Para realizar la regresión, utilizamos las fórmulas encontradas en la Tabla 1.

Tabla 1. Fórmulas para realizar la regresión por mínimos cuadrados

Promedios	$\bar{x} = \sum_{i=1}^n \frac{x_i}{n} \quad \bar{y} = \sum_{i=1}^n \frac{y_i}{n}$
Sumas de cuadrados	$SS_{xx} = \sum (x_i - \bar{x})^2$ $SS_{yy} = \sum (y_i - \bar{y})^2$ $SS_{xy} = \sum (x_i - \bar{x}) * (y_i - \bar{y})$
Modelo de regresión	$y = a + bx$
Estimadores de a y b	$b = \frac{S_{xy}}{S_{xx}}$ $a = \bar{y} - b\bar{x}$
Varianza residual	$V_y = \frac{S_{yy} - b^2 S_{xx}}{n - 2}$
Desviación estándar residual	$S_y = \sqrt{\frac{S_{yy} - b^2 S_{xx}}{n - 2}}$
Varianza de la pendiente y del intercepto	$V_b = \frac{V_y}{S_{xx}}$ $V_a = V_y \left\{ \frac{1}{n} + \frac{\bar{x}^2}{S_{xx}} \right\}$
Desviación estándar de la pendiente	$S_b = \sqrt{V_b} = \frac{S_y}{\sqrt{S_{xx}}}$
Desviación estándar del intercepto	$S_a = \sqrt{V_a} = \sqrt{\sum \frac{x^2}{S_{xx}n}}$
Varianza de un estimado Y(x)	$V_Y = V_y \left\{ \frac{1}{n} + \frac{(x_i - \bar{x})^2}{S_{xx}} \right\}$
Límites de confianza para un estimado Y(x)	$LC(Y) = a + bx \pm t_{(gl,p)} \sqrt{V_y}$
Varianza para un estimado X	$V_X = \frac{V_y}{b^2} \left\{ \frac{1}{n} + \frac{1}{m} + \frac{(y^* - \bar{y})^2}{b^2 S_{xx}} \right\}$
Límites de confianza para un estimado X	$LC(X) = \frac{y^* - a}{b} \pm t_{(gl,p)} \sqrt{V_X}$

Notación:

Las sumatorias tienen en cuenta todos los términos, i= 1, 2 ,...,n

n= número de puntos de calibración

x_i = Concentración conocida (u otra variable independiente)

y_i = Señal medida a x_i

S_{xx} = Suma de los residuales cuadrados de x

S_{yy} = Suma de los residuales cuadrados de y

S_{xy} = Suma de los residuales del producto cruzado de x^*y

$t_{(f,p)}$ = factor t de student (dos colas) para $n-2$ grados de libertad y probabilidad p

m = número de replicas

y^* = valor de la señal y /o promedio de señales y_k para $k=1\dots n$, donde:

Y = valor esperado para un x

X = concentración estimada para un y^*

▪ 2.1.4.4 El análisis de la varianza (ANOVA):

Los ANOVA evalúan la importancia de uno o más factores al comparar las medias de la variable de respuesta en los diferentes niveles de los factores. La hipótesis nula establece que todas las medias de la población (medias de los niveles de los factores) son iguales mientras que la hipótesis alternativa establece que al menos una es diferente.

Para ejecutar un ANOVA, debe tener una variable de respuesta continua y al menos un factor categórico con dos o más niveles. Las fórmulas del análisis de varianza y la forma de determinar si la hipótesis es nula o no, se encuentran en la Tabla 2 y 3.

Tabla 2. Fórmulas del Análisis de Varianza ANOVA	
Suma de cuadrados en x	$S_{xx} = \sum (x_i - \bar{x})^2 = \sum x_i^2 - \frac{(\sum x_i)^2}{n}$

Suma de cuadrados en y	$S_{yy} = \sum (y_i - \bar{y})^2 = \sum y_i^2 - \frac{(\sum y_i)^2}{n}$
Sumas de cuadrados de la regresión	$S_{CR} = \frac{(S_{xy})^2}{S_{xx}}$
Suma de cuadrados entre concentraciones	$S_{cec} = \frac{\sum (\sum y_{ij})^2}{m} - \frac{(\sum y)^2}{n}$
Suma de cuadrados del error puro	$S_{cep} = \sum y^2 - \frac{\sum (\sum y_{ij})^2}{m}$

Notación

n= Número de puntos de calibración

m= Numero de repeticiones por nivel

x_i = Concentración conocida (u otra variable independiente)

y_i = Señal medida a x_i

Tabla 3. Variables para determinar si la hipótesis es nula en un ANOVA

FV	GL	SC	CM	Fc	Ft
Regresión	1	S_{CR}	$CM_1 = \frac{SCR}{gl}$	$\frac{CM_1}{CM_3}$	(1;n-k; α)
Linealidad	k-2	S_{CL}	$CM_2 = \frac{SCL}{gl}$	$\frac{CM_2}{CM_3}$	(k-2;n-k; α)
Error puro	n-k	S_{CEP}	$CM_3 = \frac{SCEP}{gl}$		

2.2 Resultados:

2.2.1 Bromuro

En la validación cromatográfica del bromuro se determinaron los siguientes parámetros: especificidad, selectividad, linealidad de rango, límites de detección, límites de cuantificación, precisión. Se evaluó la metodología para la determinación de un elemento traza (bromuro) en los lixiviados de la columna de suelo de la región de la cuenca del Lago de Tota por HPLC.

Se preparó la curva de calibración de Bromuro, en CaCl_2 como matriz usando 5 niveles con una concentración de 0,1 – 0,5 – 1 – 5 – 10 – 20 y 50 $\mu\text{g mL}^{-1}$; estas fueron inyectadas por triplicado.

▪ **2.2.1.1. Condiciones cromatográficas:**

La concentración del Bromuro se determinó por inyección directa en High Performance Liquid Chromatographic (HPLC), serie 1100 Agilent Technologies (Palo Alto, CA, EUA), equipado con inyector manual (20 μL Loop), bomba cuaternaria, columna analítica Alltech Asep 7 μm , acoplada a un detector de arreglo de diodos (DAD). Fase móvil 100% buffer $\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ 2,8/2,2 nM, modalidad isocrática, flujo 1,2 mL min^{-1} , longitud de onda óptima 199 nm. Tiempo análisis 10 min. Tiempo de Retención: 6,1 min.

▪ **2.2.1.2 Especificidad:**

Se establece la especificidad de la metodología observando la presencia de señales cromatográficas para el CaCl_2 y un blanco de suelo, a los mismos tiempos de retención que las señales cromatográficas del Bromuro (6,1 min). En las Figuras 8 y 9 se pueden observar las señales del cloruro de Calcio y del blanco de suelo.

En la región del tiempo de retención del bromuro no hay señales interferentes por parte de la matriz ni del suelo, por lo tanto, se dice que la metodología es específica para el Bromuro en estas condiciones.

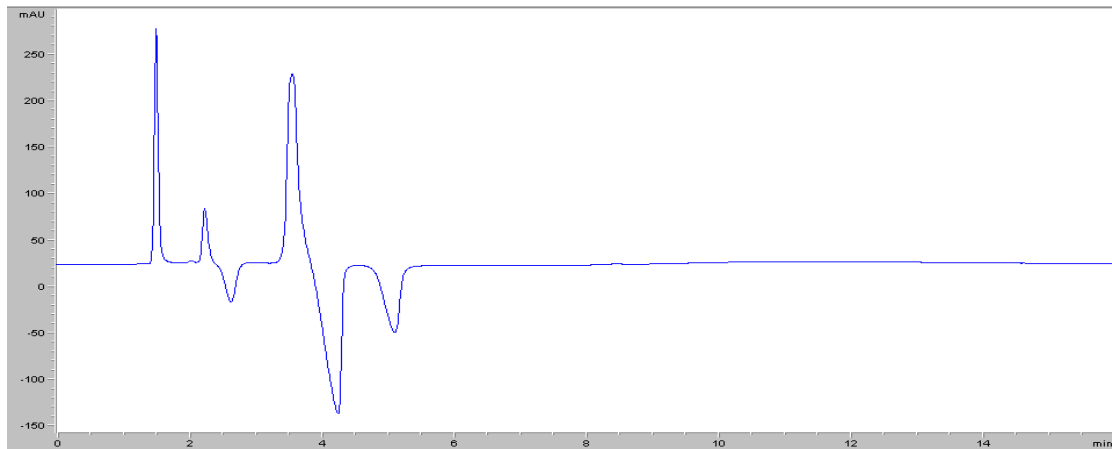


Figura 8. Perfil cromatográfico del CaCl_2 para la evaluación de la especificidad de la metodología (Bromuro)

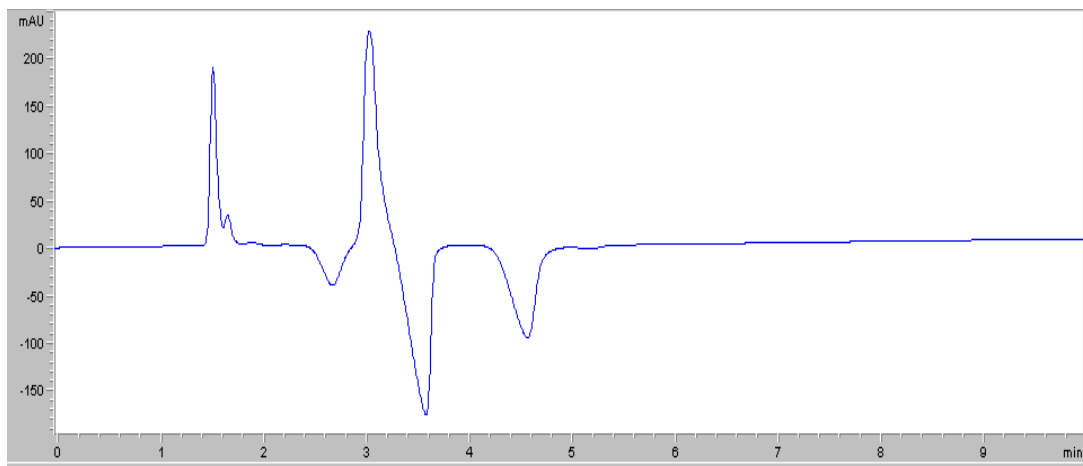


Figura 9. Perfil cromatográfico del blanco de suelo para la evaluación de la especificidad de la metodología (Bromuro).

▪ **2.2.1.3. Selectividad:**

Con respecto a la selectividad de la metodología se encontró que la columna Alltech Alosep, presenta una adecuada selectividad, con un valor de resolución (R_s) de 8,44 el cual, al ser

mayor de 1,0, asegura que la señal del primer pico cromatográfico retorna completamente a la línea base antes que aparezcan las señales cromatográficas adyacentes.

▪ **2.2.1.4. Precisión y repetibilidad:**

La precisión instrumental se evaluó como precisión intermedia y repetibilidad. Los estudios de precisión intermedia se realizaron por medio de tres réplicas de inyecciones en el HPLC de 4 niveles (0,1 – 0,5 - 1 y 5 $\mu\text{g mL}^{-1}$) de la curva de calibración en CaCl_2 , durante diferentes días. La repetibilidad se determina de la misma manera descrita anteriormente, pero haciendo las réplicas el mismo día.

En las Tablas 4 y 5 se presentan los coeficientes de variación obtenidos experimentalmente (instrumentales) a partir de los estudios de repetibilidad, así como los valores estimados por la relación de HorRat. Los valores presentados en las tablas corresponden a los niveles 1, 2, 3 y 4 de la curva de calibración.

En la Tabla 4 se observa que, en los estudios de repetibilidad para el bromuro, el máximo valor obtenido para la relación HorRat es de 0,119; por lo que se encuentran dentro de los criterios de aceptación de dicha relación.

Los valores de CV para la precisión intermedia son más altos que los de repetibilidad, debido al cambio de condiciones (ambientales, del analista, del equipo) de un día a otro.

Tabla 4. Resultados de repetibilidad instrumental (Bromuro)		
MEDIDO	CALCULADO	RELACION HorRat
%CV	%CV	$\%CV_{\text{exp}}/\%CV_{\text{calc}}$

Nivel 1	Nivel 2	Nivel 3	Nivel 4	Nivel 1	Nivel 2	Nivel 3	Nivel 4	Nivel 1	Nivel 2	Nivel 3	Nivel 4
0,179	0,008	0,009	0,020	2,830	2,220	2,000	1,695	0,069	0,034	0,047	0,012

Tabla 5. Estudio de precisión intermedia instrumental (Bromuro)

MEDIDO				CALCULADO				RELACION HorRat			
%CV				%CV				%CV _{exp} / _{calc}			
Nivel 1	Nivel 2	Nivel 3	Nivel 4	Nivel 1	Nivel 2	Nivel 3	Nivel 4	Nivel 1	Nivel 2	Nivel 3	Nivel 4
0,196	0,053	0,237	0,184	2,830	2,220	2,000	1,695	0,069	0,024	0,119	0,109

▪ **2.2.1.5. Límite de cuantificación y límite de detección:**

Los límites del Bromuro encontrados para la metodología desarrollada son respectivamente: LDO 0,14 ppm y LQO 0,47 ppm.

▪ **2.2.1.6. Coeficiente de correlación lineal**

Para evaluar la linealidad instrumental para el Bromuro, se preparó la curva de calibración, en CaCl₂ como matriz, usando 5 niveles con una concentración de 0,1 – 0,5 – 1 – 5 y 10 µg mL⁻¹; estas fueron inyectadas por triplicado. En la figura 9 se observa el perfil cromatográfico de elución del Bromuro, en las diferentes concentraciones.

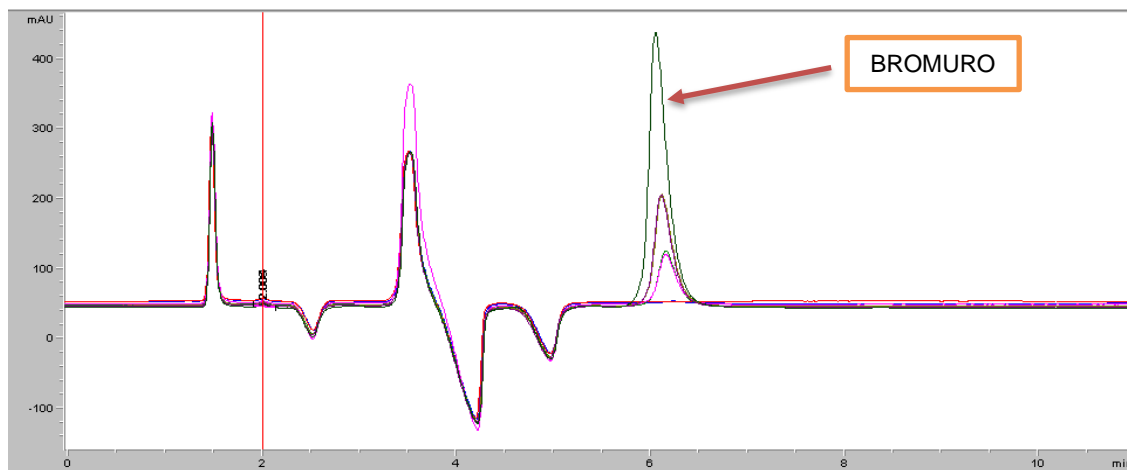


Figura 10. Perfil cromatográfico de la curva de calibración en CaCl_2 (Bromuro)

En las tablas 6 y 7 se presentan los resultados de la tabla ANOVA realizadas a las curvas de calibración del bromuro en CaCl_2 . Donde se observa que el F de regresión resulta ser superior al F de las tablas, por lo cual se rechaza la hipótesis nula y se concluye que para el bromuro dentro de estas concentraciones hay regresión significativa de la curva de calibración.

Tabla 6. Tabla de ANOVA para la curva de calibración de Bromuro				
FV	GL ²	SC ³	CMC ⁴	FC ⁵
Regresión	1	1,5343E+10	1,5343E+10	73459689,7
Error	23	-1,5339E+10	-666919603	
Carencia linealidad	3	-1,5339E+10	-5113051684	-24480162,8
Error puro	20	4177,30202	208,865101	

¹ El valor de Ft para la regresión es 4,96 y para linealidad 3,1.

². GL: Grados de Libertad

³. SC: Suma de cuadrados

⁴. CMC: cuadrado medio calculado

⁵. FC: F calculado

Tabla 7. Resultados pruebas estadísticas para las curvas de calibración en CaCl ₂ para el Bromuro.						
Rango de concentración (µg/mL)	Resultados de regresión			Pruebas estadísticas ⁽¹⁾		
	b (Hz*min*mL/µg)	A (Hz*min)	R	Prueba de t ⁽²⁾		
				Tb	Ta	tr
0.1 – 10	105,66	14,73	0,998	393137,20	28521,11	393137,20

¹Numero de ensayos N: 15, numero de niveles K: 5; número de replicas por nivel m: 3.

²El valor de Ttabla es de 2,069 para (15-2) grados de libertad y 95% de confianza.

En la evaluación de la significancia del coeficiente de correlación (R=0,998), se encontró que, para el Bromuro en este rango de concentraciones, se rechaza la hipótesis nula y se concluye que hay correlación entre la concentración y la respuesta cromatográfica.

En la evaluación del desvío de linealidad o falta de ajuste, se encuentra que en el rango de concentración evaluado la concentración cumple con un modelo lineal.

2.2.2 Oxadixyl y tebuconazol

▪ 2.2.2.1. Condiciones cromatográficas:

La concentración de los fungicidas se determinó por inyección directa en un equipo High Performance Liquid Chromatographic (HPLC), serie 1100 Agilent Technologies (Palo Alto, CA, EUA), equipado con inyector manual (20 µL Loop), bomba cuaternaria, columna analítica RP18 (25 cm x 4 mm di, 5 µm df), acoplada a un detector de arreglo de diodos (DAD). Fase móvil acetronitrilo-agua (70:30), modalidad isocrática, flujo 0,8 mL min⁻¹, longitud de onda optima 200 nm. Tiempo análisis 10 min.

Tiempo de Retención: 3,5 min Oxadixyl y 6,5 min Tebuconazol.

▪ 2.2.2.2. Especificidad:

Se establece la especificidad de la metodología observando la presencia de señales cromatográficas para el CaCl_2 0,01 M y un blanco de suelo, a los mismos tiempos de retención que las señales cromatográficas del Oxadixyl (3,5 min) y Tebuconazol (6,5 min).

En las figuras 10 y 11 se pueden observar las señales del cloruro de calcio y el blanco de suelo. Al observar cada uno de los picos cromatográficos de los fungicidas de estudio, se establece que no hay señales interferentes por parte del cloruro, ni de la matriz en la región del Tebuconazol y Oxadixyl; por lo que la metodología es específica.

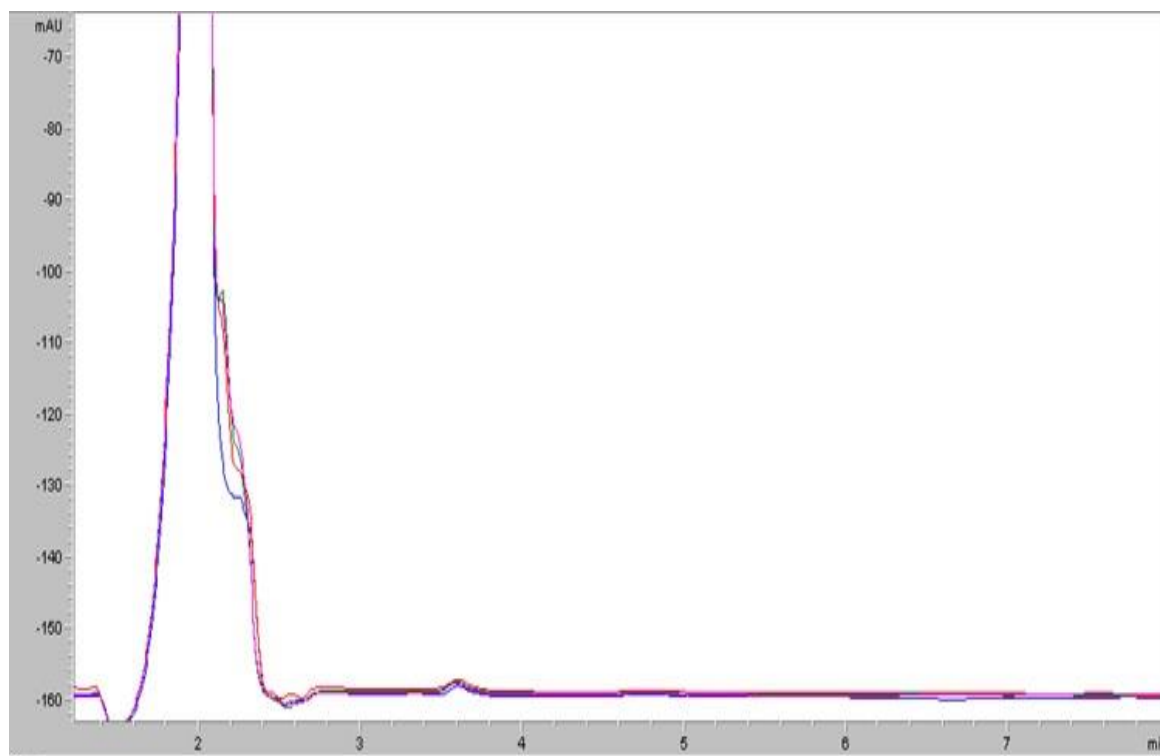


Figura 11. Perfil cromatográfico de CaCl_2 0,01 M para la evaluación de la especificidad de la metodología (Oxadixyl y Tebuconazol)

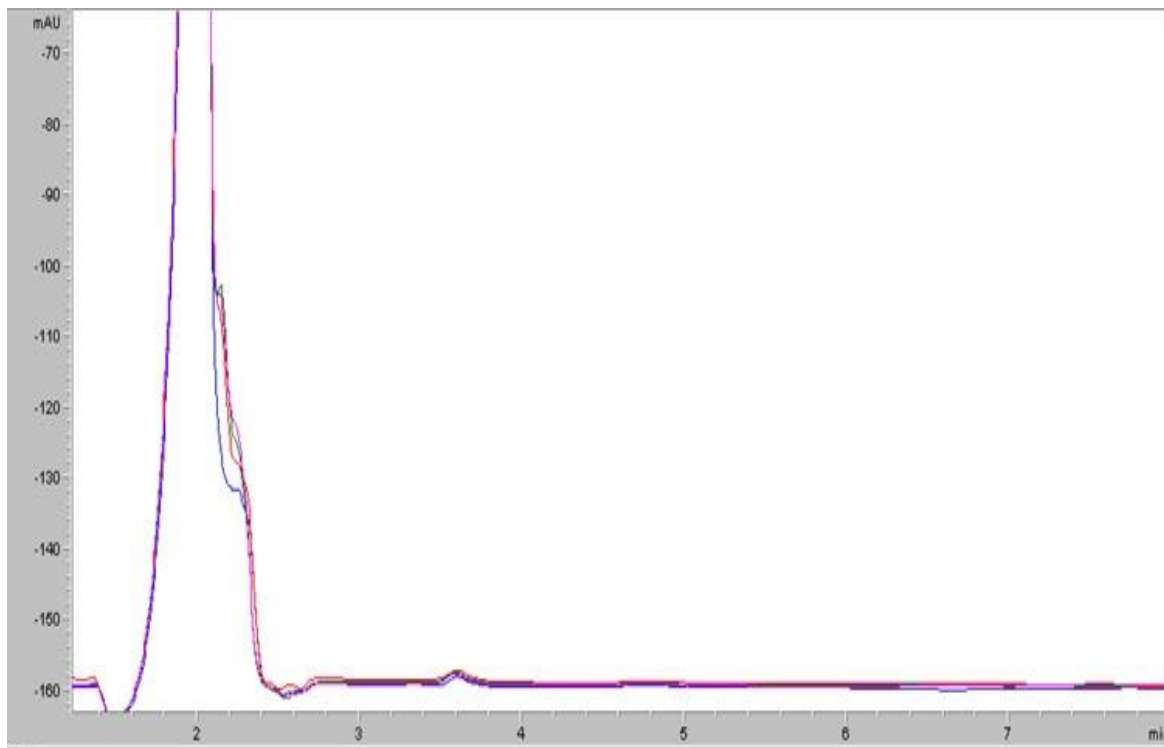


Figura 12. Perfil cromatográfico de CaCl_2 0,01 M para la evaluación de la especificidad de la metodología (Oxadixyl y Tebuconazol)

▪ **2.2.2.3 Selectividad:**

La columna RP18 presenta una adecuada selectividad ya que el valor de resolución 12,755 es superior a 1,0, lo cual indica una buena separación del analito, ya que para este valor de resolución se tiene que tan solo existe un 4% de solapamiento de las bandas de compuestos adyacentes.

▪ **2.2.2.4. Precisión:**

Los estudios de precisión instrumental se realizaron por medio de tres réplicas de inyecciones en el HPLC de 4 niveles de la curva de calibración en CaCl_2 , durante diferentes días. La repetibilidad se determina de la misma manera descrita anteriormente, pero

haciendo las réplicas el mismo día. Las concentraciones para los 4 niveles para los dos plaguicidas son: 0,1 – 0,5 – 1 y 3 $\mu\text{g mL}^{-1}$.

En las tablas 8 y 9 se presentan los coeficientes de variación obtenidos experimentalmente (instrumentales) a partir de los estudios de repetibilidad, así como los valores estimados para la relación de HorRat. Los valores presentados en las tablas corresponden a los niveles 1, 2, 3 y 4 de la curva de calibración.

En la Tabla 8 se observa que, en los estudios de repetibilidad para los plaguicidas, el máximo valor obtenido para la relación HorRat es de 0,174; por lo que se encuentran dentro de los criterios de aceptación de dicha relación.

Tabla 8. Resultados de repetibilidad instrumental para el Oxadixyl y el Tebuconazol												
PLAGUICIDA	MEDIDO				CALCULADO				RELACION HorRat			
	%CV _{exp}				%CV _{calc}				%CV _{exp} /%CV _{calc}			
	Nivel 1	Nivel 2	Nivel 3	Nivel 4	Nivel 1	Nivel 2	Nivel 3	Nivel 4	Nivel 1	Nivel 2	Nivel 3	Nivel 4
OXADIXYL	0,002	0,271	0,348	0,012	2,828	2,220	2,000	1,695	0,001	0,122	0,174	0,007
TEBUCONAZOL	0,080	0,013	0,308	0,024	2,828	2,220	2,000	1,695	0,028	0,006	0,154	0,014

En la Tabla 9, el máximo valor obtenido para la relación HorRat es de 0,326; es menor de 0,5. Se encuentra dentro de los criterios de aceptación de dicha relación. Lo que muestra una homogeneidad en las muestras.

Tabla 9. Resultados de precisión intermedia para el Oxadixyl y el Tebuconazol												
PLAGUICIDA	MEDIDO				CALCULADO				RELACION HorRat			
	%CV _{exp}				%CV _{calc}				%CV _{exp} /%CV _{calc}			
	Nivel 1	Nivel 2	Nivel 3	Nivel 4	Nivel 1	Nivel 2	Nivel 3	Nivel 4	Nivel 1	Nivel 2	Nivel 3	Nivel 4
OXADIXYL	0,006	0,311	0,651	0,030	2,828	2,220	2,000	1,695	0,002	0,140	0,326	0,018
TEBUCONAZOL	0,094	0,122	0,473	0,170	2,828	2,220	2,000	1,695	0,033	0,055	0,237	0,100

▪ **2.2.2.5. Límite de cuantificación y límite de detección:**

Se realizó estableciendo la relación entre la concentración del patrón de 0,05 µg mL⁻¹, la altura del pico cromatográfico correspondiente, y tres veces el ruido proporcionado por cinco réplicas del blanco de CaCl₂.

Con respecto al límite de cuantificación se establece la relación entre la concentración del patrón de 0,05 µg mL⁻¹, la altura del pico cromatográfico y diez veces el ruido proporcionado por cinco réplicas del blanco de matriz.

Los límites de detección y cuantificación encontrados para la metodología desarrollada se presentan en la Tabla 10.

Tabla 10. Límite de detección y cuantificación de la metodología.		
PLAGUICIDAS	LD	LC
OXADIXYL	0,05	0,16
TEBUCONAZOL	0,04	0,14

▪ **2.2.2.6. Linealidad:**

Para este estudio se preparó la curva de calibración en CaCl_2 como matriz, a concentraciones de 0,1 – 0,5 – 1 – 3 y 5 $\mu\text{g mL}^{-1}$ para los dos plaguicidas. Fueron inyectadas por triplicado. En las tablas 11, 12 y 13 se presentan los resultados de las pruebas estadísticas realizadas a las curvas de calibración en CaCl_2 .

En la tabla 13 se encuentran los resultados de la evaluación de linealidad instrumental para los dos fungicidas, donde se observa que para los dos casos el F de regresión resulta ser superior al F de las tablas, por lo cual se rechaza la hipótesis nula y se concluye que para los dos compuestos hay regresión significativa de la curva de calibración. Los coeficientes de correlación encontrados son buenos en los dos casos $R=0,998$ y $R= 0,999$.

En la evaluación de la significancia del coeficiente de correlación se encontró que para los dos compuestos se rechaza la hipótesis nula y se concluye que hay correlación entre la concentración y la respuesta cromatográfica.

En la evaluación del desvío de linealidad o falta de ajuste, se encuentra que para estos dos compuestos en el rango de concentración evaluado la concentración cumple con un modelo lineal.

Tabla 11. Tabla de ANOVA para la curva de calibración de Tebuconazol.				
ANOVA ¹				
FV	GL ²	SC ³	CMC ⁴	FC ⁵
Regresión	1	5793877449	5793877449	28128396,6
Error	23	-5791566300	-251807230	
Carencia linealidad	3	-5791570419	-1930523473	-9372398,78
Error puro	20	4119,59311	205,979656	

Tabla 12. Tabla de ANOVA para la curva de calibración de Oxadixyl.

ANOVA ¹				
FV	GL ²	SC ³	CMC ⁴	FC ⁵
Regresión	1	3219073474	3219073474	73088094
Error	23	-3218360624	-139928723	
Carencia linealidad	3	-3218361505	-1072787168	-24357309,7
Error puro	20	880,874927	44,0437463	

¹ El valor de Ft para la regresión es 4,96 y para linealidad 3,1.

² GL: Grados de Libertad

³ SC: Suma de cuadrados

⁴ CMC: cuadrado medio calculado

⁵ FC: F calculado

Tabla 13. Resultados pruebas estadísticas para las curvas de calibración en solvente para los plaguicidas Tebuconazol y Oxadixyl.

Plaguicida	Rango de concentración (µg/mL)	Resultados de regresión			Pruebas estadísticas ⁽¹⁾		
		b (Hz*min*mL/µg)	A (Hz*min)	R	Prueba de t ⁽²⁾		
					tb	ta	tr
Tebuconazol	0,1 – 5	161,0	36,73	0,998	33692,73	255322,74	33692,73
Oxadixyl	0,1 – 5	89,49	24,95	0,999	577250,03	76174,68	577250,03

¹Numero de ensayos N:15, numero de niveles K:5; número de replicas por nivel m:3.

² El valor de Ttabla es de 2,069 para (15-2) grados de libertad y 95% de confianza.

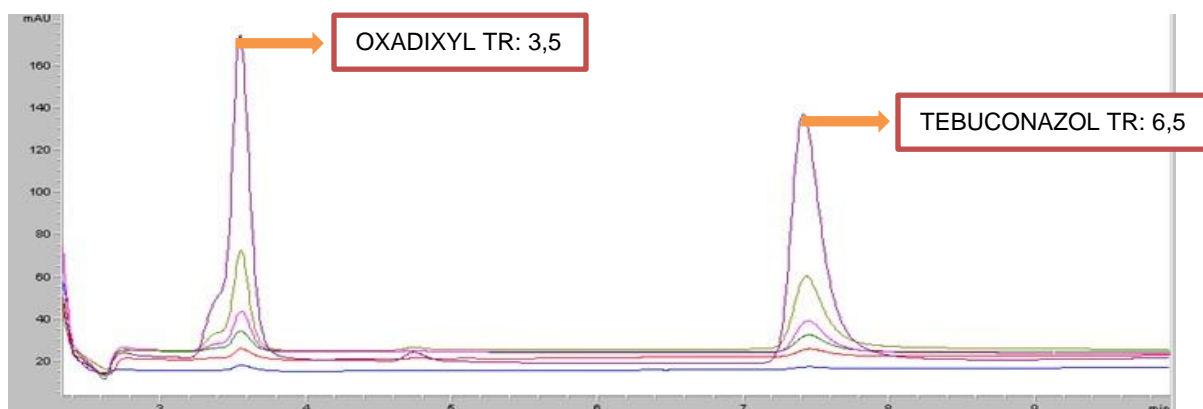


Figura 13. Perfil cromatográfico de la curva de calibración de Tebuconazol y Oxadixyl en CaCl₂ 0,01 M

2.3 Conclusiones

En la validación de la metodología desarrollada tanto para Bromuro como para los fungicidas se encontró que es específica y selectiva.

La precisión de la metodología estudiada como repetibilidad en ambos casos presenta una relación de HorRat <2 , lo cual indica que la metodología es precisa.

En la evaluación de la linealidad se determinó que las curvas de calibración se ajustan a un modelo de regresión lineal, presentan una correlación significativa entre la respuesta y la concentración y finalmente no presentan desvíos de linealidad para el rango de concentraciones evaluado para el bromuro y los dos fungicidas.

Los límites de detección y cuantificación para el bromuro son 0,14 y 0,47 ppm respectivamente. Para el Tebuconazol: LD= 0,04 y LC0,14 ppm y para el Oxadixyl 0,05 y 0,16 ppm respectivamente.

Capítulo III. Ensayos de infiltración

3.1 Materiales y métodos

3.1.1 Caracterización fisicoquímica de los suelos utilizados:

El suelo fue recolectado en Aquitania (Boyacá, Colombia); a una profundidad de 0-10; 10-20 y 20-30 cm. Las muestras fueron secadas al aire, pasadas por un tamiz de 2 mm y guardadas a temperatura ambiente para poder caracterizar sus propiedades fisicoquímicas en las dos columnas de suelo empleadas en los ensayos (Tablas 14 y 15).

Para caracterizar los dos suelos usados en las columnas, se evaluaron los siguientes parámetros fisicoquímicos por triplicado utilizando como resultado final el promedio de dichas mediciones.

▪ 3.1.1.1 Humedad Higroscópica.

Se determinó mediante el método gravimétrico, a través de la diferencia de peso de 10 g de suelo seco a temperatura ambiente y posteriormente a 105°C durante 24 horas.

- **3.1.1.2 Textura.**

Se determino por el Método de Boyoucos, el cual está basado en la ley de Stokes y consistió en medir la densidad del suelo (50 g) en agua (1 L) con un hidrómetro a diferentes tiempos.

En primer lugar, se toman 50 g de suelo a los que se añaden 10 mL de solución dispersante ((NaPO₃)₆ y Na₂CO₃) y se lleva a agitación mecánica por 15 min. Después las muestras se transfieren a una probeta de 1 L y se enrasa con agua destilada, se agita con la ayuda de un Émbolo y se realiza la primera lectura de densidad relativa con el Hidrómetro a 40 s, tiempo en el cual se han sedimentado las arenas midiéndose así los limos y las arcillas. Luego se toma otra lectura a las 2 h, tiempo en el cual han sedimentado los limos quedando las arcillas en suspensión.

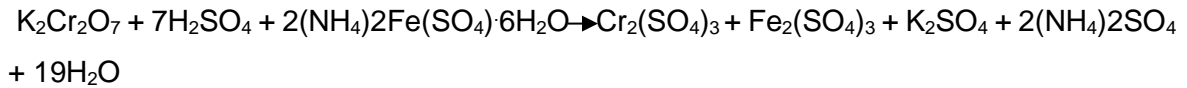
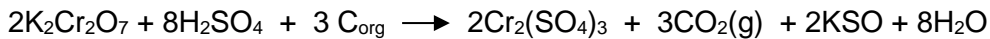
- **3.1.1.3 pH.**

Se determinó por medio del uso de un potenciómetro para cuantificar la actividad de los iones H⁺ en el suelo. Se tomaron 20 g de suelo en suspensión con agua destilada, empleando una relación 1:2 (suelo-agua), se agitó intermitentemente durante una hora (1 minuto cada 5 minutos) y finalmente se midió el pH.

- **3.1.1.4 Contenido de carbón orgánico.**

Se determinó mediante el uso del método Walckley-Black, el cual consiste en oxidar el carbón orgánico presente en el suelo con un agente oxidante (1N) en medio ácido (H₂SO₄). Se pesaron muestras de suelo entre los 0,1 y 0,3 g, con 10 mL de solución oxidante y 20 mL de ácido; se agitó y se dejó enfriar por un periodo de 30 min. Una vez frío se le adicionan 150 mL de agua destilada, 10 mL de H₃PO₄ y tres gotas de indicador (difenilamina), valorando el exceso de K₂Cr₂O₇ con una solución acuosa de (NH₄)₂Fe(SO₄), llevándose un blanco de muestra.

Las reacciones ocurridas en la determinación son:



Para pasar de carbono orgánico a materia orgánica (ecuación 11), se debe multiplicar por el factor de Van Bemmelen, deducido estadísticamente y que supone que la M.O (materia orgánica) del suelo contiene un 58% de carbono orgánico.

$$\% \text{M.O.} = \% \text{C} \times 1,724 \quad \text{Ecuación 11. Materia orgánica}$$

Los resultados se expresan como porcentaje de materia orgánica (FAO, 2017).

▪ 3.1.1.5 Densidad Aparente:

La densidad aparente, se define como la masa de muchas partículas del material dividida por el volumen total que ocupan. La densidad aparente (DA) es una propiedad del suelo ampliamente utilizada en la agricultura, relacionada principalmente con las prácticas de manejo en suelos y de las aguas. La DA es la característica que en mayor grado influye sobre la productividad de los cultivos, debido a su estrecha relación con otras propiedades del suelo (Salamanca & Sadaghian, 2005).

Cuando la densidad aparente del suelo aumenta, se incrementa la compactación y se afectan las condiciones de retención de humedad. La DA es afectada por el espacio poroso, el cual a su vez está determinado principalmente por la materia orgánica. A medida que aumenta la MO y es espacio poroso, disminuye la DA y viceversa.

Esta prueba consiste en sumergir 2 o 3 veces un terrón de suelo no disturbado previamente pesado, en una porción de parafina de aproximadamente 500 g (a 60°C); hasta quedar

cubierto totalmente con el fin de impermeabilizarlo. Posteriormente se pesa el terrón parafinado y reportar su dato (Masa del suelo húmedo con parafina pesado al aire). Pesar de nuevo el terrón, pero sumergido en agua con ayuda de una malla en un vaso de precipitado, para conocer el volumen de agua desplazado por el terrón. (Universidad Nacional de Colombia, 2011).

▪ **3.1.1.6 Capacidad de Intercambio Catiónico:**

En este método de tres etapas, la saturación del suelo con una solución de acetato de amonio 1M a pH=7, implica el reemplazo de todos los cationes presentes en el complejo coloidal por el ión amonio y posterior lavado para eliminar el exceso de sal utilizando alcohol etílico a fin de reducir al mínimo la hidrólisis. Luego el suelo se lava con cloruro de sodio para desplazar el amonio de las posiciones de intercambio. El amonio desplazado forma cloruro de amonio al cual se agrega formaldehído con el propósito de producir ácido clorhídrico. Éste último se titula con hidróxido de sodio estandarizado.

▪ **3.1.1.7 Densidad Real:**

La densidad real de un suelo es la relación que existe entre la masa de las partículas sólidas y el volumen ocupado por las mismas, es decir, se excluye el volumen ocupado por los poros que hay entre las partículas.

La masa y el volumen de las partículas sólidas se determinan a través de un picnómetro de volumen conocido.

Se toman 2g de suelo seco en el picnómetro, se tapa y pesa. Después se añade agua destilada y desgasificada al picnómetro hasta completar un tercio de su volumen. Dejar 5 min en ultrasonido, llenar hasta dos tercios del volumen tapar y llevar nuevamente ultrasonido 5 min. Por último, se llena completamente con agua, se tapa y se lleva a ultrasonido por 5 min. Se pesa el picnómetro tapado con suelo y agua. Finalmente, se

limpia el picnómetro y se seca, se llena con agua destilada, se desgasifica en ultrasonido y se pesa nuevamente.

▪ **3.1.1.8 Capacidad de campo:**

La capacidad de campo de un suelo representa el contenido de humedad que se alcanza cuando, una vez completamente humedecido se deja drenar libremente. En este momento los macroporos se encuentran ocupados por aire y los microporos por agua. El término “capacidad de campo”, tradicionalmente utilizado por los edafólogos, es equivalente al de “capacidad de retención de agua”.

Se determinó tomando aproximadamente 100 g de suelo seco al aire y tamizado por 2 mm. En un vaso plástico orificios de drenaje en la parte inferior y se coloca papel de filtro de modo que los orificios queden cubiertos. Se llena completamente un vaso plástico de 50 mL con suelo seco al aire y tamizado por 2 mm. Pesar el conjunto vaso-suelo. Añadir agua destilada sobre el suelo hasta que este esté saturado. Dejar drenar el agua a temperatura ambiente por 24 h. Pesar transcurridas las 24 horas el conjunto vaso + suelo + agua retenida.

Tabla 14. Propiedades fisicoquímicas del suelo usado en la primera columna

PROPIEDADES FISICOQUIMICAS											
PROFUNDIDAD	TEXTURA			% HH ¹	% CO	% MO	pH	Cl ²	DR ³	DA ⁴	CC ⁵
	% ARCILLAS	% ARENAS	% LIMOS								
0 - 10 cm	35±1	30±0	35±1	5,41±0,13	2,35±0,20	4,09±0,35	5,32±0,01	21,35±0,46	1,19±0,01	1,37±0,11	45,00±0,73
10 - 20 cm	35±1	27±1	38±0	12,1±0,66	1,84±0,21	3,20±0,36	5,33±0,02	18,35±0,34		1,32±0,07	44,91±0,59
20 - 30 cm	37±1	28±0	35±1	10,0±0,14	1,55±0,16	2,70±0,28	5,33±0,01	10,05±0,37		1,31±0,06	47,24±0,27

Tabla 15. Propiedades fisicoquímicas del suelo usado en la segunda columna

PROPIEDADES FISICOQUIMICAS											
PROFUNDIDAD AD	TEXTURA			% HH ¹	% CO	% MO	pH	CI ²	DR ³	DA ⁴	CC ⁵
	% ARCILLAS	% ARENAS	% LIMOS								
0 - 10 cm	33±1	29±1	38±1	5,34±0,14	3,20±0,13	5,57±0,22	5,44±0,01	32,26±0,44	1,19±0,01	1,37±0,11	45,00±0,73
10 - 20 cm	42±1	47±1	11±2	9,93±0,15	3,01±0,19	5,23±0,32	5,42±0,02	27,94±0,32		1,32±0,07	45,51±0,59
20 - 30 cm	45±1	35±0	20±1	11,9±0,92	2,71±0,18	4,73±0,32	5,43±0,01	13,17±0,55		1,31±0,06	47,24±0,27

¹ HH humedad higroscópica

² CI capacidad intercambio (meq 100g⁻¹)

³ DR Densidad real (mg L⁻¹)

⁴ DA Densidad Aparente (mg L⁻¹)

⁵ CC Capacidad de campo

El suelo presenta una acidez fuerte, bajo contenido de materia orgánica para la zona, y tiene un nivel óptimo de arcillas.

Se observa diferencias en el contenido de MO entre el suelo de la columna I y el de la columna II, debido probablemente a la irregular distribución de las enmiendas con gallinaza que se hacen en la zona. Los resultados de análisis muestran que el contenido de MO disminuye con la profundidad, debido a que la aplicación de gallinaza, se realizan en los primeros cm de la capa arable de los suelos.

Se observa además un incremento del contenido de arcillas con la profundidad, debido probablemente a un fenómeno de translocación típico en los suelos. Las arcillas, partículas coloidales pueden llevar adheridas moléculas de plaguicidas ya que presentan alto poder de adsorción y de esta forma participar en la movilidad de los plaguicidas (Universidad Nacional de Colombia, 2011).

3.1.2 Fungicidas y reactivos:

Se emplearon estándares analíticos de Oxadixyl pureza 98,5% (Dr. Ehrenstorfer) y Tebuconazol pureza 98,0% (Dr. Ehrenstorfer). El acetronitrilo y etanol grado HPLC

empleado fueron de la marca J.T. Baker. El agua desionizada se obtuvo por sistema Milli/Q. El KBr de 99% de pureza fue de la marca Merck.

3.2 Experimento de infiltración:

Los estudios de lixiviación de los fungicidas se realizaron en una columna con suelo sin disturbar (longitud 30 cm, diámetro 14 cm), bajo condiciones de no saturación, a dos diferentes flujos de 11 mL h^{-1} ($37,68 \text{ mm d}^{-1}$) y $5,5 \text{ mL h}^{-1}$ ($17,2 \text{ mm d}^{-1}$); y una temperatura entre $18\text{-}20^\circ\text{C}$ y oscuridad para evitar fenómenos de foto descomposición.

El suelo se empacó manualmente respetando las tres profundidades de suelo colectadas en las columnas de PVC. La columna se sometió a vibración por etapas, hasta obtener la densidad aparente correspondiente a cada profundidad (Tabla 14 y 15).

Previo al inicio de los ensayos de infiltración el suelo se humedeció por capilaridad con una solución de CaCl_2 0,01 M, con el fin de evitar la presencia de burbujas de aire y tener una humedad uniforme.

Los ensayos de infiltración se realizaron bajo condiciones de flujo constante y no saturación. Para mantener condiciones de insaturación se aplicó una presión negativa por diferencia de altura entre la base de la columna y el nivel constante de agua a la salida de la columna (10 cm) mientras la superficie del suelo se mantuvo bajo condiciones de presión atmosférica. Se ajustó el flujo, hasta que se mantuvo constante, mediante el uso de una bomba peristáltica.

Se inyectó un pulso de una solución de CaCl_2 0,01 M, que contenía un trazador (bromuro) y los fungicidas Oxadixyl y Tebuconazol (concentración $42,4 \text{ mgL}^{-1}$ de Br $3,97 \text{ mgL}^{-1}$ de cada uno de los fungicidas). Después del pulso, por medio de una bomba peristáltica se simuló una lluvia artificial con solución acuosa de CaCl_2 0,01 M, hasta que no se detectaron más los solutos en los percolados (Figura 14).

El contenido de agua en el suelo medido a través del análisis fue analizado con una sonda (ThetaProbe type ML2x/d, AT Delta-T Devices) conectada a un "datalogger" (HH2 Moisture Meter), localizado a la mitad de la altura de la columna.

Los lixiviados de la columna fueron colectados en intervalos de 10 horas en botellas plásticas de 120 mL, las muestras se pesaron y fueron almacenadas a 4°C para su posterior análisis. Los volúmenes de los lixiviados fueron determinados graviméricamente. En el segundo ensayo de infiltración se recogieron en intervalos de 5 horas.

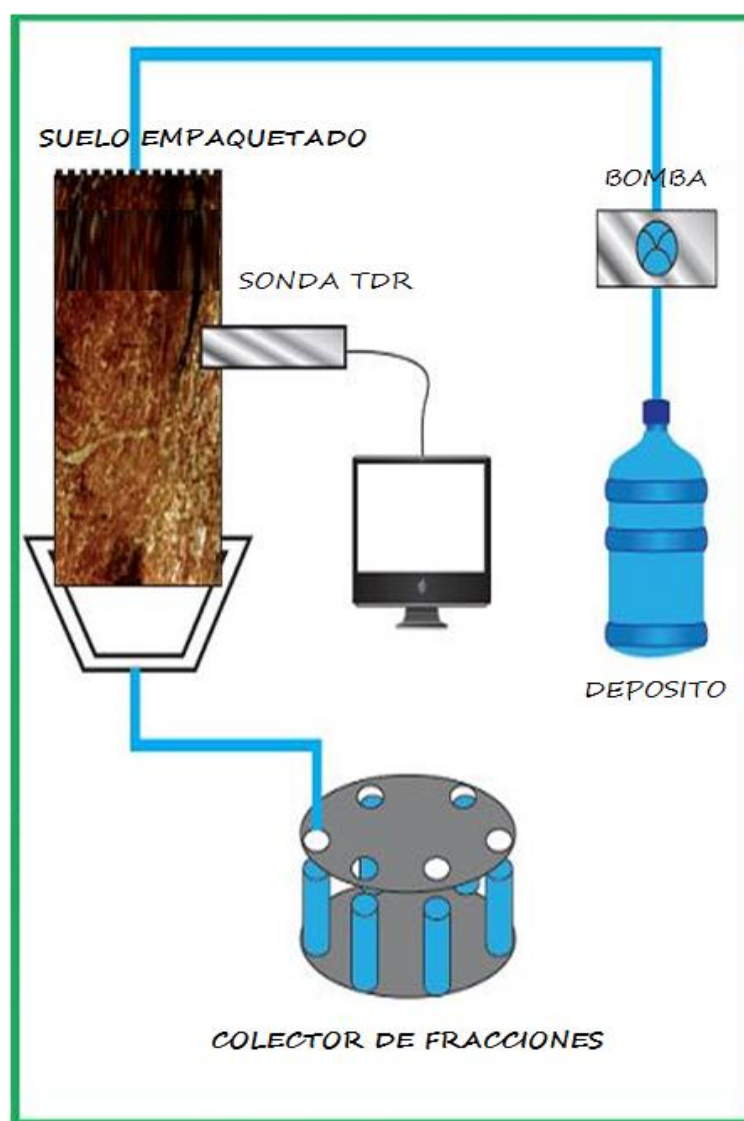


Figura 14. Diagrama del experimento de infiltración

3.3 Análisis de muestras de los lixiviados:

La concentración de los fungicidas fue medida por inyección directa por Cromatografía Líquida de Alta Eficiencia (HPLC), con un equipo Agilent Technologies 1100 con inyector manual Serie Agilent 1100 (Loop 20 μL), equipado con desgasificador de vacío y bomba cuaternaria; unido a una columna analítica RP-18 (25 cm x 4 mm di, 5 μm df), acoplada a un detector de arreglo de diodos (DAD) Serie Agilent 1100. La fase móvil empleada fue acetonitrilo: agua (70:30), modalidad isocrática, flujo de 0,8 mL min^{-1} y longitud de onda de 200 nm.

La columna analítica empleada para bromuro fue una Alltech Alsep (100 x 4.6 mm, 7 μm) y como fase móvil se empleó un buffer acuoso 100% $\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ 2,8/2,2 nM, en modalidad isocrática, con un flujo 1,2 mL min^{-1} .

3.3.1 Extracción de muestras de suelo:

Después del análisis de infiltración, las columnas de suelo fueron divididas en 6 secciones horizontales de 5 cm (0-5, 5-10, 10-15, 15-20, 20-25, 25-30 cm). El suelo fue secado a temperatura ambiente, pesado y tamizado (2 mm). Se tomaron 5 g de suelo seco de cada fracción de suelo y se le adicionaron 10 mL de metanol. Las muestras fueron agitadas por 24h. Posteriormente fueron centrifugadas a 5000 rpm durante 5 min. Los extractos metanólicos se llevaron a sequedad y se redisolviaron en 5 mL de CaCl_2 0,01 M, posteriormente fueron filtrados (45 μm) y analizados por inyección directa en HPLC en las condiciones cromatografías descritas anteriormente.

3.4. Curvas de elución del bromuro y los fungicidas:

Las curvas de elución se obtienen representando la concentración relativa del bromuro en solución (cociente entre la concentración en el efluente, C, y la concentración inicial aplicada en la solución, C_0) frente al volumen de elución relativo (cociente entre el volumen de elución en el tiempo, V, y el volumen de poro, V_p). Para cada punto de concentración

se ha considerado como tiempo real, el tiempo medio del intervalo de colecta, ya que la concentración final en cada fracción es la media de las concentraciones del efluente registradas en ese intervalo de tiempo.

En las figuras 15 y 16 donde se representan las BTC del bromuro y el Oxadixyl para los ensayos de infiltración I y II, se observa que la curva del plaguicida presenta asimetría a la izquierda y un incremento en el “*tailing*” o coleo comparada con la curva del bromuro en ambas figuras. Esto nos muestra que el Oxadixyl es más retenido que el Bromuro por la materia orgánica y las arcillas presentes en el suelo estudiado. Esta forma de la curva de elución es indicativa de un fenómeno de transporte en condiciones de no equilibrio.

En la Figuras 15 y 16, se observa que todo el fungicida es lixiviado después de 10 volúmenes relativos de poro en el primer ensayo y 2,13 volúmenes relativos de poro relativos en el segundo ensayo (1 mes).

La velocidad de Darcy fue calculada mediante la Ecuación 12:

$$q = \frac{\textit{flujo}}{\pi r^2} \quad \text{Ecuación 12. Velocidad de Darcy}$$

Donde r^2 es el radio de la columna

Los resultados muestran un porcentaje de recuperación del Bromuro de 98,7% (columna I) y de 92,6% (columna II), resultado esperado, debido a que el bromuro es un elemento traza no reactivo, que sirve en el estudio para caracterizar el movimiento del agua. Estudios previos muestran similares porcentajes de recuperación del elemento traza (Pot, y otros, 2005); (Dousset, Thevenot, Pots, Imunek, & Andreux, 2007).

Los tiempos T pico de bromuro fueron 1,021 y 0,397 volúmenes de poro para los ensayos I y II respectivamente. Estos tiempos están en concordancia con los encontrados en la bibliografía en ensayos de columnas de suelos para lixiviación de plaguicidas (Fernández, Nogales, & Romero, 2015);

En la Tabla 16 también se muestran los bajos valores de aparición (Tpico) del fungicida en los lixiviados a 0,637 y 0,723 volúmenes de poro para los ensayos I y II respectivamente. Los porcentajes de recuperación del Oxadixyl fueron de 96,7% (columna I) y de 92,16% (columna II), indicando así su baja retención en suelo y un alto potencial de contaminación de aguas subterráneas. Las altas tasas de recuperación de la molécula indican que los mecanismos de adsorción iniciales en suelo son reversibles con el tiempo y que no hay degradación de la molécula durante el desarrollo de la infiltración. No existen a nivel nacional o mundial estudios similares de lixiviación de este fungicida, pero estos resultados están de acuerdo a sus bajos coeficientes de adsorción en suelo (Mosquera, Obregon, Celis, & Guerrero, 2016), reportaron valores de K_d entre 0,3 y 5,8 L Kg⁻¹, para un suelo de la región de Cundinamarca (Colombia), indicando que el fungicida es poco retenido en suelos tropicales. El índice GUS = 4,58 reportado por la PPDB: Pesticide Properties Data Base (PPDB, 2020), que indica elevado potencial de lixiviación esta también en línea con estos resultados.

El análisis de los extractos del suelo no se detectó Oxadixyl, ya que prácticamente todo el Oxadixyl se obtuvo en los lixiviados. Esto evidencia que desde el punto de vista de su eficacia no alcanza su objetivo, y ambientalmente no es viable utilizar este tipo de principio activo en la zona.

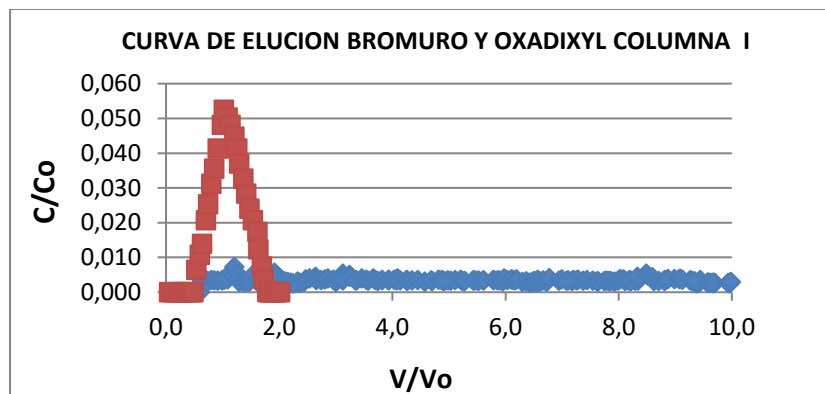


Figura 15. Comparación de las BTC del Bromuro y el Oxadixyl en la columna I: (--) Oxadixyl; (--) Bromuro

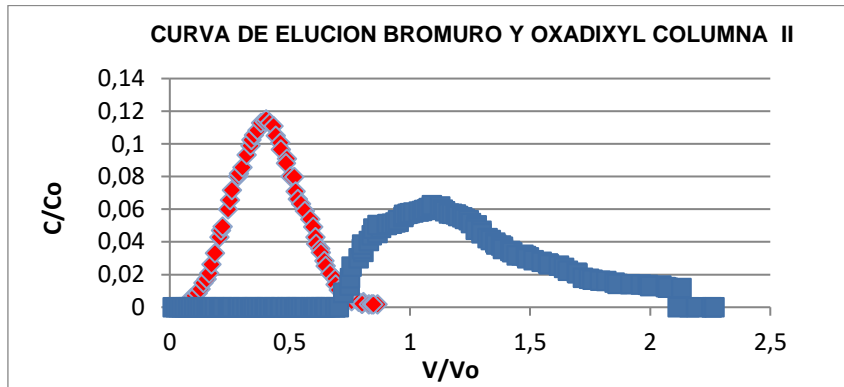


Figura 16. Comparación de las BTC del Bromuro y el Oxadixyl en la columna II:(--)
Oxadixyl; (--) Bromuro

Tabla 16. Parámetros de transporte experimentales para las curvas de lixiviación de Bromuro y Oxadixyl: q es la velocidad de Darcy; θ es el contenido volumétrico en agua; M es el porcentaje de fungicida 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.

COLUMNA	COMPUESTO	q (cm h ⁻¹)	θ	M %	T_o	T_{pico}
I	Bromuro	0,075	45,8	98,7	0,486	1,021
	Oxadixyl			96,7	0,637	1,141
II	Bromuro	0,034	43,8	92,6	0,089	0,397
	Oxadixyl			92,1	0,723	1,092

El fungicida Tebuconazol no se encontró en los análisis de los recolectados de la columna, en ninguno de los dos ensayos. Estos resultados están de acuerdo a lo reportado por otros autores que muestran que tebuconazol se retiene en la capa superior del suelo. Por ejemplo, (Fenoll, Encarnacion, Flores, Hellin, & Navarro S, 2010); obtuvieron menos del 5 % del fungicida en los lixiviados de la columna de suelo en condiciones de saturación.

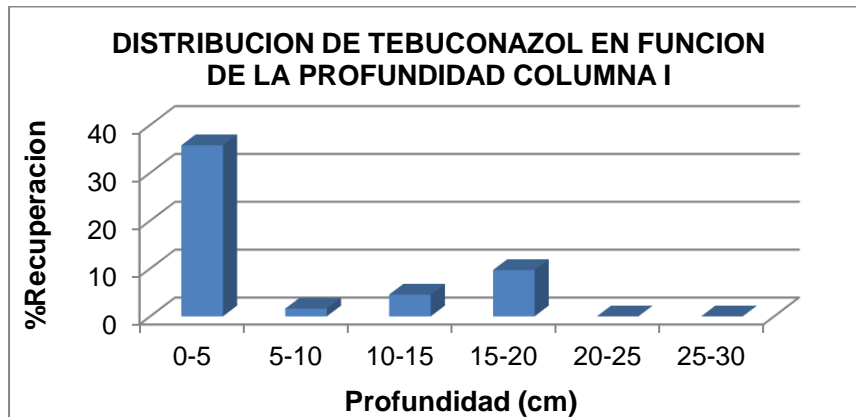


Figura 17. Distribución de Tebuconazol en el perfil del suelo de la columna I, después de $13,1 V_{\text{poro}}$

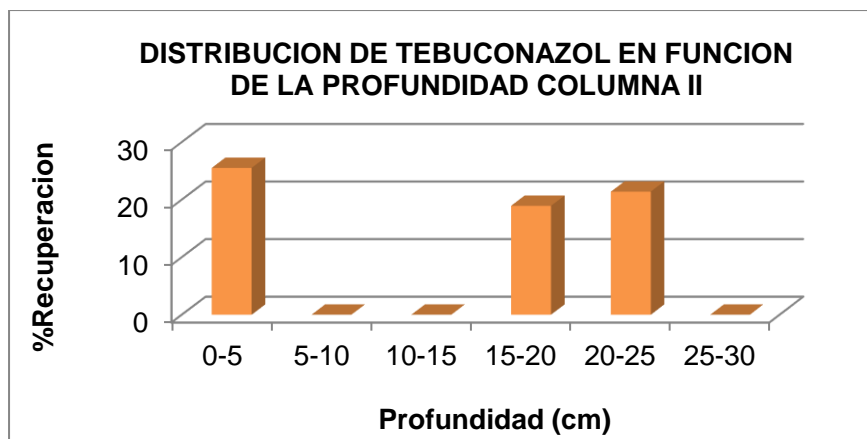


Figura 18. Distribución de Tebuconazol en el perfil del suelo de la columna II, después de $8,6 V_{\text{poro}}$

En las figuras 17 y 18 se muestra la distribución del Tebuconazol en los dos diferentes ensayos, donde se observa una alta retención del fungicida en las primeras capas del suelo primers (0-5 cm de profundidad), donde es fuertemente adherido y donde la cantidad de materia orgánica es mayor. Este comportamiento similar al obtenido por otros autores que encontraron que la molécula se retiene principalmente en los primeros 15 cm de suelo (Alvarez, Sanchez, Ordax, Marin, & Rodriguez, 2017). Según el reporte de la FAO, la adsorción del Tebuconazol, en los primeros 15 cm de suelo varía entre 28% y 74% (FAO, 2017)

En los extractos metanólicos se recuperó solo el 52% de Tebuconazol agregado (I columna) lo que sugiere que el 48% de Tebuconazol es degradado al interior de la columna. En la segunda columna se recuperó el 66% de Tebuconazol en los extractos de suelo. La diferencia entre ambos ensayos podría estar relacionada con el mayor tiempo de residencia del fungicida con el suelo, (80 días columna I, 35 días columna II), ya que según la bibliografía se reportan tiempos de vida media de entre 75 y 178 días, (FAO, 2017); (Mosquera C. , 2009).

Debido a su baja solubilidad en agua y su alta retención en el suelo, el Tebuconazol tiene una baja movilidad, una baja tasa de lixiviación y una baja tendencia a contaminar aguas superficiales en esta zona. A pesar de su movimiento lento en el perfil del suelo, su distribución en profundidad (Figuras 17 y 18) sugieren que puede llegar a lixiviar aguas subterráneas en un largo periodo de tiempo después de la aplicación. Su baja movilidad y la alta retención en suelo favorecen que tenga alta tendencia de contaminar aguas superficiales por escorrentía, adsorbido en las partículas de suelo y llegar finalmente al Lago.

3.5 Conclusiones

Los resultados obtenidos en este estudio muestran que el Oxadixyl tuvo una alta movilidad en las columnas de suelo y puede lixiviar fácilmente por efecto de las aguas de irrigación o lluvias, existiendo un alto riesgo de que la molécula alcance la capa freática y riesgo de contaminación de aguas subterráneas. A mayor velocidad de infiltración, la recuperación en los percolados de Oxadixyl aumenta, indicando mayor potencial de lixiviación.

Las interacciones del Tebuconazol con este tipo de suelo indican que es más retenido que el Oxadixyl, su movilidad en este es baja y presenta mayor riesgo de contaminación de las aguas superficiales de Lago de Tota por escorrentía. Aunque, su movimiento a través de la columna es lento, es continuo y puede llegar a contaminar no solo aguas superficiales sino también aguas subterráneas, a medida que aumente su tiempo de contacto con suelo.

Sin embargo, en el caso del Tebuconazol, la recuperación en los extractos metanólicos muestra que al aumentar el tiempo de contacto suelo plaguicida se incrementa su degradación (columna I frente a columna II); reduciendo con ello el riesgo de lixiviación.

Capítulo IV. Modelación matemática

4.1 Estimación de parámetros de transporte:

El estudio de los mecanismos de transporte de contaminantes presentes en suelo y agua ha despertado un gran interés en los últimos años debido la preocupación que existe sobre su efecto en la calidad del medio ambiente, su entrada a la cadena trófica y por tanto sus consecuencias sobre la salud humana a corto y largo plazo.

Es factible llevar a cabo estudios experimentales sobre su comportamiento en campo, pero estas evaluaciones pueden llegar a ser costosas y extenuantes por la cantidad de tiempo y análisis empleados. El modelamiento es una forma cuantitativa de entender y sintetizar sistemas y fenómenos complejos. A través del modelamiento se pueden utilizar técnicas que apliquen conceptos básicos y que permitan predecir las respuestas que puede generar un determinado sistema. Lo que se busca es representar la realidad de una manera

simplificada. Para ello, lo que se hace es representar un sistema complejo a través de un modelo (ANH, 2019).

Los modelos dada su concepción se clasifican en Determinísticos y Estocásticos de acuerdo a las relaciones de causalidad o aleatoriedad que se asuman para describir el fenómeno. Cuando la relación entre la entrada y la salida del modelo se trata de explicar en forma causal, es decir que en el proceso existe una entrada que determina la salida del sistema como función del tiempo, se dice que el modelo es determinístico. Es por esto que los modelos que se aplican para el transporte de contaminantes en columnas de suelo y condiciones controladas (laboratorio) son de tipo Determinístico (Toride, Leij, & Van Genuchten, 1999).

El modelo de libre acceso utilizado en esta investigación, STANMOD está basado en el código CXTFIT 2.1 y permite estimar los parámetros de transporte de los contaminantes tales como: K_d , k (tasa de degradación), velocidad de poro, coeficiente de dispersión hidrodinámica. El modelo puede emplearse en la resolución del problema inverso, en el cual, a partir de los datos experimentales (curvas BTC) se pueden ajustar diferentes ecuaciones para analizar y estimar los parámetros que rigen el transporte de una sustancia en el perfil del suelo. Las diferentes soluciones matemáticas del transporte de contaminantes solubles en medios porosos que contiene el código CXTFIT 2.1 se describen a continuación (Toride, Leij, & Van Genuchten, 1999).

4.1.1 Modelo clásico de equilibrio (CDE)

Este modelo se basa en la ecuación de convección - dispersión, bajo la hipótesis que la degradación del fungicida ocurre únicamente en la fase líquida.

La ecuación de convección – dispersión (ecuación 13) para transporte unidimensional de solutos, sujeta a la adsorción, con degradación de primer orden y producción de orden cero, en un suelo homogéneo, se describe como:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\rho}{\theta} \frac{\partial S}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v \frac{\partial C}{\partial x} - \mu_{liq} C \quad \text{Ecuación 13. Ecuación convección – dispersión}$$

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, 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 es el coeficiente de dispersión ($\text{cm}^2 \text{h}^{-1}$) y μ_{liq} el coeficiente de degradación de primer orden para la fase líquida (h^{-1}).

Este modelo asume que μ no puede ser negativa, y asume que la adsorción puede estar descrita por una isoterma lineal descrita por la ecuación 14:

$$S_{eq} = K_d C_{eq} \quad \text{Ecuación 14. Concentración en equilibrio}$$

Donde S_{eq} y C_{eq} son las concentraciones adsorbidas en equilibrio y en la fase líquida y K_d el coeficiente de partición (Kg L^{-1}). Donde K_d es una constante de distribución empírica.

Utilizando la ecuación 14 y asumiendo flujo en estado estacionario en un suelo homogéneo, la ecuación 13 se podría reescribir como:

$$R \frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v \frac{\partial C}{\partial x} - \mu_{liq} C \quad \text{Ecuación 15. Ecuación convección – dispersión}$$

Donde μ_{liq} : Coeficiente de primer orden.

Tabla 17. Parámetros adimensionales para el modelo de equilibrio CDE					
Parámetros	T	Z	P	R	C
Expresiones	$vt \text{ L}^{-1}$	$X \text{ L}^{-1}$	$vL \text{ D}^{-1}$	$1+(\rho K_d \theta^{-1})$	$C C_o^{-1}$

C_o y L representan la concentración y longitud respectivamente.

R: coeficiente de retardo

P: número de Péclet:
v : velocidad de poro
T: Temperatura
Z: Profundidad del suelo

4.1.2 Modelo de no equilibrio de origen físico (PNE)

El transporte de solutos en el suelo puede verse afectado por una variedad de sustancias químicas y procesos físicos que se encuentran fuera del equilibrio (Toride, Leij, & Van Genuchten, 1999); (Nielsen, Van Genuchten, & Bilggar, 1986). En este modelo, el no equilibrio es causado por un régimen de flujo de agua heterogéneo en la columna. Este modelo considera que la fase líquida está dividida en dos regiones diferentes, asociadas a diferentes tipos de poros: una región móvil y otra inmóvil. El flujo de agua está restringido únicamente a la región móvil y la región inmóvil correspondería a una fase estancada localizada en el interior de los agregados de la fase sólida (ecuación 16) (Coats & Smith, 1964):

$$\theta = \theta_m + \theta_{im} \quad \text{Ecuación 16. División fase líquida}$$

Donde θ_m es el contenido volumétrico en agua de la fase móvil y θ_{im} el contenido volumétrico en agua de la fase inmóvil.

La transferencia del soluto entre las dos regiones puede ocurrir por difusión, mediante un proceso cinético de primer orden. El modelo se basa en las ecuaciones 17 y 18:

$$\theta_m R_m \frac{\partial C_m}{\partial t} = \theta_m D_m \frac{\partial^2 C_m}{\partial x^2} - \theta_m v_m \frac{\partial C_m}{\partial x} - \mu_{liq} \theta_m C_m - \alpha (C_m - C_{im}) \quad \text{Ecuación 17. Modelo PNE}$$

$$\theta_{im} R_{im} \frac{\partial C_{im}}{\partial t} = \alpha (C_{im} - C_m) - \mu_{liq} \theta_{im} C_{im} \quad \text{Ecuación 18. Modelo PNE}$$

Donde C_m y C_{im} son las concentraciones de soluto para la región móvil e inmóvil (mg/cm^3), R_m y R_{im} los coeficientes de retardo para la fase móvil e inmóvil, y μ sería el coeficiente de

transferencia de masa entre la fase móvil e inmóvil (h^{-1}). Estas ecuaciones se pueden escribir en una forma adimensional (ecuación 19 y 20):

$$\beta R \frac{\partial C_1}{\partial T} = \frac{1}{P} \frac{\partial^2 C_1}{\partial Z^2} - \frac{\partial C_1}{\partial Z} - \omega(C_1 - C_2) - \mu_1 C_1 \quad \text{Ecuación 19. Modelo PNE}$$

$$(1 - \beta)R \frac{\partial C_2}{\partial T} = \omega(C_1 - C_2) \quad \text{Ecuación 20. Modelo PNE}$$

Donde C_1 y C_2 son las concentraciones relativas en la fase móvil e inmóvil,

Tabla 18. Parámetros adimensionales para el modelo de no equilibrio de origen físico PNE

Parámetros	T	Z	P	R	C_1	C_2
Expresiones	$v_t L^{-1}$	$X L^{-1}$	$vL D^{-1}$	$1+(\rho K_d \theta^{-1})$	$C_m C_o^{-1}$	$C_{im} C_o$

Donde:

- C_o : concentración inicial ($mg\ cm^{3(-1)}$)
- L: longitud de la columna
- R: coeficiente de retardo
- P: número de Péclét:
- v : velocidad de poro
- T: Temperatura
- Z: Profundidad del suelo

En este modelo aparecen parámetros adicionales al modelo de equilibrio, los cuales se relacionan con la región móvil y la inmóvil:

β : porcentaje de la fracción móvil respecto a la fracción total (ecuación 21):

$$\beta = \frac{\theta_m + f\rho K_d}{\theta + \rho K_d} \quad \text{Ecuación 21. Porcentaje } \beta$$

$0 < \beta < 1$, cuando $\beta = 1$, no existen diferencias entre la región móvil e inmóvil, es decir estamos en el caso de CDE (Toride, Leij, & Van Genuchten, 1999); (Coats & Smith, 1964); (Langer, Gaber, Wraith, Huwe, & Inskeep, 1999).

En esta ecuación f es la fracción de sitios de adsorción en contacto con la región móvil.

ω es un parámetro relacionado con la difusión entre la fase móvil e inmóvil (ecuación 22):

$$\omega = \frac{\alpha L}{\theta v} \quad \text{Ecuación 22: Parámetro } \omega$$

$0 < \omega < 100$, cuando los valores de α son muy elevados, no existen diferencias entre la fase móvil e inmóvil y el modelo de transporte sería CDE.

μ_1 relacionado con la degradación en la fase móvil vendría dado por (ecuación 23):

$$\mu_1 = \frac{L\mu_{liq}}{v} \quad \text{Ecuación 23. Parámetro } \mu_1$$

4.1.3 Modelo de no equilibrio de origen químico (CNE): “two-site model”

Este modelo divide los sitios de adsorción del suelo en dos tipos, Tipo-1 (equilibrio) en los cuales la adsorción ocurre de manera instantánea y viene descrita por las isothermas de adsorción, y los Tipo-2 (cinética de primer orden) en los que la adsorción va a ser dependiente del tiempo y seguirá cinéticas de primer orden.

Algunos parámetros adimensionales de este modelo tienen la misma ecuación (ecuaciones 24 y 25) que los parámetros del modelo de no equilibrio físico PNE, pero no tienen el mismo significado:

$$\beta = \frac{\theta + f\rho K_d}{\theta + \rho K_d} \quad \text{Ecuación 24. Porcentaje } \beta$$

$$\omega = \frac{\alpha(1-\beta)RL}{v} \quad \text{Ecuación 25: Parámetro } \omega$$

La ecuación 26 nos permite calcular f , la fracción de sitios Tipo-1

$$f = \frac{\beta(\theta + \rho K_d)}{\rho K_d} \quad \text{Ecuación 26: Fracción de sitios Tipo-1}$$

Y la ecuación 27 nos permite calcular α , el coeficiente de primer orden de la cinética de adsorción en los sitios Tipo-2

$$\alpha = \frac{\omega v}{(1-\beta)RL} \quad \text{Ecuación 27: Coeficiente } \alpha$$

Los valores de f pueden variar entre 0 y 1. Si $f = 1$, indicaría que todos los sitios son Tipo-1, si $f = 0$, todos los sitios de adsorción serían Tipo-2.

4.2. Programa CXTFIT

Utiliza soluciones analíticas para la estimación de los parámetros de transporte (problema inverso), como el factor de retardo (R), el coeficiente de dispersión D , velocidad de poro v

El coeficiente de dispersión hidrodinámica D y R se estiman a partir de los datos experimentales obtenidos para el bromuro mediante el modelo CDE. Además las ecuaciones del modelo PNE, se emplean también para el ajuste de las curvas de elución (Breakthrough curves, BTC) del elemento traza, con el fin de evaluar la posibilidad de que tengan lugar procesos de no equilibrio de origen físico, y estimar así los valores de R , D , β y ω . El modelo de transporte que mejor se ajuste para el bromuro (de equilibrio o de no equilibrio físico) nos va a permitir caracterizar el movimiento del agua a través de la

columna de suelo. Los mejores valores estimados de D ó D , β y ω (dependiendo del modelo), se introducen en los diferentes modelos para obtener los parámetros de transporte de los fungicidas.

Los parámetros estadísticos que proporciona el software, permiten conocer la bondad del ajuste de los diferentes modelos y con ellos seleccionar el más apropiado para describir la migración del soluto en el perfil del suelo. Estos parámetros se describen a continuación:

Coefficiente de regresión r^2 , el cual nos relaciona las concentraciones observadas con las estimadas.

$$r^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^N (C_i - C_{fi})}{\sum_{i=1}^N (C_i - \bar{C})^2} = 1 - \frac{SSQ}{\sum_{i=1}^N (C_i - \bar{C})^2} \quad \text{Ecuación 28: Coeficiente de regresión } r^2$$

Donde \bar{C} es la media de las N concentraciones observadas. Un valor de r^2 próximo a la unidad nos indica un buen ajuste, mientras que valores cercanos a cero indican una descripción pobre del modelo seleccionado con los datos observados.

La mejor solución de la estimación de los parámetros también puede ser evaluada minimizando la función objetivo (SSQ), que es la sumatoria de los cuadrados de las diferencias entre la concentración real y la concentración ajustada por el modelo.

$$SSQ(b) = \sum_{i=1}^N [C(x_i) - C_f(x_i; b)]^2 \quad \text{Ecuación 29: función objetivo}$$

Donde b representa un vector desconocido que contiene M parámetros ajustables j b ($j = 1, \dots, M$), C y $f C$ son las concentraciones observadas y calculadas o "fijadas" para los i puntos obtenidos de la variable independiente x ($i = 1, \dots, N$).

La varianza se estima por aproximación del valor medio del error al cuadrado, es decir:

$$MSE = \frac{SSQ}{N - M} \quad \text{Ecuación 30: varianza, SME}$$

En el manual del programa CXTFIT 2.1, se muestra más detalladamente la forma de controlar los parámetros iniciales para obtener las soluciones analíticas del problema planteado.

4.3 Resultados y discusión

En la estimación de los parámetros transporte se utilizó el programa Stanmod (Šimůnek et al., 1999) que incluye los algoritmos de CXTFIT 2.1 (Toride, Leij, & Van Genuchten, 1999). Este programa presenta numerosas soluciones analíticas para modelos de transporte, basadas en la ecuación de convección-dispersión. En este caso se escogieron los siguientes modelos determinísticos de transporte: a) en condiciones de equilibrio (Convection–Dispersion Equation, CDE), b) no equilibrio físico (Physical Non Equilibrium, PNE) y c) no equilibrio químico (Chemical Non Equilibrium, CNE). El programa se empleó en la resolución del problema inverso, mediante el ajuste de las soluciones matemáticas teóricas, a los resultados experimentales. Con el modelo PNE, adicionalmente se evaluó que tuvieran lugar procesos de no equilibrio de origen físico, y se estimaron los valores de β (relación entre la porosidad de la fase móvil y la porosidad total útil para el flujo de agua) y ω (coeficiente adimensional de transferencia de materia entre la fase móvil e inmóvil).

4.3.1 Columna I

▪ 4.3.1.1 Bromuro

El ajuste de los modelos matemáticos a las curvas de elución del bromuro sirve para caracterizar el movimiento del agua en la columna, y determinara si ocurre en condiciones de equilibrio o de no equilibrio físico.

Para ajustar los modelos matemáticos a los datos experimentales del bromuro se le dio un valor fijado de $R= 1$, ya que se trata del elemento traza (Montoya, Costa, Liedl, Bedmar, & Daniel, 2006); (Kohne , Schluter, & Vogel, 2011). El valor de inicial de v , velocidad media de poro, fue calculado a partir del valor promedio del flujo a la salida de la columna y el valor promedio del contenido volumétrico de agua ($\Theta = 0,42 \pm 0,2 \text{ cm}^{-3}$) y el coeficiente de

dispersión hidrodinámica D , se estimó a partir de los datos experimentales obtenidos para el bromuro mediante los modelos CDE y PNE.

Los valores estimados para D que mejor se ajusten matemáticamente al comportamiento experimental se utilizarán como datos iniciales en la modelación de los fungicidas.

En la tabla 19 se muestran los valores de ajuste de los modelos CDE y PNE para bromuro. Se observa un mayor valor en el ajuste de la regresión (r^2), con el modelo PNE (r^2 : 0,946) que con CDE (r^2 : 0,763), por tanto, se escogieron los parámetros estimados por PNE para caracterizar el movimiento vertical del fungicida, y esto sugiere que el transporte de flujo de agua en la columna se da en condiciones de no equilibrio físico. Así mismo comparando el valor de la función SSQ de los modelos, observamos que la mejor solución al problema inverso la tiene el modelo PNE, lo que muestra que es la solución que más se ajusta a los resultados en el laboratorio.

Los dos modelos ensayados, CDE y PNE se diferencian también gráficamente (Figura 19); se ajustan ambos al principio de la curva, pero el modelo de no equilibrio es capaz de describir mejor el pico máximo de concentración de bromuro.

Tabla 19. Comparación de los parámetros de transporte del bromuro obtenidos para CDE y PNE a partir de los datos experimentales.		
	CDE	PNE
D	0.25	0,245
V	0,164	0,164
β	---	0,001
ω	---	100
r^2	0,763	0,946
SSQ	$5,34 \times 10^{-2}$	$6,04 \times 10^{-2}$

Donde:

μ_{u1} y μ_{u2} : Degradación de la fase móvil e inmóvil en el suelo: Como el bromuro es un elemento traza, se supone una degradación de cero (0).

v: Velocidad media de Poro

R: coeficiente de retardo

D: Coeficiente de dispersión ($\text{cm}^2 \text{h}^{-1}$).

β : Porcentaje de la fracción móvil, respecto a la total.

ω : Difusión entre la fase móvil e inmóvil.

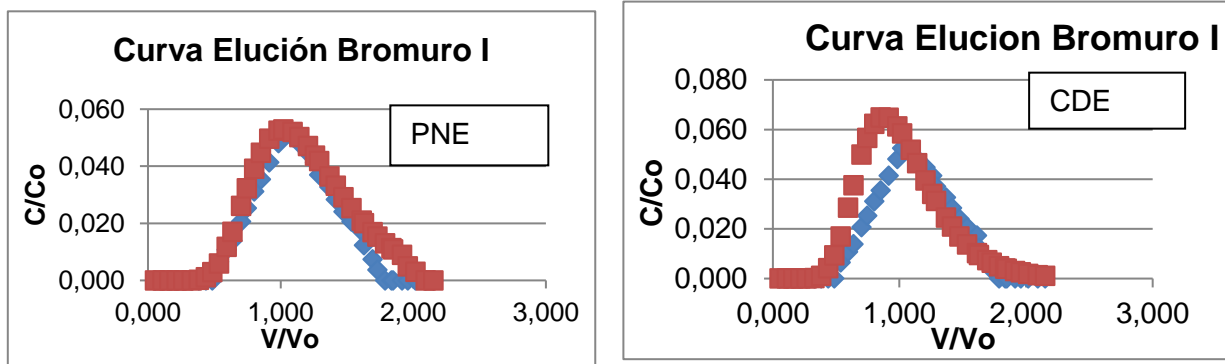


Figura 19. Curva de elución para bromuro en la columna I: (--) Valores observados; (--) curva ajustada CDE y PNE

▪ 4.3.1.2 Oxadixyl

Los parámetros obtenidos al modelar el movimiento del Bromuro en la columna modelan el comportamiento del agua en las condiciones de estudio. Partiendo de estos parámetros se ajustan otros para modelar el comportamiento del fungicida en el suelo.

Condiciones de la columna obtenidas por la modelación del Bromuro:

Modelo: No equilibrio físico

D: $0,245 \text{ cm}^2 \text{h}^{-1}$

v: $0,164 \text{ cm h}^{-1}$

Tabla 20. Parámetros de salida al ajustar los datos experimentales del Oxadixyl al modelo CNE y PNE							
SSQ	v	D	R	β	ω	Mu_1	Mu_2
$0,15 \times 10^{-3}$	0,164	0,25	8	0,2	4	0	0
$0,15 \times 10^{-3}$	0,164	0,25	1	1	20	0	0,5

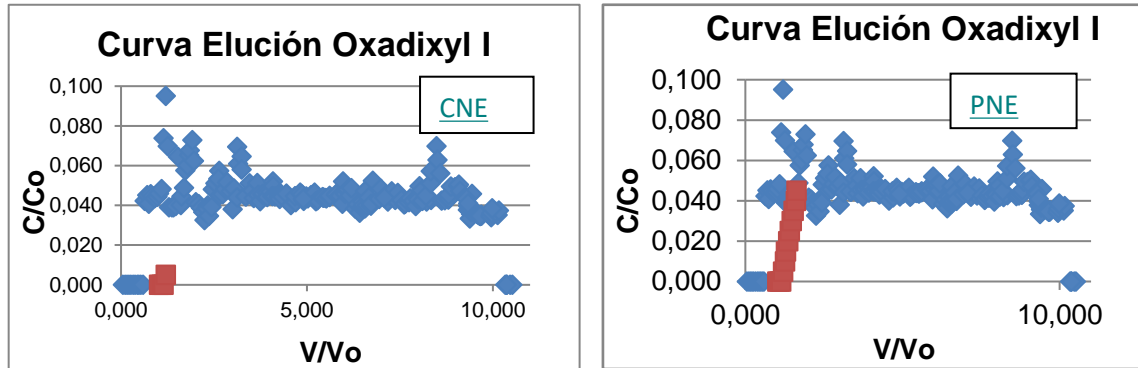


Figura 20. Curva de elución para oxadixyl en la columna I: (--) Valores observados; (--) curva ajustada CDE y PNE

Los modelos de no equilibrio físico y químico del programa CXTFIT (Figura 20), no se ajustan a la curva experimental del Oxadixyl no pudiendo explicar adecuadamente su comportamiento en el suelo proveniente del Lago de Tota. Como se explicó en el capítulo anterior, esta curva de elución no es una curva típica de elución de plaguicidas.

4.3.2 Columna II

▪ 4.3.2.1 Bromuro

Para describir el segundo análisis del comportamiento del Bromuro en la columna, se utilizaron nuevamente los modelos CDE y PNE. De manera gráfica, como se observa en la figura 20. Vemos que ambos modelos se ajustan al principio de la curva, pero es el modelo de no equilibrio químico sin degradación, PNE, quien consigue una mejor descripción del ascenso y descenso de la BTC alrededor de la curva y un mejor ajuste al pico máximo de concentración.

Igualmente, en el análisis estadístico, tabla 21, el modelo que más se ajustó fue el PNE, ya que se observa un mayor valor en el ajuste de la regresión (r^2), con el modelo PNE (r^2 :

0,953) comparado con CDE (r^2 : 0,367). Así mismo, se encontró el mínimo para la función SSQ ($5,05 \times 10^{-3}$).

Los resultados muestran que en las condiciones de estudio existen dos regiones de agua en la columna: móvil e inmóvil, indicando que solo el 43,2% del agua participa en el movimiento transversal de solutos y que la transferencia de masa entre ambas regiones es muy pequeña ($\omega = 0,184$).

Tabla 21. Comparación de los parámetros de transporte del bromuro obtenidos para CDE y PNE a partir de los datos experimentales.

	CDE	PNE
D	2,29	0,358
v	0,157	0,157
β	---	0,432
ω	---	0,184
r^2	0,367	0,953
SME	$1,0 \times 10^{-3}$	$7,7 \times 10^{-5}$
SSQ	$6,7 \times 10^{-2}$	$5,03 \times 10^{-3}$

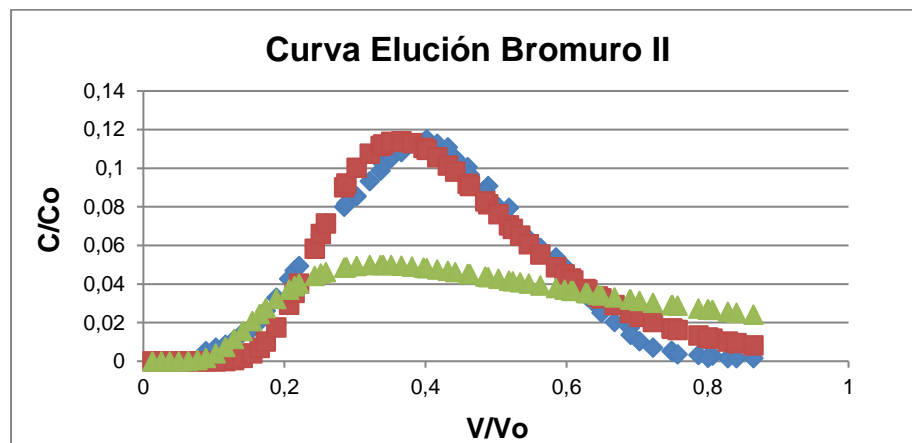


Figura 20. Comparación de la curva de elución obtenida experimentalmente en la experiencia II: (---) con las curvas obtenidas por modelación; (---) curva ajustada por PNE; (---) curva ajustada por CDE

A partir del coeficiente de dispersión, se calcula la dispersividad λ (cm):

$$\lambda = \frac{D}{v} \quad \text{Ecuación 31: dispersividad}$$

El valor obtenido empleando la ecuación 31 fue $\lambda=2,28$ cm. Este valor está dentro de los límites esperados para este tipo de suelo en función de su textura y de la profundidad (Tabla 15). (Perfect, Sukop, & Haszler, 2002); (Vanderborght & Vereecken, 2007).

▪ 4.3.2.2 Oxadixyl

En la Tabla 22 se muestran los resultados del ajuste de los modelos PNE y CNE para oxadixyl, empleando los valores de $v = 0,157$ cm h⁻¹ (calculado a partir del valor promedio de humedad) y $D = 0,36$ cm² h⁻¹ (obtenido para el bromuro con el modelo PNE), teniendo en cuenta en ambos casos la posible degradación del fungicida.

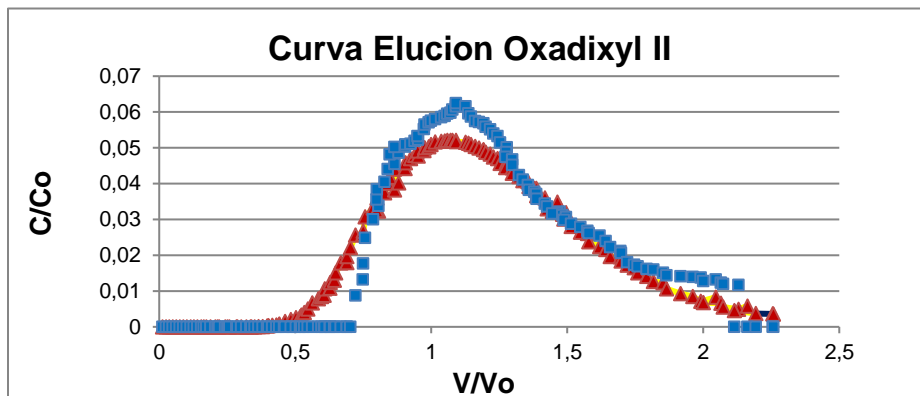


Figura 21. Comparación de la curva de elución obtenida experimentalmente para Oxadixyl en la experiencia II: (••) con la curva obtenida por modelación: (—) curva ajustada por CNE

Los mejores valores de la función SSQ y de SME se obtuvieron en este caso para el modelo de no equilibrio químico sin degradación, aunque no describe totalmente la forma

del pico de elución del oxadixyl (Figura 21), muestra un coeficiente de correlación r^2 de 0,9396 debido a que si puede describir adecuadamente al ascenso y descenso de la BTC. Cuando se introdujo el término de degradación al ajuste matemático, se obtuvo un resultado similar, pero el valor de $\mu = 1 \times 10^{-9} \text{ h}^{-1}$ (fijado por CXTFIT) es prácticamente despreciable, mostrando que no hay degradación en la fase líquida y concordando con que casi la totalidad del fungicida fue lixiviado.

Tabla 22. Parámetros de transporte obtenidos para el bromuro por el modelo CNE y PNE

Parámetro	PNE		CNE	
	+ Degradación	-Degradación	+ Degradación	-Degradación
R	1,23*	1,23*	3,93*	3,94*
Kd (L Kg ⁻¹)	0,0816***	0,0782	1,01***	1,00***
B	0,432**	0,432**	0,320*	0,315*
Ω	0,184**	0,184**	1×10^{-7} *	1×10^{-7} *
μ	$0,1 \times 10^{-6}$ *	----	1×10^{-9} *	----
r^2	0,7730	0,7309	0,9380	0,9396
SME	$0,4758 \times 10^{-2}$	$0,4738 \times 10^{-2}$	$0,3011 \times 10^{-4}$	$0,3237 \times 10^{-4}$
SSQ	$0,5753 \times 10^{-1}$	$0,4725 \times 10^{-1}$	$0,4123 \times 10^{-2}$	$0,4553 \times 10^{-2}$

*Estimado por CXTFIT **Fijado ***Calculado a partir de R

Aunque no describe totalmente la forma del pico de elución del Oxadixyl, el modelo que mejor se adapta al comportamiento del fungicida es el CNE sin degradación, el cual muestra un coeficiente de correlación r^2 de 0,94, valor esperado ya que en el ensayo de lixiviación se recuperó casi el 100% del plaguicida aplicado.

Ya que el modelo que mejor se ajustó en la descripción del transporte del plaguicida fue CNE, podemos deducir que el valor de la fracción de agua inmóvil encontrada en la modelación del bromuro empleando PNE, está relacionada con un proceso de exclusión aniónica del ión, ya que este suelo posee un alto contenido de arcillas, más que a la existencia de regiones móviles e inmóviles de agua en la columna. Esta hipótesis estaría además confirmada por el pequeño valor de ω (Mosquera, Obregon, Celis, & Guerrero, 2016).

El valor del coeficiente de retardo de oxadixyl en la tabla 24, $R = 3,94$, ajustado al modelo CNE sin degradación, muestra una demora en el transporte vertical del fungicida con respecto al elemento traza. A partir de la ecuación 24 se puede calcular el valor de K_d $1,00 \text{ L Kg}^{-1}$ y el valor promedio de $K_{oc} = 19,4 \pm 1,6 \text{ L kg}^{-1}$ (calculado como el cociente entre K_d y el porcentaje de carbono orgánico, 3,20%) es inferior al reportado en la base de datos de la (PPDB, 2020) y muestra la pobre afinidad del fungicida por la materia orgánica, a pesar de que el contenido de MO de estos suelos, alrededor del 5%. Los parámetros obtenidos con PNE y el elevado porcentaje de recuperación, superior al 92%, sugieren que se trata de una retención débil en suelo, probablemente debida a la difusión lenta de la molécula al interior de los agregados del suelo, que provoca un retraso (pero no impedimento de su transporte) hacia las aguas subterráneas. En estudios realizados en suelo colombianos se encontró un rango de valores de K_d y K_{oc} de entre $0,3-5,8 \text{ L kg}^{-1}$ y $55,6$ a $11,1 \text{ L kg}^{-1}$ respectivamente. Los resultados mostraron que la adsorción aumenta con el contenido de MO del suelo (Mosquera, Obregon, Celis, & Guerrero, 2016), por lo que añadir MO al mismo podría reducir las tasas de lixiviación.

La fracción de sitios Tipo-1, f , calculada a partir del valor de β , nos indica que sólo el 41% de los sitios del suelo son directamente accesibles a la adsorción instantánea, siendo mayoritarios el número de sitios de más difícil acceso, por eso la adsorción es más lenta (difusión al interior de los agregados), lo que concuerda gráficamente por la extensa cola de elución de oxadixyl.

El valor calculado del coeficiente de primer orden para los sitios Tipo-2, α , es de tan sólo $7,6 \times 10^{-10} \text{ h}^{-1}$, un valor muy pequeño, que mostraría una lenta adsorción de los sitios Tipo-2.

4.4 Conclusiones

El comportamiento experimental del Oxadixyl en el suelo de la I columna no es explicado por ninguno de los modelos del programa CXTFIT. En la segunda columna el comportamiento se ajusta al modelo de no equilibrio químico.

Bajo las condiciones del estudio del segundo ensayo, cerca de la saturación y a temperatura ambiente, el Oxadixyl posee un bajo coeficiente de adsorción por lo tanto su retención en el suelo es baja y su movilidad alta (columna II); lo que implica un elevado riesgo de contaminación de la capa freática y genera pérdidas por percolación del fungicida en este tipo de suelo. Esta afirmación está de acuerdo con los altos porcentajes de recuperación del fungicida en ambas columnas.

Solo el 40% de los sitios del suelo son directamente accesibles a la adsorción instantánea y en su mayoría los sitios son de menor acceso, por eso la adsorción es más lenta, como indica el bajo valor del coeficiente de primer orden para los sitios tipo II.

Conclusiones generales

En la validación de la metodología desarrollada tanto para Bromuro como para los fungicidas se encontró que la metodología es específica, precisa y selectiva. Las curvas de calibración del bromuro y los fungicidas se ajustan a un modelo de regresión lineal, presentan una correlación significativa entre la respuesta y la concentración y finalmente no presentan desvíos de linealidad para el rango de concentraciones evaluado.

Los límites de detección y cuantificación para el bromuro son 0,14 y 0,47 ppm respectivamente. Para el Tebuconazol: 0,04 y 0,14 ppm y para el Oxadixyl 0,05 y 0,16 ppm respectivamente.

Se realizaron los ensayos de infiltración a dos diferentes flujos 11 mL h^{-1} y 5.5 mL h^{-1} donde se inyectaron pulsos conteniendo el bromuro, Oxadixyl y Tebuconazol; se determinaron las concentraciones en los lixiviados y obtener las curvas de elución. Las BTC del Bromuro y el Oxadixyl fueron modeladas por el programa CXTFIT obteniendo un ajuste al Bromuro al modelo de no equilibrio físico en la primera columna y segunda columnas. La BTC del Oxadixyl de la I columna no es explicado por ninguno de los modelos del programa CXTFIT. En la segunda columna el comportamiento se ajusta al modelo de no equilibrio químico si degradación, aunque los parámetros obtenidos con PNE y el elevado porcentaje de recuperación, superior al 92%, sugieren que se trata de una retención débil en suelo, probablemente debida a la difusión lenta de la molécula al interior de los agregados del suelo, que provoca un retraso (pero no impedimento de su transporte) hacia las aguas subterráneas.

Los resultados obtenidos en este estudio muestran que el Oxadixyl tuvo una alta movilidad en las columnas de suelo y puede así lixiviar fácilmente por las aguas de irrigación. Esto puede llevar a la contaminación de aguas subterráneas, que por difusión al interior del suelo también podrían alcanzar las aguas del Lago debido a la proximidad en muchas ocasiones entre los cultivos y el espejo de agua. Por lo tanto, la recomendación es no aplicar este fungicida en las zonas aledañas al lago.

Las interacciones del Tebuconazol con este tipo de suelo muestran que es retenido más fuertemente que el Oxadixyl, por lo tanto, su movilidad es baja, presentando mayor riesgo de contaminar aguas superficiales por escorrentía, donde el agua arrastra las partículas más finas de suelo (arcilla y materia orgánica) en las que Tebuconazol queda adsorbido fuertemente (primeros 5 cm del suelo), pero con el tiempo la molécula puede desorberse, lo que genera un movimiento vertical lento pero continuo del fungicida a través del perfil del suelo, haciendo más probable que llegue a alcanzar la capa freática. El aumento en la velocidad de infiltración de los ensayos incrementa la movilidad del Tebuconazol a través del perfil del suelo, lo que a su vez incrementa el riesgo de aguas subterráneas. Sin embargo, mayor número de estudios son necesarios ya que a medida que se va desplazando en el perfil del suelo la degradación ocurre atenuando su potencial de contaminación.

Bibliografía

- Acosta, P. (2003). Evaluación del riesgo de residuos de plaguicidas en tejido vegetal de cebolla larga (*Allium fistulosum* L.), producida en el municipio de Aquitania, Boyacá. 1 - 37. Universidad Nacional de Colombia.
- Alvarez, A., Sanchez, J., Ordax, J., Marin, J., & Rodriguez, S. (2017). Leaching of two fungicides in spent mushroom substrate amended soil: Influence of amendment rate, fungicide ageing and flow condition. *Science of the Total Environment*, 584–585.
- ANH. (2019). *Guía para la modelación del flujo de contaminantes en la zona no saturada del suelo herramienta para la toma de decisiones en la gestión de vertimientos al suelo. Contrato interadministrativo TDSE-SCTO-46-524-08-19*. Bogotá.
- Barrera, J. A., Espinosa, A. J., & Álvarez, J. P. (2019). Contaminación en el Lago de Tota, Colombia: toxicidad aguda en *Daphnia magna* (Cladocera: Daphniidae) e *Hydra attenuata* (Hydroida: Hydridae). *Revista de Biología Tropical*. doi:<http://dx.doi.org/10.15517/rbt.v67i1.33573>
- Baugros, J. B., Giroud, B., Dessalces, G., Greiner, M., & Cren, C. (2008). Multiresidue analytical methods for the ultra-trace quantification of 33 priority substances present in the list of REACH in real water samples. *Anal. Chim*, 607(191).
- Beigel, C., & Di Pietro, L. (1999). Transport of triticonazole in homogeneous soil columns: influence of nonequilibrium sorption. *Soil Science Society of America Journal*, 63(5), 1077–1086. doi:<http://dx.doi.org/10.2136/sssaj1999.6351077x>
- Beltran, J., Morell, I., & Hernández, F. (2003). Estudios de Adsorción de plaguicidas en suelos mediante experiencias en columnas. Avances en la Investigación en Zona no Saturada. *Grupo de Investigación de Medio ambiente y recursos naturales*, 269 - 279.
- Berenzen, N., Lentzen Godding, A., Probst, M., Schulz, H., Schulz, R., & Liess, M. (2005). A comparison of predicted and measured levels of runoff-related pesticide concentrations in small lowland streams on a landscape level. *Chemosphere*, 58(5), 683 - 691. doi:<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.05.009>
- Boskovic, N., Brandstatter-Scherr, K., Sedlacek, P., Bilkova, L., & Hofman, J. (2020). Adsorption of epoxiconazole and tebuconazole in twenty different agricultural soils

- in relation to their properties. *Chemosphere*, 261.
doi:<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127637>
- Casado, J., Brigden, K., Santillo, D., & Johnston, P. (2019). Screening of pesticides and veterinary drugs in small streams in the European Union by liquid chromatography high resolution mass spectrometry. 670, 1204 - 1225.
doi:<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.03.207>
- Castaños, E. (24 de 09 de 2020). *cienciaonthecrest*. Obtenido de BLOG DE ENRIQUE CASTAÑOS DEDICADO A LA ENSEÑANZA Y LA DIVULGACIÓN DE LA CIENCIA: <https://cienciaonthecrest.com/2015/08/05/resolucion-en-las-columnas-cromatograficas>
- Coats, K. H., & Smith, B. D. (1964). Dead-end pore volume and dispersion in porous media. *Soc. Petrol. Eng. J.*, 4, 3-84.
- DANE. (2015). La cebolla de rama o cebolla junca (*Allium fistulosum*), una hortaliza de gran importancia en la alimentación humana .
- DANE. (2020). *Boletín ENA 2019*. Recuperado el 08 de 2020, de https://www.dane.gov.co/files/investigaciones/agropecuario/enda/ena/2019/boletin_ena_2019-l.pdf
- Dousset, S., Thevenot, M., Pots, V., Imunek, J., & Andreux, F. (2007). Evaluating equilibrium and non-equilibrium transport of bromide and isoproturon in disturbed and undisturbed soil columns. *Journal of Contaminant Hydrology*, 94(3-4), 261 - 276. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2007.07.002>.
- Dubus, I. G., Hollis, J. M., & Brown, C. D. (2000). Pesticides in rainfall in Europe. *Environmental Pollution*, 110, 331 - 344.
- EUROLAB. (2016). *Guía Eurachem: La decuación al uso de los métodos analíticos – Una Guía de laboratorio para la validación de métodos y temas relacionados*.
- FAO. (2000). *FAO SPECIFICATIONS FOR PLANT PROTECTION PRODUCTS*. Recuperado el 8 de 2020, de Disponible:http://www.fao.org/fileadmin/templates/agphome/documents/Pests_Pesticides/Specs/Old_specs/TEBUCONA.pdf
- FAO. (2000). *Tebuconazole*. Obtenido de Disponible:http://www.fao.org/fileadmin/templates/agphome/documents/Pests_Pesticides/JMPR/Evaluation94/tebucona.pdf
- FAO. (2002). Recuperado el 8 de 2020, de http://www.fao.org/fileadmin/templates/agphome/documents/Pests_Pesticides/Specs/Old_specs/oxadix.pdf

- FAO. (2017). *Carbono Orgánico del Suelo: el potencial oculto*. Roma, Italia.
- Fenoll, J., Encarnacion, N., Flores, P., Hellin, P., & Navarro S. (2010). Leaching potential of several insecticides and fungicides through disturbed clay-loam soil columns. *Intern. J. Environ. Anal. Chem. Vol. 90, Nos. 3-6, 276-285, 90, 3- 6; 276 - 285.*
- Fernández, J., Nogales, R., & Romero, E. (2015). Vermicomposts to control the leaching of diuron, imidacloprid and their metabolites: role of dissolved organic carbon content. *J. Environ. Sci. Health B, 50, 190 - 220.*
- FOCUS. (2006). *Guidance Document on Estimating Persistence and Degradations Kinetics from Environmentl Fate Studies on Pesticides in EU Registration*. Report of teh FOCUS work group on degradation kinetics.
- Glinski, D., Purucker, T., Vanmeter, R., Black, M., & Henderson, W. (2018). Analysis of pesticides in surface water, stemflow, and throughfall in an agricultural area in South Georgia, USA. *Chemosphere, 209, 496 - 507.*
doi:<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.06.116>
- Guerrero, J. (2009). *Determinación de plaguicidas en aguas superficiales de la región del lago de tota - municipio de Aquitania*. CORPOBOYACA-Universidad Nacional de Colombia, Bogota.
- Gutiérrez, H. M., Barba, L. E., & Materon, H. (2007). Movilidad de los plaguicidas carbofuran e imidacloprid en un suelo Typic Humitropept. *Agronomía Colombiana*.
- Herrero, E., Andrades, M., Alvarez, A., Pose, E., Rodriguez, M. S., & Sanchez, M. J. (2013). Occurrence of pesticides and some of their degradation products in waters in a Spanish wine region. *J. Hydrol, 486, 234 - 245.*
- Horwitz, R. A. (2006). The horwitz ratio (Hor Rat): A useful index of method performance with respect to precision. *Journal of AOAC International, 89(4), 1095 - 1109.*
- ICA. (2020). *REGISTRO DE PLAGUICIDAS REGISTRADOS*. Recuperado el 8 de 2020, de www.ica.gov.co/getdoc/d3612ebf-a5a6-4702-8d4b-8427c1cdaeb1/registrosnacionales-pqua-15-04-09.aspx
- ISO 9000. (2001). *NMX-CC-9000-IMNC Sistemas de gestión*.
- Juan, M., Domenech, E., & Escriche, I. (2016). Mixture risk assessment of pesticide residues in retail polyfloral honey. *food control, 67, 127 - 134.*
doi:<https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2016.02.051>
- Kohne , J. M., Schluter, S., & Vogel, H. J. (2011). Predicting solute transport in structured soil using pore network models. *Vadose Zone Journal, 10, 1082-1096.*
doi:<http://dx.doi.org/10.2136/vzj2010.0158>

- Komárek, M., Cadková, E., Chrastný, V., Bordas, F., & Bollinger, J. C. (2009). Contamination of vineyard soils with fungicides: A review of environmental and toxicological aspects. *Environment International*, 36(1), 138-51. doi:DOI: 10.1016/j.envint.2009.10.005
- Kong, L., Kadokami, K., Doung, H. T., & Chau, H. (2016). Screening of 1300 organic micro-pollutants in groundwater from Beijing and Tianjin, North China. *Chemosphere*, 165, 221 - 230.
- Langer, H. W., Gaber, H. M., Wraith, H. M., Huwe, B., & Inskip, W. P. (1999). Preferential flow through intact soil cores: effects of matrix head. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 63, 1591-1598.
- Lapworth, D. J., Baran, N., Stuart, M. E., Manasa, k., & Talbot, J. C. (2015). Persistent and emerging micro-organic contaminants in chalk groundwater of England and France. *Sci. Total Environ.*, 203, 214 - 225.
- Lazos Martinez, R., & Hernandez Gutierrez, I. (2004). *LA VALIDACIÓN DE MÉTODOS: UN ENFOQUE PRÁCTICO*. Simposio Metrologia.
- Luca, F., Orrú, M. A., Scardala, S., Alonzo, E., Fardella, M., Strumia, C., . . . Funari, E. (2010). Pesticides and their metabolites in selected Italian groundwater and surface water used for drinking. *Ann Ist Super Sanita*. doi:10.4415/ANN_10_03_15
- Mitra, S., Bhowmik, P., & Xing, B. (2013). Effect of soil physical and chemical properties on the sorption-desorption hysteresis of the diketone nitrile metabolite of isoxaflutole. *Weed Biol. Manag.*, 3, 128 - 136.
- Mojica, A. (2010). Determinación De Residuos De Plaguicidas En Aguas Y Suelos De La Región Del Lago De Tota – Municipio De Aquitania. *Universidad Nacional de Colombia*.
- Mojica, A., & Guerrero, J. (2013). Evaluación del movimiento de plaguicidas hacia la cuenca del Lago de Tota, Colombia. *Revista Colombiana de Química*, 42(2), 236 - 262.
- Mojiri, A., Zhou, J. L., Robinson, B., Ohashi, A., Ozaki, N., Kandaichi, T., . . . Vakili, M. (2020). Pesticides in aquatic environments and their removal by adsorption methods. *Chemosphere*(253). doi:https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126646
- Molina, A. (2007). Cuenca Hidrográfica del Lago de Tota. Taller de Cooperación Técnica AIEA. Bogotá.

- Montoya, J. C., Costa, J. L., Liedl, R., Bedmar, F., & Daniel, P. (2006). Effects of soil type and tillage practice on atrazine transport through intact soil cores. *Geoderma*, 137, 161–173. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.geoderma.2006.08.007>
- Mosquera, C. (2009). Evaluación del proceso de adsorción/desorción del Tebuconazol en suelos del cultivo de Cebolla larga (*allium fistulosum* L.) y el impacto de contaminación sobre el lago de tota Aquitania – Boyacá. *Tesis de maestría*. Bogota: Universidad Nacional de Colombia.
- Mosquera, C. S., Obregon, N., Celis, R. E., & Guerrero, J. A. (2016). Degradation and thermodynamic adsorption process of carbofuran and oxadicyl in a Colombian agricultural soil profile. *Agronomia Colombiana*, 34(1), 92 - 100. doi:<http://dx.doi.org/10.15446/agron.colomb.v34n1.53325>
- Mosquera, C., Martinez, M., Garcia, G., & Guerrero, J. (2018). Adsorption-desorption and hysteresis phenomenon of tebuconazole in Colombian agricultural soils: Experimental assays and mathematical approaches. *Chemosphere*, 190, 393 - 404. doi:<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.09.143>
- Mostafa, S., Khroshid, M. A., & Abo-Aly, M. M. (2020). Combination of analyte protectants and sandwich injection to compensate for matrix effect of pesticides residue in GC–MS/MS. *Microchemical Journal*, 156. doi:<https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.104852>.
- Muller, K., Magesan, G. N., & Bolan, A. (2007). Critical review of the influence of effluent irrigation on the fate of pesticides in soil. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 120(2-4), 93 - 116.
- Muñoz, C., Parsons, J. E., Socorro, A. R., & Villacé, E. P. (2003). Simulación por ordenador del transporte y lixiviación de nitratos en un suelo sorribado de Tenerife. *Chemosphere*. *Chemosphere*.
- Nielsen, D. R., Van Genuchten, M. T., & Bilggar, J. W. (1986). Water flow and solute transport processes in the unsaturated zone. *Water Resour*, 22, 89S-108S.
- Peiro, A. (28 de 09 de 2020). *ECONOMIPEDIA*. Obtenido de Haciendo facil la economia: <https://economipedia.com/definiciones/coeficiente-de-correlacion-lineal.html>
- Peña, A., Palma, R., & Mingorance, M. D. (2011). Transport of dimethoate through a Mediterranean soil under flowing surfactantsolutions and treated wastewater. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 384, 507–512. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2011.05.024>
- Perez, W. J., Grandas, I. A., Ramirez, L. N., & Torres, N. H. (2016). Identification of the main active ingredients of agrochemicals used around the Lake of Tota, Colombia.

- Revista de Ciencia y Agricultura*, 13(1), 91 - 106.
doi:<https://doi.org/10.19053/01228420.4809>
- Perfect, E., Sukop, M. C., & Haszler, G. R. (2002). Prediction of dispersivity for undisturbed soil columns from water retention parameters. *Soil Science Society of America Journal*, 6, 696–701. doi:<http://dx.doi.org/10.2136/sssaj2002.6960>
- Pinzon, H. (2002). *Validación participativa y transferencia de tecnología en cebolla de rama, cebolla de bulbo y ajo para Cundinamarca y Boyacá*. Asohfrucol.
- Pot, V., Simunek, J., Benoit, Y., Coquet, Y., Martinex, M., & Yra, A. (2005). Impact of rainfall intensity on the transport of two herbicides in undisturbed grassed filter strip soil cores. *J. Contam. Hydrol.*, 81, 63 - 88.
doi:<https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.20>
- PPDB. (mayo de 2020). *The PPDB pesticide properties Database*. Obtenido de <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/>
- Primer Censo Departamento Administrativo Nacional de Estadística. Ministerio de Agricultura y Desarrollo Rural. (2001). *Primer Censo del Cultivo de Cebolla Larga. Región de la Laguna de Tota*.
- Pubchem. (2020). *Hoja De Seguridad Del Oxadixyl*.
doi:<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Oxadixyl#section=EPA-Ecotoxicity>
- Pubchem. (2020). *HOJA DE SEGURIDAD OXADIXYL*. Recuperado el 8 de 2020, de <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Oxadixyl#section=EPA-Ecotoxicity>
- Revista Semana. (2018). El lago de Tota, el más contaminado del mundo, ahora amenazado por el petróleo. Recuperado el 08 de 2020, de <https://www.semana.com/vida-moderna/articulo/el-lago-tota-mas-contaminado-del-mundo-ahora-amenazado-petroleo/263086-3>
- Ritter, A., Carpena, R., Regalado, C. M., & Socorro, A. R. (2003). Caracterización del transporte de solutos en suelos volcánicos agrícolas. *Estudios de la Zona No Saturada del Suelo*.
- Salamanca, J. A., & Sadaghian, K. S. (2005). La densidad aparente y su relación con otras propiedades en suelos de la zona cafetera colombiana. *CENICAFE*, 56(4), 381 - 397.
- Sanchez, B., Tadeo, J. L., Miguel, E., & Brunete, S. (2002). Multiresidue analysis of fungicides in soil by sonication-assisted extraction in small columns and gas chromatography. *Journal of Chromatography*.

- Schwanz, T. G., Carpilovsky, C. K., Cezimbra Weis, G. C., & Costabeber, I. H. (25 de 01 de 2019). Validation of a multi-residue method and estimation of measurement uncertainty of pesticides in drinking water using gas chromatography–mass spectrometry and liquid chromatography–tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 10-18. Obtenido de <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2018.11.058>
- Sergiane, S., Demoliner, A., Costa, F. P., D'Oca, M., & Primel, E. (2010). Pesticide residue determination in groundwater using solid-phase extraction and high-performance liquid chromatography with diode array detector and liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 21(4), 642 - 650. doi:<https://doi.org/10.1590/S0103-50532010000400009>
- Toride, N., Leij, F., & Van Genuchten, M. (1999). The CXTFIT code for estimating transport parameters from laboratory or field tracer experiments. *U.S. Salinity Laboratory Research*, 137.
- Universidad Nacional de Colombia. (2011). *LABORATORIO DE QUÍMICA AGRÍCOLA. Procedimientos Operacionales Estándar*. Bogotá.
- Vanderborght, J., & Vereecken, H. (2007). Review of dispersivities for transport modelling in soils. *Vadose Zone Journal*, 6, 29-52. doi:<http://dx.doi.org/10.2136/vzj2006.0096>
- Villanueva, J., Coustumer, L., Peyraube, N., Granger, D., & Thiennot. (2019). Occurrence of Fungicide Oxadixyl In the Surface Water of an Urban Lake. *Environ Anal Eco stud*, 6(3). doi:DOI: 10.31031/EAES.2019.06.000636
- White, P., Potter, T., & Culbreath, A. (2009). Fungicide dissipation and impact on metolachlor aerobic soil degradation and soil microbial dynamics. Departamento de patología en plantas. *Universidad de Georgia*.
- Xu, F., Liang, X. M., Su, F., Zhang, Q., Lin, B. C., Wu, W. Z., . . . Kettrup, A. (1999). A column method for determination of soil organic partition coefficients of eight pesticides. 39(5), 787 - 794. doi:[https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(99\)00014-4](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(99)00014-4)
- Zhou, Q., Xiao, J., & Ding, Y. (2007). Sensitive determination of fungicides and prometryn in environmental water samples using multiwalled carbon nanotubes solid-phase extraction cartridge. *Analytical chemical*, 223 - 228.

LEACHING OF OXADIXYL AND TEBUCONAZOLE IN COLOMBIAN SOIL

M. ALDANA¹, R. DE PRADO² and M.J. MARTÍNEZ¹

¹ Universidad Nacional de Colombia, Departamento de Química. Sede Bogotá, Colombia

² Campus Universitario de Rabanales, Departamento de Química Agrícola y Edafología
Córdoba, España

Corresponding author E-mail: mialdanac@unal.edu.co

SUMMARY

Lake Tota (Boyaca, Colombia) supplies water for human consumption, agriculture and industry for more than 500.000 people. Oxadixyl and Tebuconazole are fungicides used in onion crops in the lake catchment area. The mobility of pesticides in soil, bioavailability and transfer to other environmental compartments depend on sorption and desorption kinetics and mechanisms. An understanding of these processes is essential for transport modeling and the rational design of corrective measures against pollution. A displacement study was performed on a hand packed soil column in laboratory conditions. A pulse of 0,01 M CaCl₂ solution, containing a tracer (Bromide) and the fungicides Oxadixyl y Tebuconazole, was injected. Column experiment was performed at 0.078 cmh⁻¹ flow rate under unsaturated conditions. Eluates were collected in flasks at constant intervals and the volumes of eluate were recorded. After rainfall simulation, the soil from the column was sliced into six successive sections (5 cm). Methanol extraction was used to determine the fungicide in each soil section. Samples were measured by HPLC. Only Oxadixyl was recovered in leachates. Unlike bromide breakthrough curve, Oxadixyl was asymmetrical, with early breakthrough and increased tailing. The percentage eluted was 96.7 % after ten pore volumes. Tebuconazole showed the highest retention in the first five cm of soil layer. The results suggest that oxadixil presents high risk to leachate through the soil profile and that Tebuconazole is strongly absorbed in Colombian soil.

Key Words: Tebuconazole, Oxadixyl, soil column, leaching.

INTRODUCCION

Extensive onion production is concentrated around Lake Tota (Boyaca, Colombia) accounting for the 80 % of the total production of the country (Melo *et al.*, 2006). In the production of onion, it is important to consider the control of pests (mostly fungi), which are enhanced by the proximity of some crops to the lake and high rainfalls in the area (rainfall average 830 mm year⁻¹) (Navarrete and Cañon, 2000). In order to obtain good yields, farmers tend to overdosing and to reducing pesticides intervals applications (Vergara, 1984; Mojica, 2010). Considering the ability of fungicides to accumulate and to be adsorbed into soil particles, they may significantly influence terrestrial and aquatic organisms, ecosystems and the presence of pesticide residues in water and food products used for human consumption (Acosta, 2003; Sukul, 2006; Mojica, 2010, Komárek *et al.*, 2010). Lake Tota supplies of water for human consumption, agriculture and industry for more than 500,000 people (DANE, 2001). The leaching of pesticides is associated with different processes occurring in soil: Adsorption, mobility, stability, degradation and toxicity. These processes depend on pesticide physico-chemical properties, and furthermore they are significantly influenced by soil properties (Arias *et al.*, 2008; Komárek *et al.*, 2010). The organic matter content will be decisive, because this is the main adsorbent for most pesticides (Wauchope *et al.*, 2002). However, when organic matter content is low, the adsorption on clay minerals becomes important (Barriuso and Calvet, 1992; Mitra *et al.*, 2003). In this way, parameters such as pH, water

solubility, partition coefficient octanol-water (K_{ow}), the distribution coefficient (K_d) and the partition, coefficient of organic carbon (K_{oc}), can be diagnosed the possible behaviour of a substance in the soil study (White *et al.*, 2009).

Tebuconazole is a systemic fungicide used for its preventive and curative action fields. This fungicide is registered by the Instituto Colombiano Agropecuario (ICA) for use on garlic, cotton, corn, rice and onion. The dose recommended is of 0.8L /ha of the technical product FOLICUR. (Fernandez, 2003; Corpoica, 2006; Mojica, 2010).

Its solubility in water is 36 mg/L, the K_d value of $28.26 \pm 2.96 \text{ L kg}^{-1}$ (in a soil of Tota Lake), K_{oc} 1035.16 L kg^{-1} , K_{ow} 5000, half-life between 289 and 610 days (FAO, 1994; Mosquera, 2009). Because of its low solubility, low mobility in soil (moderate absorption) and tendency to bioaccumulate in fatty tissue, this pesticide has little mobility and tends to remain on the soil (long lifetime), this fact could increase pollution into surface waters by runoff and eroded particles.

Another frequently fungicide used in Lake Tota is Oxadixyl that is a systemic ingredient for the prevention and healing, in onion crops near Tota Lake according to data reported by Mojica (2010). In Colombia Oxadixyl is registered in alfalfa, carrots, corn, cotton, melons, tomatoes crops, among others, but is not registered for onions (ICA, 2010).

Oxadixyl solubility in water is 3400 mg L^{-1} , K_d value 1.54 L kg^{-1} , K_{ow} 4.47, LD_{50} (rats) 3480 mg kg^{-1} . DT_{50} : 75 days. This fungicide is stable in soil under normal conditions (FAO, 1998). Because of its low tendency to absorb by organic matter, and its high water solubility and high mobility to reach groundwater it may be a potential pollutant of water bodies (Teixeira, 2004; Saiano *et al.*, 2007).

The aim of this study was to compare the mobility of two fungicides commonly used during onions cultivation Lake Tota catchment (Oxadixyl and Tebuconazole), due to their high frequency of use, and antagonist environmental properties. Oxadixyl has high tendency to leach, opposing to Tebuconazole with high soil particles retention and low mobility.

The experiment was performed using soil hand packed columns and a rainfall simulator. A pulse containing the fungicides and a trace element (bromide) were made. Then artificial rain was simulated on the column to promote vertical movement of xenobiotics in the soil profile.

MATERIALS AND METHODS

Chemicals

The fungicides Tebuconazole (formula de la IUPAC) and Oxadixyl (formula de la IUPAC) were obtained from Dr. Ehrenstorfer, Germany; with purity of 98.5% and 98.0% respectively. Acetonitrilo was acquired from J.T. Baker, HPLC grade. Water was prepared by passing through Milli-Q gradient System. The bromide (a non-reactive trace element that moves at the same rate as water) was used in form of KBr and was purchased from Merck.

Soil and displacement study

Displacement studies of fungicides were conducted in one hand packed soil column (30 cm length, 14 cm internal diameter). The soil was collected in Aquitania, (Boyacá, Colombia) at three different depths: 0-10 cm; 10-20 cm and 20-30 cm. Physicochemical characteristics of each soil depth are presented in Table 1. Before packing the soil (according with bulk density determined in field (1.37 ± 0.11)), a stainless steel mesh ($20 \mu\text{m}$ porosity) was placed at the soil

base, and column was filled with sand (1 cm) to prevent soil losses. Then lower end of the column was dipped in 0.01 M CaCl_2 water solutions and the water was allowed to rise by capillarity action for overnight. Next day the column was hanged vertically and the excess water was allowed to drain out.

Table 1. Physicochemical Properties of soil studied at: 0-10 cm; 10-20 cm and 20-30 cm depth

DEPTH	CIC*	pH*	%CO*	TEXTURE			
				% Sand	% Silt	% Clay	
0-10cm	21.35±0.46	5.34 ±0.06	2.35 ±0.20	34.97±1.15	29.64± 0	35.39±1.16	SANDY LOAM
10-20cm	18.35±0.34	5.11 ±0.03	1.84 ±0.21	33.97±0.58	27.30±0.58	38.72 ± 0	SANDY LOAM
20-30cm	10.04±0.35	5.13 ±0.03	1.55 ±0.16	36.97±1.15	27.64±0	35.39±1.16	SANDY LOAM

*Average of three measurements

A pulse of a water solution containing 0.01 M of CaCl_2 , a water tracer (bromide) and the fungicides Oxadixyl and Tebuconazole (32.4 mgL^{-1} of KBr and 3.97 mgL^{-1} of each pesticide, was injected through a rainfall simulator. Peristaltic pump delivered a constant flux to the rainfall simulator. Soil water content was measured everyday using a time domain reflectometry (TDR) (ThetaProbe type ML2x/d, AT Delta-T Devices) connected to a "datalogger" (HH2 Moisture Meter), located at half the height of the column.

The leachates were quantitatively collected at the bottom of the column, filtered through nylon membrane filters ($45 \mu\text{m}$) and stored at 4°C for fungicide analysis. Fungicides concentrations were measured by direct injection into High Performance Liquid Chromatographic analyser (HPLC) Agilent Technologies 1100 Series, equipped with a manual injector ($20 \mu\text{L}$ loop), vacuum degasser quaternary pump and coupled with a Diode Array Detector (DAD). An RP-18 analytical column LiChrosper® ($25 \text{ cm} \times 4 \text{ mm id}$, $5 \mu\text{m df}$) was employed. The mobile phase was acetonitrile-water (70:30), isocratic mode, the flow rate was 0.8 mL min^{-1} , and the optimum detection wavelength was 200 nm. Bromide analysis were made in GD CON (Antioquia University). The method detection limits were 0.018 mgL^{-1} for Br, 0.03 mgL^{-1} Oxadixyl and 0.01 mgL^{-1} Tebuconazole.

After infiltration experiment, the soil column was cut into 5 horizontal sections of 5 cm (0-5, 5-10, 10-15, 15-20, 20-25, 25-30 cm). Soil was dried at room temperature, weighed, and sieved (2 mm). 5g of dry soil were taken from each fraction and 10 mL of Methanol were added. Samples were stirred during 6h. After that, samples were centrifuged at 5000 rpm during 5 min. The methanolic extracts were filtered ($45 \mu\text{m}$) and analyzed as above explained

RESULTS AND DISCUSSION

The BTCs were obtained representing the relative concentration (C/C_0) versus elution relative volume pore V/V_0 , where V is the flux averaged volume of solute eluted (cm^3) and V_0 in the volume of water in the column (cm^3). Breakthrough Curves (BTCs) bromide and Oxadixyl are presented in Figure 1. Oxadixyl BTC presents asymmetry and an increased tailing compared to the bromide BTC although Tpeak for both molecules were very close.

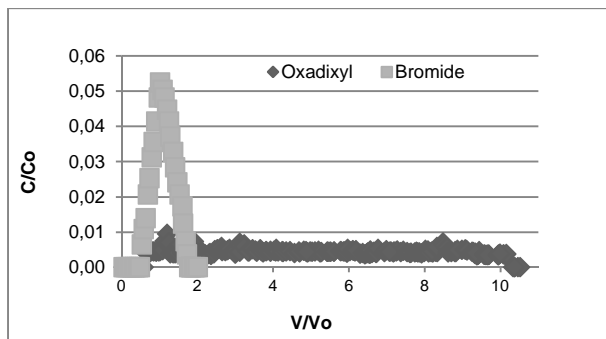


Figure 1. Bromide and Oxadixyl BTCs in soil column from Aquitania, Boyaca Colombia

The percentage recovered was 98.7 % for bromide after two relative volumes and 96.7% for Oxadixyl (Table 2) showing that all the fungicide applied to soil is leached after ten relative volumes. Results shown little oxadixyl retention and a high potential risk of groundwater contamination.

The fungicide Tebuconazole was not found in the leachates of the column after 10 relative volumes, indicating that Tebuconazole is strongly retained by this soil. The 43% of Tebuconazole applied was retained by the soil, and 35% of the total remained in the first layer (0-5 cm). Then the concentration of the fungicide decreased with depth up to 5-10 cm and then again increased depth up to 15-20 cm. This behavior shown that is strongly adsorbed by organic matter., (Figure 2) Other authors have been reported a positive correlation between organic carbon content and adsorption-desorption of Tebuconazole in soil of Lake Tota (Mosquera, 2009). These results are also consistent with results reported by FAO (1997) that shown adsorbed amounts of Tebuconazole in the first 15 cm of soil with percentages between 28% and 74%, The distribution profile of Tebuconazole (Figure 2) in this soil shows a slow movement through the soil profile reaching 20 cm depth after 10 V_0 , and probably after more pore volumes, Tebuconazole could reach the bottom of the column. Previous investigations conducted by Mosquera (2009) in Lake Tota soil shown that increasing soil-fungicide contact time, partition coefficient decrease, indicating slowly Tebuconazole desorption from soil particles with time assuming a higher risk of contamination.

Although not detected Tebuconazole in the leached, the percentage of total recovery of pesticide on the ground is within the range reported by Dousset *et al.*, (2010) which was recovered between 6.7% and 8.0% of fungicide on leached after passing through the soil column after 9.6 and 10.2 V_p , in soil with 0.8 – 4% CO. PVC columns, with 15 cm diameters cylinders and 25 cm long, and with an internal diameter of 20 cm was placed with rainfall 15 mm.

The analysis of soil extracts shows no Oxadixyl within the column. Tebuconazole distribution shown in Figure 2

Table 2. Measured transport parameters for bromide and Oxadixyl BTCs. q is Darcy velocity, ϑ is volumetric water content, T_o is the pulse injection time expressed in hours, M is the mass recovery rate and t_{peak} is the arrival time of the maximum compound concentration in the effluent

COMPOUND	q (cm h ⁻¹)	θ	M %	T_o	T_{peak}
BROMIDE	0.078	47.8	98.7	0.486	1.021
OXADIXYL			96.7	0.637	1.141
TEBUCONAZOLE			0	0	0

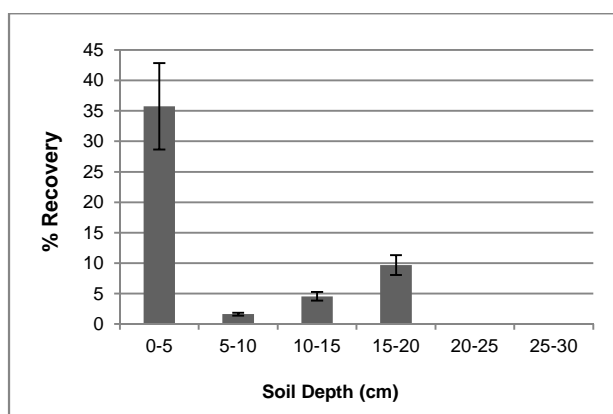


Figure 2. Percentage of Tebuconazole recovered in soil profile

CONCLUSION

Oxadixyl was highly mobile in soil columns from onion crops in Boyacá and could easily leach through soil profile. Tebuconazole was strongly retained by soil particles (MO). Although its mobility is low, its movement through the column is continuous and could reach groundwater after long time periods.

LITERATURE

- ACOSTA P.A. (2003). Trabajo de Grado: Evaluación del riesgo de residuos de plaguicidas en tejido vegetal de cebolla larga (*Allium fistulosum* L.), producida en el municipio de Aquitania, Boyacá. Universidad Nacional de Colombia, Facultad de Agronomía, pp 1-37.
- ARIAS E.M., LÓPEZ P.E., MARTÍNEZ C.E., SIMAL G.J., MEJUTO J.C., GARCÍA R.L. (2008). The mobility and degradation of pesticides in soils and the pollution of groundwater resources. *Agric Ecosyst Environ*, **123**:247–260.
- BARRIUSO E., CALVET R. (1992). Soil type and herbicide adsorption. *International Journal Environ Analytical Chemosphere*, **46**:117-128.
- CORPOICA; HERRERA C.A. (2006). Avances de resultados de investigación en cebolla de rama en Aquitania, Boyacá.
- DANE. (2001). Primer Censo Del Cultivo De Cebolla Larga. Boyacá Región de la Laguna de Tota, pp. 5 -18
- DOUSSET S., THÉVENOT M., SCHRACK D., GOUY V. CARLUER N. (2010). Effect of grass cover on water and pesticide transport through undisturbed soil columns, comparison with field study (Morcille watershed, Beaujolais). *Environmental Pollution* **158**:2446-2453.

- FAO. (1994). the report of the joint meeting of the FAO panel of experts on pesticide residues in food and the environment and the WHO expert group on pesticide residues. Rome.
- FAO. (1997). Tebuconazole, Report of the Joint FAO/WHO Meeting Pesticide Residues (JMPR), United Nations Food and Agriculture Organization, Rome, Italy. [Disponible en http://www.fao.org/ag/-AGP/AGPP/pesticid/JMPR/download/94_eva/tebucona.pdf] Visitada en febrero de 2008.
- FAO (1998). Specifications for Plant Protection Products. OXADIXYL (AGP: CP/358). Rome.
- KOMÁREK M., ČADKOVÁ E., CHRASTNÝ V., BORDAS F., BOLLINGER J. (2010). Contamination of vineyard soils with fungicides: A review of environmental and toxicological aspects. *Environment International* **36**:138–151.
- MITRA S., BHOWMIK P.C., XING B. (2003). Effect of soil physical and chemical properties on the sorption-desorption hysteresis of the diketonitrile metabolite of isoxaflutole. *Weed Biol. Manag.* **3**:128-136.
- MOJICA A. (2010). Determinación de residuos de plaguicidas en aguas y suelos de la región del lago de tota – municipio de Aquitania. Universidad Nacional de Colombia, Colombia.
- MOSQUERA C. (2009). Evaluación del proceso de adsorción/desorción del Tebuconazol en suelos del cultivo de Cebolla larga (*allium fistulosum l.*) Y el impacto de contaminación sobre el lago de tota Aquitania – Boyacá. Universidad nacional de Colombia. Bogotá D.C.
- NAVARRETE C., CAÑÓN J. (2000). Análisis isotópico en el lago tota. Maestría en Recursos Hidráulicos. Facultad de Ingeniería. Universidad Nacional de Colombia. Bogotá, Colombia.
- SAIANO F., CIOFALO M. (2007). Removal of Pesticide Oxadixyl from an Aqueous Solution. *Bioremediation Journal* **11**:57–60.
- SUKUL P. (2006). Enzymatic activities and microbial biomass in soil as influenced by metalaxyl residues. *Soil Biol Biochem* **38**:320–326.
- VERGARA R. (1984). Uso y abuso de plaguicidas en Boyacá. En: Resumen de la primera reunión nacional de Rapal (Red de acción sobre plaguicidas para América Latina). Universidad Nacional de Colombia. Colombia, pp. 34 – 42.
- WAUCHOPE R.D., YEH S., LINDERS J.B.H.J., KLOSOWSKI R., TANAKA K., RUBIN B., KATAYAMA A., KORDDEL W., GERSTL Z., LANE M., UNSWORTH, J.B. (2002). Pesticide soil sorption parameters: theory, measurement, uses, limitations and reliability. *Pest. Manag. Sci.* **58**: 419-445.
- WHITE P., POTTER T., CULBREATH A. (2009). Fungicide dissipation and impact on metolachlor aerobic soil degradation and soil microbial dynamics. Departamento de patología en plantas. Universidad de Georgia, Estados Unidos.



Modelación matemática del transporte de oxadixyl en suelos de cultivo de cebolla

doi: 10.4136/ambi-agua.1565

Received: 07 Nov. 2014; Accepted: 18 Feb. 2015

María José Martínez Córdón* ; **Marta Isabel Aldana Castañeda;**
Jairo Arturo Guerrero Dallos

Universidad Nacional de Colombia (UNAL), Bogotá, Cundinamarca, Colombia
Departamento de Química

*Autor correspondiente: e-mail: mjmartinezc@unal.edu.co,
mialdanac@unal.edu.co, jaguerrerod@unal.edu.co

RESUMEN

Los plaguicidas utilizados en la producción de cultivos son la fuente más importante de contaminación difusa hacia las aguas subterráneas, y su descarga en la superficie del agua puede ser un factor que contribuye a la disminución de los recursos vivos y el deterioro de los ecosistemas. En este trabajo se estudió el movimiento de oxadixyl a través de columnas de suelo (30 cm de longitud y 14 cm de diámetro) en condiciones de laboratorio utilizando un suelo de cultivo de cebolla del lago de Tota (Boyacá, Colombia). Se inyectó un pulso de solución de CaCl_2 0,01 M, que contenía un trazador (bromuro) y oxadixyl en la superficie del suelo de la columna, a continuación, se aplicó lluvia simulada a una intensidad de $0,034 \text{ cm h}^{-1}$. Después de 2,13 volúmenes relativos de poro, en 30 días, el porcentaje de oxadixyl recuperado en la parte inferior de la columna fue de 92,1%. La curva experimental de elución de oxadixyl se analizó utilizando el programa Stanmod (problema inverso) para obtener los parámetros de transporte. El modelo de no equilibrio químico describió bien las curvas de elución experimentales. En particular, la cola de elución fue bien ajustada. El factor de retardo calculado para el fungicida fue de 3,94 y el coeficiente de partición, K_d , fue cercano a 1 Kg L^{-1} , lo que indica una baja adsorción en este suelo. Bajo nuestras condiciones experimentales, oxadixyl es móvil en este suelo y presenta un riesgo potencial de contaminación de las aguas subterráneas.

Palabras clave: columnas de suelo, curvas de elución, fungicidas, programa Stanmod, retención.

Modelagem matemática de transporte de oxadixil em solo de cultivo de cebola

RESUMO

Os praguicidas utilizados na produção de cultivos são a fonte mais importante de contaminação difusa das águas subterrâneas, e sua descarga na superfície da água pode ser um fator que contribui para a diminuição dos recursos vivos e deterioração dos ecossistemas. O movimento de oxadixyl através de colunas de solo (30 cm y 14 cm de diámetro) foi estudado em condições de laboratório utilizando um solo de cultivo de cebola do Lago de Tota

(Boyacá, Colombia). Foi colocada uma solução de CaCl_2 0,01 M, contendo um marcador (brometo) e oxadixil na superfície do solo, em seguida, aplicou-se chuva simulada a uma intensidade de $0,034 \text{ cm h}^{-1}$. Depois de 2,13 volumes de poro, em 30 dias, a porcentagem de oxadixil recuperado na parte inferior da coluna foi de 92,1%. Analisou-se a curva experimental de eluição de oxadixil utilizando-se o programa Stanmod (problema inverso) para obter os *parâmetros* de transporte. O modelo de não-equilíbrio químico descreve bem as curvas de eluição experimentais. Em particular, a cauda de eluição foi bem ajustada. O fator de retardamento calculado para o fungicida foi de 3,94 e o coeficiente de partição foi próximo de 1 kg L^{-1} , o que indica baixa absorção deste solo. Sob as condições experimentais, oxadixil (fase móvel) neste solo apresenta um risco potencial de contaminação das águas subterrâneas.

Palavras-chave: colunas de solo, curva de eluição, fungicida, programa Stanmod, retenção.

Mathematical modeling of oxadixil transport in onion crop soil

ABSTRACT

Pesticides used in crop production are the most important source of diffuse pollution to groundwater, and their discharge into surface water may be a contributing factor towards the decline of living resources and the deterioration of ecosystems. In this work, we studied the movement of oxadixil through soil columns (30 cm length and 14 cm diameter) in laboratory conditions using onion soil from Lake Tota (Boyacá, Colombia). A solution of 0.01 M CaCl_2 , containing a tracer (bromide) and oxadixil was sprayed onto the surface of the soil column, and then simulated rainfall was applied at an intensity of 0.034 cm h^{-1} . After 30 days, and 2.13 relative pore volumes, oxadixil percentages recovered at the bottom of the column were 92.1%. The oxadixil experimental elution curve was analyzed using the Stanmod program (inverse problem) to obtain transport parameters. The non-equilibrium chemical model described the experimental elution curve well. The tail of the elution curve was particularly well captured. The retardation factor calculated for the fungicide was 3.94 and the partition coefficient, k_d , was close to 1 kg L^{-1} , indicating low adsorption in this soil. Under the experimental conditions, it could be concluded that oxadixil is mobile in this soil, and therefore presents a risk of potential groundwater contamination.

Keywords: breakthrough curve, fungicides, retention, soil columns, Stanmod program.

1. INTRODUCCIÓN

La Cuenca hidrográfica del Lago de Tota está situada en la región centro oriental del departamento de Boyacá, Colombia ($05^\circ 32' \text{ N}$, $72^\circ 56' \text{ E}$) a 3.015 metros sobre el nivel del mar, y cubre un área de 6000 Ha con un perímetro de 55 Km, convirtiéndose en el lago más grande de Colombia. Es el mayor abastecedor de agua del valle de Sogamoso, siendo utilizado por más de 500.000 habitantes de los municipios aledaños como fuente de agua para consumo humano, agrícola e industrial (Molina, 2007). La principal actividad agrícola de la zona es el cultivo de la cebolla larga (*Allium fistulosum*), que representa aproximadamente el 70% de la producción nacional (Pinzón, 2004). Las condiciones generales de producción son el cultivo intensivo, que incluyen, riego por aspersión, labranza del suelo, aplicación de elevadas dosis de fertilizantes y empleo excesivo de plaguicidas para prevenir enfermedades y plagas de la cebolla, que se ven favorecidas por las altas precipitaciones y la incorporación de las enmiendas orgánicas (Herrera et al., 2006; Mójica, 2010).

Los recursos hídricos de la región están amenazados por dos principales fuentes de contaminación, los vertimientos domésticos y los agroquímicos (Mójica, 2010; Abella y Martínez, 2012). Los insumos agrícolas una vez aplicados se pueden transportar hacia las

aguas superficiales, especialmente los plaguicidas que provienen de las frecuentes fumigaciones que se realizan para preservar la producción de cebolla. Las dosis y frecuencias de uso de los plaguicidas son establecidas de acuerdo a la agresividad de las enfermedades, encontrándose que los agricultores aplican cada 8 o 15 días (Mójica, 2010).

El oxadixyl, 2-methoxy-N-(2-oxo-1,3-oxazolidin-3-yl)acet-2',6'-xylidida, es un fungicida de categoría toxicológica III registrado para varios cultivos: papa, rosas, tomate cebolla bulbo, tomate de arbol, lulo, berenjena, cebolla larga puerro (Ica, 2014) y empleado en la zona de estudio. Su solubilidad en agua es 3400 mg L^{-1} , y posee un coeficiente de partición en la materia orgánica (Koc) en el rango de $24\text{-}56 \text{ L kg}^{-1}$ (Iupac, 2014). En la bibliografía se han descrito tiempos de vida media, DT_{50} , comprendidos entre 75-225 días. Debido a su baja tendencia a adsorberse en materia orgánica, oxadixyl puede ser un potencial contaminante de aguas superficiales (Saiano y Ciofalo, 2007; Iupac, 2014), y como consecuencia de su alta solubilidad en agua y alta movilidad, puede llegar hasta aguas subterráneas y contaminar el agua utilizada para consumo humano en la región. Sin embargo no se han encontrado estudios específicos sobre la lixiviación de oxadixyl, ni en condiciones de campo ni de laboratorio, aunque en estudios realizados en Francia, oxadixyl ha sido detectado en el 26% de las aguas superficiales monitoreadas (Blanchoud et al., 2007).

Por ello el objetivo de este trabajo fue evaluar el transporte de oxadixyl a través del perfil del suelo de un cultivo de cebolla situado en la cuenca del Lago de Tota, empleando una columna de suelo en condiciones de laboratorio y aplicando un modelo matemático de transporte que nos permita caracterizar los parámetros de retención para el xenobiótico.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Reactivos

Se empleó estándar analítico de oxadixyl de pureza 98,5% (Dr. Ehrenstorfer) y KBr 99,8% (Merck). El acetonitrilo grado HPLC, se obtuvo de J.T. Baker y el agua grado HPLC fue obtenida por el sistema Milli/Q.

2.2. Toma de muestras, caracterización y columna de suelo

El suelo fue recolectado a diferentes profundidades: 0-10, 10-20 y 20-30 cm en un cultivo de cebolla larga situado en Aquitania (Boyacá, Colombia). Las muestras fueron secadas al aire, tamizadas (2 mm, tamiz ASTM n° 10) y almacenadas a 4°C hasta el momento de los análisis. Se evaluaron los siguientes parámetros fisicoquímicos del suelo: Densidad aparente, Textura, Materia Orgánica (MO), pH y Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC). Las propiedades fisicoquímicas del suelo, a las tres profundidades, se presentan en la Tabla 1. Cada análisis fue realizado por triplicado y el resultado se expresó como el promedio de las tres determinaciones.

El suelo se empacó manualmente respetando las tres profundidades, en una columna de PVC de 30 cm de longitud y 14 cm de diámetro interno. La columna se sometió a vibración por etapas, hasta obtener la densidad aparente correspondiente a cada profundidad (Tabla 1). Previo al inicio de los ensayos de infiltración el suelo se humedeció por capilaridad con una solución de CaCl_2 0,01 M, con el fin de evitar la presencia de burbujas de aire y tener una humedad uniforme.

2.3. Ensayo de infiltración

Los ensayos de infiltración se realizaron bajo condiciones de flujo constante y no saturación. Para mantener condiciones de insaturación se aplicó una presión negativa por diferencia de altura entre la base de la columna y el nivel constante de agua a la salida de la columna (10 cm) mientras la superficie del suelo se mantuvo bajo condiciones de presión

atmosférica. Se ajustó el flujo, hasta que se mantuvo constante, mediante el uso de una bomba persitáltica y un simulador de lluvia compuesto por 45 orificios equidistantes. Durante el ensayo el dispositivo se mantuvo a una temperatura de entre 18-20°C y oscuridad para evitar fenómenos de fotodescomposición del plaguicida.

Tabla 1. Propiedades fisicoquímicas del suelo de estudio a tres profundidades: 0-10 cm, 10-20 cm y 20 -30 cm.

Propiedades		Profundidad cm		
		0-10	0-20	0-30
Textura	% Arcillas	33 ± 1	42 ± 1	45 ± 1
	% Arenas	29 ± 1	47 ± 1	35 ± 0
	% Limos	38 ± 1	11 ± 2	20 ± 1
Clase textural		Franco Arcilloso	Arcilloso	Arcilloso
% MO		5,57 ± 0,22	5,23 ± 0,32	4,73 ± 0,32
pH		5,44 ± 0,01	5,42 ± 0,02	5,43 ± 0,01
Capacidad intercambio catiónico (Meq 100 g ⁻¹)		32,26 ± 0,44	27,94 ± 0,32	13,17 ± 0,55
Densidad aparente g cm ⁻³		1,37 ± 0,11	1,32 ± 0,07	1,31 ± 0,06

Textura: método de Bouyoucos; **MO:** método de Walkley y Black; **pH:** relación suelo/ agua 1: 2; **CIC:** método de acetato de amonio neutro; **Densidad Aparente:** método del terrón parafinado.

Una vez reguladas las condiciones de humedad, se realizó un pulso, empleando los mismos equipos, con una solución acuosa de CaCl₂ 0,01 M, que contenía 42,4 mg L⁻¹ de bromuro y 3,97 mg L⁻¹ de oxadixyl a un flujo de 5,5 mL h⁻¹. Después del pulso se simuló una lluvia artificial manteniendo el mismo flujo con solución acuosa de CaCl₂ 0,01 M, hasta que no se detectaron más los solutos en los percolados. El contenido de agua en el suelo fue medido con una sonda (ThetaProbe type ML2x/d, AT Delta-T Devices) conectada a un "datalogger" (HH2 Moisture Meter), localizada a la mitad de la altura de la columna. Los lixiviados fueron colectados en intervalos de 5 horas en frascos de 120 mL con ayuda de un automuestreador y los volúmenes fueron determinados gravimétricamente. Las muestras se filtraron con filtros de jeringa de 0,45 µm y fueron almacenados a 4°C hasta el momento del análisis.

2.4. Análisis de muestras de los lixiviados

La concentración de los solutos en los lixiviados se determinó en HPLC (High Performance Liquid Chromatography), serie 1100 Agilent Technologies (Palo Alto, CA, EUA), equipado con bomba cuaternaria, inyector manual (20 µL Loop), y detector de arreglo de diodos (DAD) según la metodología descrita por Pot et al. (2005). La columna analítica empleada para bromuro fue una Alltech Alsep (100 x 4,6 mm, 7µm) y como fase móvil se empleó un buffer acuoso 100% NaHCO₃/Na₂CO₃ 2,8/2,2 mM, en modalidad isocrática, con un flujo 1,2 mL min⁻¹. El tiempo de retención para bromuro fue de 6,1 min. Los límites de detección (LD) y cuantificación (LC) fueron 0,14 mg L⁻¹ y 0,45 mg L⁻¹ respectivamente. Para la determinación de las concentraciones de oxadixyl, se empleó una columna analítica RP-18 (25 cm x 4 mm d.i., 5 µm d.p.). La fase móvil fue acetonitrilo: agua (70:30), en modalidad isocrática, con un flujo de 0,8 mL min⁻¹. La longitud de onda se fijó en 240 nm. El tiempo de retención de oxadixyl fue de 3,5 min. Los límites LD y LC fueron 0,05 mg L⁻¹ y 0,16 mg L⁻¹ respectivamente.

2.5. Estimación de parámetros de transporte

En la estimación de los parámetros transporte se utilizó el programa Stanmod (Šimůnek et al., 1999) que incluye los algoritmos de CXTFIT 2.1 (Toride et al., 1999). Este programa

presenta numerosas soluciones analíticas para modelos de transporte, basadas en la ecuación de convección-dispersión y ha sido ampliamente usado por otros investigadores (van Genuchten et al., 2012). En este caso se escogieron los siguientes modelos determinísticos de transporte: a) en condiciones de equilibrio (Convection–Dispersion Equation, CDE), b) no equilibrio físico (Physical Non Equilibrium, PNE) y c) no equilibrio químico (Chemical Non Equilibrium, CNE). El programa se empleó en la resolución del problema inverso, mediante el ajuste de las soluciones matemáticas teóricas, a los resultados experimentales.

El valor de ν fue calculado a partir del valor promedio de flujo a la salida de la columna y el valor promedio del contenido volumétrico de agua ($\Theta = 0,42 \pm 0,2 \text{ cm}^3 \text{ cm}^{-3}$) y fijado en los modelos matemáticos, y el coeficiente de dispersión hidrodinámica D , se estimó a partir de los datos experimentales obtenidos para el bromuro mediante los modelos CDE y PNE. R , el factor de retardo, está relacionado con la adsorción de cada soluto durante su transporte a través del suelo, y se fijó igual a 1 para bromuro (Montoya et al., 2006; Köhne et al., 2011). Con el modelo PNE, adicionalmente se evaluó que tuvieran lugar procesos de no equilibrio de origen físico, y se estimaron los valores de β (relación entre la porosidad de la fase móvil y la porosidad total útil para el flujo de agua) y ω (coeficiente adimensional de transferencia de materia entre la fase móvil e inmóvil).

Para el fungicida, los resultados experimentales se modelaron además en condiciones de no equilibrio químico. Este modelo considera que los sitios de adsorción se dividen en dos fracciones, sitios Tipo-1 en los cuales la adsorción ocurre de manera instantánea y viene descrita por las isothermas de adsorción, y sitios Tipo-2 en los que la adsorción va a ser dependiente del tiempo y seguirá cinéticas de primer orden (Langer et al., 1999). Las ecuaciones que gobiernan este modelo tienen la misma forma adimensional que las que describen PNE, sin embargo alguno de los parámetros adimensionales no tienen el mismo significado (Van Genuchten y Wagenet, 1989).

La mejor solución al problema inverso se obtiene minimizando la función objetivo (SSQ), que es la sumatoria de los cuadrados de las diferencias entre la concentración real y la concentración ajustada por el modelo (Maquardt, 1963). El coeficiente de determinación r^2 nos da idea de la bondad del ajuste de la regresión entre la concentración observada y la calculada por el modelo y la varianza (MSE) se estima por aproximación del valor medio del error al cuadrado.

El modelo se aplicó bajo condiciones de sistema semi-infinito, inyección de pulso y cinéticas de degradación únicamente en la fase líquida. Las condiciones iniciales, las condiciones limitantes y las soluciones analíticas están detalladas en el manual del programa (Toride et al., 1999).

3. RESULTADOS Y DISCUSION

3.1. Curvas de elución (BTC) de bromuro y de Oxadixyl

Las curvas de elución se obtuvieron representando la concentración relativa del bromuro y oxadixyl en solución (cociente entre la concentración en el efluente y la concentración inicial aplicada en la solución, C/C_0) frente al volumen de elución relativo (cociente entre el volumen de elución en el tiempo y el volumen de poro, V/V_0). Para cada punto de concentración se consideró como tiempo real, el tiempo medio del intervalo de colecta, ya que la concentración final en cada fracción es la media de las concentraciones del efluente registradas en ese intervalo de tiempo.

En la Figura 1, donde se comparan las curvas de elución de bromuro y oxadixyl, se observa una temprana aparición en los lixiviados del fungicida, a tan sólo $0,7 V/V_0$. La curva del plaguicida presenta amplia asimetría, estando desplazada hacia la derecha, con un gran

incremento en la cola de elución o “*tailing*” comparada con la curva del bromuro. Esta forma de la curva de elución es indicativa de un fenómeno de transporte en condiciones de no equilibrio.

El balance de masa de bromuro dio un porcentaje de recuperación de 92,6% y su tiempo de pico de elución fue de 0,397 V/V_0 , resultado acorde con lo esperado, ya que bromuro es un elemento traza no reactivo (Montoya et al., 2006; Köhne et al., 2011). El porcentaje de recuperación de oxadixyl fue de 92,1%, indicando su baja retención en suelo y un alto potencial de lixiviación hacia aguas subterráneas, probablemente relacionado con su alta solubilidad en agua. Las altas tasas de recuperación de la molécula indican que los mecanismos de adsorción iniciales en suelo son reversibles con el tiempo y que no hay degradación de la molécula durante el desarrollo de la infiltración. Prácticamente todo el fungicida es lixiviado del suelo después de 2,13 V/V_0 (cerca de 1 mes).

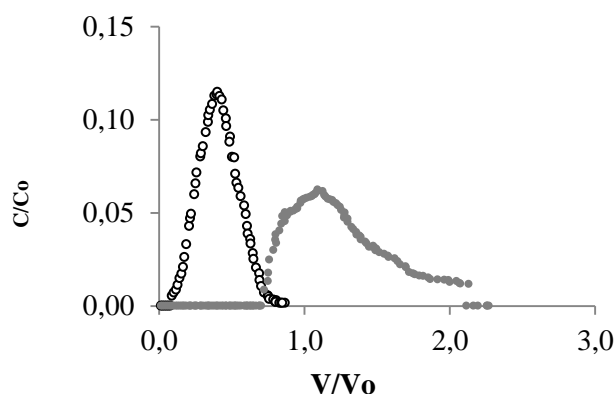


Figura 1. Comparación de las curvas de elución bromuro y oxadixyl: (○) Bromuro; (●) Oxadixyl.

3.2. Estimación de parámetros de transporte

Para describir el comportamiento de Bromuro en la columna, se utilizaron los modelos CDE y PNE como se observa en la Figura 2. Gráficamente aunque los dos modelos se ajustaron al inicio de la curva, se obtuvo una mejor descripción del pico máximo de concentración con PNE (Figura 2a). Igualmente desde el punto de vista estadístico (Tabla 2), el modelo que mejor se ajustó fue PNE, ya que se encontró el mínimo valor para la función SSQ ($5,05 \times 10^{-3}$). Los resultados muestran que en las condiciones de estudio existen dos regiones de agua en la columna: móvil e inmóvil, indicando que solo el 43,2% del agua participa en el movimiento transversal de solutos y que la transferencia de masa entre ambas regiones es muy pequeña ($\omega = 0,184$).

A partir del coeficiente de dispersión, se calculó la dispersividad $\lambda = 2,28$ cm. Este valor está dentro de los límites esperados para este tipo de suelo en función de su textura y de la profundidad (Tabla 1) (Perfect et al., 2002; Vanderborght y Vereecken, 2007).

En la Tabla 3 se muestran los resultados del ajuste de los modelos PNE y CNE para oxadixyl, empleando los valores de $\nu = 0,157$ cm h^{-1} (calculado a partir del valor promedio de humedad) y $D = 0,36$ $\text{cm}^2 \text{h}^{-1}$ (obtenido para el bromuro con el modelo PNE), teniendo en cuenta en ambos casos la posible degradación del fungicida. El modelo PNE, no se ajustó bien a los datos experimentales de oxadixyl. Los mejores valores de la función SSQ y de SME se obtuvieron en este caso para el modelo de no equilibrio químico sin degradación, aunque no describe totalmente la forma del pico de elución del oxadixyl (Figura 2b), muestra un coeficiente de correlación r^2 de 0,9396 debido a que si puede describir adecuadamente al ascenso y descenso de la BTC. Cuando se introdujo el término de degradación al ajuste matemático, se obtuvo un resultado similar, pero el valor de $\mu = 1 \times 10^{-9}$ h^{-1} (fijado por

CXTFIT) es prácticamente despreciable, mostrando que no hay degradación en la fase líquida y concordando con que casi la totalidad del fungicida fue lixiviado. Debido a la alta solubilidad y polaridad del compuesto podríamos esperar una adsorción en las arcillas y MO del suelo despreciables, sin embargo los resultados de la modelación están mejor descritos por el modelo CNE. En este tipo de transporte en condiciones de no equilibrio químico, la descripción de los procesos de adsorción implicados puede ser ambigua para solutos débilmente adsorbidos, pudiendo tratarse de procesos de difusión molecular hacia el interior de los microagregados formados por MO, arcillas y otras partículas de suelo (Van Genuchten y Wierenga, 1976; Beigel y Di Pietro, 1999).

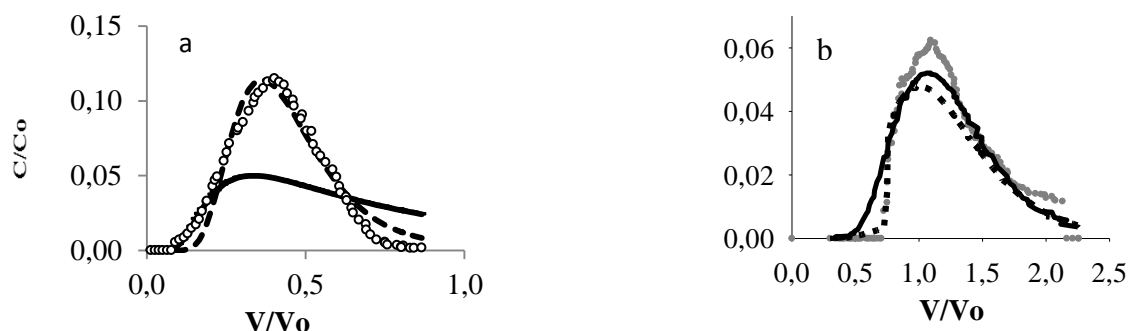


Figura 2. Comparación de las curvas de elución obtenidas experimentalmente para a) el bromuro (o) con las curvas obtenidas por modelación: (--) curva ajustada por PNE; (—) curva ajustada por CDE y b) oxadixyl (●) con la curva obtenida por modelación (--) curva ajustada por PNE (—) curva ajustada por CNE.

Tabla 2. Parámetros de transporte obtenidos para el bromuro por el modelo CDE y PNE. Entre paréntesis, debajo de cada valor, se encuentran las desviaciones estándar para cada parámetro.

	ν cm h ⁻¹	D cm ² h ⁻¹ **	R	β	ω	r^2	SME	SSQ
CDE	0,157 *	2,29**	1*	-	-	0,367	1,0 x 10 ⁻³	6,7 x 10 ⁻²
	(0,025)	(0,14)						
PNE	0,157*	0,36**	1*	0,432**	0,184**	0,946	7,7 x 10 ⁻⁵	5,05 x 10 ⁻³
	(0,025)	(0,16)		(0,113)	(0,190)			

*Fijado ** Estimado por CXTFIT.

Ya que el modelo que mejor se ajustó en la descripción del transporte del plaguicida fue CNE, podemos deducir que el valor de la fracción de agua inmóvil encontrada en la modelación del bromuro empleando PNE, está relacionada con un proceso de exclusión aniónica del ión, ya que este suelo posee un alto contenido de arcillas (Tabla 1), más que a la existencia de regiones móviles e inmóviles de agua en la columna. Esta hipótesis estaría además confirmada por el pequeño valor de ω .

El valor del coeficiente de retardo $R= 3,94$ de oxadixyl, ajustado al modelo CNE sin degradación (Tabla 3), muestra una demora en el transporte vertical del fungicida con respecto al elemento traza. El valor promedio de $Koc = 19,4 \pm 1,6$ L kg⁻¹, calculado como el cociente entre Kd y el porcentaje de carbono orgánico, es de orden de valores reportados en la base de datos de la Iupac (2014) y muestra la pobre afinidad del fungicida por la materia orgánica, a pesar de que el contenido de MO de estos suelos, alrededor del 5% (Tabla 1), es

elevado en comparación con otros estudios de lixiviación de fungicidas que mostraron un comportamiento similar (Beigel y Di Pietro, 1999; Peña et al., 2011).

Tabla 3. Comparación de los parámetros de transporte de oxadixyl obtenidos para el modelo PNE y CNE con y sin degradación. Entre paréntesis, debajo de cada valor, se encuentran las desviaciones estándar para cada parámetro.

Parámetro	PNE		CNE	
	+ Degradación	- Degradación	+ Degradación	- Degradación
R	1,23* (0,12)	1,23* (0,12)	3,93* (0,22)	3,94* (0,22)
Kd (LKg⁻¹)	0,0816*** (0,12)	0,0782*** (0,11)	1,01*** (0,23)	1,00*** (0,22)
β	0,432** (0,113)	0,432** (0,113)	0,320* (0,118)	0,315* (0,121)
ω	0,184** (0,190)	0,184** (0,190)	1 x 10 ⁻⁷ * (0,037)	1 x 10 ⁻⁷ * (0,037)
μ	0,1 x 10 ⁻⁶ * (3,7)	-	1x 10 ⁻⁹ * (7,4)	-
r²	0,7330	0,7309	0,9380	0,9396
SME	0,4758 x 10 ⁻²	0,4738 x 10 ⁻²	0,3011 x 10 ⁻⁴	0,3237 x 10 ⁻⁴
SSQ	0,5753 x 10 ⁻¹	0,4725 x 10 ⁻¹	0,4123 x 10 ⁻²	0,4553 x 10 ⁻²

* Estimado por CXTFIT. **Fijado *** Calculado a partir de R.

La fracción de sitios Tipo-1, f , calculada a partir del valor de β , nos indica que sólo el 41% de los sitios del suelo son directamente accesibles a la adsorción instantánea, siendo mayoritarios el número de sitios de más difícil acceso, por eso la adsorción es más lenta (difusión al interior de los agregados), lo que concuerda gráficamente por la extensa cola de elución de oxadixyl. El valor calculado del coeficiente de primer orden para los sitios Tipo-2, α es de tan sólo $7,6 \times 10^{-10} \text{ h}^{-1}$, lo que corrobora una lenta adsorción de los sitios de Tipo-2 (Toride et al., 1999).

4. CONCLUSIONES

En este estudio se muestra que oxadixyl tuvo una alta movilidad en las columnas de suelo, no presentándose fenómenos de degradación. El programa Stanmod permitió caracterizar el transporte del bromuro en condiciones de no equilibrio de tipo físico indicando que en la columna existen dos regiones de agua, móvil e inmóvil. Sin embargo el pequeño valor del coeficiente de difusión de masa entre las dos regiones es muy pequeño, mostrando que en realidad no se trata de un proceso de no equilibrio físico en la columna sino de un fenómeno de repulsión entre las cargas negativas del suelo (de las arcillas) y el elemento traza.

Para oxadixyl se encontró que el modelo que mejor describía el movimiento a través del perfil del suelo era el de no equilibrio de tipo químico, aunque los parámetros obtenidos con PNE y el elevado porcentaje de recuperación, superior al 92%, sugieren que se trata de una retención débil en suelo, probablemente debida a la difusión lenta de la molécula al interior de los agregados del suelo, que provoca un retraso (pero no impedimento de su transporte) hacia las aguas subterráneas.

Debido a que los resultados obtenidos son limitados a un solo ensayo, es necesario realizar mayor número de estudios tanto en condiciones de campo como de laboratorio para

información más precisa y concluyente sobre el riesgo de contaminación de las aguas del Lago de Tota.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al proyecto Código 7553 de la Dirección de Investigación Sede Bogotá, de la Universidad Nacional de Colombia por el apoyo económico para el desarrollo de este trabajo.

6. REFERÊNCIAS

- ABELLA, J. P.; MARTÍNEZ, M. J. Contribución de un afluente tributario a la eutrofización del Lago de Tota (Boyacá, Colombia). **Revista Colombiana de Química**, v. 41, n.1, p. 243-261, 2012.
- BEIGEL, C.; DI PIETRO, L. Transport of triticonazole in homogeneous soil columns: influence of nonequilibrium sorption. **Soil Science Society of America Journal**, v. 63 n. 5, p. 1077–1086, 1999. <http://dx.doi.org/10.2136/sssaj1999.6351077x>
- BLANCHOU, H.; MOREAU-GUIGON, E.; FARRUGIA, F.; CHEVREUIL, M.; MOUCHEL, J. M. Contribution by urban and agricultural pesticide uses to water contamination at the scale of the Marne watershed. **Science of the Total Environment**, v. 375, n. 1/3, p. 168–179, 2007. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2006.12.009>
- HERRERA, G.; SÁNCHEZ, V.; PEÑA, C. **Avances de resultados de investigación en cebolla de rama en Aquitania, Boyacá**. Bogotá: CORPOICA;CORPOBOYACA, 2006. 2740 p.
- INSTITUTO COLOMBIANO AGROPECUARIO - ICA. **Listado de Registros nacionales de plaguicidas químicos de uso agrícola**. Disponible en: <http://www.ica.gov.co/Areas/Agricola/Servicios/Regulacion-y-Control-dePlaguicidas-quimicos.aspx>. Acceso: 10 Septiembre 2014.
- INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY - IUPAC. **Pesticide properties database**. Disponible en: <http://agrochemicals.iupac.org>. Acceso: 4 Noviembre 2014.
- KÖHNE, J. M.; SCHLÜTER, S.; VOGEL, H. J. Predicting solute transport in structured soil using pore network models. **Vadose Zone Journal**, v. 10, n. 3, p. 1082-1096, 2011. <http://dx.doi.org/10.2136/vzj2010.0158>
- LANGER, H. W.; GABER, H. M.; WRAITH, H. M.; HUWE, B.; INSKEEP, W. P. Preferential flow through intact soil cores: effects of matrix head. **Soil Science Society of America Journal**, v. 63, p. 1591-1598, 1999. <http://dx.doi.org/10.2136/sssaj1999.6361591x>
- MARQUARDT, D. W. An algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters. **Journal of the Society for Industrial**, v. 11, p. 431-441, 1963. <http://dx.doi.org/10.1137/0111030>
- MÓJICA, A. **Determinación de residuos de plaguicidas en aguas y suelos de la región del Lago de Tota-municipio de Aquitania**. 2010. 151f. Tesis (Maestría) - Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, 2010.

- MOLINA, A. **Cuenca hidrográfica del lago de Tota**. Bogotá: Taller de Cooperación Técnica AIEA, 2007.
- MONTOYA, J. C.; COSTA, J. L.; LIEDL, R.; BEDMAR, F.; DANIEL, P. Effects of soil type and tillage practice on atrazine transport through intact soil cores. **Geoderma**, v. 137, p. 161–173, 2006. <http://dx.doi.org/10.1016/j.geoderma.2006.08.007>
- PEÑA, A.; PALMA, R.; MINGORANCE, M. D. Transport of dimethoate through a Mediterranean soil under flowing surfactant solutions and treated wastewater. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 384, p. 507–512, 2011. <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2011.05.024>
- PERFECT, E.; SUKOP, M. C.; HASZLER, G. R. Prediction of dispersivity for undisturbed soil columns from water retention parameters. **Soil Science Society of America Journal**, v. 6, p. 696–701, 2002. <http://dx.doi.org/10.2136/sssaj2002.6960>
- PINZÓN, H. **Validación participativa y transferencia de tecnología en cebolla de rama, cebolla de bulbo y ajo para Cundinamarca y Boyacá**. Informe final para Asohofrucol. Bogotá: Produmedios, 2004. 40 p.
- POT, V.; ŠIMŮNEK, J.; BENOIT, P.; COQUET, Y.; YRA, A.; MARTINEZ-CORDON, M. J. Impact of rainfall intensity on the transport of two herbicides in undisturbed grassed filter strip soil cores. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 81, n.1-4, p. 63–88, 2005. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jconhyd.2005.06.013>
- SAIANO F.; CIOFALO, M. Removal of pesticide oxadixyl from an aqueous solution. **Bioremediation Journal**, v. 11, p.57–60, 2007. <http://dx.doi.org/10.1080/10889860701351555>
- ŠIMŮNEK, J.; VAN GENUCHTEN, M. T. H.; ŠEJNA, M.; TORIDE, N.; LEIJ, F. J. **The STANMOD computer software for evaluating solute transport in porous media using analytical solutions of convection–dispersion equation**. Versions 1.0 and 2.0. IGWMC-TPS-71. Int. Ground Water Modeling Ctr. Golden: Colorado School of Mines, 1999.
- TORIDE, N.; LEIJ, F. J.; VAN GENUCHTEN, M. T. H. The CXTFIT Code for Estimating transport parameters from laboratory or field tracer experiments. Version 2.1, Research Report No. 137, Riverside: U.S. Salinity Laboratory; Agricultural Research Service, 1999.
- VAN GENUCHTEN, M. T. H.; ŠIMŮNEK, J.; LEIJ, F. J.; TORIDE, N.; ŠEJNA, M. Stanmod: model use, calibration and validation. **American Society of Agricultural and Biological Engineers**, v. 55, n. 4, p. 1353-1366, 2012.
- VAN GENUCHTEN, M. T. H.; WAGENET, R. J. Two Site/Two-Region models for pesticide transport and degradation: theoretical development and analytical solutions. **Soil Science Society of America**, v. 53, p. 1303-1310, 1989. <http://dx.doi.org/10.2136/sssaj1989.03615995005300050001x>
- VAN GENUCHTEN, M. T. H.; WIERENGA, P. J. Mass transfer studies in sorbing porous media: 1. Analytical solutions. **Soil Science Society of America Journal**, v. 40, p. 473–480, 1976. <http://dx.doi.org/10.2136/sssaj1976.03615995004000040011x>

VANDERBORGHT, J.; VERECKEN, H. Review of dispersivities for transport modelling in soils. **Vadose Zone Journal**, v. 6, p. 29-52, 2007.
<http://dx.doi.org/10.2136/vzj2006.0096>