

COMPARACION DE LA DISTRIBUCION VERTICAL DE CLORPIRIFOS Y DIAZINON EN COLUMNAS DE SUELOS ANDICOS

COMPARISON OF THE VERTICAL DISTRIBUTION OF CHLORPYRIFOS AND DIAZINON IN ANDIC SOILS COLUMNS

Edier Humberto Pérez ^{1*}; Edwin Rengifo ²; Fernando Andrés Muñoz.³

¹. Departamento de Química, Universidad del Cauca; Popayán, Cauca, Colombia.

². Departamento de Matemáticas, Universidad del Cauca; Popayán, Cauca, Colombia

³. Doctorado en Ciencias Ambientales, Universidad del Cauca; Colombia.

Recibido: Octubre 10 de 2013

Aceptado: Noviembre 29 de 2013

*Correspondencia del autor. Carrera 2a # 1A-25, (57-2) 8209800 ext 2611-2645, Popayán, Cauca, Colombia.

E-mail: ehpez@unicauca.edu.co

RESUMEN

Se evidencia y compara en este trabajo el proceso de distribución vertical de los plaguicidas órgano fosforados clorpirifos y diazinón con la distribución vertical de algunas propiedades físicas y químicas de suelos ándicos del departamento del Cauca destinados al cultivo de la papa, esto con el fin de contribuir al entendimiento de los procesos de lixiviación subsuperficial de estos compuestos en suelos que contienen altos contenidos de carbono orgánico (CO) entre 8.4 y 19.5 % , arcilla del 15-22%, humedad (0.3 bar) entre 60 y 68%, porosidad 77-83%, pH entre 4.7-5.0, alta retención de fosfatos (92-98%) y relación de Al + ½ Fe entre 2.6-3.5%. Las propiedades y clasificación se midieron según Keys to Soil Taxonomy. Para la extracción de plaguicidas se tomó 1 g de suelo cada 5 cm, se adicionó 5.0 mL de acetona, se sometió a ultrasonido y centrifugación, filtrado e inyección de 0.2 µL al GC-ECD, usando metil-paration como estándar interno. Se observa que en las columnas de suelo la distribución de ambos plaguicidas después de un evento de lluvia alcanza los 30 cm del perfil, manteniendo una proporcionalidad de distribución en todas las columnas de suelo del 80% para clorpirifos en los primeros 10 cm y un 60% para diazinón. Se resalta la complejidad registrada en la distribución vertical de los plaguicidas en las columnas de suelo hasta los 30 cm en correspondencia con la complejidad de distribución de las variables CO, arcilla, humedad, porosidad y pH medidos.

Palabras clave: Lixiviación, propiedades ándicas, plaguicidas, distribución vertical, clorpirifos, diazinon.

ABSTRACT

In this work the vertical distribution process of the organophosphorus pesticides chlorpyrifos and diazinon with the vertical distribution of some physical and chemical properties of Cauca department andic soil for the potatoes growing is evidenced and compared, in order to contribute to the understanding of the subsurface leaching process of these compounds in soils that contain high organic carbon content (CO) between 8.4 and 19.5%, clay of 15-22%, humidity(0.3 bar) between 60 and 68% porosity 77 - 83%, pH between 4.7-5.0, high phosphate retention (92-98%) and ratio of Al + ½ Fe between 2.6-3.5%. The properties and classification were measured according Key Soil Taxonomy. For plaguicide extraction, 1 g of soil was taken every 5 cm, 5.0 mL of acetone was added, was subjected to ultrasonic and centrifugation, filtration and injection of 0.2 µL by GC-ECD. Using methyl parathion as internal standard. It is noted that the soil columns in the distribution of both pesticides after a rain event reaches 30 cm of profile, maintaining a proportional distribution in all columns of soil to 80% for chlorpyrifos in the first 10 cm and 60 % for diazinon. It highlights the complexity recorded in the vertical distribution of pesticides in the soil columns up to 30 cm in correspondence with the distribution complexity of variables CO, clay, humidity, porosity and pH measured.

INTRODUCCIÓN

El movimiento vertical de moléculas orgánicas disueltas, a lo largo del perfil del suelo es llamado lixiviación y se ve afectado por la presencia de zonas caracterizadas por diferente permeabilidad (resistencia al flujo); Por lo tanto, a medida que los compuestos se transportan a través del perfil, casi la totalidad del agua pasara a través de la arena fina y muy poca a través de los limos o materiales más finos (baja conductividad). Por otro lado sabemos que la capa bajo la superficie del suelo es muy variable y heterogénea, tanto en estructura como en textura y que durante el movimiento vertical de moléculas orgánicas se presentan zonas de acumulación sobre los materiales más finos presentes en el perfil desconociéndose todavía a ciencia cierta los mecanismos por los cuales se produce esta acumulación. El resultado final de la heterogeneidad en el subsuelo, es que el movimiento de compuestos orgánicos por lo general es muy diferente del movimiento del agua. Los mecanismos involucrados en los procesos de lixiviación en el perfil del suelo son la convección y la difusión entre regiones de diferente concentración (1). Igualmente el riesgo de contaminación de aguas subterráneas por el movimiento vertical de compuestos orgánicos entre ellos los plaguicidas, depende de la velocidad de transporte a través del suelo, adsorción y degradación a lo largo del mismo (2- 4).

En general el movimiento de los plaguicidas a lo largo del perfil del suelo viene condicionado por las características intrínsecas de los productos y está estrechamente ligado con las propiedades del medio en que se encuentren. Otros factores que afectan la lixiviación son las condiciones climáticas y ambientales, métodos y condiciones de aplicación así como la topografía del terreno.

En el suelo la presencia de coloides en suspensión (materia orgánica) pueden generar el llamado “transporte facilitado” que es relevante cuando hay: 1) abundantes partículas en suspensión, 2) plaguicidas fuertemente adsorbidos 3) plaguicidas con baja solubilidad en agua (5, 6). Larsson et al. (7) evidenciaron que el movimiento de plaguicidas en el perfil del suelo se ve influenciado por los poros y microporos, originando flujos preferenciales o transporte hidrodinámico, sin pasar por la masa del suelo o difusión. Raymundo et al. (8) encontraron que en un suelo andosol la atrazina se mueve de 10-15 veces más lentamente que el agua y Gupta et al. (9) registraron que la movilidad del ácido 2,4-diclorofenoacético

en suelos sub- tropicales de la India es retenido en los primeros 15 cm del perfil del suelo.

También Cox et al. (10) reporta que las prácticas culturales de preparación del suelo para los cultivos tienen un efecto directo en la lixiviación de plaguicidas en diferentes aspectos tales como: 1) la presencia de rutas preferenciales, 2) Un mínimo laboreo aumenta la microfauna y microflora del suelo, lo cual favorece la biodegradación y por lo tanto, hay reducción en el riesgo de contaminación por reducción de plaguicidas en la solución del suelo y Dann et al. (11) encontró que en suelos donde los primeros milímetros contienen una elevada concentración de materia orgánica, la adsorción es favorecida y la lixiviación reducida, por otro lado se muestra el impacto de la calidad de los datos en la compleja predicción de la lixiviación de plaguicidas y las consecuencias de la interpolación de estos en la simulación.

El propósito de esta investigación es comparar la distribución vertical de las propiedades físicas y químicas de los suelos ándicos con la movilidad de los plaguicidas clorpirifos y diazinon, para evidenciar posibles correlaciones que permitan identificar las propiedades del suelo que presentan mayor influencia en la movilidad de los plaguicidas.

MATERIALES Y MÉTODOS

Características físicas y químicas de los suelos ándicos

La zona tropical de donde se tomaron las muestras está ubicada en el departamento del Cauca, municipio de Totoró, corregimiento de Gabriel López en el humedal de Calvache. Las coordenadas geográficas son 76.17°51 W, 2.3°34 N.

Las propiedades físicas y químicas y las de clasificación según Soil Survey Staff (12) fueron determinadas en los laboratorios de análisis de suelos del Centro de Investigaciones en Agricultura Tropical (CIAT), municipio de Palmira-Valle del Cauca, y en los laboratorios de química de la Universidad del Valle, Cali-Valle del Cauca, usando las metodologías registradas en IGAC (13) y Keys to Soil Taxonomy (12).

Diseño experimental

Para la toma de muestras de suelos se utilizó un barreno especial hueco de acero afilado hacia fuera, provisto en su interior con una columna de metacrilato de 60 cm de

longitud y 4.2 cm de diámetro interno. Una vez extraído el suelo en el tubo del metacrilato, se tomó una columna de 30 cm medidos desde la superficie. Se trabajó por duplicado y una columna como blanco para cada suelo. En la parte inferior de cada columna se colocó un tamiz de 1 mm (frita de vidrio) y lana de vidrio como soporte del sistema y se selló con una tapa de PVC, con orificio para permitir la salida y recolección del lixiviado. Se tomó 1 g de suelo de la parte superior de la columna, se incubó con 0.25g Kg⁻¹ de diazinón (Estándar analítico: Sigma-Aldrich, USA) y 0.35 g Kg⁻¹ de clorpirifos (Estándar analítico: Sigma-Aldrich, USA), se depositaron homogéneamente sobre la superficie de la columna, previamente hidratada por capilaridad con CaCl₂ 0.01 M. En la parte superior del tubo se dejaron 5 cm que se relleno con lana de vidrio, un tamiz de 1 mm (frita de vidrio) para permitir que la solución de lluvia artificial se distribuya en forma homogénea. Una vez preparadas, las 15 columnas se dispusieron verticalmente, se forraron en papel aluminio y se inició la lluvia artificial a 0.1 mL por minuto de cloruro de calcio 0.01 M, por 48 horas.

Los análisis estadísticos se realizaron por medio del programa SPSS (Statistical Package for the Social Sciences), versión 19.0 para Windows 7. Los datos registrados corresponden al valor promedio de las medidas, presentando coeficientes de variación menor al 5%.

Extracción de los plaguicidas del lixiviado de las columnas

Después de las 48 horas de lluvia simulada se midió el volumen total del agua eluida de la columna y para la extracción de los plaguicidas se pasó todo el eluido a

2.5 mL/minuto por un cartucho C18 de 10 mL de capacidad, previamente activado. Los compuestos retenidos en el cartucho son eluidos con 4.0 mL de hexano, centrifugados a 10000 rpm por 10 minutos, pasados por un filtro de 0.22 µm y se inyectó el sobrenadante (0.2µL) al cromatógrafo de gases con detector de captura de electrones (GC-ECD). Para efectos de la cuantificación se usó metil-paration como estándar interno.

Extracción de los plaguicidas del suelo presente en las columnas

Las columnas fueron desmontadas después de terminado el experimento se cortó el tubo de metacrilato cada 5 cm se colocó en cajas de vidrio y se secó a temperatura ambiente, posteriormente se liofilizó. Para la extracción de plaguicidas, se tomó 1 g de suelo de cada tramo, se adicionó 5.0 mL de acetona, se sometió por 30 minutos a ultrasonido con agua a 40 °C, se centrifugó por 10 minutos a 8000 rpm, el sobrenadante se pasó por filtro de 0.22 µm y se inyectaron 0.2 µL de sobrenadante al GC-ECD.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los horizontes de suelos estudiados presentan un contenido de materiales orgánicos con menos del 25% de CO y en su fracción fina, el porcentaje de aluminio más la mitad del porcentaje de hierro (extracción con oxalato de amonio) es superior al 2 %, la densidad aparente a 0.3 bar de retención de agua es menor a 0.90 g/cm³ y la retención de fósforo es superior al 90% (Tabla 1) propiedades estas que se cumplen hasta los 60 cm de profundidad en el perfil del suelo; esto nos permitió constatar que estos suelos cumplen con las propiedades

Tabla 1. Clasificación y propiedades de los suelos estudiados (0-30 cm)

Suelo	Color Munsell*	CO (%)	Arcilla (%)	Densidad aparente (g/cm ³)	Porosidad (%)	Humedad (0.3 Bar) (%)	pH	Retención de fosfato* (%)	Al + ½ Fe (%)
I	10YR4.5/4 (marrón- oscuro)	8.4	20.2	0.47	82	67.4	4.7	92	2.6
II	7.5YR25/1 (negro)	14.1	22.6	0.53	77	60.5	4.7	96	3.1
III	7.5YR25/1 (negro)	19.3	16.5	0.45	83	60.8	4.5	97	3.1
IV	7.5YR25/1 (negro)	19.5	15.4	0.40	82	68.3	4.9	97	3.2
V	7.5YR25/1(negro)	15.5	16.2	0.45	80	65.8	5.0	98	3.5

* Munsell, soil Color Charts (2000)

ándicas y por lo tanto son suelos ándicos (12).

En la figura 1 se observa que en las columnas de suelo la distribución de ambos plaguicidas después de un evento de lluvia alcanza los 30 cm del perfil, manteniendo una proporcionalidad de distribución en todas las columnas de suelo en un 80% del clorpirifos en los primeros 10 cm y un 60% del diazinón aplicados. Igualmente se comparan los comportamientos del clorpirifos y diazinón en suelos sin disturbar con las me-

dianas de los parámetros de arcilla, carbono orgánico, pH, humedad, y densidad aparente de toda la zona de estudio. El patrón de distribución de los plaguicidas se puede explicar por el incremento de la porosidad en los primeros 15 cm del horizonte del suelo que facilitan la percolación y lixiviado, y a medida que se reduce la porosidad el movimiento de los plaguicidas disminuye generándose su acumulación a los 30 cm de profundidad.

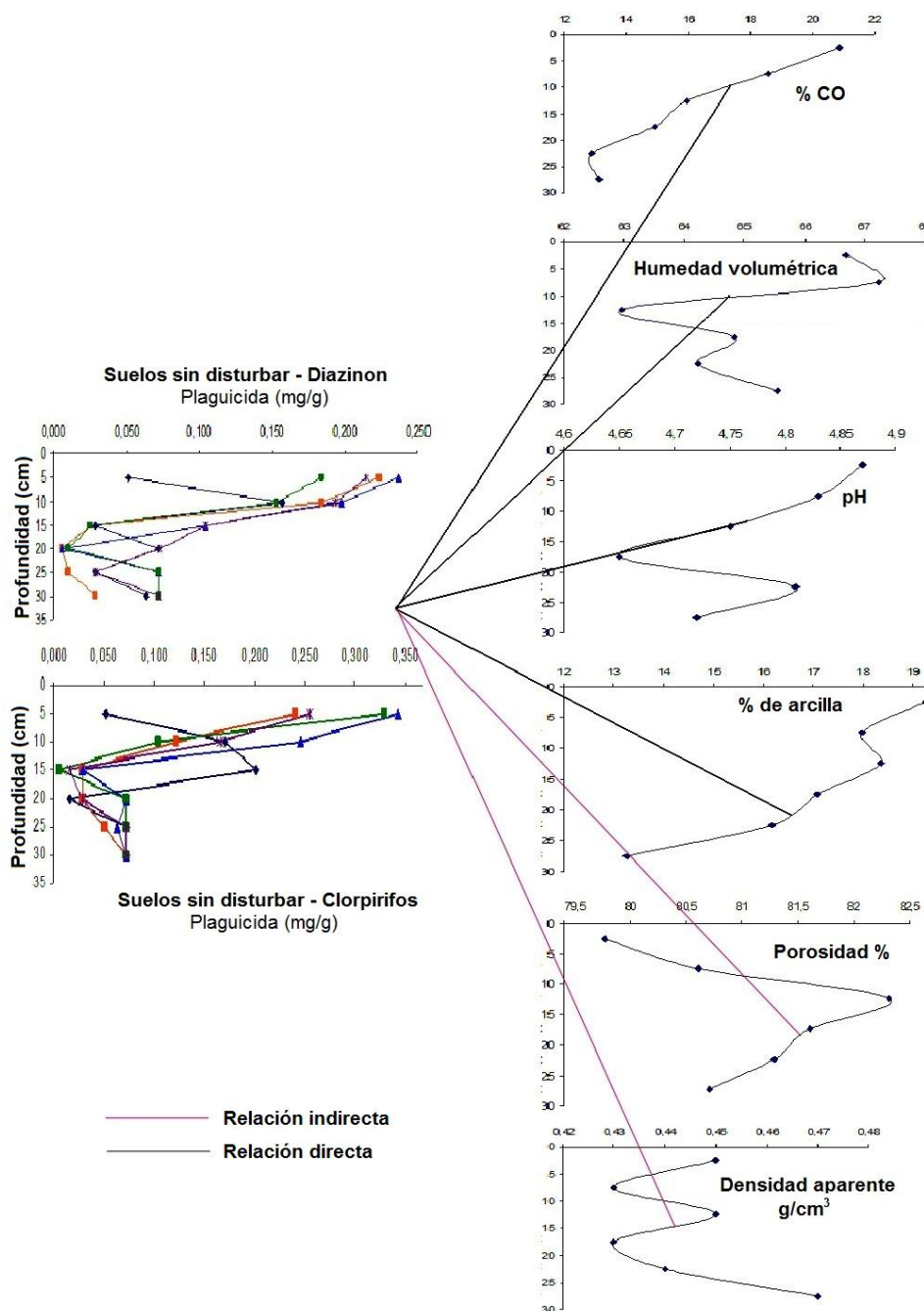


Figura 1. Ejemplo de relación directa e indirecta, entre las fluctuaciones en la distribución vertical de los plaguicidas y las fluctuaciones del valor de la media en la distribución de las variables (a) CO, (b) Arcilla, (c) Porosidad, (d) Humedad a 0.3 bar, (e) Densidad aparente y (f) pH para un evento de lluvia en suelos sin disturbar.

En los primeros 15 cm del perfil, un aumento de la acidez (pH de 4.8 a 4.6) favorece el incremento de la fuerza de los enlaces puentes de hidrogeno con los componentes del suelo (ácidos húmicos, fúlvicos y alófanos) facilitando la adsorción. Entre los 15 y 30 cm del perfil la oscilación de pHs con mayor y menor acidez en un espacio corto de profundidad facilita equilibrios reversibles que generan una disminución en la movilidad y aumentando la acumulación del plaguicida en esa zona (3).

El comportamiento del contenido de carbono orgánico y arcilla disminuye progresivamente a medida que aumenta la profundidad, el aporte generado por estas variables está directamente relacionado a la cantidad presente induciendo y favoreciendo la adsorción por su alta superficie específica y capacidad de retención.

El comportamiento de la densidad aparente y la humedad volumétrica presentan variación a medida que aumenta la profundidad, pero su distribución en el perfil es igual a la que presentan los plaguicidas a medida que se lixivian en las columnas de suelo sin disturbar; esto quiere decir que el plaguicida participa en los procesos de lixiviación pues logra desplazarse a través de los espacios intersticiales y del proceso de adsorción reduciendo su movilidad y favoreciendo la retención a diferentes profundidades del suelo.

CONCLUSIONES

Se resalta la complejidad registrada en la distribución vertical de los plaguicidas en las columnas de suelo sin disturbar en correspondencia con la complejidad de distribución de las variables en el perfil, donde se destaca el comportamiento de los plaguicidas en el suelo I correspondiente al humedal, seguramente debido a las diferentes capas de distribución de su materia orgánica y material vegetal en descomposición que se encuentran sepultadas en este perfil. La cantidad de arcilla, CO, humedad y pH presentan una correspondencia directa en la forma como se distribuyen en el perfil los plaguicidas Clorpirifos y Diazinon, mientras que densidad y porosidad muestran una relación indirecta. Conociendo la correspondencia entre variables y su participación directa o indirecta en el proceso de lixiviación se puede predecir la migración de plaguicidas en el perfil del suelo in situ si se considera además la cantidad de plaguicida aplicado y la intensidad de lluvias.

AGRADECIMIENTOS

GEA (Grupo de Estudios Ambientales), Universidad del Cauca, Universidad del Valle, COLCIENCIAS por su parcial financiación en la realización de este proyecto y CIAgua (Centro Internacional del Agua) por sus aportes a la publicación.

BIBLIOGRAFÍA

1. Cox L, Celis R, Hermosin MC, Cornejo J. Natural soil colloids to retard simazine and 2,4-D leaching in soil. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2000;48:93-99.
2. Dann RL, Close ME, Lee R, Pang L. Impact of data quality and model complexity on prediction of pesticide leaching. *Journal of Environmental Quality*. 2006;35:628-640.
3. Gupta M, Garg NK, Joshi H, Sharma MP. Persistence and mobility of 2,4-D in unsaturated soil zone under Winter wheat crop in sub-tropical region of India. *Agriculture, Ecosystems & Environment*. 2012;46:60-72.
4. Motta B, Rodríguez C, Montenegro H, Marulanda J, Correa A, Bendeck M. Métodos analíticos del laboratorio de suelos. Instituto Geográfico Agustín Codazzi (IGAC) Bogotá. 1990.
5. Kodesová R, Kocárek M, Kodes V, Drábek O, Kosák J, Hejtmanová, K. Pesticide adsorption in relation to soil properties and soil type distribution in regional scale. *Journal of Hazardous Materials*. 2011;186:540-550.
6. Kuet L, Wonga MH, Bruun HC. Degradation of chlorpyrifos in humid tropical soils. *Journal of Environmental Management*. 2013;125:28-32.
7. Larsson MH, Jarvis NJ, Torstensson G, Katcel R. Quantifying the impact of preferential flow on solute transport to tile drains in sandy field soil. *Journal of Hydrology*. 2000;215:116-134.
8. McGechan MB, Lewis DR. Transport of particulates and colloid-sorbed contaminants through soil, part 1 General principles. *Biosystems Engineering*. 2002; 83:255-273.
9. Pérez EH, Paez MI, Figueroa A. Effect of humidity and temperature on dissipation of chlorpyrifos and diazinon in andic soils, Cauca, Colombia. *Asian Journal of Chemistry*. 2013;25:9208-9212.
10. Pires LF, Cassaro AM, Reichardt K, Bacchi OS. Soil porous system changes quantified by analyzing soil water retention curve modifications. *Soil and Tillage Research*. 2008;100:72-77.
11. Raymundo E, Nicolski I, Duwing C, Prado P, Hidalgo C, Gavi F, Figueroa B. Transporte de atrazina en un andosol y un vertosol de México. *Interciencia*. 2009;34:330-337.
12. Soil Survey Staff. Keys to soil taxonomy. United States governments print Washington. 1998.
13. White, RE. Principles and practice of soil science: the soil as a natural resource. Blackwell Sci. USA. 1997.