Adsorción y Degradación de Metolachlor y Chlorpyrifos en suelos Carbonatados y No Carbonatado Puerto Rico.

Por

Jacqueline Vega Pérez

Tesis sometida en cumplimiento parcial de los requisitos para el grado de

MAESTRO EN CIENCIAS
en
CIENCIAS DE SUELOS
UNIVERSIDAD DE PUERTO RICO
RECINTO UNIVERSITARIO DE MAYAGÜEZ
2011

Aprobado por:

_____	_____
Julia M. O'Hallorans, Ph.D Presidenta, Comité Graduado	Fecha
_____	_____
José A. Dumas, Ph.D Miembro, Comité graduado	Fecha
_____	_____
Miguel A. Muñoz, Ph. D Miembro, Comité graduado	Fecha
_____	_____
Marco A. Arocha, Ph.D Representante de Escuela graduada	Fecha
_____	_____
Hipólito O'Farrill, Ph.D Director de Departamento	Fecha

Abstract

Sorption and degradation are major processes that influence the fate of pesticides in the environment. Both processes affect the persistence and impact that these compounds may have on the environment. Leaching and runoff of pesticides into ground or surface waters increases with their persistence. The persistence of pesticides depends on chemical, physical and biological processes, occurring in the soil, and organic matter (OM) plays a major role. Our main objectives in this study were 1) to characterize the adsorption and degradation of the pesticides chlorpyrifos and metolachlor, in carbonate and non-carbonate soils, 2) to quantify and characterize organic matter in carbonate and non-carbonated soils, and 3) to characterize the processes of chemical degradation of chlorpyrifos and metolachlor in carbonate and non-carbonated soils in Puerto Rico. The carbonate soil series used in this study were: Aguilita, Colinas and Yauco, and the non-carbonated soils were, Bayamón, San Antón, and Tiburones. The results showed that both, chlorpyrifos and metolachlor, are less adsorbed in carbonate soils. The partition coefficient values (K_d) for chlorpyrifos were higher (132.58 to 406.11 L kg $^{-1}$) than those obtained for metolachlor (4.36 to 11.63 L kg $^{-1}$). The chlorpyrifos adsorption coefficient of organic carbon (K_{oc}) for both, carbonate and non-carbonate soils is: San Antón ≥ Bayamón > Colinas ≥ Yauco > Aguilita ≥ Tiburones, and for metolachlor is: San Antón > Bayamón > Colinas > Tiburones ≥ Yauco > Aguilita. The values of the apparent degradation rate constant (K, d^{-1}) for chlorpyrifos were -0.0397, -0.0359, -0.0250, -0.0224, -0.220 and -0.0155 d^{-1} for the series Yauco, San Antón, Colinas, Aguilita, Tiburones and Bayamón, with a t ½ of 18, 19, 28, 31, 32 and 45 days, respectively. Metolachlor obtained a K of -0.0203, -0.0182, -0.0179, -0.0175, -0.0136 and -0.0131 d^{-1} for the series Yauco, Aguilita, Colinas, San Antón, Tiburones, and Bayamón with a t ½ 34, 38, 39, 40 and 51 days, respectively. The results show that

carbonate soils adsorbed fewer amounts of both pesticides than non-carbonated soils. There were differences in chemical and physical properties of OM between types soil. These results indicate that differences in adsorption and persistence of pesticides are related to the type of OM. The OM is the soil component that best correlated with the adsorption parameters in this study and the adsorption of pesticides in both soil types was less effective in carbonate soils. The retention and persistence of pesticides in carbonate soils is lower than in non-carbonated soils. This study represents a significant contribution in understanding the chemistry of pesticides in the environment bringing a special attention for pesticides best management application practices.

Resumen

La adsorción y degradación de los plaguicidas son los procesos principales que afectan su destino en el medio . La lixiviación y escurrimiento de los plaguicidas hacia aguas subterráneas o superficiales aumenta con su persistencia. La persistencia de los plaguicidas depende de factores químicos, físicos y biológicos, jugando un rol principal las características de la materia orgánica (MO). La hipótesis de este estudio fue que la retención y persistencia de los plaguicidas en suelos carbonatados es menor que en suelos no-carbonatados. Con la intención de probar esta hipótesis se establecieron los siguientes objetivos: 1) caracterizar la adsorción y degradación de los plaguicidas chlorpyrifos y metolachlor en suelos carbonatados y no-carbonatados, 2) cuantificar y caracterizar la materia orgánica de los suelos carbonatados y no-carbonatados, 3) caracterizar los procesos de degradación química de chlorpyrifos y metolachlor en varios suelos carbonatados y no-carbonatados de Puerto Rico. Las series de suelos carbonatados utilizadas en este estudio fueron: Aguilita, Colinas, y Yauco. Las series de suelo no-carbonatados fueron: Bayamón, San Antón y Tiburones. Se realizaron análisis químicos y físicos para la caracterización de los suelos. Los resultados mostraron que tanto chlorpyrifos como metolachlor se adsorben menos en suelos carbonatados. Los valores del coeficiente de adsorción (K_d) para chlorpyrifos fueron mayores (132.580 a 406.11 L kg $^{-1)}$ que los obtenidos para metolachlor (4.36 a 11.63 L kg $^{-1}$). Los valores obtenidos para el coeficiente de adsorción de carbono orgánico (K_{oc}) muestran el siguiente orden de adsorción de chlorpyrifos en los suelos: San Antón ≥ Bayamón > Colinas ≥ Yauco > Aguilita ≥ Tiburones. Metolachlor presentó el siguiente orden de K_{oc} para ambos tipos de suelos: San Antón > Bayamón > Colinas > Tiburones ≥ Yauco > Aguilita. Los valores de la constante de velocidad de degradación aparente (K, d^{-1}) para chlorpyrifos fueron: -0.0397, -0.0359, -0.0250, -0.0224, -0.220 y -0.0155 d $^{-1}$. Estos valores de

K corresponden a los siguientes valores de t ½: 18, 19, 28, 31, 32, y 45 (días), para las serie de suelo Yauco, San Antón, Colinas, Aguilita, Tiburones y Bayamón, respectivamente. Sin embargo los valores de K mostrados por metolachlor fueron: -0.0203, -0.0182, -0.0179, -0.0175, -0.0136 y -0.0131 d^{-1}. Estos valores corresponden a los siguientes valores de t ½: 34, 38, 39, 40, 51 y 53 (días), para las series: Yauco, Aguilita, Colinas, San Antón, Tiburones y Bayamón, respectivamente. Los resultados muestran que los suelos carbonatados adsorben menor cantidad de ambos plaguicidas en comparación con los suelos no-carbonatados. Se encontraron diferencias en las propiedades químicas, físicas y en el tipo de MO entre ambos tipos de suelos. Estos resultados indican que las diferencias en adsorción y persistencia de los plaguicidas están relacionadas al tipo de MO. La MO es el componente del suelo que mejor correlacionó con los parámetros de adsorción en este estudio; y la adsorción de los plaguicidas fue menos efectiva en los suelos carbonatados que en los no carbonatados. En conclusión, los resultados de este estudio permiten aceptar la hipótesis establecida. Este hallazgo representa una contribución significativa en el entendimiento de la química de los plaguicidas en el medio .

Agradecimientos

Quiero agradecer primero que todo a mi familia y a Dios por formar parte de mi crecimiento, formación y mis logros; por darme motivación y comprensión durante todo este tiempo.

Agradezco a la Dra. Julia O'Hallorans por darme la oportunidad de trabajar bajo su tutela y supervisión, al igual que al Dr. Miguel A. Muñoz y Dr. José Dumas por su gran apoyo, confianza, colaboración y dedicación durante el desarrollo de este trabajo de investigación. Sin el valioso apoyo de estas personas no hubiera sido posible completar el trabajo aquí presentado.

Mil gracias a mis amigos y compañeros del Departamento de Cultivos y Ciencias Agroambientales: César E. Zayas, Ronald Dorcinvil, Emmanuel Feliciano, Ángel Domenech, Jessica Torres, Ana Santos, Alexis Tirado, Isabelle Guilianí, Melissa Matos, José Ivan Marengo, Jesús Torres, Rebeca Tirado, Sonia Carlos, Emérita García y Ángel Dieppa. Gracias por los momentos compartidos y por su ayuda en los trabajos de campo y laboratorio a lo largo de la investigación.

Al personal administrativo del Departamento de Cultivos y Ciencias Agroambientales, en especial a Gloria Aguilar, Evelyn Rosselló, Roció Suarez, Floripe Cancel y Héctor Pino, por la amable colaboración cada vez que fue solicitada.

A todo el personal del Laboratorio Central Analítico y a todo el personal docente y no-docente del Centro de Investigación del la Estación Experimental Agrícola en Río Piedras, en especial al Dr. Gustavo Martínez, Dr. Joaquin Chong, José Luis Guzmán, Juan Rodríguez, Enid Lizardi, Miguel A. Vázquéz, Rosa Guadalupe y Vidal Santiago, por su apoyo técnico y disposición para ayudarme a resolver contratiempos.

Finalmente quiero agradecer a todas aquellas personas que de una u otra forma contribuyeron y facilitaron la realización de esta tesis.

Tabla de Contenido

Página

Abstract……..... **ii**

Resumen……..... **iv**

Agradecimientos……**vi**

Tabla de Contenido..... **viii**

Lista de Tablas… ..... **xii**

Lista de Figuras……..... **xii**

Lista de apéndice……..**xv**

Introducción……. **1**

Hipótesis y Objetivos **3**

Revisión de Literatura..... **4**

Comportamiento de los plaguicidas en el suelo 4

Adsorción de los plaguicidas en el suelo..... 5

Degradación de los plaguicidas en suelo..... 10

Contaminación de aguas subterráneas por lixiviación de los plaguicidas..... 11

Suelos Carbonatados 11

Plaguicidas estudiados..... 12

Chlorpyrifos 12

Metolachlor 15

Materiales y Métodos..... **18**

Descripción del muestreo 18

Propiedades de los plaguicidas 19

Caracterización de los suelos..... 20

pH..... 20
Textura del suelo 20
Remoción de carbonatos y materia orgánica..... 20
Dispersión de fracciones texturales del suelo..... 20
Determinación del área superficial..... 23
Determinación de carbón orgánico 24
Capacidad de intercambio catiónico 25
Cationes intercambiables..... 25
Capacidad de intercambio catiónico total..... 25
Extracción de sustancias húmicas 28
Contenido de Carbonato de calcio 30
Titulación potenciométrica..... 30
Esterilización del suelo..... 31
Isotermas de adsorción y desorción..... 32
Isoterma de adsorción..... 32
Isoterma de desorción..... 34
Estudio de degradación..... 35
Extracción y análisis del plaguicida 36
Análisis estadísticos..... 38
Resultados y Discusión 39
Propiedades químicas y físicas de los suelo..... 39
pH..... 39
Conductividad eléctrica..... 39
Determinación de textura de Suelo 40

Contenido de Carbono orgánico y Materia Orgánica 40
Área Superficial 41
Capacidad de Intercambio Catiónico 41
Difracción de rayos X 44
Titulación potenciométrica 48
Isotermas de adsorción y desorción 51
Adsorción de Chlorpyrifos 51
Desorción de Chlorpyrifos 53
Adsorción de Metolachlor 54
Desorción de Metolachlor 56
Estudio de degradación 64
Degradación de Chlorpyrifos 64
Degradación de Metolachlor 65
Contaminación de aguas subterráneas por lixiviación de los plaguicidas 75
Conclusión…….. 77
Literatura Citada.. 79
Apéndice.……..... 88

Lista de Tablas

Página

Tabla 1. Clasificacion taxonomica y localizacion geografica de las series de suelo estudiadas…… 18

Tabla 2. Propiedades químico-físicas a 25 °C de los plaguicidas estudiados 19

Tabla 3. Características fisicas y quimicas de los suelos carbonatados y no carbonatados utilizados en el estudio 43

Tabla 4. Picos característicos para los suelos carbonatados y no carbonatados 46

Tabla 5. Contenido de carbono orgánico (OC), coeficiente de distribución (K_d) y coeficiente de adsorción de carbono (K_{oc}) para Metolachlor y chlorpyrifos en suelos carbonatados y no carbonatado. 57

Tabla 7. Valores de la constante de degradación (K d^{-1}), tiempo de vida media (t ½) y Coeficiente de correlación (r^2) para metolachlor y chlorpyrifos en suelos carbonatados y no carbonatados. 67

Tabla 8. Concentración de metolachlor y chlorpyrifos en el suelo carbonatados y no carbonatados después de la aplicación durante un mes 68

Lista de Figuras

Página

Figura 1. Dinámica de los plaguicidas en el 5

Figura 2. Estructura modelo para el ácido Húmico (Stevenson, 1982) 7

Figura 3. Modelo bioquímico que muestra las interacciones entre la MO humificada y un mineral de arcilla (Sylvia et. al., 1999).. 7

Figura 4. Principales productos de la degradación de chlorpyrifos en el suelo (Baskaran et. al., 2003) 14

Figura 5. Principales productos de la degradación de metolachlor en el suelo (Krutz et. al., 2004). 16

Figura 6. Resultados de XRD. Muestras de las series de suelos Colina, Aguilita y Yauco 46

Figura 7. Resultados de XRD. Muestras de las series de suelos San Antón y Tiburones 47

Figura 8. Resultado de XRD. Muestra de la serie de suelo Bayamón 47

Figura 9. Curva de la titulación potenciométrica de los ácidos húmicos para las series de suelos carbonatados y no carbonatados 49

Figura 10. Isoterma de adsorción-desorción para metolachlor en la serie de suelo Aguilita (Carbonatada) 58

Figura 11. Isoterma de adsorción-desorción para metolachlor en la serie de suelo Colinas (Carbonatada). 58

Figura 12. Isoterma de adsorción-desorción para metolachlor en la serie de suelo Yauco (Carbonatada) 59

Figura 13. Isoterma de adsorción-desorción para metolachlor en la serie de suelo Bayamón (No Carbonatada) 59

Figura 14. Isoterma de adsorción-desorción para metolachlor en la serie suelo

San Antón (No Carbonatada)..... 60

Figura 15. Isoterma de adsorción-desorción para metolachlor en la serie suelo Tiburones (No Carbonatada) 60

Figura 16. Isoterma de adsorción-desorción para chlorpyrifos en la serie suelo Aguilita (Carbonatada) 61

Figura 17. Isoterma de adsorción-desorción para chlorpyrifos en la serie suelo Colinas (Carbonatada). 61

Figura 18. Isoterma de adsorción-desorción para chlorpyrifos en la serie suelo Yauco (Carbonatada) 62

Figura 19. Isoterma de adsorción-desorción para chlorpyrifos en la serie suelo Bayamón (No Carbonatada) 62

Figura 20. Isoterma de adsorción-desorción para chlorpyrifos en la serie suelo San Antón (No Carbonatada) 63

Figura 21. Isoterma de adsorción-desorción para chlorpyrifos en la serie suelo Tiburones (No Carbonatada) 63

Figura 22. Degradación de metolachlor en la serie de suelos Aguilita (Carbonatada). .....Error! Bookmark not defined.

Figura 23. Degradación de metolachlor en la serie de suelos Colinas (Carbonatada)..... 69

Figura 24. Degradación de metolachlor en la serie de suelos Yauco (Carbonatada). 70

Figura 25. Degradación de metolachlor en la serie de suelos Bayamón (No Carbonatada)..... 70

Figura 26. Degradación de metolachlor en la serie de suelos San Antón (No Carbonatada)..... 71

Figura 27. Degradación de metolachlor en la serie de suelos Tiburones

(No Carbonatada)..... 71

Figura 28. Degradación de chlorpyrifos en la serie de suelos Aguilita (Carbonatada). 26

Figura 29. Degradación de chlorpyrifos en la serie de suelos Colinas (Carbonatada). 72

Figura 30. Degradación de chlorpyrifos en la serie de suelos Yauco (Carbonatada). 73

Figura 31. Degradación de chlorpyrifos en la serie de suelos Bayamón

(No Carbonatada)..... 73

Figura 32. Degradación de chlorpyrifos en la serie de suelos San Antón

(No Carbonatada)..... 74

Figura 33.Degradación de chlorpyrifos en la serie de suelos Tiburones

(No Carbonatada)..... 74

Figura 34. Índice de GUS para metolachlor y chlorpyrifos en suelos

Carbonatados y No Carbonatados 76

Lista de apéndices

Página

Apéndice I…… 88

Introducción

La creciente demanda de alimentos ha provocado que muchas prácticas orgánicas hayan sido relevadas recurriendo al uso intensivo de fertilizantes, técnicas de mecanización, irrigación, variedades de cultivos genéticamente modificados y plaguicidas en Puerto Rico. El uso intensivo de los plaguicidas en los cultivos ha levantado una preocupación por su presencia en los recursos de aguas, suelos, aire, y la biota. Los plaguicidas poseen características tóxicas definidas por la concentración en el medio y la sensitividad de los organismos vivos afectados (Barriuso, 2000).

El uso de plaguicidas ha contribuido a aumentar la productividad agrícola, pero también ha creado varios problemas en el medio ambiente . La acumulación de residuos tóxicos afecta la vida silvestre, fauna, pesca, insectos benéficos, e incluso a los seres humanos. En los últimos años la utilización de plaguicidas ha generado cantidades alarmantes de moléculas orgánicas e inorgánicas que no existían en la naturaleza o existían en cantidades mínimas. Se estima que el uso anual de los plaguicidas en el mundo es de 2.5 billones de Kg (Pimental, 1995).

En Puerto Rico, existen condiciones favorables para la producción agrícola durante todo el año, lo cual propicia el uso intensivo y continúo de plaguicidas. Las condiciones ambientales del trópico (alta humedad, temperatura y precipitación) en adición a las prácticas agrícolas hacen que los plaguicidas tengan alto potencial a moverse por escorrentías, evaporación, precipitación o lixiviación afectando recursos de aguas superficiales, subterráneas y los suelos. Debido a que las prácticas agrícolas predominantes requieren el uso intensivo de estos compuestos químicos, y considerando la alta precipitación anual en la isla es de suma importancia estudiar y determinar el comportamiento de los plaguicidas en nuestros suelos.

La adsorción y degradación de los plaguicidas son los procesos principales que afectan su destino en el medio ambiente. Estudios han demostrado que mientras más fuerte se adsorbe un

plaguicida en el suelo, su degradación es menor (Ogram et al., 1985; Nkedi-Kizza & Brown, 1998). Sin embargo, no existe suficiente información relacionada al comportamiento de estas sustancias en suelos carbonatados.

Hipótesis y Objetivos

Hipótesis

Las propiedades intrínsecas de los suelos carbonatados hacen que la retención y persistencia de los plaguicidas sea menor en comparación con los suelos no-carbonatados.

Objetivo del estudio

- Caracterizar la materia orgánica y las propiedades químicas y físicas en los suelos carbonatados y no carbonatados seleccionados para este estudio.
- Caracterizar la adsorción de chlorpyrifos y metolachlor, dos plaguicidas de importancia comercial en Puerto Rico, en suelos carbonatados y no-carbonatados seleccionados.
- Caracterizar los procesos de degradación química de chlorpyrifos y metolachlor en suelos carbonatados y no-carbonatados seleccionados.

Revisión de Literatura

Comportamiento de los plaguicidas en el suelo

El comportamiento de los plaguicidas en el suelo es afectado por varios procesos que disminuyen rápidamente la concentración original aplicada. Estos procesos degradantes son de naturaleza química, física y biológica que envuelven transformaciónes (degradación biótica o abiótica, y fotodescomposición), transporte (volatilización, escurrimiento y lixiviación), procesos de retención (adsorción y absorción) y sus interacciones (Cheng, 1990). La Figura 1 muestra las interacciones entre los diversos procesos, los cuales son los que determinan la efectividad de los plaguicidas en el control de ciertas plagas (Laird, et al., 1992) y su impacto en el medio. El transporte de estas sustancias a través del suelo se produce por medio del flujo del agua y está influenciado por los procesos de adsorción y desorción. Las propiedades químicas y físicas del suelo tales como el contenido de arcilla y materia orgánica del suelo (MOS), pH, densidad aparente, la temperatura y humedad pueden influenciar directa e indirectamente el destino y trasporte de los plaguicidas (Jenks et al., 1998). La MOS es considerada la característica edáfica de mayor influencia en el comportamiento de los plaguicidas (Weber et al, 2004). Las distintas fracciones de MOS desempeñan un papel importante en las propiedades químicas, físicas y biológicas del suelo que inciden directamente en las interacciones suelo- plaguicidas. Las propiedades químicas y físicas de los plaguicidas también son importantes en determinar la velocidad y la extensión de los procesos relacionados a su comportamiento en el suelo (Madhun & Freed, 1990).

La degradación y la adsorción son los procesos más importantes que influyen en el comportamiento y transporte de los plaguicidas en el suelo (Weber 1994). Ambos procesos, la degradación y la adsorción, además del proceso de desorción son afectados por las variaciones

que ocurren en las propiedades del suelo con la profundidad (Jenks et al, 1998). Estos procesos son determinantes en el movimiento de los plaguicidas en el medio . Por tanto, la comprensión de cómo las propiedades del suelo dentro de un perfil afectan la retención y degradación de los plaguicidas resultará en una mejor predicción de su comportamiento y potencial de contaminación.

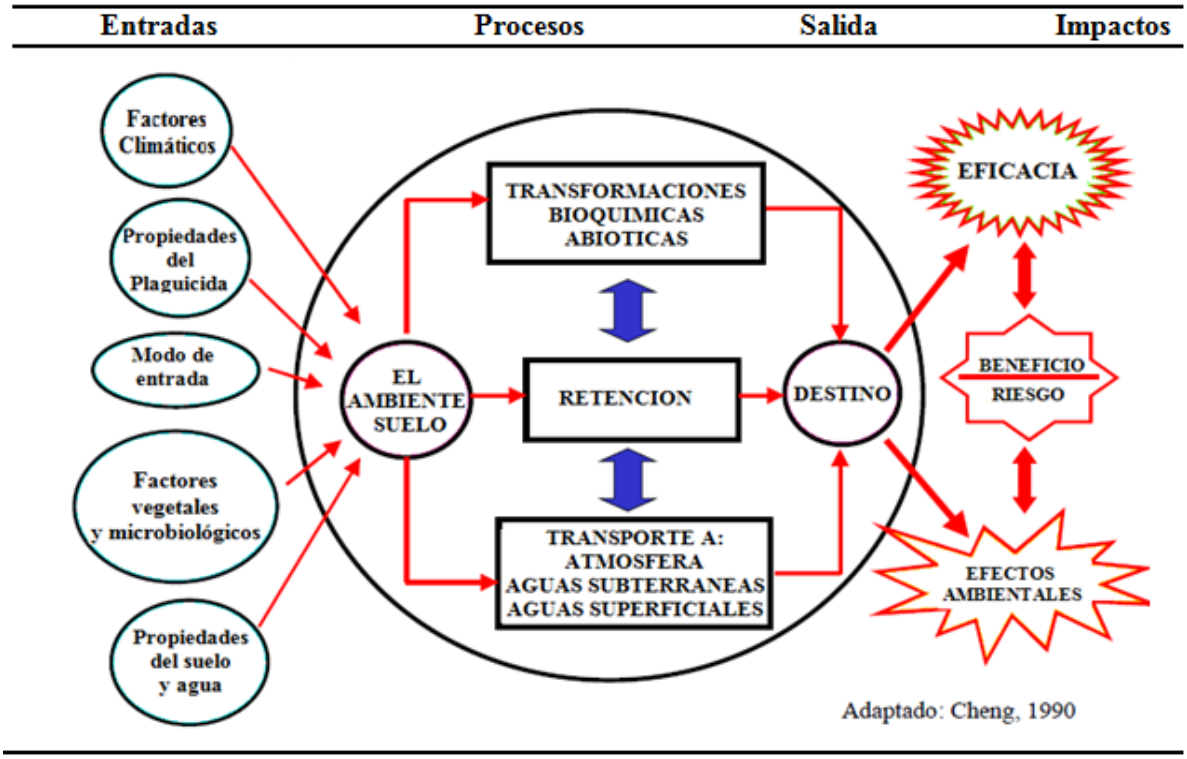


Figura 1. Dinámica de los plaguicidas en el medio ambiente (Cheng, 1990).

Adsorción de los plaguicidas en el suelo

El comportamiento y destino de los plaguicidas en el medio es principalmente influenciado por el proceso de adsorción (Zhu & Selim, 2000), el cual protege a los plaguicidas

de la degradación microbiana afectando su tiempo de vida. La vida media de los plaguicidas es función de la capacidad de adsorción del suelo y por lo tanto debe variar con el tipo de suelo. En la mayoría de los suelos los plaguicidas son adsorbidos por los coloides orgánicos e inorgánicos del suelo, variando la interacción de cada uno según las características de los plaguicidas y de los coloides (Khan, 1980). La MOS tiene un efecto importante en la bioactividad, persistencia, biodegradabilidad, retención, lixiviado y la volatilidad de los plaguicidas. La MOS también es considerada como el componente más importante en la retención de los plaguicidas. Por esta razón la cantidad de plaguicida necesaria para combatir una plaga en un suelo determinado dependerá del contenido de MOS.

La MOS consiste en una mezcla de residuos de vegetales y animales en distintas etapas de descomposición (Schnitzer, 1982). La MOS se divide en dos clases: sustancias húmicas y no húmicas (Kononova, 1966; Kasozi, 2007). Las sustancias húmicas están constituidas por componentes de las plantas, animales y microorganismos que han sido transformados por procesos microbianos o químicos. Son más estables y constituyen el grueso de la materia orgánica en la mayoría de los suelo. Son acidas, de color oscuro, predominantemente aromáticas, químicamente complejas hidrofilias, y de peso molecular alto (Schinitzer, 1982).

La MOS no humificada contiene compuestos que pueden ser agrupados en familias químicas definidas tales como, carbohidratos, proteínas, aminoácidos, ceras y ácidos orgánicos de bajo peso molecular (Schinitzer, 1982; Morrill et al., 1982, Stevenson, 1972). En términos de capacidad de adsorción de moléculas orgánicas, las sustancias no-húmicas tienen un efecto insignificante en comparación con las sustancias húmicas que proporcionan gran superficie y densidad de carga por unidad de área (Dunigan, 1971). La figura 2 muestra la complejidad de la estructura propuesta para los ácidos húmicos (Stevenson, 1982).

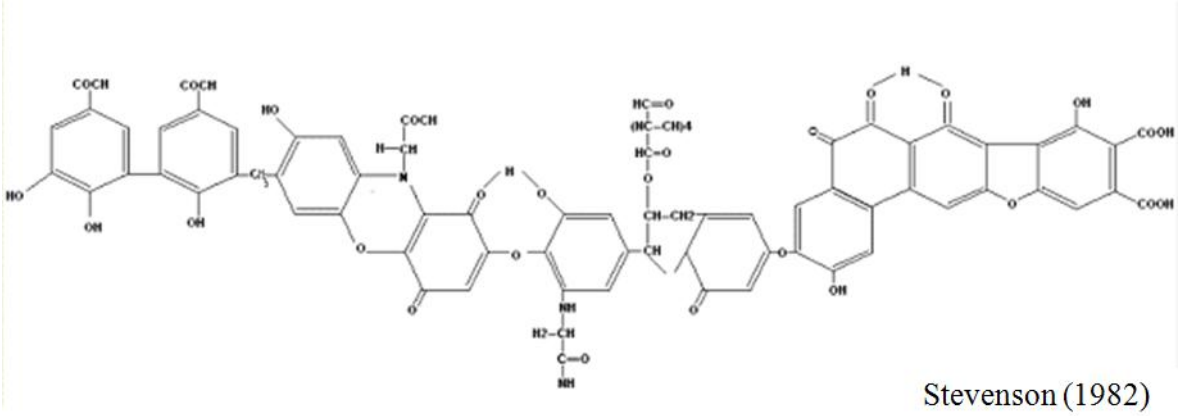


Figura 2. Estructura modelo para el ácido Húmico (Stevenson, 1982).

El material húmico contiene grupos fenólicos, carboxílicos, e hidroxilos que pueden estar protonados/desprotonados dependiendo del rango de pH. Estos grupos funcionales se pueden combinar con los plaguicidas por atracción y enlaces de intercambio de ligando. En la figura 3 se describe un modelo de la interacción entre la materia orgánica humificada del suelo y las estructuras minerales.

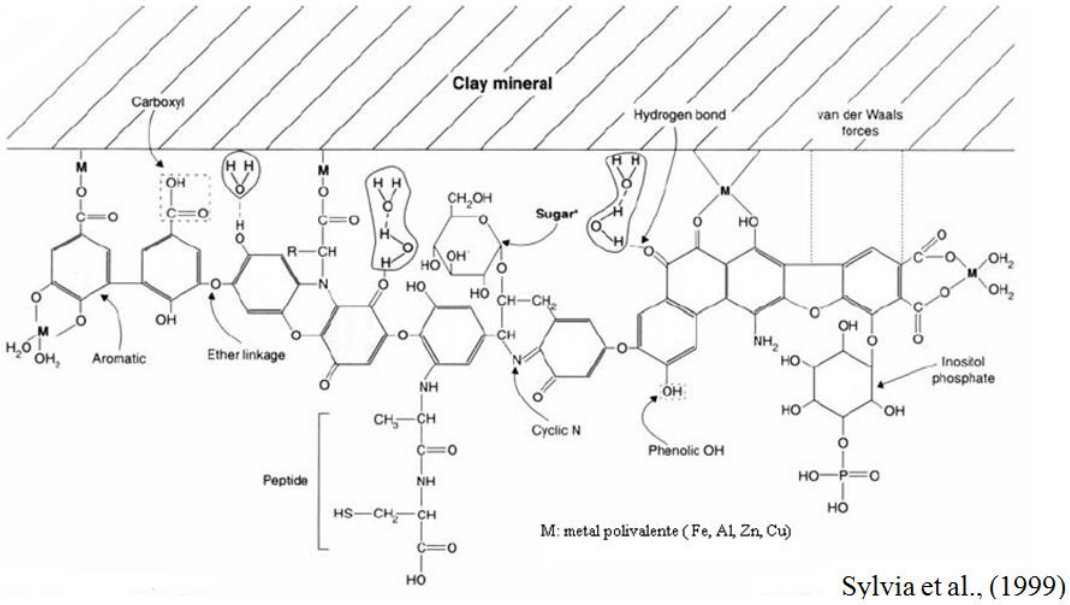


Figura 3. Modelo bioquímico que muestra las interacciones entre la MO humificada y un mineral de arcilla (Sylvia et. al., 1999).

Una de las maneras para predecir el comportamiento del plaguicida en el suelo es a través de las isotermas de adsorción que representan un método para obtener el coeficiente de distribución (K_d) del plaguicida entre las partículas sólidas y la solución del suelo. El K_d se obtiene de la concentración del plaguicida en el suelo (Cs) y la concentración del mismo en la solución del suelo en equilibrio (Ce). El método de "batch" ha sido usado extensamente para preparar isotermas de adsorción y determinar el K_d de los compuestos orgánicos hidrofóbicos (HOCs) (Wauchope et al., 2002; Weber, 1986). La mayoría de los datos obtenidos de los estudios de adsorción de los plaguicidas se ajustan al modelo empírico de Freundlich (Koskinen & Clay, 1997).

La retención de los plaguicidas por la adsorción en los suelos puede disminuir o eliminar la cantidad disponible para el transporte. La adsorción tiende a disminuir el nivel de degradación de los químicos orgánicos debido a que reduce su disponibilidad a los ataques de los microorganismos (Ogram et al., 1985). Es por esta razón que la determinación cuantitativa de la adsorción de los plaguicidas en los suelos es esencial para comprender el transporte en un sistema suelo-agua. La adsorción en los suelos de los plaguicidas, especialmente aquellos cargados positivamente, aumenta con el contenido de arcillas. Además de las arcillas, la MOS contribuye en la adsorción en los suelos de los plaguicidas y afecta su bioactividad, bioacumulación, biodegradación, lixiviación y volatilidad. Estudios han indicado que el carbono orgánico (CO) es el principal contribuyente en el proceso de adsorción de los compuestos orgánicos hidrofóbicos (HOCs) y puede determinar su eficacia y actividad debido a su influencia en la partición entre la solución del suelo y la fase sólida (Cox et al., 1998; Nkedi-Kizza et al., 1983; Maheswari & Ramesh, 2007). Usando esta relación, se asume que el contenido de CO controla la adsorción de los HOC_S (Kasozi, 2007). La importancia de la MO en los procesos de

adsorción de los plaguicidas ha generalizado el uso de otro parámetro de medición, el denominado coeficiente de partición normalizado (K_{oc}), el cual es el coeficiente de distribución, K_d, normalizado respecto al contenido de CO del suelo.

El K_{oc} es un parámetro importante que se utiliza en varios modelos para predecir el potencial de movimiento de compuestos en el perfil del suelo. Altos valores de K_{oc} indican alta capacidad de adsorción de los compuestos por los suelos lo cual puede ser un riesgo de contaminación de agua superficial a través de la erosión. Sin embargo, la MO de diferentes fuentes puede diferir en su aromaticidad, polaridad, área superficial y sitios específicos disponibles para interactuar con los compuestos orgánicos de baja polaridad (Loewy R.M, 2000). Otras propiedades importantes del suelo que afectan la adsorción de los plaguicidas son: el pH, la capacidad de intercambio catiónico, y el contenido de arcilla (Weber, 1986). La adsorción de los compuestos orgánicos en las partículas del suelo generalmente aumenta con el pH debido a que las especies moleculares interaccionan más fuertemente con la fracción lipofílica de la MOS, desplazando a las especies aniónicas presentes en la solución del suelo por repulsión electroestática debido a la carga negativa de los coloides (Frissel & Bolt, 1962; Weber, 1994). Cuando la adsorción es muy baja los plaguicidas son susceptibles de ser lixiviados, provocando contaminación de las aguas freáticas; esto suele ocurrir en los suelos agrícolas pobres en MO. Por el contrario, una adsorción muy elevada puede hacer que no lleguen a ser eficaces y que permanezcan largo tiempo en el suelo, lo que suele ocurrir cuando el contenido de MOS es muy alto.

Degradación de los plaguicidas en suelo

La degradación de los plaguicidas en el suelo es afectada por factores químicos, físicos, biológicos y ambientales que incluyen estructura química, posición y tipo de grupos funcionales, contenido de MOS, pH, temperatura, concentración aplicada, aplicaciones previas, métodos de aplicación, presencia de otros productos químicos, tipos de suelos, humedad y densidad del suelo, tipos y poblaciones de microorganismos degradantes (Morrill et al, 1982; Nkedi-Kizza & Brown, 1998; Hamaker, 1972; Sing et., al 2002; Racke et., al 1996). El factor principal que determina la disipación de los plaguicidas es la degradación microbiana (Loewy, R., 2000), la cual se ve afectada por la adsorción de los plaguicidas (Helling et., al 1971). En algunos casos se ha encontrado que la adsorción de compuestos tales como atrazina y chlorpyrifos en la MOS inhibe la degradación por la protección física del plaguicida a los ataques microbianos (Hornsby et al, 1996; Rao et al, 1993). La hidrólisis ácida y básica son las reacciones de degradación química más importantes envueltas en la disipación de los plaguicidas. Los organofosforados, carbamatos, triazinas y clorohidrocarburos se degradan mediante este tipo de reacciones, que pueden ser aceleradas por la presencia de minerales o de óxidos metálicos (Voudrias & Reinhard, 1986). La degradación de un plaguicida puede conducir a la formación de nuevos compuestos de mayor o menor toxicidad que podrían ser susceptibles a biodegradación o adsorberse fuertemente en el suelo y acumularse por largos períodos aumentando su potencial de contaminación (Fournier et. al., 1997).

Las reacciones de degradación de los plaguicidas en el suelo pueden seguir cinéticas de distintos órdenes. Pero, de forma general, se puede describir como reacciones de primer orden. En estos casos, se representa con una grafica lineal del logaritmo de la concentración en función

de tiempo, cuya pendiente es la constante de degradación (K), la cual permite determinar la estabilidad del plaguicida en el medio mediante el cálculo del tiempo de vida media (t ½).

La vida media está definida como el tiempo (en días, semanas o años) requerido para que la cantidad del plaguicida después de una aplicación se reduzca a la mitad por su descomposición en productos de degradación. Los plaguicidas que persisten más tiempo en el , tienen mayor probabilidad de interactuar con los diversos elementos que conforman los ecosistemas.

Contaminación de aguas subterráneas por lixiviación de los plaguicidas

La retención de los plaguicidas en los suelos mediante diferentes mecanismos de adsorción está directamente relacionada a su potencial de lixiviación y posible impacto o presencia en las aguas subterráneas. Para la evaluación del transporte ambiental de un plaguicida se utilizan modelos matemáticos complejos, que dan información del destino de los compuestos en el medio . Sin embargo, en muchas ocasiones estos modelos son difíciles de utilizar o no se cuenta con datos suficientes para poderlos utilizar efectivamente. El índice de "Groundwater ubiquity score" (GUS) desarrollado por Gustafson (1989), es una herramienta sencilla que se ha utilizado para evaluar el potencial de contaminación de aguas subterráneas. Mediante el uso del K_{oc} y $t_{1/2}$ se puede calcular la puntuación de GUS, mediante la siguiente ecuación:

$$GUS = [4 - logKoc] * \log (t_{1/2})$$

Una puntuación de GUS < 1.8 indica un potencial de lixiviación bajo; un puntuación de 1.8 < GUS < 2.8 indica un potencial de lixiviación moderado y una puntuación GUS > 2.8 indica

un potencial de lixiviación alto (Bernard et al., 2005; Geisler et al., 2004; Laabs et al., 2002; Gustafason, 1989).

Suelos Carbonatados

Los suelos carbonatados están definidos como suelos que contienen más de 40% de carbonatos (kasozi, 2007). Están desarrollados sobre roca caliza o dolomita (Lynn et al., 2002). En su mayoría son pocos profundos, permeables, de buen drenaje y con valores altos de pH (Lynn et al., 2002).

En Puerto Rico existen aproximadamente 175 series de suelos de las cuales 9 son series de suelos carbonatadas de acuerdo al Sistema de Clasificación de los Estados Unidos (Beinroth et al., 2002). Estas series de suelos carbonatados constituyen alrededor de 117,961 acres y pertenecen a los órdenes de suelos Entisol y Molisol (Beinroth et al., 2002). La ubicación de estos suelos en Puerto Rico es a lo largo de las costas norte y sur en áreas que están cercanas al mar, pero que no son cubiertos por la marea alta. Estos suelos son considerados susceptibles de dispersar contaminantes atreves del perfil del suelo debido a su elevada permeabilidad.

Plaguicidas estudiados

Chlorpyrifos

Chlorpyrifos [0,0 dietil 0-(3,5,6-tricloro-2-piridil)fosforotioato] es un insecticida órgano-fosforado de amplio espectro. Es aplicado en el suelo o sobre el follaje para el control de plagas en los cultivos de plátanos (*Musa paradisiaca*), maíz (*Zea mays L*), hortalizas, forrajes, cítricas, sorgo (*Sorgohum vulgare Pers.*) y tomate (*Lycopersicum esculentum L*), (PMEP). Chlorpyrifos es un insecticida no iónico el cual tiene alta afinidad por los sitios hidrofóbicos de la MOS

(Racke ,1993). La degradación en el suelo puede ser a través de procesos químicos (hidrólisis) o biológicos (microbianos) (Racke et. al, 1996). Sin embargo se ha reportado que la principal ruta de degradación en el suelo es la hidrólisis. Chlorpyrifos posee tres enlaces tipo éster en los que puede ocurrir ruptura hidrolítica: 2 ésteres alquil terciarios y un éster fosfato. Smith et., al (1978), en su estudio de degradación del chlorpyrifos en hidrólisis neutra e hidrólisis alcalina, observó bajo condiciones neutrales ataques nucleofílicos del agua al carbono menos saturado, con pérdida de grupos alquílicos y bajo condiciones alcalinas el ataque de iones de hidroxilo al átomo de fósforo provocando la pérdida de un grupo alcohol. Aún cuando la degradación de los insecticidas organofosforados ha sido atribuida a factores abióticos (hidrólisis y fotólisis) y bióticos (microbiana) bajo condiciones de laboratorio (Racke, 1993), es difícil a nivel de campo determinar el proceso que controla su degradación. Los principales productos de degradación por medio de hidrólisis son TCP (3,5,6-tricloro-2-pirinidol) y TMP (3,5,6-tricloro-2-metoxipiridina), los cuales finalmente se mineralizan a CO_2 y agua (Bidlack, 1979; Getzin, 1981a; Racke et al., 1988; Giesy et. al., 1999). La figura 4, muestra los principales productos de la degradación de chlorpyrifos en el suelo por medio de hidrolisis.

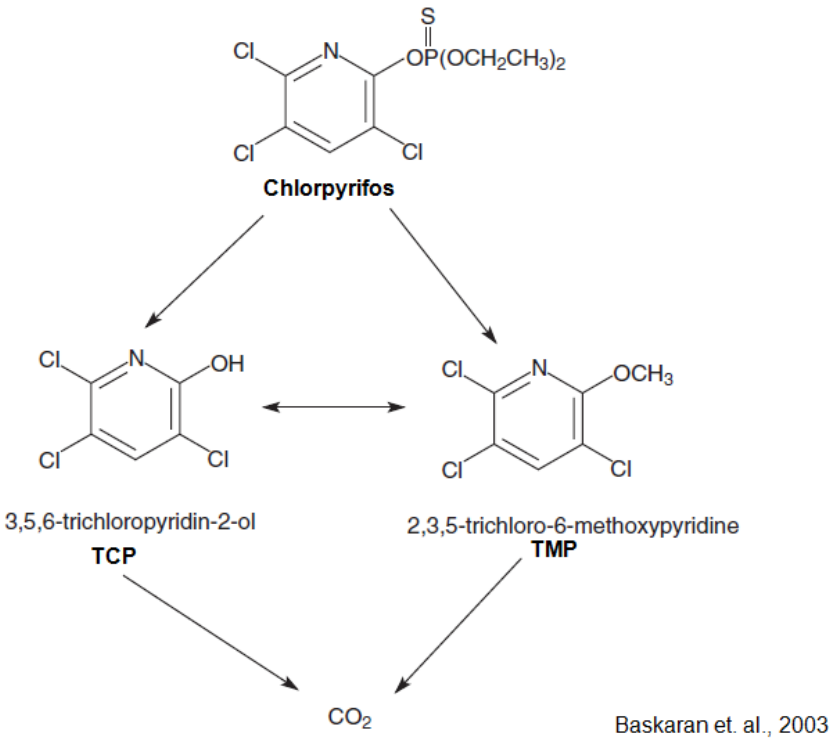


Figura 4. Principales productos degradación de chlorpyrifos en el suelo (Baskaran et al., 2003)

Experimentos de laboratorio indican que la degradación de chlorpyrifos en diferentes suelos varía grandemente y que su tiempo de vida media es entre menos de 10 días hasta más de 120 días (Meikle & Hedlums, 1973; Davis & Kuhr, 1976; Tashiro & Kuhr, 1978; Bidlack, 1979; Miles et al., 1997; Getzin, 1981a; McCall et al., 1984; Racke et al., 1988). La variación amplia en el tiempo de vida media se ha atribuido a factores tales como: pH, temperatura, humedad, contenido de carbón orgánico y la formulación del plaguicida (Chapman & Chapman, 1986; Getzin, 1981a). Racke et., al (1990) demostraron que chlorpyrifos se hidroliza rápidamente en el suelo y que su velocidad de hidrólisis aumenta con el pH del suelo. Bakaran et., al (2003), reportaron que la velocidad de degradación de chlorpyrifos aumenta con la profundidad en el perfil del suelo, a pesar de que el contenido de CO y la masa microbiana disminuyen con la

profundidad. Singh et., al (2003) concluyeron que la degradación de chlorpyrifos está relacionada al pH del suelo y a la degradación microbiana. Getzin (1981a) reporto que la degradación de chlorpyrifos aumentaba con el aumento en la temperatura.

En E.U., la agencia de protección del ambiental y los compañías productoras de chlorpyrifos han acordado reducir progresivamente el uso domestico (USEPA, 2000). Los productos comerciales comúnmente utilizados que contienen chlorpyrifos son: Brodan®, Detmol UA®, Dowco 179®, Dursban®, Empire®, Eradex®, Lorsban®, Paqeant®, Piridane®, Scout®, y Stipend®, (ATSDR).

Metolachlor

Metolachlor [2-cloro-N-(2-etil-6-metil-fenil)-N-(1-metoxi-2-il) acetamida] es un herbicida que pertenece a la familia de las cloroacetanilidas. Es una acetamina sustituida no ionízable con alta solubilidad en agua y baja presión de vapor. Es aplicado de forma pre-emergente o incorporado con la siembra para el control de malezas en una variedad de cultivos tales como algodón (*Gossypium hirsutum*), soya (*Glycine max (L.) Merr*.), sorgo (*Sorghum bicolor (L) Moench*) y maíz (*Zea mays L*.), entre otros (Ahrens, 1994; Al-Khatib et al., 2002; Peter & Weber, 1985; Wood et al., 1987; Krutz et al., 2004). Actúa como un inhibidor del crecimiento de malezas, previniendo la síntesis de clorofila, proteínas, ácidos grasos, y lípidos. Metolachlor, el herbicida de la familia de las acetanilidas más persistente que se conoce, tiene un alto potencial para lixiviar a aguas subterráneas debido a su alta solubilidad en agua y su bajo K_{oc}. Su persistencia en el suelo es afectada por varios factores tales como: contenido de MOS, población microbiana en el suelo, temperatura del suelo, disponibilidad de P y N, humedad y textura de suelo (Zimdahl & Clark 1982). En el suelo, metolachlor es metabolizado por microorganismos (AL-Khatib et al., 2002; Miller et al., 1997). Los dos productos primarios de

metabolismos de metolachlor son ácido oxalinico [2-[(2-etil-6- metil-fenil) (2-metoxi-1-metil-etil)amino]-2-oxo-acido acético] (OA) y acido etanosulfonico [2-[(2-etil -6- metil-fenil) (2-metoxi-1-metil-etil-1) amino] -2-oxo-acido etanosulfonico] (ESA), (Krutz et al., 2004). La figura 5 muestra los principales metabolitos de metolachlor.

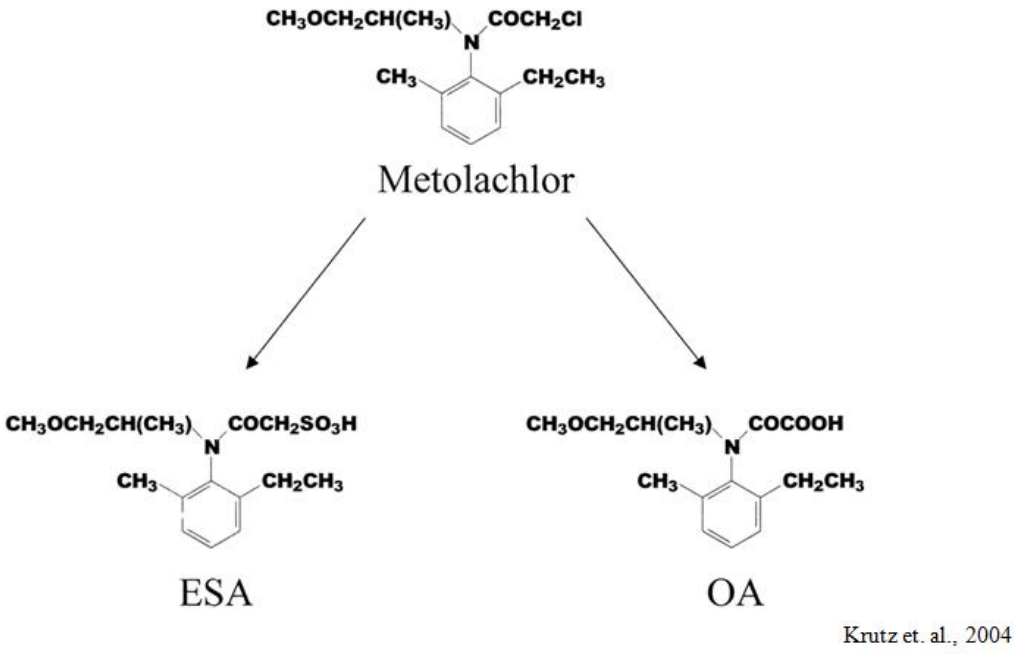


Figura 5. Principales productos de la degradación de metolachlor en el suelo.

Su retención y movilidad en el suelo ha sido relacionado principalmente con el contenido de MOS (Patakioutas & Albanis, 2002; Sing et al., 2001; Alhajjar et al., 1990; Sing et al., 2002) y contenido de agregados de arcilla-MO (Peter & Weber, 1985; Zhu & Selim, 2000,). El factor principal que afecta la degradación en el suelo de las acetanilidas es la adsorción (Zimdahl & Clark, 1982; WSSA, 1979). La tasa de degradación disminuye con el aumento en MOS y

arcilla. El noventa por ciento de la perdida de las acetanilidas es debido a la descomposición microbiana (WSSA, 1979).

Los productos comerciales comúnmente utilizados son: Dual Magnum® y Bicep II Magnum®, Bicep®, Codal®, Cotoran multi®, Dual 8E®, Metelilachlor®, Milocep®, Ontrack 8E®, Pennant®, Pennant 5G®, Primagram®, y Primextra® (Extoxnet, 2000a; Extoxnet, 2000b).

Materiales y Métodos

Descripción del muestreo

Las series de suelos carbonatados utilizadas para este estudio fueron las siguientes: Aguilita, Colinas y Yauco. Estas series carbonatadas pertenecen al orden de suelo Mollisol. Las series de suelo no-carbonatadas fueron las siguientes: Tiburones (Histosol), San Antón (Mollisol) y Bayamón (Oxisol). Las muestras fueron tomadas a una profundidad entre (0-15 cm) en distintas áreas geográficas de Puerto Rico en Enero del 2005. Todas las muestras fueron secadas al aire, molidas y pasadas a través de un tamiz de 2.0 mm. Las muestras fueron almacenadas a temperatura hasta el momento de su análisis. En la Tabla 1, se encuentra la clasificación taxonómica de las series de suelos estudiadas y su localización geográfica.

Tabla 1. Clasificación taxonómica y localización geográfica de las series de suelo estudiadas.

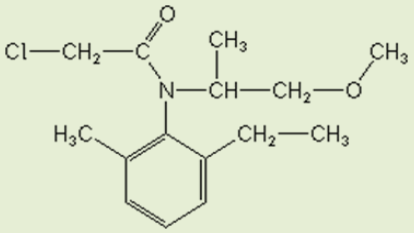
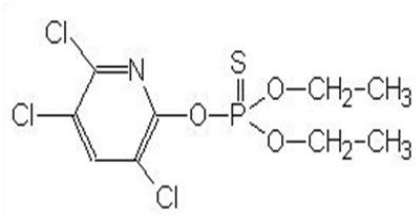
Serie Suelo	localización GPS	Clasificación Taxonómica
Aguilita	18^0 00 101 N 066^0 48 712 W	Coarse-loamy, carbonatic, isohyperthermic Aridic Calciustolls
Colinas	18^0 22 507 N 067^0 01 278 W	Coarse-loamy, carbonatic, isohyperthermic Typic Haprendolls
Yauco	18^0 01 817 N 066^0 31 397 W	Fine-silty, carbonatic, isohyperthermic Typic Calciustolls
Bayamón	18^0 25 807 N 066^0 26 192 W	Very-fine, kaolinitic, isohyperthermic Typic Hapludox
Tiburones	ND	Euic, isohyperthermic Typic Haplosaprists
San Antón	18^0 01 613 N 066^0 31 580 W	Fine-loamy, mixed, superactive, isohyperthermic Cumulic Haplustolls

ND= Datos no disponibles

Propiedades de los plaguicidas

Para la realización del estudio se utilizaron los siguientes plaguicidas: Metolachlor (herbicida cloroacetanilida) y Chlorpyrifos (insecticida organofosforado). Ambos plaguicidas son de amplio espectro. Chlorpyrifos fue obtenido de la compañía *Chem Service* (West Chester, PA) con una pureza de 99.6%.]. Metolachlor fue obtenido de la compañía *Sigma Aldrich* (Sigma-Aldrich Laborchemikaline GmbH). Las soluciones de los plaguicidas fueron preparadas en envases de cristal y guardadas en la oscuridad a una temperatura de 4°C en el refrigerador. Las propiedades químico-físicas a 25 °C de ambos plaguicidas se encuentran descritas en la Tabla 2.

Tabla 2. Propiedades químico-físicas a 25 °C de los plaguicidas estudiados.

Nombre	Estructura	Solubilidad en agua (mg/L)	Presión de vapor (mm/Hg)	K_{ow} logP	pKa
Metolachlor		530	$2.8 X10^{-5}$	794	N/A
Chlorpyrifos		1.44	$1.87 X 10^{-5}$	4.7	N/A

Caracterización de los suelos

pH

El valor de pH del suelo es una de las medidas más importantes y comunes en los análisis de suelo. Muchas reacciones químicas y biológicas del suelo son controladas por el pH de la solución del suelo en equilibrio con las partículas de la superficie.

La determinación del pH fue tomada con una solución de cloruro de calcio 0.01 M ($CaCl_2$) preparada en agua destilada. Se pesó 1g de suelo y se transfirió a un tubo de centrifuga de 50 mL. Se le añadió 5 mL de 0.01 M $CaCl_2$ para una proporción 5:1 (suelo: solución). La muestra se agitó por 30 min y se dejó reposar por una hora. Para tomar la lectura, se utilizó un medidor de pH (Mettle Toledo, Modelo: MP 220), el cual fue calibrado utilizando soluciones amortiguadoras con un pH de 4, 7 y 10.

Textura del suelo

La textura del suelo se refiere a la distribución del tamaño relativo de sus partículas primarias. El suelo se clasifica de acuerdo a tres tamaños de partículas principales: arena (2.0-0.05mm), limo (0.05-0.002mm) y arcilla (<0.002mm) (Gee & Bauder, 1986). Para obtener una buena separación de las distintas partículas es importante eliminar la presencia de agregados, MO, óxidos de hierro y partículas de carbonatos del suelo, ya que éstos todos actúan como agentes cementantes. La remoción de los carbonatos del suelo se hace mediante un tratamiento con 1 M NaOAC a pH 5. La remoción de MO se hace utilizando peróxido de hidrogeno (H_2O_2), el cual ha sido recomendado como un oxidante estándar para la mayoría de los suelos (Day, 1965). La metodología utilizada para determinar la textura del suelo fue mediante la centrifugación siguiendo los principios descritos por Gee & Bauder (1986).

Remoción de carbonatos y materia orgánica

Se pesaron 40 g de suelo seco (< 2 mm) y se transfirieron a un frasco de cristal de 1000 mL. Se le añadió una solución 1 M de NaOAC (pH 5) en incrementos de 5 mL hasta que el suelo dejara de reaccionar. Debido a que la remoción de los carbonatos y de la MOS puede generar reacciones violentas, el experimento se realizó dentro de una campana de extracción (extractor). Después de la remoción de los carbonatos se le añadieron a la muestra 5 mL de H_2O_2 al 30% y se agitó. Se esperó hasta que la reacción disminuyera su intensidad y luego la muestra se transfirió a un baño de María a 80°C. Luego se añadieron 5 mL adicionales de H_2O_2 y se volvió a agitar la muestra. Se dejó evaporar un poco el líquido de la muestra de suelo sin permitir que se secara completamente. Se repitieron los últimos dos pasos hasta que la MO se destruyera en su totalidad. En la mayoría de las muestras, la MO se remueve en su totalidad aproximadamente en un periodo de 2-4 horas. Una vez removidos los carbonatos y la MO, la muestra fue removida del baño de María para dejar enfriar hasta llegar a temperatura.

Dispersión de las fracciones texturales del suelo

La muestra de suelo libre de carbonatos y MO fue transferida a un botella de centrifuga de 250 mL. Se le añadieron 100 mL de la solución 0.25 M NaCl y se agitó por 5 min. La muestra fue centrifugada a 1500 rpm por 5 minutos y se decantó el sobrenadante. El remanente del suelo fue transferido a un vaso de licuadora (Hamilton Beach, modelo 936) utilizando 150 mL de una solución dispersadora de carbonato de sodio (Na_2CO_3) a pH 9.5. La muestra se trituró por 15 minutos y se trasfirió nuevamente a la botella de centrifuga de 250 mL. Luego se agitó por 5 minutos y se centrifugó a 700 rpm por 4 minutos. El sobrenadante con las arcillas dispersadas

fue decantado en un frasco de cristal grande. Se le volvió a añadir 150 mL de la solución Na_2CO_3 al remanente del suelo, y se agitó por 5 min. La muestra fue centrifugada y el sobrenadante se recolectó en el mismo envase descrito anteriormente. Los últimos dos pasos se repitieron hasta que no se observaron más arcillas o hasta que se observó una suspensión de arcillas diluida. El envase con la suspensión de arcilla se dejó reposar, permitiendo que toda la arcilla se asentara en el fondo del envase. Luego se le añadieron 100 mL de agua destilada al remanente de suelo en la botella de centrifuga y se agitó para dispersar las partículas (arena y limo). Utilizando agua destilada se trasfirió el material de la botella a un tamiz (0.053 mm), recolectando la suspensión de limo en un envase grande. Se lavó cuidadosamente el material de suelo en el tamiz (recolectando la suspensión) hasta que se obtuviera una suspensión casi libre de partículas. Se dejó sedimentar el limo en el vaso y se removió la solución con un sifón y se colocó en un horno a 105 °C por 24 h. La muestra recolectada en el tamiz (arena) fue transferida a un plato de aluminio previamente pesado y también fue colocada en el horno a 105 °C por 24 horas. Una porción de la arcilla recolectada fue saturada con 1 N $MgCl_2$ para análisis de área superficial y mineralogía. Para calcular el porcentaje de cada fracción textural se utilizaron las siguientes fórmulas:

$$\%\ \text{Arena} = \left(\frac{Peso\ seco\ arena}{peso\ seco\ del\ suelo}\right) * 100$$

$$\%\ Limo = \left(\frac{Peso\ seco\ limo}{peso\ seco\ del\ suelo}\right) * 100$$

$$\%\ Arcilla = 100 - (\%\ Arena + \%\ Limo) * 100$$

Determinación del área superficial

El área superficial determina muchas propiedades químicas y físicas de los materiales. La retención y movimiento del agua, la capacidad de intercambio catiónico y la adsorción de plaguicidas están estrechamente relacionadas con las superficie específica de las partículas del suelo (Carter et al., 1986). La metodología utilizada para determinar el área superficial de la arcilla es descrita por Carter *et al.* (1986) utilizando "ethylene glicol monoethyl ether" (EGME).

Para este método se utilizó la arcilla previamente saturada con 1 N $MgCl_2$ y pulverizada utilizando un mortero de agata. Se pesó 1 g de arcilla en un envase de aluminio previamente pesado con un diámetro de 76 mm y una altura de 25 mm. La muestra fue colocada en el horno a 105° C por 24 horas para remover todo el contenido de humedad. Una vez culminado el tiempo, la muestra se colocó rápidamente en un desecador que contenía $CaCl_2$-EGME adsorbidos, se dejó enfriar a temperatura por 10 minutos y luego se tomó el peso seco. A las muestras de arcillas se les añadieron 3 mL de EGME, y se mezclaron para poder tener una medida exacta de la superficie. Las muestras fueron colocadas en el desecador y se dejaron equilibrar por 30 minutos. Culminado el tiempo de equilibrio, el desecador con las muestras fueron expuesta a presión de vacio a 635 mm Hg por 45 minutos. El desecador se mantuvo a temperatura y cerrado para mantener el vacio por aproximadamente 3 horas. Una vez transcurrido las tres horas se le quitó el vacio al desecador, se abrió y se pesaron rápidamente las muestras para evitar que absorbieran humedad (primera pesada). El desecador fue evacuado nuevamente por 45 minutos y cerrado. Después de la pesada inicial, las muestras fueron pesadas a intervalos de 12 a 16 horas hasta obtener un peso constante. Cada vez que se tomó el peso de las muestra, el sistema se evacuaba por 45 minutos. Un blanco (sin arcilla) fue tratado de la misma manera descrita arriba. El área superficial específica fue calculada con la siguiente fórmula:

$$A.S. = (Wa)/(0.000286)(Ws)$$

Donde,

A.S.: Área superficial específica (g/m^2).

$\mathbf{W_a}$: Peso del ethylene glicol monoethly ether (EGME) retenido en la muestra (g), (peso final del blanco-peso de la muestra añadida).

0.000286: Es el peso de EGME requerido para formar una capa mono-molecular en un metro cuadrado de superficie (g/m^2).

$\mathbf{W_s}$: Peso seco de la muestra de arcilla añadida inicialmente (g)

Determinación de materia orgánica y carbón orgánico

La determinación de la materia orgánica y carbón orgánico del suelo fue realizado mediante el método de Walkley-Black (Nelson & Sommers, 1996). Este método también es descrito por Walkley (1947), Peech et al. (1947). Se pesaron 0.5 g de suelo seco (0.5 mm), en un frasco *Erlenmeyer* de 500 mL. Luego se le añadieron 10 mL de 1 N dicromato de potasio (49.04 g $K_2Cr_2O_7$ fueron disueltos en 1L de solución), y se agitó la muestra rápidamente para dispersar el suelo en la solución. Inmediatamente se le añadieron 20 mL de ácido sulfúrico concentrado (12 N H_2SO_4) a la solución y se agitó vigorosamente por 1 minuto. La muestra se dejó reposar en un extractor por 30 minutos. Luego se le añadieron 200 mL de agua destilada y 10 mL de ácido fosfórico (H_3PO_4) al 85%. La muestra fue filtrada utilizando un papel de filtro resistente a soluciones ácidas (*Whatman 540*). Una vez filtrada la muestra se le añadieron de 3 a 4 gotas de Ferroina como indicador. La muestra fue titulada con 0.5 N sulfato de hierro ($FeSO_4$). El cambio

de color en la titulación va de verde claro a verde oscuro a azul y finalmente a rojo terracota. Un blanco fue tratado de la misma forma que las muestras pero sin suelo para determinar la normalidad de $FeSO_4$. El porciento de carbono orgánico (%CO) fue calculado con la siguiente fórmula:

$$\%CO = \left(\frac{(mL\ blanco - mL\ muestra)(N\ FeSO4)(0.003) * 100}{Peso\ seco\ suelo\ (g)}\right) * f$$

Donde,

f es el factor de corrección = 1.30

Para obtener el porciento de materia orgánica (% MO) el porcentaje de carbono orgánico fue multiplicado por el factor de Van Bemmelen (1.724), el cual se basa en la suposición de que el contenido de materia orgánica es el 58% de carbón orgánico.

$$\%MO = (\%CO)(1.724)$$

Capacidad de intercambio catiónico

El método utilizado para cuantificar los cationes intercambiables y la capacidad de intercambio catiónico total fue desarrollado por Lavakulich (1981) como un análisis estándar para una amplia gama de tipos de suelo. Este método tiene menos pasos que otros métodos similares como el de McKeague (1978).

Cationes intercambiables

Se pesaron 10 g de suelo seco para muestras con bajo contenido de materia orgánica y 5 g para muestras con alto contenido de materia orgánica. La muestra de suelo se transfirió a un botella de centrifuga de 250 mL a la cual se le añadieron 40 mL de la solución extractora 1 M de acetato de amonio (NH_4OAc). La botella de centrifuga fue cerrada y agitada a 115 rpm por 5 minutos y luego se dejó reposar por 12 horas. Una vez culminado el tiempo de reposo, la muestra fue agitada nuevamente por 15 minutos. Se preparó un embudo Buchner con papel de filtro Whatmant Número 42 y se colocó sobre un matraz de 500 mL. El contenido de la muestra de suelo se transfirió sobre el embudo Buchner y se le aplicó succión. La botella de centrifuga se enjuagó con una pequeña cantidad de 1M NH_4OAc para poder transferir todo el remanente de suelo al embudo. La muestra de suelo en el embudo se lavó con cuatro porciones de 30 mL de 1M NH_4OAc. Se permitió que cada porción de la solución drenara completamente en la muestra de suelo antes de añadir las siguientes porciones, pero sin permitir que el suelo se secara completamente o se agrietara. Todo el contenido del lixiviado se transfirió a un matraz volumétrico de 250 mL. El matraz original fue enjuagado con una pequeña cantidad de la solución de 1 M NH_4OAc y se añadió a un nuevo matraz volumétrico de 250 mL y llevado a volumen con la misma solución de 1 M NH_4OAc. La muestra fue mezclada y almacenada en el refrigerador hasta el momento de los análisis. Para determinar los cationes intercambiables se uso el método analítico de espectroscopia de absorción atómica (Baker & Suhr, 1982). Se utilizó un espectrómetro de absorción atómica, Serie S (Thermo Electron Corporation). Para calcular la cantidad de cada catión, se utilizó la siguiente ecuación.

Catión intercambiable:

$$M^{+}cmol(+)Kg^{-1} = C\ cmol(+)L^{-1}\ X\ \left(\frac{0.25\ L}{peso\ suelo\ seco}\right) * 1000g\ Kg^{-1}$$

Donde,

M^{+}= concentración del catión adsorbido, cmol (+) Kg^{-1}

C = concentración de catión en el extracto de NH_4OAc [cmol (+) L^{-1}]

Capacidad de intercambio catiónico total

Se colocó el embudo Bucnhner con el suelo saturado de amonio sobre un matraz de filtrado de 500 mL. Se removió el NH_4OAc residual de la muestra de suelo lavándola con tres porciones de 40 mL de Isopropanol. Se dejó que cada porción drenara completamente a través de la muestra de suelo antes de añadir las próximas porciones. Se utilizó succión y esta se quitó luego de añadir la última porción. Se descartó todos los lavados con Isopropanol y posteriormente se lavó el matraz con agua destilada. Se colocó nuevamente el embudo sobre el matraz y se lavó la muestra de suelo con cuatro porciones de 50 mL de 1M KCl de la misma manera descrita anteriormente. Todo el lixiviado se transfirió a un matraz volumétrico de 250 mL. El matraz original se enjuago con agua destilada y se le añadió al matraz volumétrico. Una vez recolectado todo el lixiviado la volumétrica fue llevada a volumen con agua destilada. La solución fue guardada a temperatura para el análisis de NH_4 por auto-analizador. Para determinar la capacidad de intercambio total se utilizó la siguiente fórmula.

Capacidad de intercambio Catiónico (CEC):

$$CEC\ cmol(+)Kg^{-1} = (mg\ L^{-1} X \left(\frac{1\ cmol(+)}{140\ mg}\right) * \left(\frac{0.25L}{peso\ suelo\ (g)}\right) * 1000g\ Kg^{-1}$$

Extracción de sustancias húmicas

Se han publicado una serie de métodos para la extracción de sustancias húmicas del suelo con solución de hidróxido de sodio (NaOH). Estos métodos son generalmente exitosos y se obtiene resultados comparables. El siguiente método ha sido desarrollado por la Sociedad Internacional de Sustancias Húmicas (Swift, 1996), y es un método aceptable para la extracción de sustancias húmicas de los suelos (Chiou et al., 2000; Jones & Huang, 2003).

Se pesaron 20 g de suelo seco en una botella de centrifuga de 250 mL. El pH del suelo fue acondicionado a un valor entre 1 y 2 con 1M HCl a temperatura ambiente. Se añadieron 200 mL de 0.01M HCl; se tapó y agitó bien la suspensión por una hora. La muestra fue centrifugada a 6555 X g por 30 minutos y se decantó el sobrenadante de color oscuro en un envase de 1000 mL, filtrándolo a través de fibra de vidrio para remover el particulado en suspensión.

El residuo de la muestra de suelo fue neutralizado con 1M NaOH a pH 7, luego se añadieron 200 mL de 0.1M NaOH. La muestra se tapó y se agitó la suspensión alcalina por 4 horas y luego se dejó reposar por 12 horas. Se centrifugó la muestra y se recolectó el sobrenadante nuevamente en el envase de 1000 mL. El residuo de suelo fue descartado. El sobrenadante fue acidificado con 6M HCl agitándolo hasta llevarlo a un valor de pH = 1. La muestra se dejó reposar nuevamente entre 12 a 16 horas. Una vez culminado el tiempo de reposo, se centrifugó la muestra para separar la fracción de ácido húmico (precipitado) y la de ácido fúlvico (sobrenadante).

La fracción de ácido húmico se disolvió nuevamente mediante la adición de volúmenes mínimos de 0.1 M KOH. Se añadió KCl sólido para alcanzar una concentración de 0.3 M [K+] y

luego se centrifugó para eliminar los sólidos en suspensión. El ácido húmico se precipitó nuevamente con 6M HCl hasta llevarlo a un valor de pH = 1, y se dejó reposar de 12 a 16 horas. Las muestras se centrifugaron y se descartó el sobrenadante.

Los ácidos húmicos se suspendieron precipitando con una solución 0.1M HCl/0.3 M HF en un recipiente plástico y se agitaron por 12 horas a temperatura ambiente. Las muestras fueron centrifugadas. El tratamiento HCl/HF fue repetido hasta que el contenido de cenizas fuera inferior al 1%. El precipitado fue transferido a una bolsa de diálisis, la cual fue colocada dentro de un frasco de cristal con agua destilada. Se dializó la muestra hasta que el agua del envase fuera negativa a Cl^- con la prueba de nitrato de plata ($AgNO_3$). Un vez la muestra saliera negativa a presencia de cloruro, las muestras fueron secadas por medio de un liofilizador.

La muestra del ácido fúlvico colectado en los pasos anteriores fue dividida en dos cantidades iguales. Se transfirió el primer extracto a través de una columna XAD-8 a una razón de 0.15 mL de resina por cada g de la muestra de suelo seco inicial. Se descartaron los efluentes y se enjuagó la columna XAD-8 que contenía el ácido fúlvico adsorbido con 0.65 volúmenes de columna de agua destilada. Se volvió a diluir la columna XAD-8 con 1 volumen de columna con 0.1M de NaOH, seguido por 2 a 3 volúmenes de columna de agua destilada. Inmediatamente se acidificó la solución con 6M HCl a pH = 1. Se añadió HF concentrado para una concentración final de 0.3 M HF. El volumen de la solución debe ser suficiente para mantener el acido fúlvico en la solución.

Se pasó el segundo extracto del acido fúlvico a través de una columna XAD-8 a una razón de 1.0 mL de resina por gramo de peso seco de la muestra inicial. Se repitió la dilución elución y la acidificación de la misma manera descrita arriba para el primer extracto. Los fluidos finales de cada extracto de acido fúlvico fueron combinados y pasados a través de la resina XAD-8 en una columna de vidrio (volumen de la columna debe ser 1/5 del volumen de la

muestra). Se enjuagó con 0.65 volúmenes de columna de agua destilada. Se volvió a diluir eludir la columna con 1 volumen de 0.1M NaOH, seguido de dos volúmenes de columna de agua destilada. El efluente se pasó a través de una columna saturada de H^+ de intercambio catiónico [Bio-Rad AG-MP-5 o Dowex 50X8], utilizando 3 veces los moles de iones de Na en la solución. Los efluentes recolectados de acido fúlvico fueron secados por medio de un liofilizador.

Contenido de Carbonato de calcio

El contenido de carbonatos en el suelo fue determinado utilizando el método de neutralización. Se pesaron 5 g de suelo seco. La muestra de suelo se transfirió a un frasco de cristal de 150 mL con 50 mL de una solución de 0.5 N de HCl. El frasco fue cubierto con un cristal de reloj. La muestra fue calentada por 5 minutos y luego se dejo enfriar. La muestra fue filtrada utilizando un papel de filtro resistente a soluciones ácidas (*Whatman 540*). El papel de filtro se enjuagó con aproximadamente 50 ml de agua destilada. Se le añadió de 2 a 3 gotas de fenolftaleína y se tituló con 0.25 M de NaOH. El contenido de carbonatos se determino con la siguiente ecuación:

$$\%CaCO_3 - C = \left(\frac{(meq\ de\ \ HCl\ añadidos - meq\ de\ NaOH\ usados)}{Peso\ seco\ suelo\ (g)}\right) * \ 0.006 * 100$$

Titulación potenciométrica

Se utilizaron 2 mg de ácidos húmicos, los cuales se disolvieron en 1 mL de 0.1N NaOH en un envase de centrifugación de 15 mL. Se le añadió 4 mL de agua destilada y se ajustó el pH a 2 con 0.1N HCl. Se le añadió cloruro de sodio para obtener una fortaleza iónica de 0.001 M. La

solución fue titulada con 0.025 N NaOH a 25°C bajo atmosfera de nitrógeno. El proceso de equilibración ácido-base fue lento y tardó aproximadamente 3 horas para alcanzar el cada punto de equivalencia de las moléculas polipróticas de ácidos húmicos. La medida de pH se realizó con un medidor de pH, el cual fue previamente calibrado. A partir de los resultados obtenidos se obtienen las curvas de titulación ácido-base de las muestras y el blanco, el cual consistió de agua destilada tratada como una muestra. La relación entre el cambio en pH (ΔpH) y el volumen del titulante es una función de primera derivada que representa la capacidad amortiguadora de las sustancias húmicas.

Esterilización del suelo

Los microorganismos están presentes en el suelo y son responsables de numerosas y diversas actividades bioquímicas. La esterilización del suelo es necesaria para diferenciar las trasformaciones químicas de las transformaciones biológicas de compuestos orgánicos (Wolf & Skipper, 1994). El objetivo de la esterilización del suelo es destruir la población microbiana con la menor alteración de las propiedades químicas y físicas del suelo. La esterilización debe reducir las posibilidades de tener sobrevivientes a una población de $\leq 10^{-6}$ (Korczynski, 1981).

El método utilizado para esterilizar el suelo fue por fumigación con cloroformo ($CHCl_3$). Se utilizaron 100 g de suelo seco en un frasco de 250 mL. La muestra de suelo fue colocada dentro de un desecador con una muestra de 25 mL de $CHCl_3$ en un frasco de 100 mL. El desecador fue rápidamente cerrado, aplicándosele vacio hasta que el $CHCl_3$ comenzó a hervir. Una vez el $CHCl_3$ comenzó a hervir, se quitó la presión de vacío y se esperó por 30 segundos. Este último paso se repitió tres veces, dejando el suelo bajo atmosfera de $CHCl_3$ en la oscuridad por 5 días a temperatura . Culminado el tiempo se le quitó el vacio al desecador y se esperó por 3

minutos hasta que se equilibrara el sistema. Se removió la tapa del desecador y se quitó el frasco con el remanente de $CHCl_3$ del desecador. Para extraer el fumigante del suelo se realizaron varias evacuaciones repetidas con mínimo de seis repeticiones para remover el vapor residual del $CHCl_3$. Debido a la toxicidad del $CHCl_3$, todo el procedimiento de esterilización se realizó dentro de una campana de extracción tomando las debidas precauciones.

Isotermas de adsorción y desorción

Las isotermas de adsorción y desorción se realizaron utilizando el método de equilibrio de "batch" (Nkedi-Kizza *et al.*, 1985).

Isoterma de adsorción

Se prepararon soluciones con diferentes concentraciones de los plaguicidas en 0.01M $CaCl_2$ (el $CaCl_2$ se utilizó como electrolito de soporte). Para el metolachlor, se pesaron 1 g (en triplicado) de suelo seco previamente esterilizado en tubos de centrifuga de cristal. Se le añadieron 10 mL de la solución de plaguicida con concentraciones iniciales de 0, 1, 2, 4, 8, 14, y 18 mg L^{-1}. Los tubos fueron tapados y agitados por 24 horas a temperatura de laboratorio (22 ± 1°C) bajo oscuridad. Para separar la fase acuosa de la fase sólida, las muestras fueron centrifugadas a 6720 X g por 15 minutos. Una vez centrifugada la muestra, 5 mL del sobrenadante fue filtrado para cuantificar el metolachlor en la fase acuosa. En el caso de chlorpyrifos, se realizaron algunas modificaciones. Debido a que la solubilidad de chlorpyrifos es muy baja en soluciones acuosas (2 mg/L), se preparó una solución stock en metanol para luego preparar las soluciones de adsorción en 0.01M $CaCl_2$. La concentraciones iniciales para chlorpyrifos fueron: 0, 0.2, 0.5, 1 y 2 mg L^{-1}. Se pesaron 0.2 g (en triplicado) de suelo

esterilizado y se le añadieron 20 mL de la solución de chlorpyrifos. Se extrajeron 10 mL del sobrenadante para cuantificar el chlorpyrifos en la fase acuosa. Experimentos preliminares mostraron que más del 90% de la absorción de chlorpyrifos ocurre dentro de las primeras 2 horas de añadido el producto (Baskaran *et al.*, 2003). Un blanco sin suelo fue tratado de la misma manera que las muestras de plaguicida. Una submuestra del mismo suelo fue secada en el horno a 105 °C por 24 horas para determinar el porciento de humedad.

La concentración en equilibrio (C_e) para ambos plaguicidas fue determinada utilizando HPLC y la concentración adsorbida (S_e) fue determinada a partir de la diferencia entre la concentración inicial de la solución y la concentración en equilibrio. El coeficiente de adsorción se obtuvo de cada muestra utilizando la ecuación de Freundlich (Kasozi, 2007).

$$S_e = K_f * C_e^N$$

Donde,

S_e es el peso masa del plaguicida adsorbido por unidad del adsorbente (mg/Kg),

C_e es la concentración en equilibrio del plaguicida en solución (mg/L),

K_f es la constante de adsorción de Freundlich (L/Kg),

N es el coeficiente de Freundlich

Dado: $S_e = K_f * C_e^N$ **,**

$$K_d = \frac{dS_e}{dC_e} = NK_f C_e^{N-1}$$

Cuando N se aproxima a 1, K_d se aproxima a K_f. Sí Ce = 1 entonces $K_d = NK_f$.

A concentraciones bajas como el valor del coeficiente de Freundlich se aproxima a 1.0, la ecuación de Freundlich se reduce a una ecuación lineal.

$$S_e = K_d\, C_e$$

Donde,

K_d es el coeficiente de adsorción (Kg/L).

Debido a que trabajamos a concentraciones bajas del plaguicida, por lo tanto dentro de un rango lineal de la isoterma, los datos en este estudio fueron ajustados usando un modelo lineal con el fin de determinar el coeficiente de absorción. El coeficiente de adsorción (K_d) se normalizó por CO.

Los valores de K_d fueron divididos por el contenido de CO para calcular el coeficiente de adsorción del suelo K_{oc} (m^3/Kg) (Yaron *et al.,* 1985). El K_{oc} es expresado de la siguiente manera:

$$K_{oc} = \left(\frac{K_d}{\%CO}\right) * 100$$

Isoterma de desorción

Para este método se utilizaron las muestras de suelo inicialmente en equilibrio, al final del proceso de adsorción con las respectivas concentraciones de los diferentes plaguicidas descritas arriba. A cada muestra se le añadió la misma cantidad removida del sobrenadante con

solución fresca de 0.01M $CaCl_2$. Las muestras se agitaron por 24 horas adicionales a temperatura de laboratorio (22 ± 1°C) bajo oscuridad. Para separar la fase acuosa de la sólida, las muestras fueron centrifugadas a 6720 X g por 15 minutos. La fase liquida fue filtrada para ser analizada. El coeficiente de desorción se obtuvo de cada sistema plaguicida-suelo utilizando la forma lineal de la ecuación de Freundlich.

Las fase liquida fue analizada por cromatografía líquida de alta presión (HPLC). Se utilizó un detector UV para detectar a metolachlor y chlorpyrifos a 225 y 230 nm con una capacidad de absorción de 0.1 AU, respectivamente. Se utilizó una columna SUPELCOSIL^{Tm} LC-ABZ+PLUS (25cm x 4.6 mm, 12µm) con una fase móvil de Acetonitrilo-agua (60:40) para metolachlor, mientras que para chlorpyrifos se utilizó una columna Symmetry C15 (4.6 cm x 150 mm, 5µm) con fase móvil de Acetonitrilo-agua (90:10). La velocidad de flujo fue de 1.0 µm minuto y los volúmenes inyectados fueron de 10 y 50 µl para Metolachlor y Chlorpyrifos, respectivamente.

Estudio de degradación

Para determinar la velocidad de degradación para metolachlor y chlorpyrifos en suelos carbonatados y no carbonatados de Puerto Rico se realizaron incubaciones en el laboratorio bajo condiciones controladas de temperatura y humedad. Se preparó una solución stock de 100 ppm para cada plaguicida disuelto en metanol. Se aplicaron 200 µl de la solución stock del plaguicida a tubos de centrifuga color ambar de 50 mL. Los tubos se colocaron en un extractor por 12 horas para permitir que la solución se evaporara completamente permitiendo la platinización del plaguicida en las paredes del tubo. Luego se le añadieron 2 g de suelo esterilizado (en triplicados) y agua de-ionizada para llevar el sistema a una humedad óptima (60%). Finalmente,

las muestras fueron mezcladas por un minuto. Los tubos fueron incubados en oscuridad a temperatura de laboratorio (22 ± 1°C) durante 30 días. Una vez por semana se le añadió agua para mantener la humedad deseada. Se utilizaron tres repeticiones por día. Las muestras fueron removidas a diferentes intervalos de tiempo (0, 1, 3, 6, 9, 12, 15, 20, 25, y 30 días), para ser extraídas y analizadas.

Extracción y análisis del plaguicida

La extracción del plaguicida en microondas es una novedosa técnica que se utiliza para el análisis cuantitativo de los plaguicidas de la matriz del suelo. Esta técnica utiliza la energía del microondas de extracción para calentar el solvente en contacto con la muestra de suelo con el fin de incrementar la velocidad de desorción de los analitos. El tiempo de extracción puede variar entre 15 a 30 minutos en comparación con la técnica tradicional que requería de 3 a 48 horas (Sparr-Eskilsson *et al.*, 2000).

A cada muestra incubada con plaguicida se le añadieron 20 mL de metanol (solvente) y se transfirieron a los tubos de teflón del microondas marca CEM (Modelo MARS®). El programa de temperatura aplicado a las muestras de suelo fue el siguiente: 5 minutos de 25°C a 70 °C, luego de 6-15 minutos en 70°C. Luego de la extracción, las muestras fueron llevadas a temperatura para ser filtradas con una jeringuilla plástica con un filtro de membrana de nilón de 0.45µm. La solución filtrada fue transferida a frascos de HPLC para ser analizada.

Las muestras de los plaguicidas fueron cuantificados utilizando la técnica de cromatografía liquida de alta presión (HPLC). Esta es una técnica muy versátil, rápida y básicamente no destructiva que permite la separación e identificación de una amplia variedad de compuestos orgánicos volátiles y no volátiles (Hassett, 1982). Se utilizó una columna analítica

SUPELCOSIL^{Tm} LC-ABZ+PLUS (25cm x 4.6 mm, 12µm) de Supelco (Bellefonte, PA). La fase móvil fue de acetonitrilo y agua. Se utilizó un sistema socrático, 75:25 y 90:10 (acetonitrilo-agua) para metolachlor y chlorpyrifos, respectivamente. La corrida para ambos plaguicidas fue de 10 minutos, con inyecciones de 10µl y un flujo de 1.0 mL min^{-1}. Se utilizó una bomba HPLC binaria y un detector UV (Dual λ Absorbance Detector) a 230 y 280 nm para cuantificar el metolachor y el chlorpyrifos, respectivamente.

En este estudio, la degradación se define como la desaparición del compuesto original. La degradación de los plaguicidas es conocida que sigue una reacción cinética de primer orden. Esto se ha utilizado para describir una amplia variedad de tasas de degradación de plaguicidas (Zimdahl & Gwynn, 1977; Morrill *et al.*, 1982). La degradación con una cinética de primer orden se puede describir como:

$$C = C_o e^{-Kt}$$

Donde,

C_o es la concentración inicial del plaguicida;

C es la concentración alcanzada a tiempo t;

K es la constante de degradación.

Las constantes de degradación y los coeficientes de linearidad (r^2), en cada caso, fueron calculados por análisis de regresión lineal del logaritmo natural de la concentración versus el tiempo de incubación, utilizando la ecuación anterior en su forma logarítmica:

$$Ln\ C = Ln\ C_o - Kt$$

La vida media (t ½) de los compuestos estudiados se calcularon mediante la siguiente ecuación:

$$t_{1/2} = Ln\ 2/K$$

Análisis estadísticos

Los datos se analizaron con el programa estadístico Info Stat, versión profesional. Para el experimento de degradación los datos se analizaron basados en un arreglo de parcelas divididas en un diseño completamente al azar con tres repeticiones. Se realizaron regresiones lineales para comparar las variable del logaritmo natural de la concentración del plaguicida en el suelo (LN (C/Co) vs el tiempo de incubación (días). Para los datos de isoterma de adsorción-desorción se realizaron regresiones lineales para comparar concentración en solución (Cs, mg/kg) vs concentración en el suelo (Ce, mg/L). Se determinaron los valores medios y el error típico de la media o desviación estándar. El análisis estadístico se realizo mediante ANOVA. Las diferencias significativas se obtuvieron con una prueba de comparación, Fisher LSD Alpha:=0.05.

Resultados y Discusión

Propiedades químicas y físicas de los suelo

La Tabla 3 resume las propiedades químicas y físicas de las series carbonatadas y no carbonatadas utilizadas en este estudio.

pH

La influencia que el pH del suelo tiene en la adsorción de los plaguicidas depende de la naturaleza de los compuestos y del tipo de interacciones involucradas en el proceso de adsorción. Así, las interacciones hidrofóbicas y los puentes de hidrogeno dependen fuertemente del pH. El rango de pH en los suelos usados para este estudio fue entre 3.98 a 8.31. Las series de suelos carbonatadas fueron las que mostraron los valores de pH más altos. Estos suelos están formados sobre roca caliza por lo que su pH generalmente es básico (Lynn et al., 2002). La serie de suelo Bayamón es perteneciente al orden Oxisoles, estos son suelos altamente meteorizados donde generalmente los valores de pH son extremadamente ácidos, sin embargo nuestros resultados muestran un valor de pH levemente alcalino (pH 7.48). Este valor puede ser el resultado de prácticas de encalado para la producción agrícola hechas en el área seleccionada para el muestreo. La serie San Antón, pertenece al orden de suelo Molisol y está formado de depósitos estratificados de rocas volcánicas y piedra caliza, por lo que es de esperarse que este suelo sea alcalino. La serie Tiburones es un Histosoles con un alto contenido de material orgánica altamente humificada que se caracteriza por valores de pH bajos.

Conductividad eléctrica

La conductividad eléctrica (CE) mide la cantidad de sales disueltas en la solución del suelo y es indicador de la cantidad de nutrientes disponibles. Los valores de CE fluctuaron entre 0.4 a 1.7 dS/m. La mayoría de las series mostraron valores bajos de salinidad excepto la serie Tiburones. Esta serie de suelo está localizada en una laguna con salida al mar, lo que permite el intercambio de agua dulce y salada lo que resulta en un aumento de sales en la superficie del suelo..

Determinación de textura de Suelo

La textura de suelo expresa la distribución del tamaño de las partículas (arena, limo, arcilla) del suelo. Los porcentajes de arcilla para ambos tipos de suelos fluctuaron entre 30 a 55%. La serie de suelo con mayor porcentaje de arcilla fue Bayamón (55%). Esta serie de suelo se caracteriza por su alto contenido de arcilla tipo 1:1. La cantidad de arcilla es determinante para la composición fisicoquímica de los suelos. Al ser la arcilla el componente del suelo de menor tamaño de partícula, posee la mayor área superficial, lo cual es importante para los procesos de adsorción y desorción, o los procesos de catálisis superficiales. Por lo que a mayor cantidad de arcilla presente en el suelo mayor será la capacidad de interactuar con los iones disueltos en la solución del suelo.

Contenido de Carbono orgánico y Materia Orgánica

La materia orgánica (MO) influye en los procesos de adsorción de los plaguicidas al suelo, al igual que las arcillas. La MO es una fuente de energía para los microorganismos y éstos son los principales responsables de la degradación de muchos plaguicidas, por lo que al incrementarse la MO aumenta la bioactividad y, consecuentemente la degradación de los

plaguicidas. Se ha reportado que la adsorción de compuestos orgánicos hidrofóbicos en suelos con un contenido menor de 0.2% de carbono orgánico ocurre principalmente en la fracción arcillosa (Aguilera et. al., 1997). Esto denota la importancia de la MO y las arcillas en la adsorción de los plaguicidas orgánicos al suelo. El contenido de MO en nuestro estudio varió entre el 1.67 a 12.85 %. El porcentaje más alto de MO fue en la serie de suelo Tiburones. La serie Tiburones E está formada de residuos de tejido vegetal altamente descompuestos, lo que explica sus altos valores de MO.

Área Superficial

Los valores de área superficial (AS) para las series de suelos Aguilita, Colina y Yauco fueron: 28, 44 y 85 m^2/g, respectivamente. A pesar de que estas tres series de suelos mostraron mineralogía similar en los resultados de difracción de rayos X (XRD), sus áreas superficiales fueron diferentes. Esto es debido a que los suelos son heterogéneos y por lo tanto están compuestos por minerales distintos, los cuales no todos fueron identificados por los análisis de XRD.

Los valores de área superficial en las arcillas de las series Bayamón y Tiburones fueron 13 y 14 m^2/g, respectivamente. Estos valores bajos de área superficial son característicos de minerales 1:1, como la caolinita que tienen un área superficial entre 10 a 70 m^2/g debido a que esta proviene solamente de la capa externa de la partícula. Esto quiere decir que los lugares disponibles para atraer cationes a su estructura son limitados en comparación con las arcillas 2:1 como montmorillonita. También esto se debe a que las partículas de arcilla 1:1 son de mayor tamaño que las 2:1 lo que limita su capacidad para atraer iones.

Capacidad de Intercambio Catiónico

La capacidad de intercambio catiónico (CIC) se determinó por el método de absorción atómica y se identificó la presencia de potasio (K^{+}), magnesio (Mg^{+2}), sodio (Na^{+}) y calcio (Ca^{+2}). Los resultados muestran que para las series de suelo carbonatadas se observó una mayor concentración de Ca^{+2}. Estos resultados coinciden con los resultados de XRD, donde el mineral presente en estos suelos fue calcita. La serie de suelo Bayamón mostró una CIC baja, 10.09 $cmol_c$/Kg. Este valor es característico de minerales 1:1 como la caolinita que tienen una CIC entre 3 a 15 $cmol_c$/Kg. En general los resultados del CIC coinciden con los resultados obtenidos por XRD.

Tabla 3: Características físicas y químicas de los suelos Carbonatados y No carbonatados utilizados en el estudio.

Serie de Suelo	CO	MO	$CaCO_3$	pH		CE.	Ca	Mg	Mn	Na	K	CIC Total	Arena	Limo	Arcilla	Textura	Área Superficial
				H_2O	$CaCl_2$ 0.01 M												
	%			5:1		(dS/m)	$cmol_c/Kg$						%				(g/m^2)
Aguilita	4.25	7.32	63	8.27	7.67	0.5	18.57	0.49	0.12	0.01	1.86	19.22	36	32	32	Franco Arcilloso	28
Colinas	2.71	4.67	94	8.25	7.54	0.4	5.9	0.24	0	0.01	0.42	17.92	25	45	30	Franco Arcilloso	44
Yauco	3.9	6.72	57	8.32	7.58	0.7	21.34	0.72	0	0	3.26	31.77	46	17	37	Arcillo arenosa	85
Bayamón	1.55	2.67	1	7.49	6.92	0.4	1.18	0.23	0	4.92	0.46	10.09	38	6	55	Arcillosa	13
Tiburones	7.45	12.85	1	3.98	3.8	1.7	5.33	0.31	11.12	0.88	3.9	23.1	61	7	32	Franco arcilloso arenosa	14
San Antón	0.97	1.67	3	8.31	7.53	0.4	11.6	1.15	0.33	0	3.28	27.45	28	25	47	Arcillosa	71

Suelos Carbonatados: Aguilita, Colinas, Yauco; Suelos No Carbonatados: Bayamón, Tiburones, San Antón; %CO: porcentaje de carbono orgánico; %MO= porcentaje de materia orgánica; % CaCO3: porcentaje de carbono orgánico; CE= conductividad eléctrica; CIC= capacidad de intercambio catiónico.

Difracción de rayos X

Los experimentos de difracción de rayos X (XRD) se realizaron en las fracciones de arcillas saturadas con magnesio. Los análisis cualitativos de XRD se muestran en las Figuras a la 8. De acuerdo con los resultados, las series de suelo Aguilita, Colina y Yauco mostraron una mineralogía similar, el mineral predominante en estas series lo fue calcita ($CaCO_3$) o carbonato de calcio. Estas series de suelos son carbonatadas y los minerales más abundantes en estos suelos lo son Calcita ($CaCO_3$) y Dolomita ([$CaMg\ (CO_3)_2$]). En la figura 6 se muestran los picos característicos de Calcita para estas series de suelo. Los picos más intensos mostraron los siguientes valores de distancia interplanar (Å): 1.47, 1.52, 1.60, 1.62, 1.86, 1.90, 1.93, 2.26, 2.4859, 3.02 y 3.86 Å. Estos resultados son confirmados por altos valores de pH y de Ca^{+2} intercambiable en los suelos carbonatados durante la determinación de CIC.

Los minerales mas observados en la fracción arcillosa para las series de suelo Bayamón, Tiburones y San Antón fueron: Caolinita ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$, Gibsita [γ-Al(OH)3], Goetita (α-FeOOH), Hematita (α-Fe_2O_3) y cuarzo (SiO_2). Caolinita es el filosilicato de mayor distribución en los suelos, además de ser el más abundante en suelos altamente meteorizados, como Ultisoles y Oxisoles. Los minerales Goetita y Hematita son óxidos de hierro y Gibsita es un óxido de aluminio. Estos óxidos se encuentran en casi todo tipo de s superficiales, ocurren en suelos expuestos a una alta meteorización y presentan fuertes agentes pigmentantes que le imparten al suelo un color rojizo.

La serie de suelo Bayamón pertenece al orden de suelo Oxisoles, estos suelos son altamente meteorizados donde predominan los minerales 1:1 tales como caolinita y los óxidos de hierro (Goetita y Hematita) y óxido de aluminio (Gibsita). En la figura 8 se muestran algunos de

los picos característicos de Caolinita presentes en la fracción de arcilla para la serie de Bayamón. Los valores fueron: 2.3, 3.55 y 7.24 Å. Hematita presentó los siguientes picos: 2.31, 2.56 y 2.66 Å, mientras que Goetita mostró un pico a 4.18 y 4.05 Å. Por último, Gibsita mostro un pico característico a 4.46 Å. Estos valores coinciden con los valores bajos de CIC y área superficial de esta muestra.

La serie Tiburones tiene cierta similitud con la serie de San Antón con alguna pequeña variación en la intensidad de los picos. Las similitudes están en los picos representativos de Caolinita, Goetita, Gibsita, Hematita y cuarzo aunque aparenta tener poca presencia de Cuarzo. Los picos encontrados para Caolinita en esta series tuvieron los mismos valores de distancia interplanar que los obtenidos en la serie Bayamón. El óxido de hierro Hematita mostró dos picos a 2.56 y a 2.73 Å, mientras Gibsita presentó dos picos a 1.82 y a 4.45 Å. El óxido de aluminio Goetita mostro los siguientes picos: 1.54 y 4.22 Å. Por último Cuarzo presentó un pico característico a 3.31 para ambas series de suelo. Es preciso señalar que los espectros de difracción mostraron un pico bien intenso correspondiente a cuarzo. Este mineral es asociado con la fracción de arena y limo del suelo. El hecho que cuarzo se detectara en la fracción arcillosa puede atribuirse a la técnica de separación de la arcilla. Existe la posibilidad que durante la separación de las fracciones texturales, parte del limo fuera decantado junto a la arcilla. De esta manera, cuarzo fue identificado en dicha fracción.

Tabla 4. Picos característicos para los suelos carbonatados y no carbonatados**.**

Serie de Suelo	Clasificación	Å	Mineral
Aguilita	C	1.43, 1.47, 1.52, 1.60, 1.62, 1.86, 1.90, 1.93, 2.26, 2.4859, 3.02, 3.86	Calcita
Colinas	C	1.43, 1.51, 1.59, 1.86, 1.8975, 1.89, 2.06, 2.25, 2.49, 2.98, 3.80	Calcita
Yauco	C	1.43,1.59, 1.86, 1.89, 2.0786, 2.25, 2.43, 2.98, 3.11, 3.86	Calcita
Bayamón	NC	1.49, 3.56, 7.25 4.46 4.19 2.32, 2.56, 2.66	Caolinita Gibsita Goetita Hematita
San Antón	NC	1.48, 7.25 1.82, 4.46 4.05, 1.54 2.56	Caolinita Gibsita Goetita Hematita
Tiburones	NC	1.36, 1.49, 3.55, 7.25 3.31 1.97, 4.46 1.54, 2.22, 4.23 2.32, 2.56,	Caolinita Cuarzo Gibsita Goetita Hematita

Clasificación: C: Suelos carbonatados, NC: suelos no carbonatados; Å: distancia interplanar.

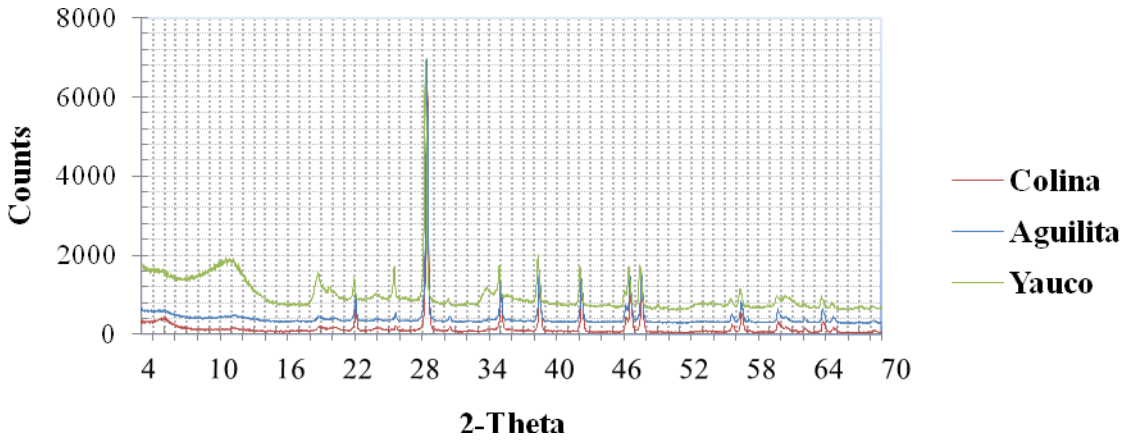


Figura 6. Resultados de XRD cuantitativo. Muestras de las series de suelo Colinas, Aguilita y Yauco.

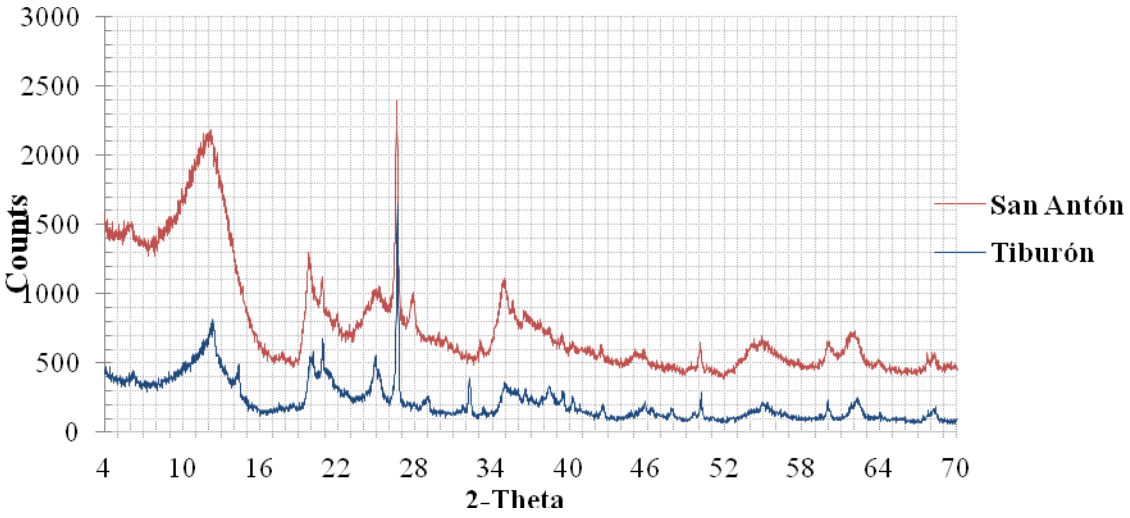


Figura 7. Resultados de XRD cuantitativo. Muestras de las series de suelo, San Antón y Tiburones.

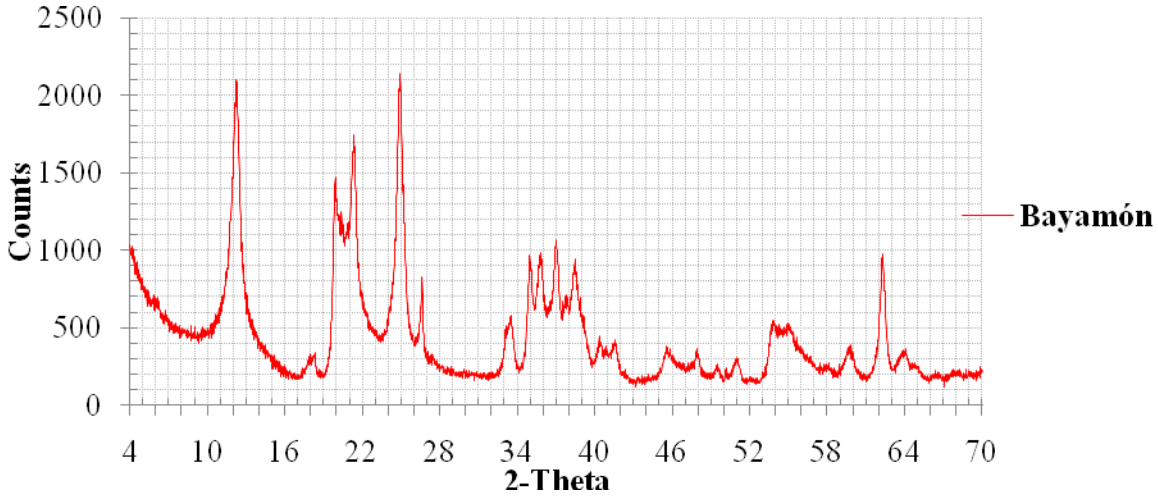


Figura 8. Resultado de XRD- Muestra de la serie de suelo Bayamón.

Titulación potenciométrica

Los ácidos húmicos extraídos para cada serie de suelo fueron titulados en presencia de un acido fuerte y su caracterización determinada mediante la aplicación de la primera derivada con respecto al pH de los resultados obtenidos a partir de las curvas de titulación según McCallum et al, (1975). Las sustancias húmicas son polielectrolítos que se comportan como ácidos débiles y pueden ser estudiadas por métodos basados en la ionización de los grupos funcionales ácidos, principalmente carboxilos e hidroxilos fenólicos, aunque existen otros grupos minoritarios que también están involucrados (Senesi & Loffredo, 1999). La abundancia y distribución de estos grupos y el grado de ionización o protonación a pH del medio van a influir en la fertilidad del suelo a través del intercambio catiónico (Stevenson, 1982) y en la formación de complejos con metales (Pérez, 1998).

La titulación potenciométrica refleja el carácter polielectrolítico de estas macromoléculas y dan una idea de la heterogeneidad química de los ácidos húmicos. El desarrollo de cargas superficiales obtenidas a partir de las titulaciones potenciométricas de los ácidos húmicos estudiados de las diferentes series de suelo carbonatadas y no carbonatadas se muestran en las figuras 9. Cada punto marcado en la gráfica corresponden a los conjuntos de grupos que se están titulando a un pH determinado. Dada la heterogeneidad de las muestras tituladas, todas las curvas presentan comportamientos diferentes con hombros más o menos marcados en distintos rangos de pH, que corresponden a los conjuntos de grupos que se están titulando a un pH determinado. Esta heterogeneidad es debida al origen tan distinto de la materia orgánica presente en las diferentes series de suelo.

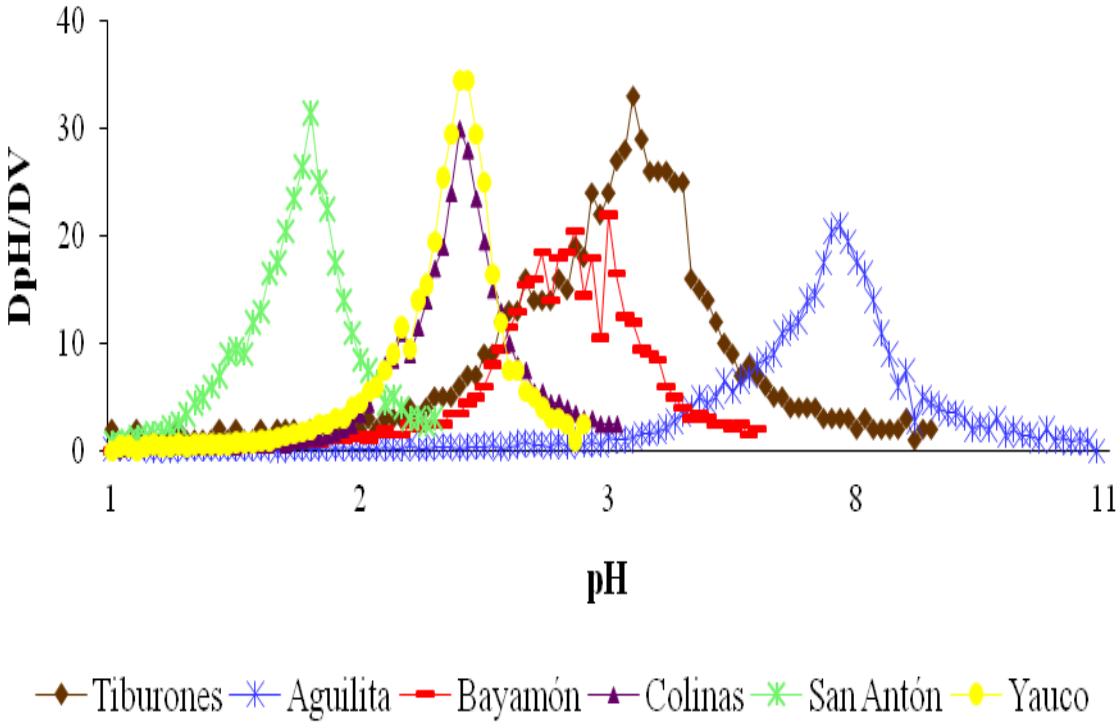


Figura 9: Curva de la titulación potenciométrica de los ácidos húmicos para los suelos carbonatados y no carbonatados**.**

Las curvas obtenidas para las series de suelo carbonatadas, Yauco y Colinas, mostraron un comportamiento similar, presentando un pico intenso a valores de pH 2 atribuidos a los grupos carboxílicos y mostraron un descenso de cargas a medida que aumentaba el pH debido a contenidos menores de grupos funcionales ácidos. La serie Bayamón, presentó poco desarrollo de cargas a lo largo del pH estudiado debido a la poca presencia de grupos funcionales ácidos. La serie San Antón mostró un descenso muy significativo en el desarrollo de las cargas superficiales en un rango de pH 1-2. La serie Aguilita tubo un pico intenso a un a pH ligeramente alcalino (7.5-8) que corresponde a los grupos hidroxilos fenólicos que empiezan a titulase a este rango, luego a pH superiores descienden los picos debido, probablemente, al contenido menor en

grupos hidroxilos. En cambio, la serie de suelo Tiburones mostró un desarrollo mayor de cargas superficiales a pH ácidos indicando un contenido más elevado en grupos funcionales de carácter ácido que se disocian a medida que el pH es más alcalino. Esta serie presentó un pico intenso en un rango de pH entre 3-5 que corresponden a las cargas desarrolladas por los grupos carboxilos y los hidroxilos ácidos, continuando con una fase de transición entre pH 6.5-7.5. A pH superiores (> 7.5) el desarrollo de cargas no es tan fuerte para seguir con la disociación de los grupos hidroxilos débiles y algunos grupos aminas. Es importante señalar que los ácidos húmicos son más reactivos y resistentes a la degradación microbiana cuanto mayor es su contenido en grupos funcionales ácidos y en estructuras aromáticas (Piccolo & Mbagwu, 1994).

En general se observaron diferentes picos intensos para cada uno de las series de suelo estudiadas. Esto resultados nos indica el grado de heterogeneidad de los grupos que forman parte de cada macromolécula. En todas las series los valores de carga se incrementan a medida que se disocian los distintos grupos funcionales, observándose un aumento más pronunciado hasta pH 2-5 que corresponden a las cargas desarrolladas por los grupos carboxilos y los hidroxilos ácidos disminuyendo a medida que aumenta el pH. La ausencia de hombros a pH básicos es indicativa de una contribución escasa de los grupos ácidos más débiles. El desarrollo de cargas superficiales de los ácidos húmicos está influenciado por el pH del medio y por los contenidos en los distintos tipos de grupos funcionales ácidos presentes en los mismos (Fu et al., 1992).

Isotermas de adsorción y desorción

Los parámetros de las isotermas de adsorción y desorción para metolachlor y chlorpyrifos se presentan en la Tabla 5. Las figuras de 10 a la 21 muestran las isotermas de adsorción y desorción para ambos plaguicidas. Las isotermas obtenidas presentaron un buen ajuste al modelo empírico de Freundlich, con altos coeficientes de correlación (r^2). Los valores para la constante de partición (K_d) fueron obtenidos de la pendiente del ajuste lineal de los resultados de la concentración del plaguicida en el suelo (Cs) versus la concentración del mismo en equilibrio (Ce).

Adsorción de Chlorpyrifos

Los valores obtenidos para el $K_{d\text{-}ads}$ mostraron una correlación positiva entre el contenido de CO y la capacidad de adsorción en el suelo. Los altos valores de $K_{d\text{-}ads}$ observados en los suelos con mayor contenido de MO reflejan la importancia de la fracción orgánica sobre la adsorción del Chlorpyrifos. Este plaguicida es retenido en los suelos principalmente por la fracción húmica (Witte et. al., 1998), su adsorción también se ha correlacionado con el contenido de arcilla y con el área superficial de suelos calcáreos (Romero et. al., 1997). Los valores de $K_{d\text{-}ads}$ obtenidos en los suelos carbonatados y no carbonatados fluctuaron entre 132.6 a 406.1 L kg^{-1}. Los suelos carbonatados en particular obtuvieron los siguientes valores de $K_{d\text{-}ads}$ 205.6, 226.5 y 279.4 L kg^{-1} para las series de suelo Colinas, Yauco y Aguilita, respectivamente. Los valores de $K_{d\text{-}ads}$ obtenido para los suelo no carbonatados fueron los siguientes 132.6, 160.8 y 406.1 L kg^{-1} para las series de suelo San Antón, Bayamón y Tiburones, respectivamente. La serie con mayor retención fue Tiburones, el suelo con el más alto contenido de CO, mientras que el suelo que presentó el menor coeficiente de adsorción fue la serie San Antón, con el menor contenido de CO de los suelos estudiados. Estos valores indican que el CO es el principal factor

que controla la adsorción de los compuestos en estos suelos estudiados. Además, los resultados sugieren que la cantidad y tipos de lugares de adsorción en el componente orgánico del suelo son similares y no dependen de la serie de suelo. Nuestros resultados son acordes con otros estudios que han encontrado correlación entre el CO y el coeficiente de distribución (Hamaker & Thompson, 1972), estos sugieren que el CO es el componente predominante del suelo que controla la adsorción de HOCs.

Los valores de $K_{d\text{-}ads}$ se normalizaron por el contenido de CO ($K_{oc} = [K_d/ \%CO] \times 100$), para poder determinar la influencia de la MO en este proceso. Los valores obtenidos para el coeficiente de adsorción de carbono orgánico ($K_{oc\text{-}ads}$) fluctuaron entre 5356 a 12639 L kg^{-1}. Estos valores se encuentran en los rangos encontrados por otros autores (Wauchope, et al., 1992; Jimenez, 2002). Los resultados muestran el siguiente orden de adsorción de chlorpyrifos para ambos tipos de suelos: San Antón ≥ Bayamón > Colinas ≥ Yauco > Aguilita ≥ Tiburones. Excluyendo al suelo orgánico, Tiburones, los resultados denotan una menor capacidad de adsorción en los suelos carbonatados versus los no carbonatados. En el caso del suelo Tiburones, se obtuvo en un área inundada permanentemente, lo cual pudo afectar las características químico-físicas de la MO y su interacción con los demás componentes del suelo afectando la adsorción de los HOC_s. A pesar de que la serie de suelo San Antón mostró el mayor valor de $K_{oc\text{-}ads}$ (13667.7) fue el suelo con menor contenido de CO, 0.97%, en comparación con la serie Tiburones la cual tuvo un alto contenido de CO 7.45% y un menor valor de $K_{oc\text{-}ads}$ (5414.8). Un comportamiento similar se observó en los suelos carbonatados. La serie Colinas tuvo más alto el $K_{oc\text{-}ads}$ (7616.05) comparado a la serie Aguilita (6652.62) que tuvo un contenido de CO 1.5 veces menor. Chlorpyrifos presentó una correlación positiva entre el contenido de CO y el $K_{d\text{-}ads}$, sin embargo los valores de $K_{oc\text{-}ads}$ en las distintas series de suelos sugieren que la capacidad de retención de chlorpyrifos depende la naturaleza de la MO presente

en los suelos. Las características de la MO van a variar de un suelo a otro, lo que hace que el valor de la $K_{oc\text{-}ads}$ varíe de suelos carbonatados a no carbonatados. Estos datos concuerdan con los obtenidos por Kasozi (2007), el cual estudió la adsorción de varios plaguicidas en suelos carbonatados y encontró que los suelos con mayor valor de $K_{oc\text{-}ads}$ tenían menor contenido de CO, lo que indica que la naturaleza y origen de la MO juega un papel importante en la adsorción de los plaguicidas en los suelos.

Desorción de Chlorpyrifos

Los valores de coeficiente de desorción ($K_{d\text{-}des}$) de chlorpyrifos fluctuaron entre 282.72 a 1494.52 L kg^{-1} en los suelos estudiados. Chlorpyrifos, por ser altamente hidrofóbico muestra una conducta totalmente distinta a metolachlor que posee un mayor carácter hidrofílico. El valor característicos del coeficiente de partición octanol/agua (log K_{ow} = 4,7-5,3) para chlorpyrifos denota su carácter altamente hidrofóbico (De Brujin et al., 1989; McDonald et al., 1985). Esta propiedad determina la afinidad del compuesto por la MO presente en los suelos, disminuyendo la posibilidad de que éste sea degradado y/o removido (Yu et al., 2005; Racke, 1993; Brock et al., 1992). Nuestros resultados de $K_{d\text{-}des}$ son acordes con los encontrados por Yu et al., (2005) que, en su estudio sobre la adsorción-desorción de este insecticida y cinco suelos diferentes en medio acuoso, observaron que los valores más elevados de $K_{d\text{-}des}$ fueron para los suelos con mayor contenido de MO (en un intervalo comprendido entre 0,3 y 3,05%). Teniendo en cuenta que el contenido de la MO es el principal responsable de la inmovilidad de chlorpyrifos en suelos, se podría esperar una relación similar entre el coeficiente de desorción y la MO para los suelos carbonatados y no-carbonatados.

Los valores de $K_{oc\text{-}des}$ para desorción fluctuaron entre 18819.1 a 33065.0 L kg -1. El orden de desorción de chlorpyrifos en los suelos estudiados fue el siguiente: San Antón ≥

Bayamón ≥ Colinas >Yauco ≥ Aguilita ≥ Tiburones. Los altos valores de $K_{oc\text{-}des}$ comparados con $K_{oc\text{-}ads}$ indican un alto grado de histéresis para chlorpyrifos en todos los suelos estudiados. Este fenómeno de histéresis denota el grado de irreversibilidad en la retención de chlorpyrifos, lo cual puede ser debido a la adsorción irreversible en la materia orgánica, intercalación en las arcillas o absorción en los poros de las partículas de suelos, inducido principalmente por la hidrofobicidad del plaguicida. Nuestros resultados están de acuerdo con los reportados en la literatura donde se ha publicado que a mayor contenido de MO del suelo y mayor hidrofobicidad de la sustancia adsorbida, mayor será el coeficiente de adsorción, mayor la retención en la matriz sólida y menor será la desorción (Alexander, 1995).

Adsorción de Metolachlor

Los coeficientes de adsorción ($K_{d\text{-}ads}$) obtenidos del modelo de Freundlich para metolachlor en ambos tipos de suelos fluctuaron entre 4.36 a 11.63 L kg $^{-1}$. En general $K_{d\text{-}ads}$ fue significativamente más alto en la serie de suelo Tiburones que en los demás. En cambio los valores más bajos de $K_{d\text{-}ads}$ lo presentaron las series San Antón y Bayamón, las cuales no mostraron diferencias significativas. Los valores de $K_{d\text{-}ads}$ obtenidos muestran una correlación con el contenido de CO del suelo. Estos resultados concuerdan con los de otros estudios donde relacionan principalmente la adsorción de metolachlor con el contenido de MO del suelo (Peter & Weber, 1985; Zhu & Selin, 2000). Shin et al. (1972) también relacionó el aumento de la adsorción de plaguicidas no iónicos, como metolachlor, con la MO del suelo y con el grado de humificación de la MO. Los suelos carbonatados obtuvieron los siguientes valores de $K_{d\text{-}ads}$ 5.56, 5.81 y 5.87 (L kg -1) para las series de suelo Aguilita, Colinas y Yauco, respectivamente. Los valores de $K_{d\ ads}$ obtenido para los suelo no carbonatados fueron los siguiente 4.36, 4.37 y 11.63 (L kg $^{-1}$) para las series de suelo Bayamón, San Antón y Tiburones, respectivamente. Los

valores para el $K_{d\text{-}ads}$ están en el rango de los valores reportados previamente en la literatura. Peter & Weber (1985) investigaron la adsorción de metolachlor en nueve suelos y obtuvieron valores de $K_{d\text{-}ads}$ que van de 0.48 hasta 10.95 mL g^{-1} (con un rango de MO entre de 0.5 a 8.7%). Krutz et al., (2004), estudiaron la adsorción-desorción de metolachlor en zonas de amortiguamiento y en un suelo cultivado y reportaron valores de $K_{d\text{-}ads}$ de 3.72 a 6.61 L kg^{-1} (con contenido de CO de 2.5 y 4.2 %). Johnson (2010) estudio la adsorción de metolachlor en un suelo Memphis franco limoso con diferentes coberturas vegetales reportando valores de $K_{d\text{-}ads}$ entre 11.2 y 18.4 L kg^{-1}.

Los valores de $K_{oc\text{-}ads}$ fluctuaron entre 130.82 a 450.52 L kg^{-1}. La serie de suelo Aguilita obtuvo el menor valor de $K_{oc\text{-}ads}$, mientras que la serie de suelo San Antón mostró el valor más alto. Los resultados muestran el siguiente orden de adsorción para metolachlor en los suelos carbonatados y no carbonatados: San Antón > Bayamón > Colinas > Tiburones ≥ Yauco > Aguilita. Los valores $K_{oc\text{-}ads}$ obtenidos para los suelos carbonatados fueron 130.82, 150.51 y 214.39 que corresponden a las series de suelos Aguilita, Yauco y Colinas, respectivamente. Por otro lado, los valores de $K_{oc\text{-}ads}$ para los suelos no carbonatados fueron 156.11, 214.39 y 450.52; que corresponden las series Tiburones, Bayamón y San Antón, respectivamente. A pesar de que la serie de suelo San Antón mostró el mayor valor de $K_{oc\text{-}ads}$ (450.52) fue el suelo con menor contenido de CO, 0.97%, en comparación con la serie Tiburones la cual tuvo un alto contenido de CO, 7.45%, y un valor bajo de $K_{oc\text{-}ads}$ (156.11). Observamos prácticamente el mismo comportamiento en los suelos carbonatados donde la serie Colinas mostró un alto $K_{oc\ ads}$ (214.39) y un contenido bajo de CO (2.71%) en comparación con la serie Aguilita que tuvo un valor menor de $K_{oc\text{-}ads}$ (130.82) y un alto contenido de CO (4.25%). Algunos de los valores de $K_{oc\text{-}ads}$ encontrados en la literatura para metolachlor son 22-307 L kg^{-1} (Wauchope et al., 1992), 22-325 L kg^{-1} (Spongberg & Ganliang, 2000), 238- 1832 L kg^{-1} (Johnson, 2010).

En general, la constante de adsorción, K_d, aparentemente aumentó con el contenido de CO, sin embargo cuando comparamos los valores de $K_{oc\text{-}ads}$ con el contenido de CO indica que la capacidad de adsorción de metolachlor en la MO es diferente entre las series de suelo estudiadas. Esto resultados son similares con los de Benoit et al. (1999) cuyos resultados indican que la diferencia en la características de la MO de los suelo influye en los valores de K_{oc}.

Desorción de Metolachlor

Los valores de K_d para la desorción ($K_{d\ des}$) de metolachlor fluctuaron entre 6.15 y 23.18 (L kg^{-1}). La serie Bayamón obtuvo el menor valor de $K_{d\ des}$ en comparación con la serie Yauco la cual obtuvo el valor mayor. Los valores de $K_{d\text{-}des}$ para los suelos carbonatados fueron 7.43, 10.46 y 23.18 para las series de suelo Aguilita, Colinas y Yauco, respectivamente. Los suelos no carbonatados tuvieron los siguientes valores de $K_{d\text{-}des}$ 6.15, 6.38 y 13.43 para las series Bayamón, San Antón y Tiburones, respectivamente.

Los valores de $K_{oc\text{-}des}$ fluctuaron entre 174.82 y 657.73, siendo las series Aguilita y San Antón las de menor y mayor valor de $K_{oc\text{-}des}$, respectivamente. Los suelos carbonatados tuvieron los siguientes valores de $K_{oc\text{-}des}$ 174.82, 385.98 y 594.36 para las series Aguilita, Colinas y Yauco, respectivamente. Los valores para los suelos no carbonatados fueron 180.27, 396.77 y 657.73 para las series Tiburones, Bayamón y San Antón, respectivamente. Los resultados muestran el siguiente orden de desorción para metolachlor en los suelos carbonatados y no carbonatados: San Antón ≥ Yauco > Bayamón ≥ Colinas > Tiburones ≥ Aguilita. Los resultados indican que contrario al hidrófobo chlorpyrifos, la reversibilidad de la adsorción de metolachlor en los suelos estudiados es mayor, probablemente inducida por su mayor solubilidad en agua.

Tabla 5. Contenido de carbono orgánico (CO), coeficiente de distribución (K_d) y coeficiente de adsorción de carbono (K_{oc}) para Metolachlor y Chlorpyrifos en suelos carbonatados y no carbonatados.

Serie de Suelo	Clasificación	pH	$K_{d\ ads}$	$K_{oc\ ads}$	CO	$K_{d\ des}$	$K_{oc\ des}$
chlorpyrifos							
		$CaCl_2$ 0.01 M	**L kg^{-1}**		%	**L kg^{-1}**	
Tiburones	NC	6.91	406.11 a[1]	5414.8 e	7.45	1494.52a	18938.9b
Aguilita	C	7.66	279.41b	6652.62 cd	4.25	714.15b	18819.1b
Yauco	C	7.57	226.52 c	5808.21 de	3.9	824.72b	23397.8b
Colinas	C	7.54	205.63 c	7616.05 c	2.71	427.76c	18961.1b
Bayamón	NC	3.79	160.81d	10720.7b	1.55	350.54c	25333.8 b
San Antón	NC	7.53	132.58 d	13667.7 a	0.97	282.72c	33065.0a
metolachlor							
		$CaCl_2$ 0.01 M	**L kg^{-1}**			**L kg^{-1}**	
Tiburones	NC	6.91	11.63 a	156.11 d	7.45	13.43 b	180.27 c
Colinas	C	7.54	5.81 b	214.39 c	2.71	10.46 c	385.98 b
Yauco	C	7.57	5.87 b	150.51 d	3.9	23.18 a	594.36 a
Aguilita	C	7.66	5.56 b	130.82 e	4.25	7.43 d	174.82 c
San Antón	NC	7.53	4.37 c	450.52 a	0.96	6.38 d	657.73 a
Bayamón	NC	3.79	4.36 c	281.29 b	1.55	6.15 d	396.77 b

Clasificación: C= carbonatados, NC= no carbonatados; %OC= porcentaje de carbono orgánico; $K_{d\ ads}$= coeficiente de distribución para la adsorción; $K_{d\ des}$= coeficiente de distribución para la desorción; $K_{oc\ ads}$= coeficiente de adsorción normalizado con el OC; $K_{oc\ des}$ = coeficiente de desorción normalizado con el OC; [1]= las medidas con diferentes letras en la misma columna son diferencias significativas obtenidas con una prueba de comparación, Fisher LSD Alpha:=0.05.

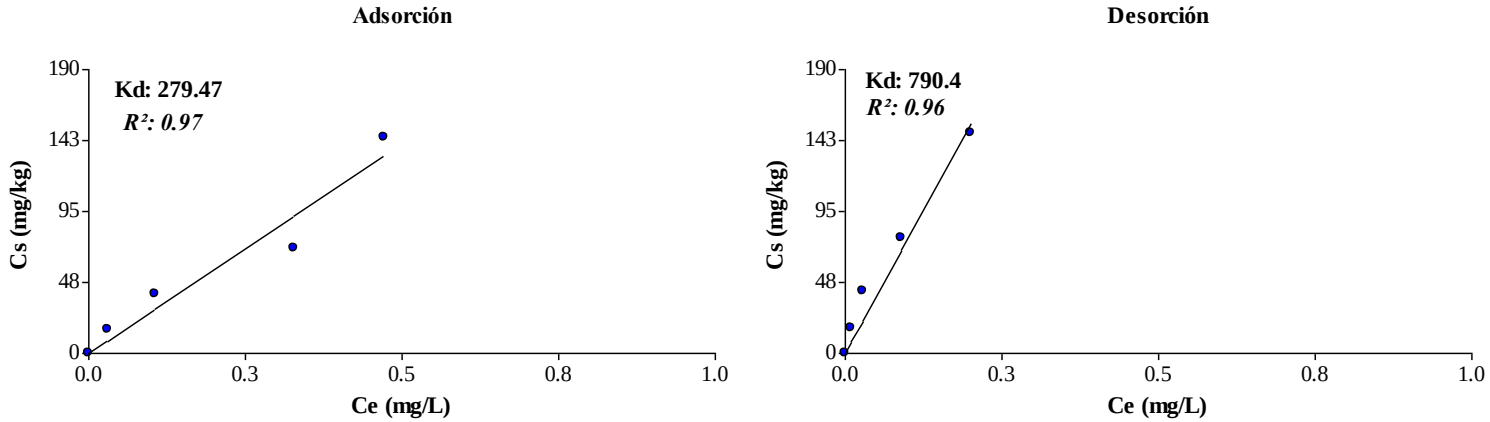


Figura **10:** Isoterma de adsorción-desorción para chlorpyrifos en la serie de suelo Aguilita (Carbonatada).

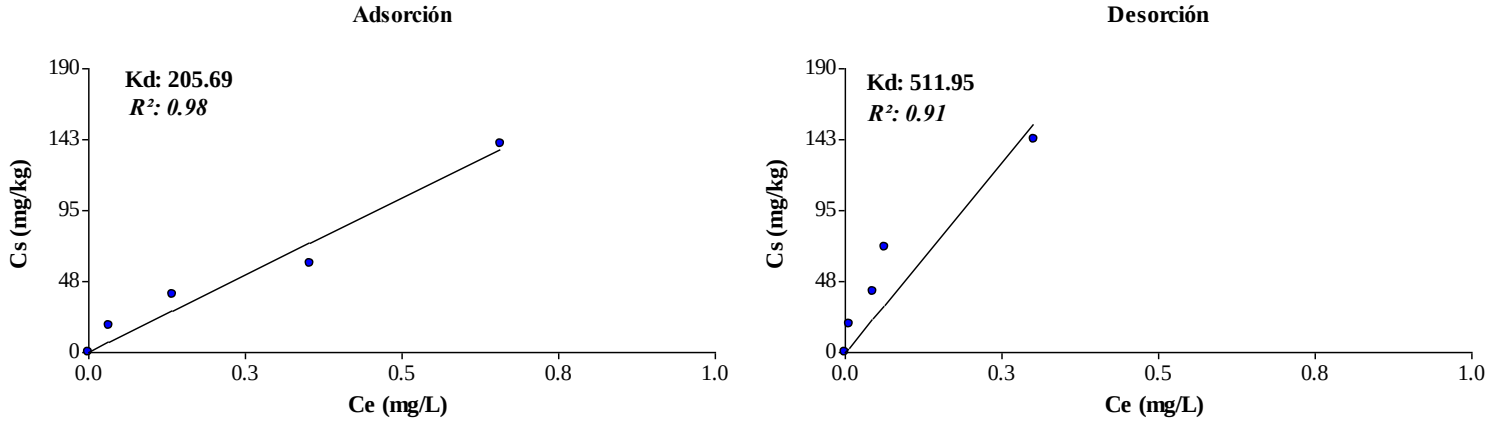


Figura **11:** Isoterma de adsorción-desorción para chlorpyrifos en la serie suelo Colinas (Carbonatada).

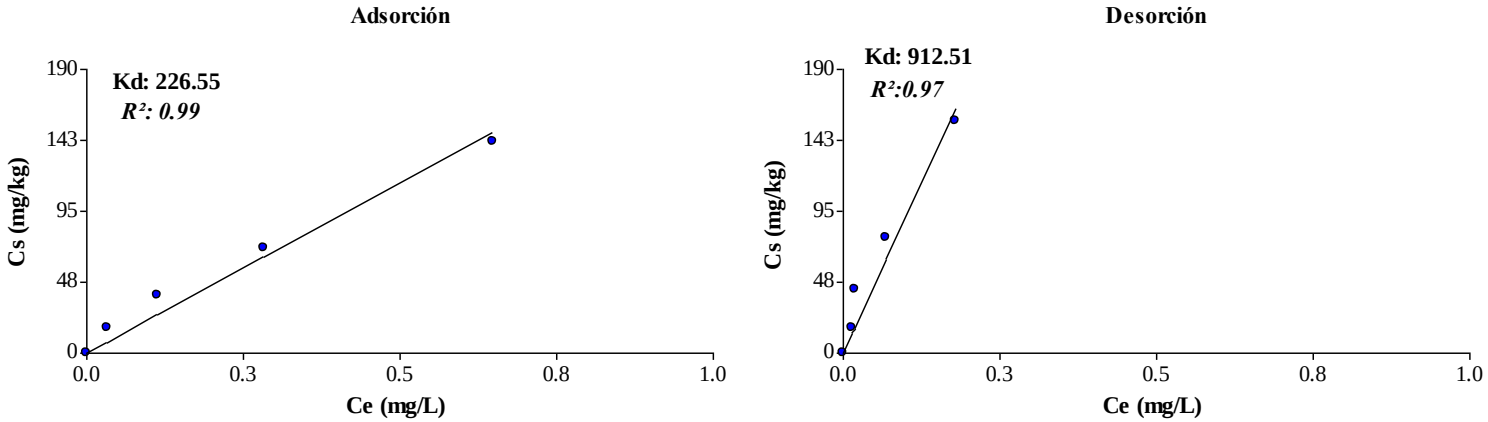


Figura 12: Isoterma de adsorción-desorción para chlorpyrifos en la serie de suelo Yauco (Carbonatada).

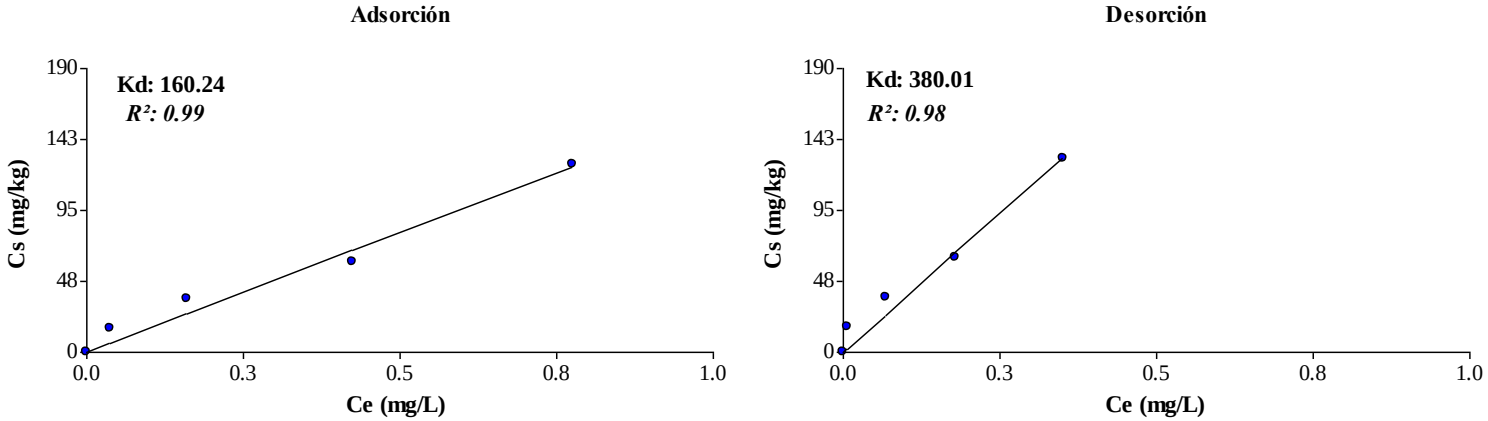


Figura 13: Isoterma de adsorción-desorción para chlorpyrifos en la serie de suelo Bayamón (No Carbonatada).

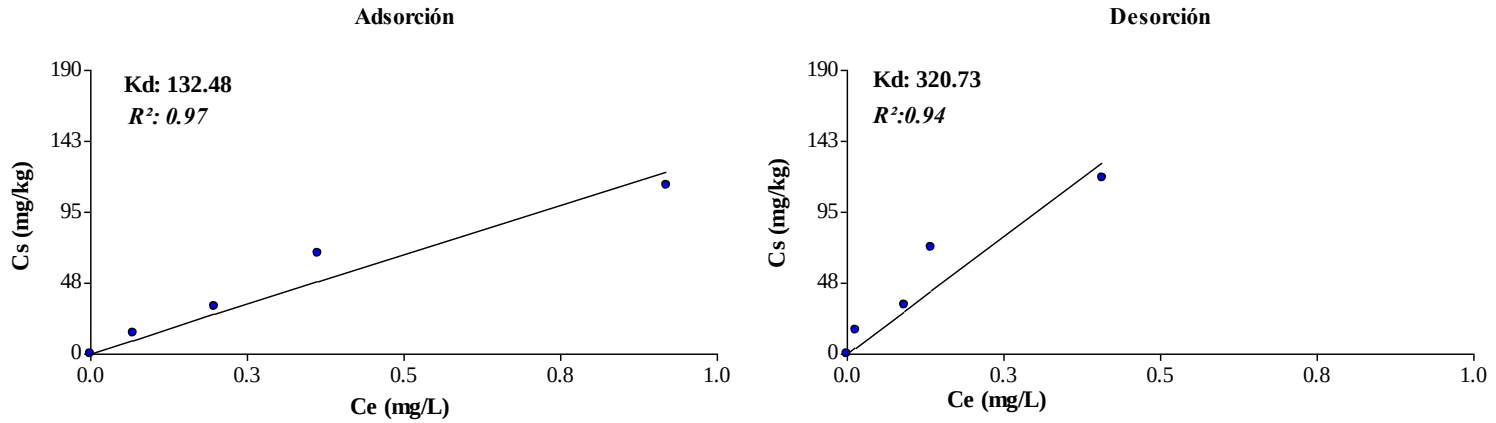


Figura 14: Isoterma de adsorción-desorción para chlorpyrifos en la serie de suelo San Antón (No Carbonatada).

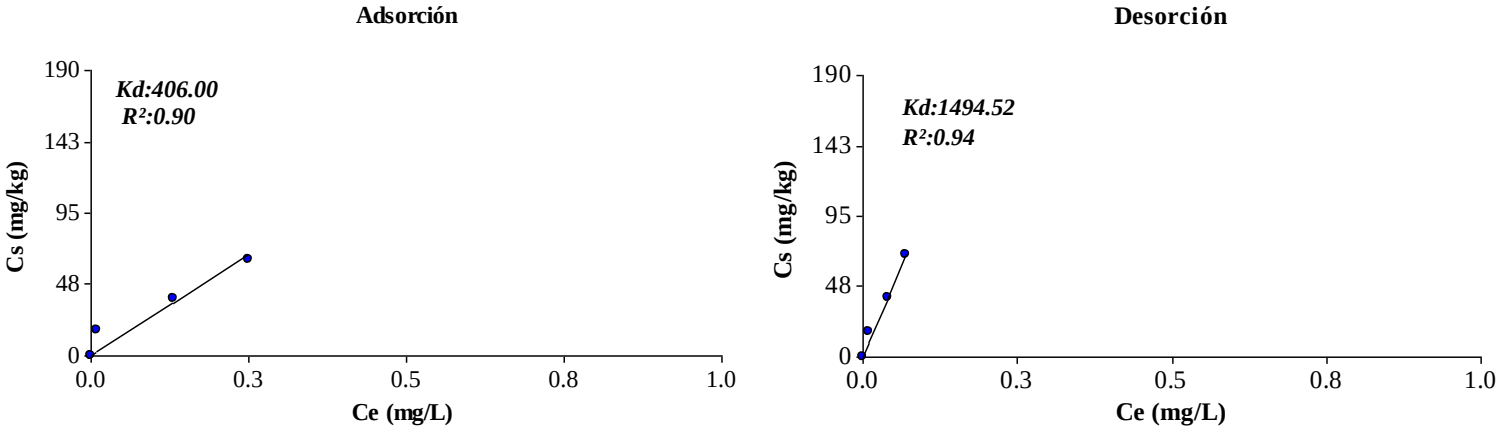


Figura 15: Isoterma de adsorción-desorción para chlorpyrifos en la serie de suelo Tiburones (No Carbonatada).

ll

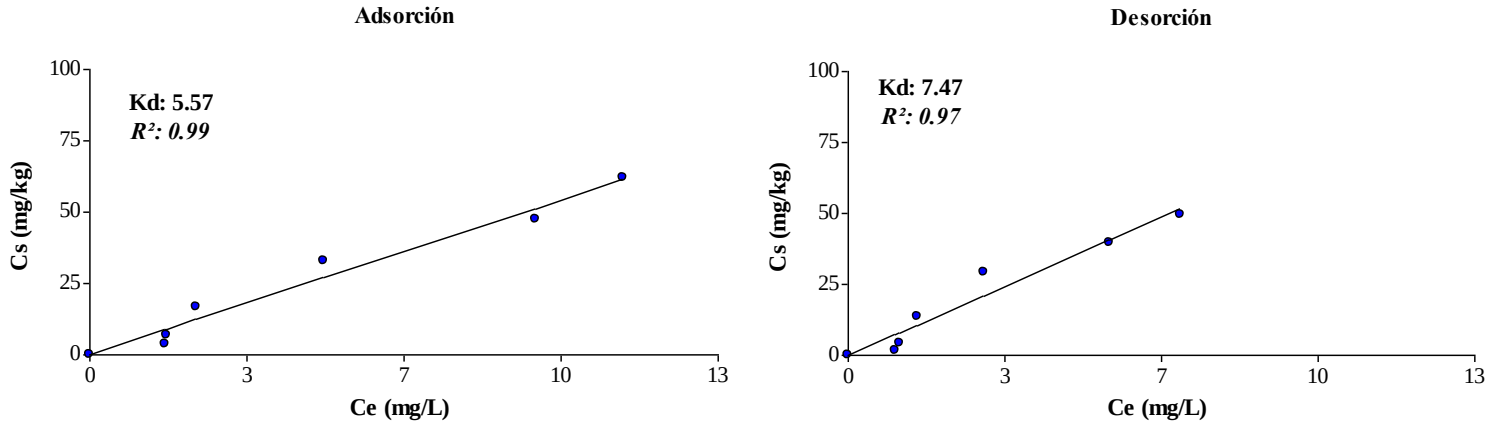


Figura 16: Isoterma de adsorción-desorción para metolachlor en la serie de suelo Aguilita (Carbonatada).

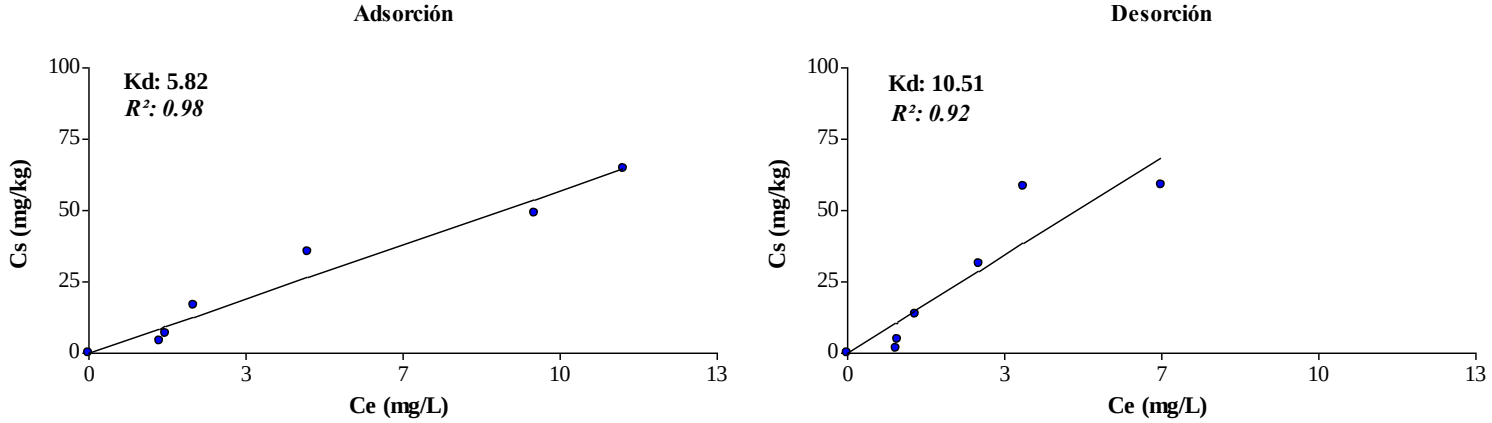


Figura 17: Isoterma de adsorción-desorción para metolachlor en la serie de suelo Colina (Carbonatada).

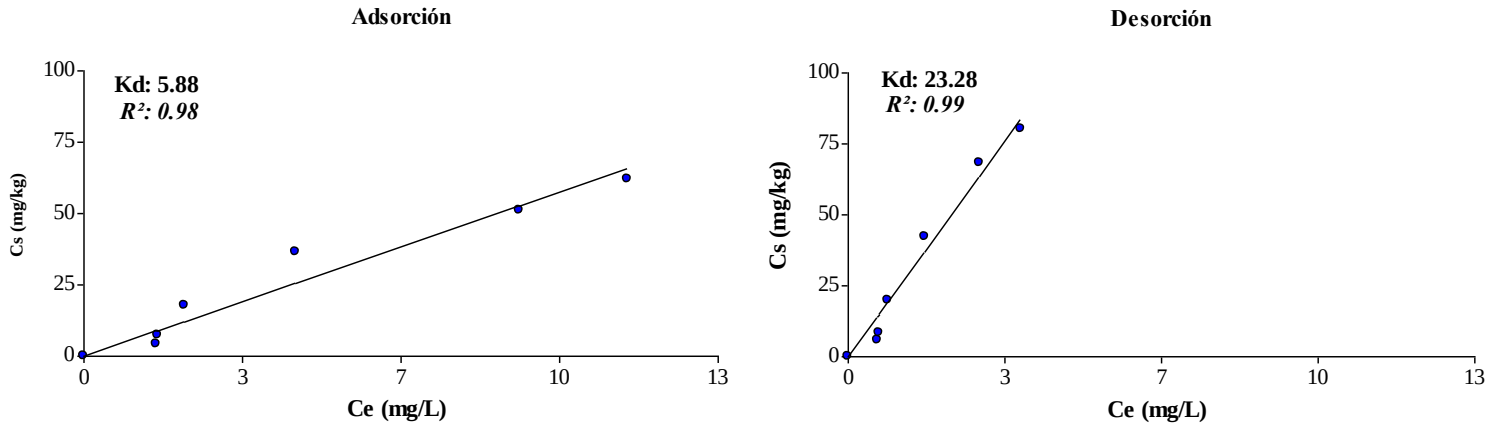


Figura 18: Isoterma de adsorción-desorción para metolachlor en la serie de suelo Yauco (Carbonatada).

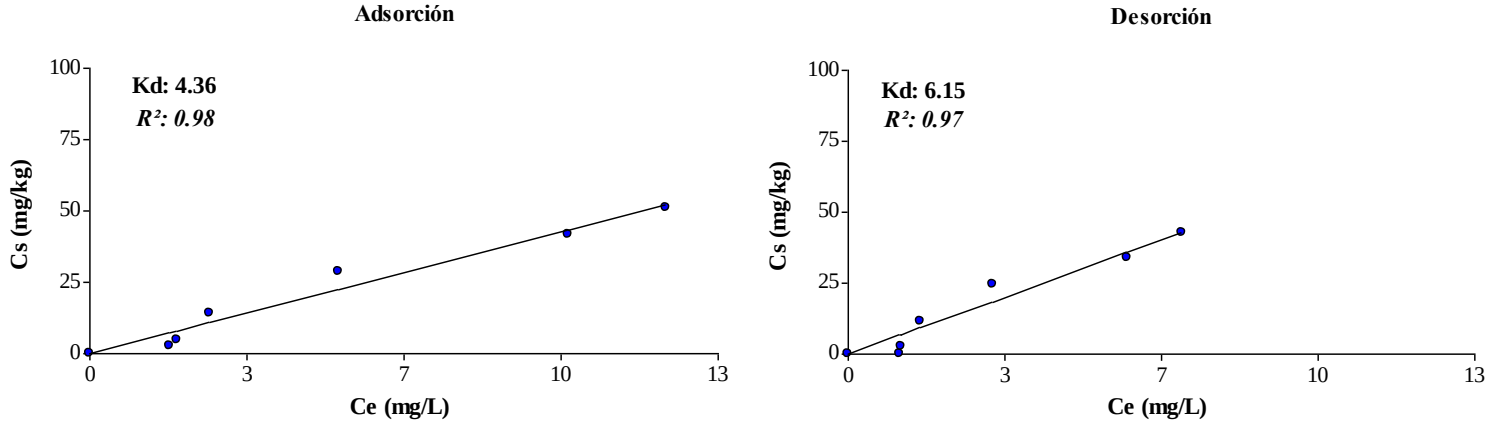


Figura 19: Isoterma de adsorción-desorción para metolachlor en la serie de suelo Bayamón (No carbonatada).

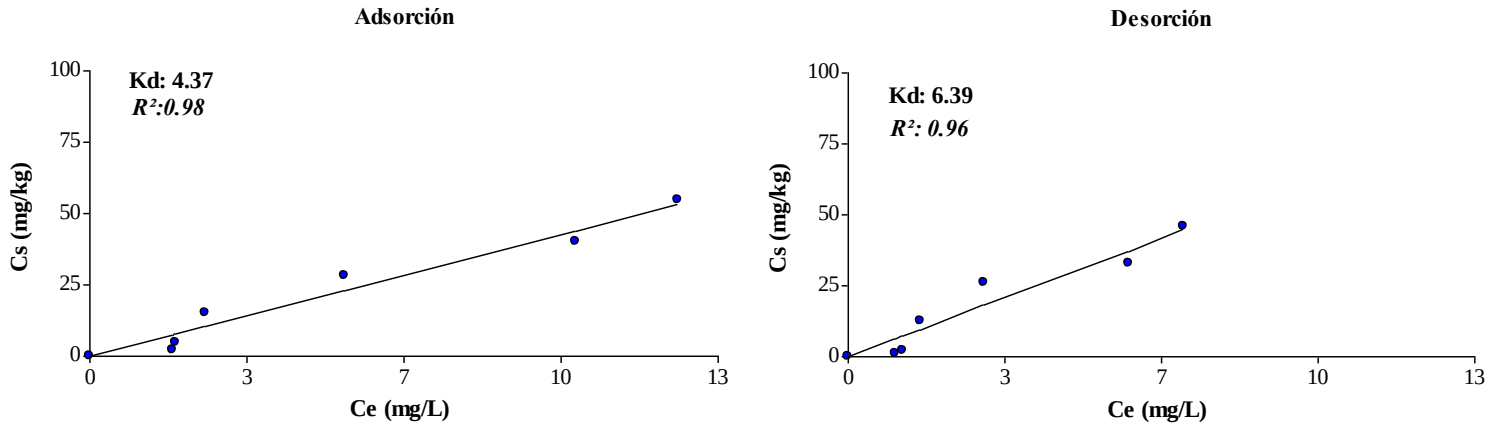


Figura 20: Isoterma de adsorción-desorción para metolachlor en la serie de suelo San Antón (No carbonatada)

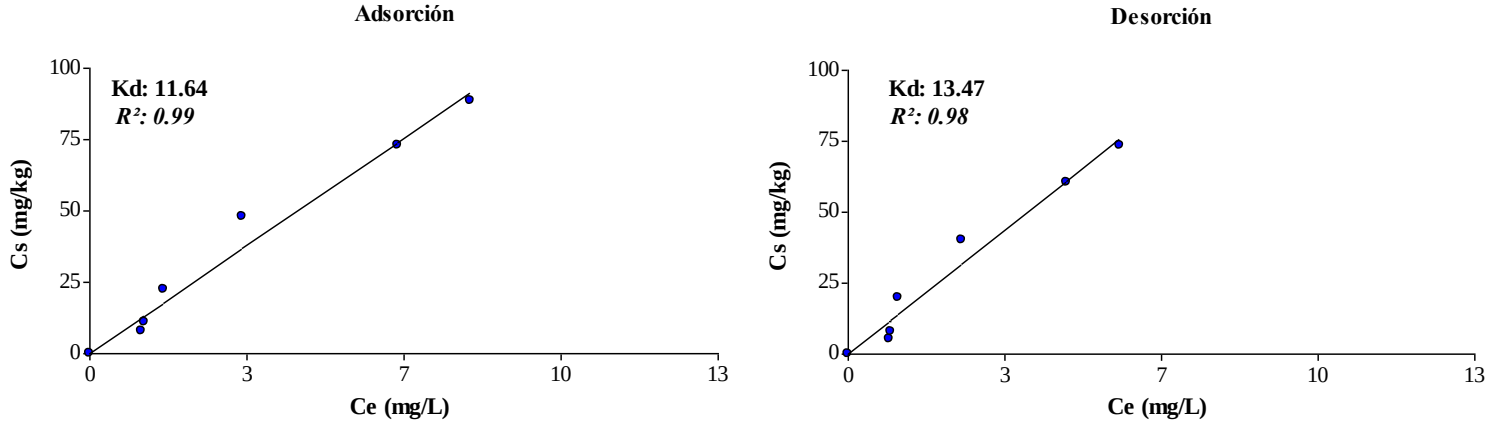


Figura 21: Isoterma de adsorción-desorción para metolachlor en la serie suelo Tiburones (No Carbonatada).

Estudio de degradación

La Tabla 7, muestra la variación en tiempo de la concentración de los plaguicidas, chlorpyrifos y metolachlor, en los suelos carbonatados y no carbonatados. La degradación de ambos plaguicidas (metolachlor, chlorpyrifos) obedeció una cinética de primer orden. Las Figura 22 a 33, muestran la variación de la concentración de metolachlor y chlorpyrifos en la muestra de suelo a lo largo del tiempo. La constante de velocidad de degradación aparente (K, d^{-1}) fue obtenida de la pendiente de la transformación logarítmica de la concentración en el suelo versus tiempo (Tabla 6). El $t_{1/2}$ fue calculado de los datos de la transformación logarítmica de la constante de velocidad obtenida de la curva de degradación.

Degradación de Chlorpyrifos

La Tabla 7, muestran la degradación de la concentración de chlorpyrifos a lo largo del experimento en ambos tipos de suelos. Se puede apreciar que, en general, las concentraciones de chlorpyrifos van decayendo con el tiempo en una disminución lenta. La concentración de chlorpyrifos para ambos tipos de suelos fue de 1 (mg/Kg) en el día cero, no mostrando diferencia significativa en concentración para ninguno de los suelos de este estudio. Esto confirma datos previos respecto a la alta eficiencia de recuperación del método de extracción del plaguicida. La serie Yauco mostro que el 71% del chlorpyrifos se degradó 30 días después de la aplicación, siendo la serie de suelo que tuvo la mayor pérdida de este plaguicida. La serie Bayamón mostró que solamente el 34 % del plaguicida se degradó luego de 30 días, siendo esta la serie de suelo con menor pérdida de este plaguicida. Los valores de K para chlorpyrifos fueron de -0.0397 a -0.0155 d^{-1} para las series Yauco y Bayamón, con un tiempo de vida media (t ½) de 18 y 45 días, respectivamente. El t ½ de chlorpyrifos en suelos carbonatados fue entre 19 a 32 días,

mientras que para los suelos no carbonatados el t ½ fluctuó entre 19 a 45 días. Los valores de vida media obtenidas para chlorpyrifos concuerdan con los citados en la literatura (Racke, 1993)

La serie de suelo Yauco presentó una rápida degradación para chlorpyrifos con un t ½ de 18 días mientras la serie de suelo Bayamón una serie no carbonatada mostró una lenta degradación con un t ½ de 45 días. En este estudio no se observó relación entre la adsorción de chlorpyrifos a las partículas del suelo y su degradación. Esto probablemente es debido a la alta hidrofobicidad del plaguicida. Este hidrófobo se encuentra predominantemente fuera de la solución del suelo, independientemente de la serie de suelo. Siendo este el caso, la degradación probablemente es inducida por las características de la superficie en la que el plaguicida esta adsorbido.

Degradación de Metolachlor

La degradación de metolachlor fue descrita usando una cinética de primer orden y los resultados se muestran en la Tabla 7. La concentración de metolachlor para los suelos carbonatados y no-carbonatados en el día cero fue de 1 (mg Kg^{-1}), donde no hubo diferencia significativa para ninguno de los suelos. La serie Yauco tuvo una reducción del 43% en la concentración del plaguicida luego de 30 días (0.57 mg kg^{-1}), siendo la serie de suelo con mayor reducción en concentración. Por otro lado, el suelo con menor pérdida luego de 30 días fue la serie Bayamón con una pérdida del 29% (0.71 mg Kg^{-1}). Los valores para la constante de degradación, K, fueron los siguientes: fluctuaron entre -0.0203 a -0.0136 $días^{-1}$. Estos valores corresponden a las series Bayamón y Yauco, las cuales mostraron un t ½ de 34 y 51 días, respectivamente.

En general el t ½ para los suelos no carbonatados fueron significativamente más altos que los mostrados por los suelos carbonatados. Sin embargo, no hubo diferencias significativas

en el $t_{1/2}$ entre las series de suelo que comprenden a cada tipo de suelo (carbonatada y no carbonatada).

Similarmente al caso de chlorpyrifos, no se observó relación entre la adsorción y la degradación de metolachlor. Sin embargo contrario al hidrófobo, chlorpyrifos, el metolachlor mostró dependencia en su degradación con el tipo de suelo. Esto es debido a que metolachlor es aproximadamente 265 veces más soluble en agua que chlorpyrifos, por lo que su degradación es menos dependiente de la superficie y podría ser acelerada por una mayor solubilidad facilitada por el tipo de suelo.

Tabla 6. Valores de la constante de degradación (K d^{-1}), tiempo de vida media (t ½) y coeficiente de correlación (r^2) para metolachlor y chlorpyrifos en el suelo carbonatados y no carbonatados.

Serie de Suelo	Clasificación	K	t ½	R^2	GUS
		chlorpyrifos (d^{-1})			
Bayamón	NC	-0.0155a[1]	45a	0.95	-0.50 d
Tiburones	NC	-0.0220b	32b	0.96	0.424 a
Aguilita	C	-0.0224bc	31b	0.98	0.271 b c
Colina	C	-0.0250 c	28c	0.98	0.172 c
San Antón	NC	-0.0359d	19c d	0.96	-0.187 e
Yauco	C	-0.0397e	18d	0.97	0.310 b
		metolachlor (d^{-1})			
Bayamón	NC	-0.0136 a	51a	0.96	2.62 d
Tiburones	NC	-0.0131 a	53a	0.97	3.12ª
San Antón	NC	-0.0175 b	40b	0.91	2.15e
Colina	C	-0.0179 b	39b	0.96	2.65d
Aguilita	C	-0.0182 b	38b	0.98	2.97b
Yauco	C	-0.0203 c	34c	0.98	2.8c

Clasificación: C= carbonatados, NC= no carbonatados; t ½=tiempo de vida media; K, $^{d-1}$=constante de velocidad; R^2=coeficiente de correlación obtenido de la regresión lineal ; GUS= índice de Gustafson; [1]=las medidas con diferentes letras en la misma columna son diferencias significativas obtenidas con una prueba de comparación ,Fisher LSD Alpha:=0.0

Tabla 7. Concentración de metolachlor y chlorpyrifos en el suelo Carbonatados[1] y No carbonatados[2] después de la aplicación durante un mes.

Serie de Suelo	Concentración del plaguicida en el suelo después de su aplicación (C/Co)								
	0	**3**	**6**	**9**	**12**	**15**	**20**	**25**	**30**
	metolachlor (mg Kg $^{-1}$)								
Aguilita	1A[3]	0.9 BCD	0.87 EFGHI	0.8 LMNO	0.78 NOP	0.75 QRSU	0.72 UVWXY	0.65 def	0.58 g
Bayamón	1A	0.9 BC	0.9 CDEF	0.8KLM	0.82 KLMN	0.77 OPQR	0.75 PQRS	0.73 SUVWX	0.71 WXYZa
Tiburones	1A	0.94 B	0.86 GHIJ	0.84 HIJK	0.83 JKL	0.83 JKLM	0.8 MNO	0.74 RSUV	0.67 bcde
Colinas	1A	0.89 DEFG	0.87 EFGH	0.79 MNO	0.73 SUVWX	0.7 XYZab	0.69 YZab	0.67 abcde	0.63 f
San Antón	1 A	0.87 FGHI	0.78 OPQ	0.75 QRSU	0.74 SUVW	0.72 SUVWX	0.71 VWXYZ	0.69 YZabc	0.65 ef
Yauco	1 A	0.9 CDE	0.84 IJK	ND	ND	0.68 Zabcd	0.65 cdef	0.63 f	0.56 g
	chlorpyrifos (mg/kg^{-1})								
Aguilita	1A	0.91 B	0.85 CD	0.79 EFG	0.74 HIJ	0.66 MNO	0.64 NOPQ	0.6 QRS	0.53 UWXY
Bayamón	1A	0.88 BC	0.83 DE	0.8 EF	0.79 EFG	0.77 FGH	0.74 HIJ	0.71 IJKL	0.66 MNO
Tiburones	1A	0.91 B	0.83 CDE	0.73 HIJK	0.69 KLMN	0.67 LMN	0.66 MNO	0.62 OPQR	0.54 TUW
Colinas	1A	0.97 A	0.9 B	0.75 GHI	0.7 JKLM	0.65 MNOP	0.59 RST	0.57 RSTU	0.48 YZ
San Antón	1A	0.81 DE	0.72 HIJKL	0.61 PQRS	0.56 STU	0.53 UWX	0.49 XYZ	0.45 Z	0.38 a
Yauco	1A	0.75 GHI	0.64 NOPQ	0.61 OPQR	0.6 QRS	0.59 RST	0.5 WXY	0.4 a	0.29 b

[1]Suelos Carbonatados: Aguilita, Colinas, Yauco; [2]Suelos No Carbonatados: Bayamón, Tiburones, San Antón; ND: no hay datos; [3]= las medidas con diferentes letras en la misma columna son diferencias significativas obtenidas con una prueba de comparación, Fisher LSD Alpha:=0.05.

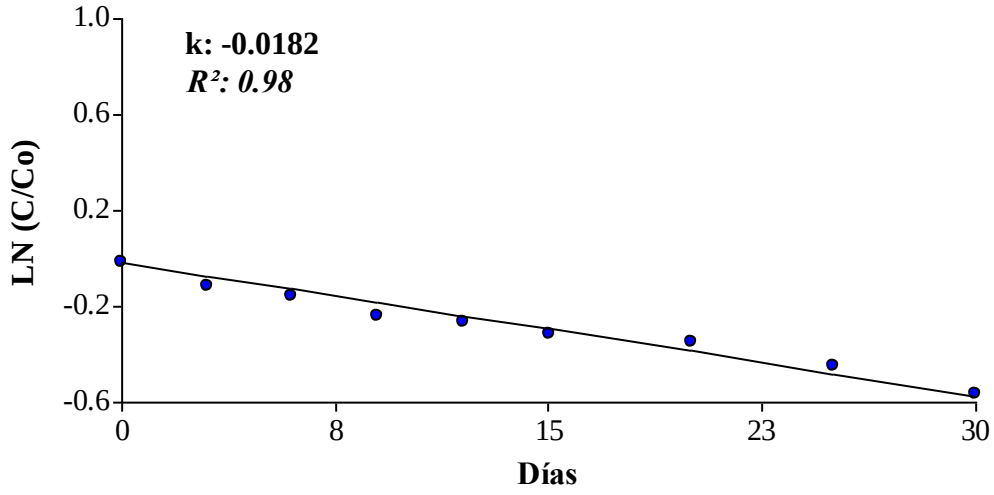


Figura 22: Degradación de metolachlor en la serie de suelos Aguilita (Carbonatada).

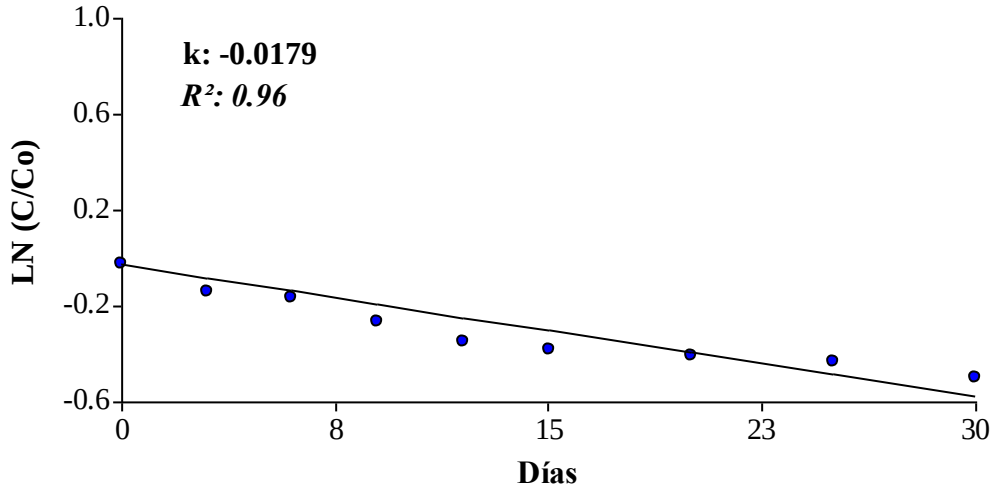


Figura 23: Degradación de metolachlor en la serie de suelos Colinas (Carbonatada).

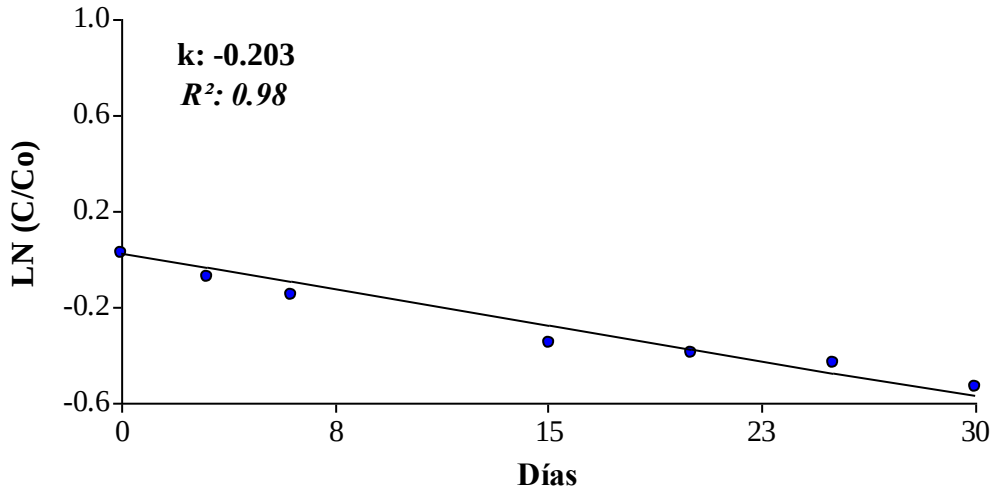


Figura 24: Degradación de metolachlor en la serie de suelos Yauco (Carbonatada).

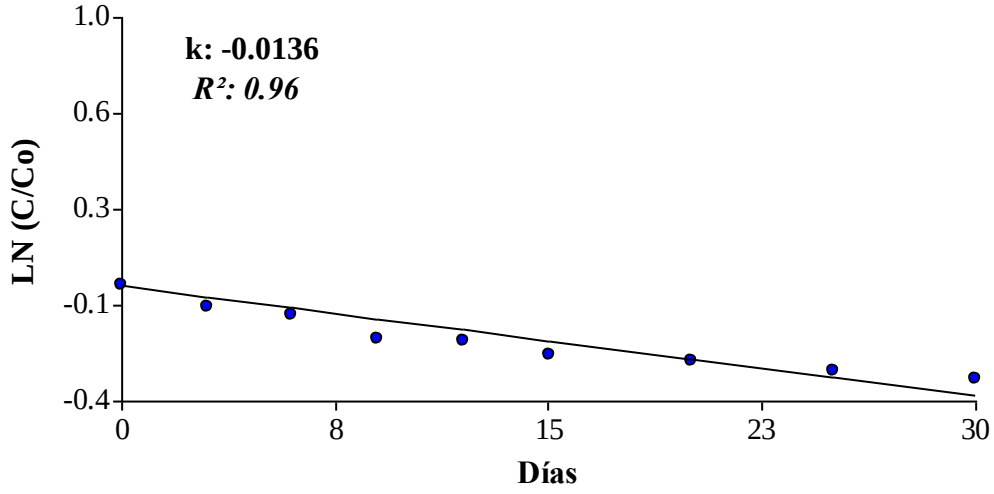


Figura 25: Degradación de metolachlor en la serie de suelos Bayamón (No Carbonatada).

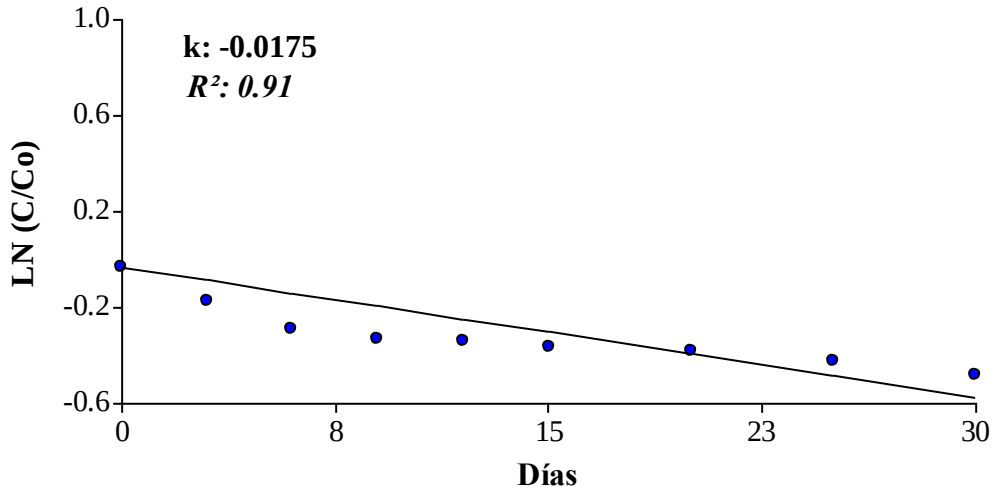


Figura 26: Degradación de metolachlor en la serie de suelos San Antón (No carbonatada).

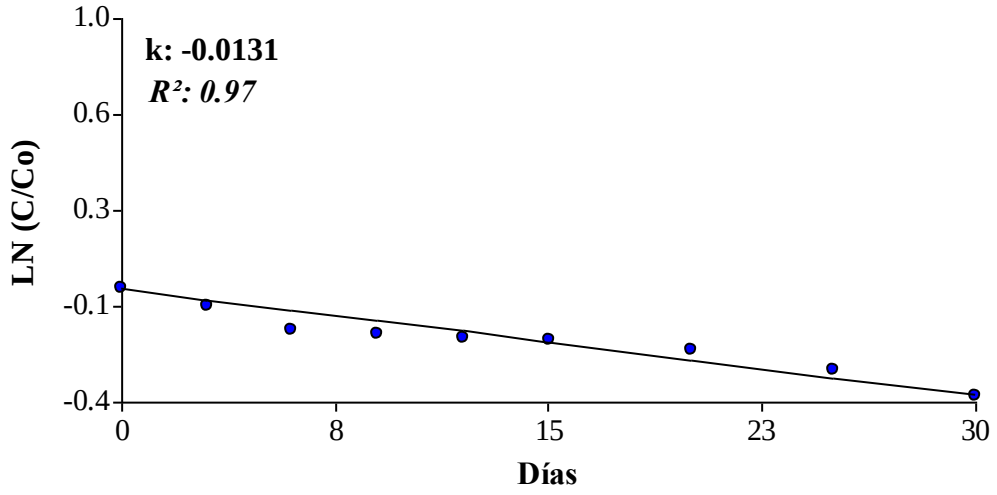


Figura 27: Degradación de metolachlor en la serie de suelos Tiburones (No Carbonatada).

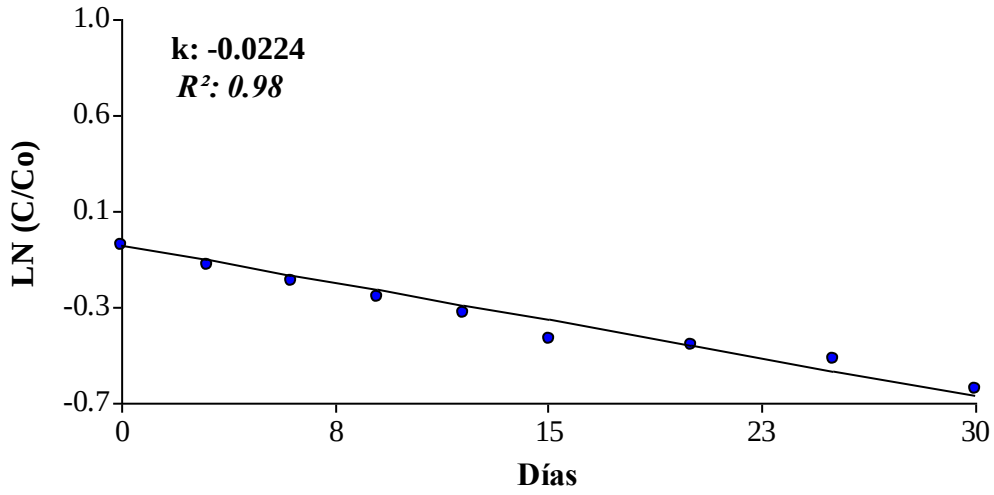


Figura 28: Degradación de chlorpyrifos en la serie de suelos Aguilita (Carbonatada).

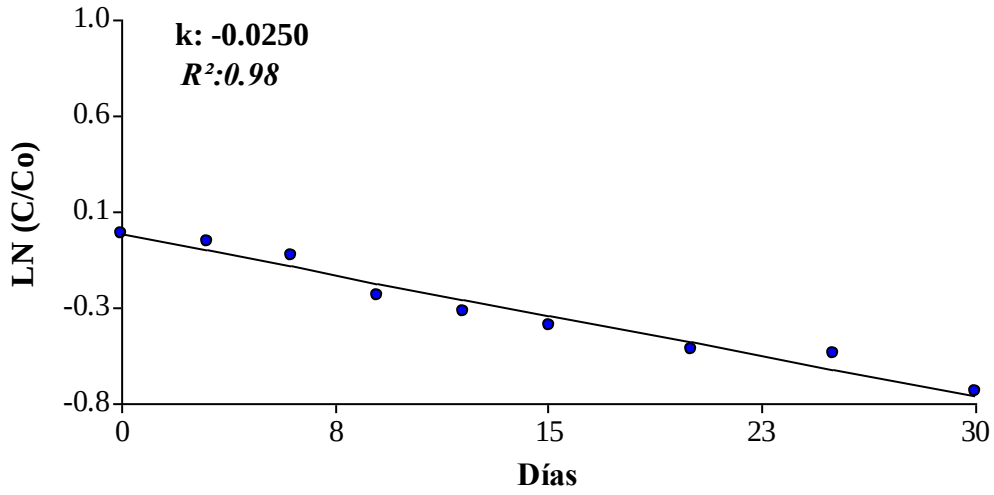


Figura 29: Degradación de chlorpyrifos en la serie de suelos Colinas (Carbonatada).

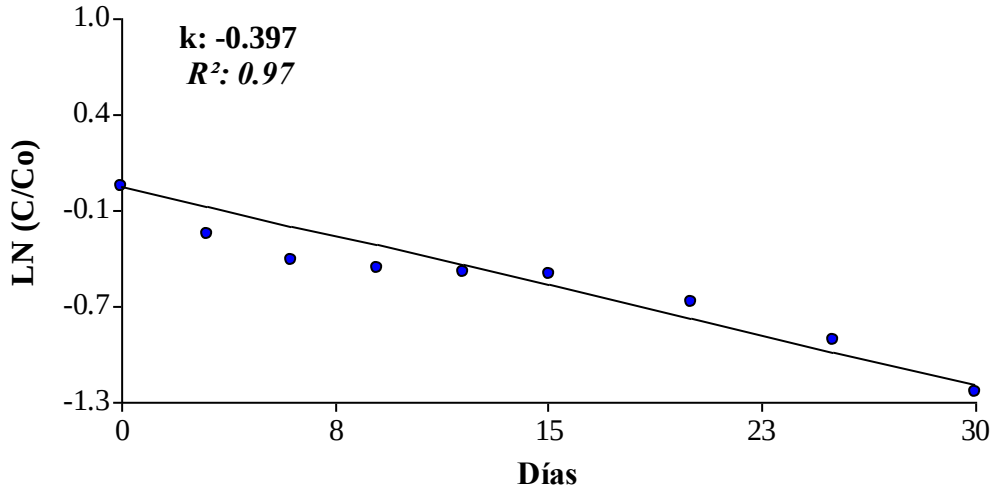


Figura 30: Degradación de chlorpyrifos en la serie de suelos Yauco (Carbonatada).

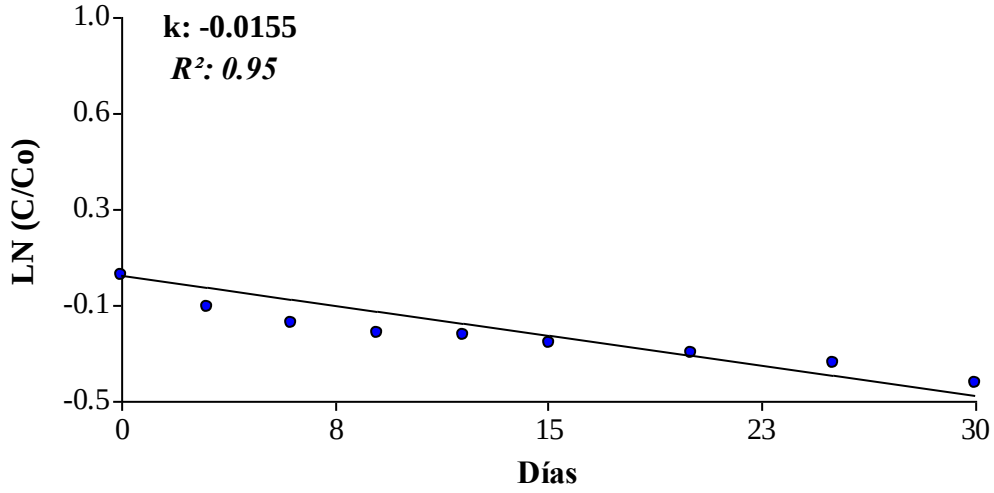


Figura 31: Degradación de chlorpyrifos en la serie de suelos Bayamón (No Carbonatada).

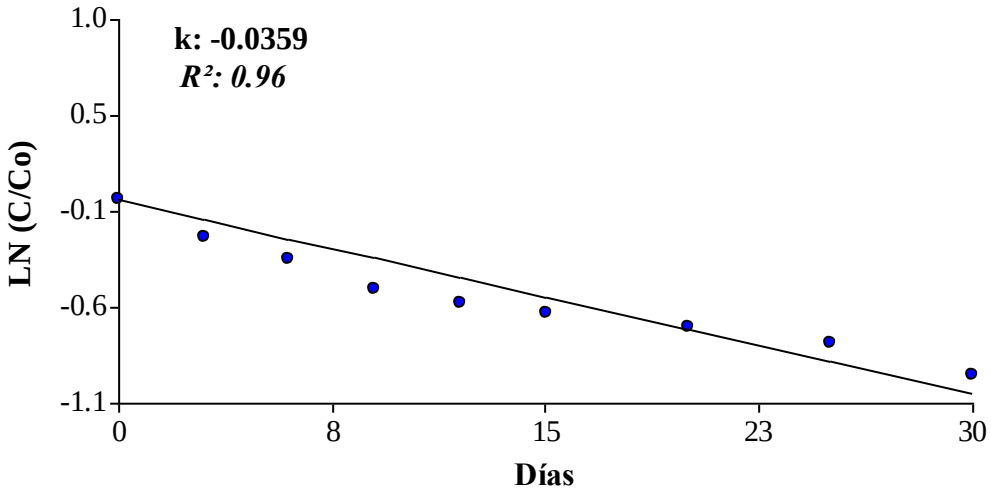


Figura 32: Degradación de chlorpyrifos en la serie de suelos San Antón (No Carbonatada).

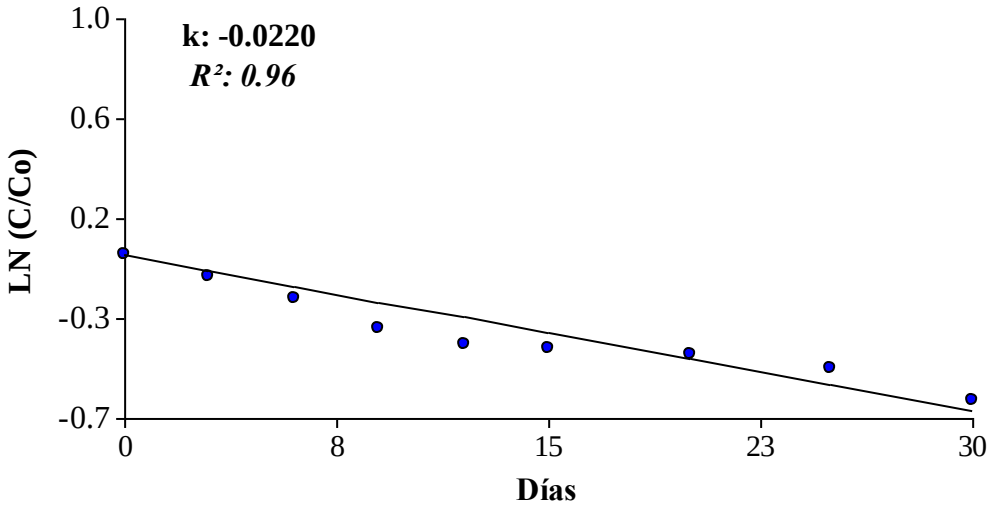


Figura 33: Degradación de chlorpyrifos en la serie de suelos Tiburones (No carbonatada).

Contaminación de aguas subterráneas por lixiviación de los plaguicidas

El índice de GUS es utilizado para medir el potencial de lixiviación de compuestos orgánicos a través del perfil del suelo. Una sustancia química se considera con un alto potencial de lixiviación si el índice de GUS es mayor de 2.8. (Bernard et al., 2005; Geisler et al., 2004; Laabs et al., 2002; Gustafson, 1989). Los valores para el índice de GUS se encuentran en la Tabla 6. Existen diferentes factores que afectan drásticamente el potencial de lixiviación. Entre los factores se encuentran las condiciones climáticas tales como, la temperatura, precipitación, propiedades intrínsecas del suelo, como la permeabilidad, clase de drenaje, profundidad, nivel freático y prácticas agrícolas.

Los valores de GUS obtenidos para metolachlor fueron de 2.15 a 3.12. El alto índice de GUS para Metolachlor indica un alto potencial de ser detectado en aguas subterráneas. Estos valores pueden deberse a sus bajo valores de $K_{oc\text{-}ads}$ (130.82 a 450.52 L kg^{-1}) y a su la alta solubilidad de este compuesto en agua (530 mg/L). Sin embargo chlorpyrifos mostró unos valores de GUS de -0.50 a 0.424. Los altos valores de $K_{oc\text{-}ads}$ (5414.8 a 13667.7 L kg^{-1}) y baja solubilidad (1.44 mg/L) y el carácter hidrofóbico de chlorpyrifos sugieren que este plaguicida se debe enlazar fuertemente a las partículas de suelo, disminuyendo drásticamente su potencial de lixiviación.

Los resultados mostraron que el potencial de lixiviación, GUS, para chlorpyrifos y metolachlor en los diferentes suelos a consecuencia de sus tasas de degradación y coeficientes de adsorción influenciados por las características fisicoquímicas de los analitos y de los suelos. En general el índice de GUS muestra que metolachlor tiene un mayor potencial de lixiviación en comparación con los valores obtenidos para chlorpyrifos (Figura 34).

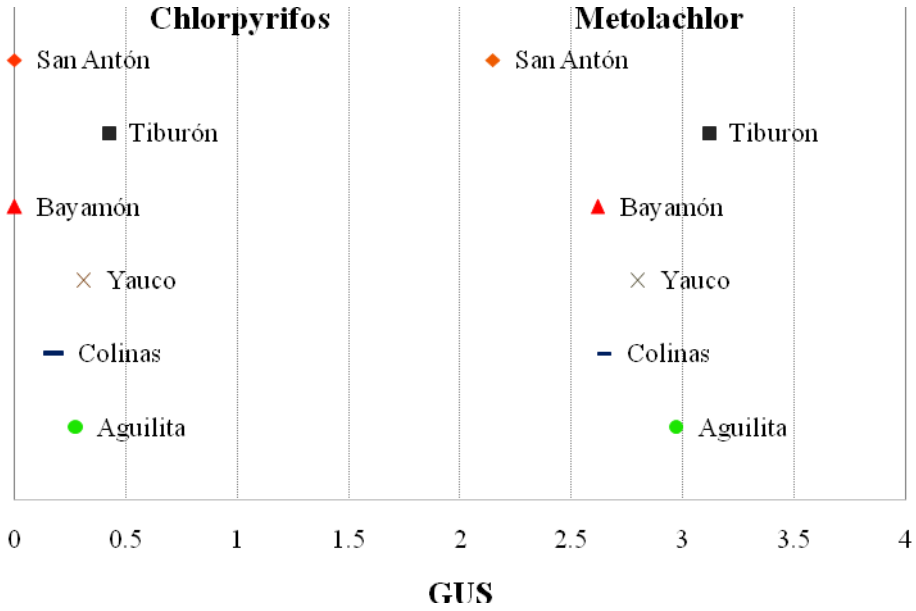


Figura 34. Índice de GUS para metolachlor y chlorpyrifos en suelos carbonatados y no Carbonatados.

Conclusión

Las relaciones lineales obtenidas del ajuste por regresión de los coeficientes de adsorción (K_d) versus CO, para ambos plaguicidas indican que el CO controla los procesos de retención de los HOC_s en ambos tipos de suelos. Los resultados muestran una relación positiva entre el K_d y la fracción de CO, lo cual indica que el CO juega un rol importante en el proceso de adsorción tanto para metolachlor como chlorpyrifos en los suelos estudiados.

Los valores de la capacidad de adsorción fueron mayores para chlorpyrifos (132.58 a 406.11 L kg^{-1}) que para metolachlor (4.36 a 11.63 L kg^{-1}). Estos resultados son debidos al efecto de la solubilidad en la adsorción de los plaguicidas. Plaguicidas con baja solubilidad en agua son adsorbidos en mayor medida sobre la MO del suelo que los compuestos con una alta solubilidad en agua (Carringer et al., 1975). Es asi que chlorpyrifos, por ser de carácter altamente hidrofóbico muestra unos valores altos de K_d en comparación con metolachlor. Los valores altos de K_d observados en suelos con mayor contenido de MO reflejan la importancia de la fracción orgánica sobre la adsorción del plaguicida.

Este estudio muestra que tanto la naturaleza como la cantidad de la MO contribuyen grandemente con la capacidad de adsorción de los plaguicidas en los suelos. Nuestros resultados muestran que posiblemente otros componentes del suelo, tales como el contenido de arcilla y la mineralogía del suelo, en adición a la MO contribuyen en la adsorción de los HOC_s en los suelos bajo estudio. Los resultados obtenidos demuestran que la interacciones de ambos plaguicidas en los suelos carbonatados son más débiles que en los suelos no carbonatados. Esto es crítico en el efecto que tienen estos plaguicidas en el combate de plagas, su movilidad e impacto sobre el medio ambiente.

La degradación para metolachlor y chlorpyrifos fue descrita por la cinética de primer orden. Los valores de la constante de degradación, K, para chlorpyrifos fueron: -0.0397, -0.0359, -0.0250, -0.0224, -0.220 y -0.0155 d^{-1}. Estos valores de K corresponden a los siguientes valores de t ½: 18, 19, 28, 31, 32, y 45 (días), para las serie de suelo Yauco, San Antón, Colinas, Aguilita, Tiburones y Bayamón, respectivamente.

Los valores de K mostrados por metolachlor fueron: -0.0203, -0.0182, -0.0179, -0.0175, -0.0136 y -0.0131 d^{-1}. Estos valores corresponde a los sigues valores de t ½: 34, 38, 39, 40, 51 y 53 (días), para las series: Yauco, Aguilita, Colina, San Antón, Tiburones y Bayamón, respectivamente. Los resultados muestran que chlorpyrifos tiene mayor persistencia en el suelo en comparación con metolachlor. Esto en parte, puede ser debido a su baja solubilidad y a su carácter hidrofóbico, resultando en una gran adsorción en las partículas del suelo.

Los resultados del índice de GUS mostraron que metolachlor tiene un mayor potencial de lixiviación en comparación con chlorpyrifos. Estos resultados se deben al carácter hidrofóbico y la baja solubilidad en agua de chlorpyrifos lo que contribuye a que este insecticida se adsorba fuertemente al suelo impidiendo su movilidad a través del perfil del suelo. Aunque chlorpyrifos presentó una movilidad baja, su riesgo de contaminar aguas superficiales por escorrentía es alto debido a la alta capacidad de adsorción y retención que presenta en los suelos carbonatados y no carbonatados.

En general, los suelos carbonatados presentaron menor adsorción para chlorpyrifos y metolachlor en comparación con los suelos no-carbonatados. Esto debido a la diferencia en la naturaleza de la MO, contenido de arcilla y las propiedades físicas y químicas en los dos tipos de suelos.

Literatura Citada

1. Ahrens, W. H. 1994. Herbicide handbook. 7th ed. Weed Sci. Soc. Of America, Champaign, IL.

2. Alexander, M. 1995. How toxic are toxic chemicals in soil? Env. Sci. Technol. 29 (11): 2713-2717.

3. Alhajjar, B.J., G.V. Simsiman, and G. Chesters. 1990. Fate and transport of Alachlor, Metolachlor and Atrazina in large columns. Water Sci. Technol. 22:87-94.

4. Al-Khatib, K., J. B. Unland, B. L. S. Olson, and D.W. Graham. 2002. Alachlor and Metolachlor transformation pattern in corn and soil. Weed Sci. 50:581-586.

5. ATSDR: Agency for Toxic Substances and Disease registry. www.atsdr.cdc.gov/es.

6. Baker, D. E, and N. H., Suhr. 1982. Atomic absorption and flame emission spectrometry (chap 2).p.13-27. *In* A.L. Page et al. (eds) *Methods of soil analysis.* Part 2. Chemical and Microbiological Properies. 2nd ed. Agron. Monogr. 9. American Society of Agronomy and Soil. Sci. Soc. Am. Madison, WI.

7. Baskaran S., R. S. Kookana, and R. Naidu. 2003. Contrasting behavior of Chlorpyrifos and its primary metabolite, TCP (3, 5, 6-trichloro-2-pyfidinol), with depth in soil profiles. Australian Journal of Soil Research. 41:749-760.

8. Barriuso, E. 2000. Contaminaciones con pesticidas utilizados en agricultura: el comportamiento de los pesticidas en el suelo como base para la interpretación y la previsión de los riesgos de contaminación. XVII Congreso Argentino de la Ciencia del Suelo. Mar del Plata, Argentina –CD ROM.

9. Beinroth, F.H., Engel, R.J, Lugo, J.L., Santiago, C., Rios, S. and G. R. Brannon. 2002. Updated taxonomic classification of the soils of Puerto Rico, 2002. Bulletin 303. University of Puerto Rico. College of Agricultural Sciences. Agricultural Experiment Station, San Juan, Puerto Rico.

10. Benoit , P., E. Barriuso, Ph. Vidon , and B. Real. 1999. Isoproturon sorption and degradation in a soil from grassed buffer strip. J. Environ. Qual. 28:121-129.

11. Bernard H., P. F. Chabalier, J. L. Chopart, B. Legube, and M. Vauclin. 2005. Organic compounds in the environment. Assessment of herbicide leaching risk in two tropical soils of Reunion Island (France). J. environs. Qual. 34: 534-543.

12. Bidlack, H. D. 1979. Degradation of Chlorpyrifos in soil Under Aerobic, Aerobic/Anaerobic, and Anaerobic Conditions. Dow Chemical U.S.A., unpublished report GHC-1258.

13. Brock, T. C. M.; Crum, S. J. H.; Van Wijngaarden, R.; Budde, B. J.; Tijink, J.; Zupelli, A.; P. Leeuwangh. 1992. Fate and effects of the insecticide Dursban 4E in indoor Elodea-dominated and macrophyte free freshwater model ecosystems: fate and primary effects of the active ingredient chlorpyrifos. Arch. Environ. Contam. Toxicol. 23: 69-84.

14. Carringer, R. D., J. B. Weber and T. J. Monaco. 1975. Adsorption-desorption of selected pesticides by organic matter and montmorillonite. J. Agric. Food Chem. 23:568-572.

15. Carter, D. L., Mortland, M. M., and W. D. Kemper. 1986. Specific Surface (chap 16). pp 413-423. *In* A. Klute (ed). *Methods of soil analysis*. Part I. Physical and mineralogical methods. 2nd ed. Agron. Monogr.9. American Society of Agronomy and Soil. Sci. Soc. Am. Madison, WI.

16. Chapman, R. A., and P. C. Chapman. 1986. Persistence of granular and EC formulation of Chlorpyrifos in a mineral and an organic soil incubated in open and closed containers. J. Environ. Sci. Health B 21:47-456.

17. Cheng, H.H. 1990. Pesticides in the soil environment-An Overview. Chapter 1: 1-5. *In*: Pesticides in the soil Environment: Processes, Impacts, and Modeling. Ed. Cheng, H.H. SSSA, Inc. Madison, USA, 530.

18. Chiou, C. T., D. E. Kile and D. W. Rutherford. 2000. Sorption of Selected Organic Compounds from Water to a Peat Soil and Its Humic-Acid and Humin Fractions: Potential Sources of the Sorption Nonlinearity. Environ. Sci. Technol. 34: 1254-1258.

19. Cox L., W. C. Koskinen, and P. Y. Yen. 1998. Influence of soil properties on sorption-desorption of imidacloprid. J. Environ. Sci. Health. B 33(2): 123-134.

20. Davis, A. C., and R. J. Kuhr. 1976. Dissipation of Chlorpyrifos from Muck Drossman soil and Onions. J. Econ. Entomol. 69:665-666.

21. Day, P. R. 1965. Particle fractionation and particle-size analysis. P. 545-567. In C.A. Black *et al.* (eds.). Methods of soil analysis, Part I. Agron. Monogr. 9. American Society of Agronomy and Soil. Sci. Soc. Am. Madison, WI.

22. De Brujin J.; Busser, F.; Seinen, W. and J. Hermens.1989. Determinations of octanol/water partition coefficients for hydrophobic organic chemicals with the "slow-stirring" method. Environ. Toxicol. Chem. 8: 499-512.

23. Dumas, J. .A. 1999. Limestone Soils: Interaction with Pesticides and its Impact on the Aquifers. Ph.D. Thesis in Analytical Chemistry, Chemistry Department, Faculty of Natural Sciences, UPR_Río Piedras Campus, 156pp

24. Dunigan E. P. and T. H. McIntosh. 1971. Atrazine-soil organic matter interactions. Weed Sci. 19: 279-282.

25. Extoxnet: Extension Toxicology Network. 2000a. Pesticide informationprofile: metolachlor.

26. Extoxnet: Extension Toxicology Network. 2000b. Metolachlor (Dual) herbicide profile 2/85.

27. Fournier, J.C., Soula, G., ane R. Parekh Nisha .1997. Main microbial mechanisms of pesticide degradation in soils. Soil Ecotoxicology .85-116.

28. Frissel, M. J. and G. H. Bolt. 1962. Interaction between certain ionizable organic compounds (herbicides) and clay minerals. Soil Sci. 94: 284 – 291.

29. Fu, G., H. E. Allen, Y. Cao. 1992. The importance of humic acids to proton and cadmium binding in sediments. Environ. Toxicol. Chem. 11:1363-1372.

30. Gee, G. W., and J. W. Bauder. 1986. Particle-size analysis. Pp.383-411. *In* A. Klute (ed) Methods of soil analysis. Part I. Physical and mineralogical methods. 2nd ed. Agron. Monogr. 9. American Society of Agronomy and Soil. Sci. Soc. Am. Madison, WI.

31. Geisler G., S. Hellweg, S. Liecht, and K. Hungerbühler. 2004. Variability assessment of groundwater exposure to pesticides and its consideration in life-cycle assessment. Environ.Sci. Technol. 38: 4457-4464.

32. Getzin, L. W. 1981a. Degradation of Chlorpyrifos in Soil: Influence of Autoclaving, Soil Moisture, and Temperature. J. Econ. Entomol.74:158-162.

33. Giesy, J. P., K. R. Solomon, J. R. Coats, K. R. Dixon, J.M. Giddings and E.E. Kenaga. 1999. Chlorpyrifos: Ecological risk assessment in North American aquatic Environments. Rev. Environ. Contam. Toxicol. 160: 1-129.

34. Gustafson D. I. 1989. Groundwater ubiquity score: A simple method for assessing pesticide leachability. Environ. Toxicol. Chem. 8: 339-357.

35. Hamaker, J. W., and J. M. Thompson. 1972. Adsorption. *In* Organic Chemicals in the soil environment. Vol I. C.A.I. Goring and J. W. Hamaker (eds.) Marcel Dekker, New York, pp. 49-143.

36. Hassett, J. J. 1982. High-Pressure Liquid Chromatography. (Chap 6). pp. 123-131. *In* A.L. Page *et al.* (eds) *Methods of soil analysis.* Part 2. Chemical and Microbiological Properties. 2nd ed. Agron. Monogr. 9. American Society of Agronomy and Soil. Sci. Soc. Am. Madison, WI.

37. Helling, C.S., Kearney, P.C., and M. Alexander. 1971. Adv.Agron.23:147.

38. Jenks, B. M., F. W. Roeth, A. R. Martin, and D. L. McCallister. 1998. Influence of Surface and subsurface soil properties on Atrazina sorption and degradation. Weed Sci. 46:132-138.

39. Jiménez, C., J. 2002. Determinación, persistencia y distribución de insecticidas de uso agrícola en el medio . Ph. D. tesis doctoral. Universidad Autónoma de Madrid. Madrid.pp 104-111.

40. Johnson A., B. 2010. Adsorption and Degradation of Metolachlor and Metribuzin in a No-Till System under Three Winter Crop Covers. Soil and Sediment Contamination. 10(5):525-537.

41. Jones, K. D. and W. H. Huang. 2003. Evaluation of toxicity of the pesticides, Chlorpyrifos and arsenic, in the presence of compost humic substances in aqueous systems. Journal of Hazardous Materials. B 103:93-105.

42. Kasozi, G. N. 2007. Characterization of sorption and degradation of pesticides in carbonatic and associated soils from south Florida and Puerto Rico, and oxisols from Uganda. Ph. D. thesis. University of Florida. Florida, EE.UU.

43. Khan, S. 1980. Physicochemical processes affecting pesticides in soil. Chapter 3. *In* Pesticies in the Soil Environment. Elsevier Scientific Publ.Co.

44. Kononova, M. M., 1966. Soil Organic Matter. Pergamon Press,Elmsford, NY.

45. Koskinen, W. C. and S. A. Clay. 1997. Factors affecting atrazine fate in North central U.S. soils. Rev. Environ. Contam. Toxicol, 151:117-165.

46. Koskinen, W. C. and S. S. Harper. 1990. The retention process: Mechanisms.pp.51-77. *In* H.H.Cheng (ed) Pesticides in the soil environmen:Processes, impact, and modeling. SSSA Book Ser.2.SSSA, Madison, WI.

47. Korczynski, M. S. 1981. Sterilization. Pp.476-486. *In* P. Gerhardt (ed.) Manual of methods for general bacteriology. Am. Soc. Microbiol., Washington, DC.

48. Krutz, L. J., S.A. Senseman, K.J. McInnes, D.W. Hoffman, and D.P. Tierney. 2004. Adsorption and Desorption of Metolachlor and Metolachlor Metabolites in Vegetated Filter Strip and Cultivated Soil. J. Environ. Qual. 33:939-945.

49. Laird, D. A., E. Barriuso, R. H. Dowdy, and W. C. Koskinen. 1992. Adsorption of atrazine on smectites. Soil Sci. Soc. Am. J. 56:62-67.

50. Laabs V., W. Amelung, A. Pinto, and W. Zech. 2002. Fate of pesticides in tropical soils of Brazil under field conditions. J. Environ. Qual. 31: 256-268.

51. Lavkulich, L. M. 1981. Methods manual, pedology laboratory. Department of soil science, University of British Columbia, Vancouver.

52. Loewy, R.M. 2000. Plaguicidas en aguas subterráneas Del Alto Valle de Río Negro y Neuquen. Tesis de Maestría en Ciencias Químicas. Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional del Comahue, Argentina.

53. Lynn W.C., R.J. Ahrens, and A.L. Smith. 2002. Soill Mineral, Their Geographic Distribution, and Soil Taxonomy. P 691-709. In J.E. Amonette, W.F. Bleam, D.G. Schulze and J.B. Dixon (eds). Soil Mineralogy with Environmental Applications. SSSA, Madison WI.

54. Madhun, Y. A., and V. H. Freed. 1990. Impact of Pesticides on the Environment. Chapter 12: 1.1. *In:* Pesticides in the soil Environment: Processes, Impacts, and Modeling. Ed. Cheng, H.H. SSSA, Inc. Madison, USA, 430.

55. Maheswari S. T and A. Ramesh. 2007. Adsorption and degradation of sulfsulfuron in soils. Environ. Monit. Assess. 127: 97-103.

56. McCall, P. J.; Oliver, G. R. and R. L. McKellar .1984. Modeling the Runoff Potential of Chlorpyrifos in a Terrestrial Aquatic Watershed. Dow Chemical U.S.A., unpublished report GHC-1694.

57. McDonald, I. A.; D.A. Howes, D. A. and N. A. Gillis. 1985. The determination of the physico-chemical parameters of chlorpyrifos. Rev. Environ. Contam. T. 160: 1-129.

58. McKeague, J. A. 1978. Manual on soil sampling and methods of analysis. 2nd ed. Canadian Society of Soil Science.

59. Meikle, R. W., and R. T. Hedlund. 1973. Preliminary Estimate of the Degradation Rate of Chlorpyrifos in Soil Obtained by Computer Simulation of a Simplified Kinetic Model. Dow Chemical U.S.A., unpublished report GS-1305.

60. Miles C. J. and R. J. Pfeuffer. 1997. Pesticides in canals of South Florida. Arch. Environ. Contam. Toxicol. 32: 337-345.

61. Morrill L. G., B. C. Mahilum and S. H. Mohiuddin. 1982. Organic compounds in soils: Sorption, Degradation and Persistent. Ann Arbor Science Publishers, Inc. Michigan. 326.

62. Nelson, D.W, and L. E. Sommers. 1996. Total Carbon, organic carbon, and organic matter (chap 34). pp. 995-996. *In* D.L. Sparks et al. (eds) *Methods of soil analysis.* Part 3. Chemical methods. Soil Sci. Soc. Am. Book Series: 5. Soil Sci. Soc. Am. Madison, WI.

63. Nkedi-Kizza, P., P. S. C. Rao and A. G. Hornsby. 1985. Influence of organic cosolvents on sorptions of hydrophonic organic chemicals by soils. Environ. Sci. Technol. 19:975-979.

64. Nkedi-Kizza, P., P. S. C. Rao, and J. W. Johnson. 1983. Adsorption of diuron and 2, 4,5-T on soil particle-size separates. J. Environ. Qual. 12: 195-197.

65. Nkedi-Kizza, P., D. Shinde, M. R. Savabi, Y. Ouyang, and L. Nieves. 2006. Sorption Kinetics and Equilibria of Organic Pesticides in Carbonatic Soils from South Florida. J. Environ. Qual. 35:268-276.

66. Nkedi-Kizza, P. and K. D. Brown. 1998. Sorption, degradation and mineralization of carbaryl in soils, for single-pesticide and multiple-pesticide systems. J. Environ. Qual. 27(6): 1318-1324.

67. Obrigawitch, T., F.M. Hons, J.R. Abernathy, and J.R. Gibson. 1981. Adsorption-desorption and mobility of Metolachlor in soils. Weed Sci. 29:332-336.

68. Parkinson, D., E. A. Paul. 1982. Microbial biomass.(chap 40). pp. 821-830. *In* A.L. Page *et al.* (eds) *Methods of soil analysis.* Part 2. Chemical and Microbiological Properties. 2nd ed. Agron. Monogr. 9. American Society of Agronomy and Soil. Sci. Soc. Am. Madison, WI.

69. Patakioutas, G., and T. A. Albanis. 2002. Adsorption-desorption studies of Alachlor, Metolachlor, EPTC, chlorothalonil and pirimiphos-methyl in contrasting soils. Pestic. Manage. Sci. 58:352-362.

70. Peech, M., L. A. Dean, and J. Reed. 1947. Methods of soil analysis for soil fertility investigation. U.S. Dep. Agric. Circ. 757.

71. Pérez, A. 1998. Caracterización y aplicación agrícola de humaato férrico procedente de sistemas acuáticos. Tesis Doctoral. Universidad Autónoma de Madrid.

72. Peter C. J. and J. B. Weber. 1985. Adsorption, Mobility, and Efficacy of Alachlor and Metolachlor as Influenced by soil properties. Weed science. Volume 33:874-881.

73. Piccolo, A. and J. S. C. Mbagwu. 1994. Humic substances and surfactants effects on the stability of two tropical soils. Soil Sci. Soc. Am. J. 58:950-555.

74. PMEP: Pesticide Management Education Program. Chlorpyrifos (Dursban, Lorsban) Chemical Fact Sheet 9/84. http://pmep.cce.cornell.edu/.

75. Racke, K. D. 1993. Environmental fate of chlorpyrifos. Rev. Environ. Contam. Toxicol. 131:1-154.

76. Racke, K. D., and J. R Coats. 1990. Enhanced biodegradation of insecticides in Midwestern corn soils. In: Racke, K.D.and Coats J R (Eds) Enhanced biodegradation of pesticides in the environment. ACS Symp Series 426, Washington, DC. 68-81.

77. Racke, K. D.; Coats, J. R., and K. R. Titus. 1988. Degradation of Chlorpyrifos and its Hydrolysis Product, 3, 5, 6-Trichloro-2-Pyridinol, in Soil. J. Environ. Sci. Health. B23, 527-539.

78. Racke, K. D., K. P. Steele, R. N. Yoder, W. A. Dick, and E. Avidov. 1996. Factor effecting the hydrolytic degradation of Chlorpyrifos in soil. J. Agric. Food Chem. 44:1582-1592.

79. Romero, E.; Barofouse, M.; Rasero, F.; A., de la Colina, C. and G. Dios-Cancela. 1997. Fate of Methabenzthiazuron in calcareous soils from southeastern Spain. J. Environ.Qual., 26:466-471.

80. Schnitzer, M. 1982. Organic matter extraction. p. 581–594. *In* A. L. Page et al. (ed.) Methods of soil analysis. Part 2. 2nd ed. Agron. Monogr. 9. ASA and SSSA, Madison, WI.

81. Senesi, N. and E. Loffredo. 1999. The chemistry of soil organic matter. *In* Soil physical Chemistry. D. L. Sparks (ed.) CRC. Press. pp. 245-345.

82. Shin, Y., J. J. 1972. Organic matter reactions involving herbicides in soil. J. Environ.Qual. 1:333-343.

83. Singh B. K., A. Walker, J. A. W. Morgan, and D. J. Wright. 2003. Effects of Soil pH on the Biodegradation of Chlorpyrifos and Isolation of a Chlorpyrifos-Degrading Bacterium. American Society for Microbiology. No.9, 69:5198-5206.

84. Sing, N., H. Kloeppel, and W. Klein. 2001. Sorption behavior of Metolachlor, isoproturon, and terbuthylazine in soils. J. Environ. Sci. Health, Part B 36:397-407.

85. Sing, N., H. Kloeppel, and W. Klein. 2002. Movement of Metolachlor and terbuthylazine in core and packed soil columns. Chemosphere 42:235-244.

86. Smith, J. H.; Mabey, W.R.; Bohonos, N.; Holt, B.R.; Lee, S.S.; Chou, T.W.; Bomberger, D.C., and T. Mill. 1978. Environmental pathways of selected chemicals in freshwater systems: Part II. Laboratory studies. U.S. Environmental Protection Agency, Athens, GA, EPA-600/7-78.

87. Sparr-Eskilsson, C., and Bjorklund, E. 2000. Analytical-scale microwave-assisted extraction. J. Chromatogr. 902:227-250.

88. Spongberd A. L. and L. Ganliang. 2000. Adsorption of Atrazine and Metolachlor in three soils from Blue Creek wetlands, Waterville, Ohio. Science of Soils. 5:1-9.

89. Stevenson, F. J. 1982. Humus chemistry: genesis, composition, reactions, p. 195-220. John Wiley & Sons, Inc., New York.

90. Stevenson F. J. 1972. Organic matter reactions involving herbicides in soils. J Environ Qual; 1:333 –343.

91. Swift, R.S. 1996. Organic matter characterization (chap 35). pp. 1018-1020. *In* D.L. Sparks et al. (eds) *Methods of soil analysis.* Part 3. Chemical methods. Soil Sci. Soc. Am. Book Series: 5. Soil Sci. Soc. Am. Madison, WI.

92. Sylvia, D.M.; Fuhrmann, J.J.; Hartel, P.G., and Zuberer, D.A. 1999. Principles and applications of soil microbiology, 672.

93. Tashiro, H., and R. J., Kuhr .1978. "Some Factors Influencing the Toxicity of Soil Applications of Chlorpyrifos and Diazinon to European Chafer Grubs. J. Econ. Entomol. 71:904-907.

94. USEPA. 2002. Human health risk assessment-Chlorpyrifos. US Environmental Protection Agency, Office of Pesticides Program, Health Effects Division (7509C), 8 June 2000. http:www.epa.gov/oppsrrdl/op/chlorpyrifos/hedrra.pdf.

95. Voudrias, E.A. and M. Reinhard. 1986. ACS Symposium Series, 323. 462.

96. Wauchope R. D., Buttler T. M., Hornsby A.G., Augustijn-Beckers P. W. M. and J. P. Burt.1992. SCS/ARS/CES Pesticides properties database for environmental decisionmaking. Rev Environ Contam Toxicol 123: 1–157.

97. Wauchope R. D., S. Yeh, J. BHJ Linders, R. Kloskowski, K. Tanaka, B. Rubin, A. Katayama, W. Kordel, Z. Gerstl, M. Lane and J. B. Unsworth. 2002. Pesticide soil sorption parameters: theory, measurement, uses, limitations and reliability. Pest. Manag. Sci 58: 419-445.

98. Walkley, A. 1947. A critical examination of a rapid method for determining organic carbon in soils: Effect of variations in digestion condition and of inorganic soil constituents. Soil Sci. 63:251-263.

99. Weber J. B. 1986. Soils, herbicide sorption and model plant-soil system. *In*: Research methods in weed science. 3rd Edition. Camper N. D. (ed). Southern weed science society, Champaign, IL. 155-188.

100. Weber, J. B. 1994. Properties and behavior of pesticides in soil. In "Mechanisms of pesticide movement into groundwater'. (Eds RC Honeycutt, DJ Schabacker). 15-41. (Lewis Publisher: London).

101. Weber, J. B. and C. J. Peter. 1982. Adsorption, bioactivity, and evaluation of soil tests for Alachlor, acetochlor, and Metolachlor. Weed Sci. 30:14-20.

102. WSSA (Weed Science Society of America). 1979. Herbicide Handbook of the Weed Science Society of America. 4th ed. Weed Sci. Soc. Am., Champaign, IL.479.

103. Witte, E.; Philipp, H.; Vereecken, H. 1998. Binding of 13C-labelled 2-aminobenzothiazoles to humic acid as derived from 13C NMR spectroscopy. Org. Geochem, 29:1829-1835.

104. Wolf, D. C., and H. D., Skipper. 1994. Soil Sterilization (chap 3). pp. 41-51. *In Methods of soil analysis.* Part 2. Microbiological and biochemical properties. Soil Sci. Soc. Am. Book Series: 5. Soil Sci. Soc. Am. Madison, WI.

105. Wood, L.S., H.D. Scott, D.B. Marx, and T.L. Lavy. 1987. Variability in sorption coefficients of metolachlor on a Captina silt loam. J. Environ. Qual. 16:251-256.

106. Yaron, B., Z. Gerstl, and W.F. Spencer. 1985. Behavior of herbicides in irrigated soils. pp. 122-211. In Advances in soil science. Vol. 3. Springer-Verlag New York, Inc., New York.

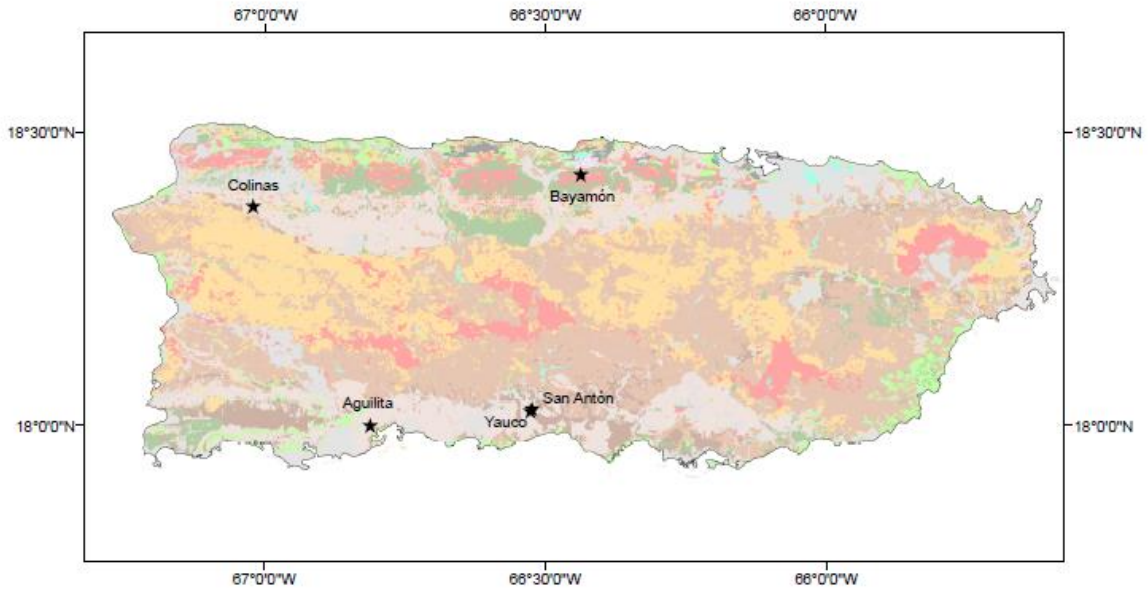
107. Yu, Y. L.; Wu, X. M.; Li, S. N.; Fang, H.; Zhan, H.Y and J. Q. Yu. 2005. An exploration of the relationship between adsorption and bioavailability of pesticides in soil to earthworm. Environmental Pollution, 141:428-433.

108. Zimdahl, R. H., and S. M. Gwynn. 1977. Soil degradation of three dinitroanilines. Weed Sci. 25: 247-251.

109. Zimdahl, R. L. and S. K. Clark, 1982. Degradation of three acetanilide herbicides in soil. Weed Science. 30:545-548.

110. Zhu, H., and H.M. Selim. 2000. Hysteretic behavior of Metolachlor adsorption-desorption in soils. Soil Sci. 165:632-645.

Apéndice



Apéndice I. Localización de los diferentes lugares de recolección de muestra de suelo.