

**UNIVERSIDAD DE COSTA RICA  
SISTEMA DE ESTUDIOS DE POSGRADO**

**ATENUACIÓN DE CONTAMINANTES POR PROCESOS DE SORCIÓN  
EN LA ZONA NO SATURADA, EN UNA PARCELA EXPERIMENTAL  
EN EL OCCIDENTE DEL VALLE CENTRAL DE COSTA RICA**

**Tesis sometida a la consideración de la Comisión del  
Programa de Estudios de Posgrado Centroamericano en Geología para optar al grado y título de  
Maestría Académica en Hidrogeología y Manejo de Recursos Hídricos**

**JAIRO GARCÍA CÉSPEDES**

**Ciudad Universitaria Rodrigo Facio, Costa Rica**

**2017**

*Un día apareció su última arruga y jamás más volvió a envejecer. Ese hábito carmelita no pudo contener la dulzura que brotaba de su piel. Así la recuerdo en su espléndida ochentena, cogiendo café allá en El Común de Poás, narrando sus historias de otras décadas, de otros poaseños. Mi bisabuela Susa solo se quejó de que las cataratas le impedían leer si no era a pleno sol. Sin nada de qué arrepentirse, llegó a los 101 años. Ella presenció cómo Poás pasó de ser una oscura aldea de madera y barro –típica del siglo XIX– a una ciudad de cemento y asfalto, “tan linda que parece un cafetal con luces, como un portal”, decía. “El café es una bendición”, agregaba. Mis abuelos la secundaban con frases que tenían palabras como caturra, fanega, cajuela, repela, junta y de ajecho. Se emocionaban hasta las lágrimas cada vez que la brisa traía el olor a prosperidad que mana de la flor del café. “Es cierto que hay muchas moscas, pero hay que fertilizar el terreno con la cuita de las gallinas, aunque a usted no le guste el café”, decía mi Pa’Juan. A final de año, venía la cosecha en la parcela que mi mamá ayudó a comprar con lo ahorrado de sus primeros salarios. Entre familias de vecinos, más allá del targuá, enfrentábamos el gélido rocío de la madrugada, Jeannette contando cómo fue confundir con una serpiente de coral a la lagartija prendida de su cuello, Niggett brotada por la alergia del gusano de ratón atrapado en la cincha del canasto, Ana Lucía cuesta arriba con sacos de gangoche llenos de granos de café maduro y Ronald siempre tarde porque primero tenía que escuchar el cuento del programa radial de Las Visitas Navideñas. Los más pequeños teníamos una misión: a media mañana nos devolvíamos por el almuerzo o por la merienda: nunca llegamos a tiempo. En enero, Ma’Camela me llevaba con sigilo por esas laderas volcánicas a la junta. Hacía un esfuerzo enorme para dar respuesta a mis porqués. Por no aburrirla, me escapaba para sentir el agua en el río Mastate, a imaginar un universo en el que yo era un nadador a medio camino entre Montreal y Moscú. Sentía sus ojos y la descubría mirándome, recortada contra el blanco sol de la aurora dispersado por el pelo de gato: “estudie, Jairito, la vida del campo es dura”. Ella no podía saber que, de otras maneras, la vida de estudiante también lo sería. Años después, volví a esos mismos predios a usar esa misma tierra para experimentar sobre la atenuación de contaminantes en suelos. Fue inevitable descubrir que el recuerdo de sus andares y el de sus voces está impregnado en cada muestra de suelo que traje.*

## Dedicatoria



*A mis abuelos Juan García Muñoz, Carmen Céspedes Meléndez y Susa Meléndez Campos.*

*A mi mamá Xinia, a mi familia poaseña y a la de cuatro patas.*

*A Jerson González Hernández.*

*A Poás... siempre a Poás.*

*-jgc*

## Agradecimientos

“I was lucky enough to be a child in a time of hope. I wanted to be a scientist from my earliest school days. The crystallizing moment came when I first caught on that stars are mighty suns, and how staggeringly far away they must be to appear to us as mere points of light. I'm not sure I even knew the word science then, but I was gripped by the prospect of understanding how things work, of helping to uncover deep mysteries, of exploring new worlds –maybe even literally. It has been my good fortune to have had that dream in part fulfilled. Doing science is still among my chief pleasures.”

–Carl Sagan

*El camino de la ciencia lo empecé observando la volcánica naturaleza poaseña. Anduve en una ruta trazada por una cadena de extraordinarias personas. Soy fruto del sistema educativo público costarricense. Heredero de una parte del saber científico legada en libros que me transporta en el tiempo a Jonia, Florencia, París, Londres, Berlín.... Una senda que me avivó a cuestionar. Una interminable sucesión de maestros y alumnos que me trajo hasta la Universidad de Costa Rica, donde aprendí de los que saben.*

*Jamás hubiera culminado este trabajo solo. Para alcanzar sus objetivos, me apoyé en una amplia base colaborativa que incluye a las siguientes entidades, instituciones y personas:*

- *La Escuela Centroamericana de Geología ECG-UCR, su director Rolando Mora Chinchilla y el personal de los laboratorios de Geomecánica LGM (Javito Alvarado y Luis Meneses), de Hidrogeología LHG y de Geoquímica LGQ.*
- *El Proyecto de Investigación UCR-VI 113-B2-515.*
- *El Sistema de Estudios de Posgrado de la Universidad de Costa Rica SEP-UCR y su beca.*
- *El Centro Nacional de Alta Tecnología CeNAT – Dirección de Gestión Ambiental. Allan Campos y la Fundación Centro de Alta Tecnología FunCeNAT. Agradecido por la beca CeNAT-CONARE.*
- *El Centro Nacional de Innovaciones Biotecnológicas CENIBiot del CeNAT – Laboratorio de Bioprospección: Rodrigo Muñoz Arrieta, Massiel Rodríguez Salazar y Dra. Gina Porras Brenes.*
- *El Laboratorio de Análisis de Residuos de Plaguicidas Larep del Instituto Regional de Estudios en Sustancias Tóxicas IRET de la Universidad Nacional UNA. Marilú Morera González, Karla Solano Díaz, Margaret Pinnock Branford y Clemens Ruepert. Tantos años juntos.*
- *El Centro de Investigaciones Agronómicas – Laboratorio de Suelos y Foliaves UCR-CIA-LSF: Wilber Rodríguez Alfaro; Michael González Arce y Floria Bertsch Hernández; – Laboratorio de Recursos Naturales: Oldemar Vargas Gutiérrez. Recepción: Patricia Gutiérrez Rojas.*
- *Mariano Vargas Ch., gracias por su apoyo absoluto a este proyecto, por los nísperos y por dejarme llevar a mis mascotas a correr a la La Hilda, esa postal incólume de 1971.*

- *Los paleadores: Ingrid Vargas Azofeifa, Warren Rodríguez Porras, Luis Diego Chaves Chaves, Marvin Céspedes Rojas y Jerson González Hernández. ¡Esenciales! Gracias por su compañía.*
- *La dirección del proyecto por Ingrid Vargas Azofeifa, que me entregó su saber y a quien reconozco su pasión, su paciencia y su perseverancia... que baste una voz: ¡Gracias!*
- *Don Orlando Bravo Trejos quien tanto se acerca a mi ideal de “l'uomo universale” desde que era un estudiante de la Escuela de Química. Es un honor haber sido su alumno antes y ahora.*
- *Marco Barahona Palomo quien enrocó alternativas oportunas y novedosas para resolver este laberinto antes de que me devoraran el Minotauro o los lestrigones y los cíclopes.*
- *La asesoría técnica de: Nancy Mollinedo, Jerson González, Paola Fuentes Schweizer, Eddy Gómez, Jenaro Acuña González, Luis Diego Chaves, Marielos Mora López, Alfonso García Piñeres, Susana Schweizer, Geoffroy Avard, Guaria Cárdenes Sandí, Pilar Madrigal Quesada, Fernando Ramírez, Max Garnier, Fabián Campos, Eliane Vieira, María Sandoval, Valentin Chesnel, Luis Miguel Chaves Murillo, Stephanie Murillo y Álvaro Morales. Enriquecedores.*
- *El Posgrado en Geología y sus profesores: Federico Arellano Hartig, Tatiana Cruz Ramírez, Sandra Arredondo Li, Christian Campos Fernández, Leda María Roldán Santamaría, Héctor Zúñiga Mora, Andrea Melissa Mora Umaña, Stephanie Murillo Maikut, Marco Barahona Palomo e Ingrid Vargas Azofeifa. Espero haber honrado su legado.*
- *Los entonces aspirantes a zahoríes: Nancy Mollinedo García, César Alvarado Batres, José Pablo Bonilla Valverde, María Soledad Ronquillo Marroquín, Rafael Matamoros Arguedas, Ricardo Morales Vargas y Eddy Gómez Ramírez... rbdomantes argonautas de esta travesía.*
- *Los compañeros de trabajo de la ECG: Mayela Alvarado, Manrique Azofeifa, Warren Rodríguez, Armando Alvarado, Sergio Rojas, Elena Badilla, Giovanni Peraldo, Gretel Sánchez, Elieth Porras, Oscar Lücke, Lepolt Linkimer y Mauricio Mora. Gracias por las oportunidades.*
- *Las personas que vinieron a la defensa de mi tesis –y al turno poaseño posterior– y las que me recordaron ese 19 de mayo que “hoy puede ser un gran día, duro con él”.*
- *“Aunque soy un pobre diablo... sé quien son amigos de verdad”: mis amigos (tanta gente detrás de una sola palabra), los del mundo de los deportes, los poaseños de tantos años y mis cofrades de cantonpoas.com. Sé que nunca me lo han creído, pero los quiero... a casi todos.*
- *Con sus ayudas tangibles e intangibles mi familia: mi mamá Xinia, mi tía Niggett, mi tía Jeannette, mi tío Ronald, mis hermanos: Bárbara, Lucía, Juan José, Yadira, Yancy, Yency, Katia, Ana Lucía, Marvin, Ileana, Oscar, Vicky, Jerson, Garde, Diana, Susi, Estela, Lupita, Edgar... los que aun no he nombrado: los que son, los que fueron y los que serán.*

*“Puse rumbo al horizonte y por nada me detuve”. Fui a lejanos puertos que no conocía. Acabé “γεμάτος περιπέτειες, γεμάτος γνώσεις” (lleno de aventuras, pleno de conocimiento). Arribo al destino, fondeo, las olas resuenan “más lluny, heu d'anar més lluny” (más lejos, debes ir más lejos). Presiento que su reclamo no cesará hasta que embarque a la búsqueda de la siguiente Ítaca.*

"Esta tesis fue aceptada por la Comisión del Programa de Estudios de Posgrado Centroamericano en Geología de la Universidad de Costa Rica, como requisito parcial para optar al grado y título de Maestría Académica en Hidrogeología y Manejo de Recursos Hídricos."



---

Dr. Álvaro Morales Ramírez

**Decano**

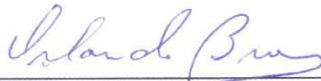
**Sistema de Estudios de Posgrado**



---

M.Sc. Ingrid Vargas Azofeifa

**Directora de tesis**



---

Dr. Orlando Bravo Trejos

**Asesor**



---

Dr. Marco Barahona Palomo

**Asesor**



---

M.Sc. Stephanie Murillo Maikut

**Representante del director del**

**Programa de Posgrado Centroamericano en Geología**



---

Jairo García Céspedes

**Candidato**

## Índice

Dedicatoria .....	ii
Agradecimientos .....	iii
Índice .....	vi
Resumen.....	vii
Résumé de thèse.....	viii
Abstract .....	ix
Lista de figuras .....	x
Lista de cuadros.....	xi
Lista de ecuaciones .....	xiii
Lista de anexos .....	xiii
Lista de abreviaturas .....	xiv
1. Introducción .....	1
1.1. Antecedentes .....	4
1.2. Justificación y alcances.....	6
1.3. Planteamiento del problema.....	8
1.4. Hipótesis.....	9
1.5. Objetivo general .....	10
1.6. Objetivos específicos .....	10
1.7. La zona de estudio.....	10
1.8. Fuentes de financiamiento.....	16
2. Marco teórico.....	17
2.1. Movilidad de contaminantes en el suelo .....	17
2.2. Los procesos de sorción .....	21
2.3. Definiciones y relaciones matemáticas .....	24
2.4. Propiedades de los plaguicidas seleccionados.....	28
3. Metodología .....	37
3.1. Muestreo de suelos .....	41
3.2. Parámetros físicos del suelo.....	46
3.3. Parámetros químicos del suelo .....	48
3.4. Determinación de la concentración de plaguicidas .....	51
3.5. Procedimiento para la determinación de las constantes de reparto.....	62
4. Resultados y discusión.....	77
4.1. Análisis físicos del suelo .....	77
4.2. Análisis químicos del suelo.....	82
4.3. Determinación de residuos de plaguicidas en muestras de suelo .....	86
4.4. Ensayo de equilibrios sucesivos (en lote).....	89
4.5. Cálculo de las constantes de reparto .....	94
4.6. Integración de resultados de la constante de reparto .....	104
4.7. Modelo conceptual .....	114
5. Conclusiones.....	123
6. Bibliografía.....	126
Anexos.....	130

## Resumen

Se realizó un estudio sobre la atenuación de contaminantes con el propósito de determinar las constantes de reparto entre el suelo y el agua intersticial para una decena de plaguicidas. Las muestras de suelo fueron obtenidas de la zona no saturada de una parcela experimental ubicada en la finca cafetalera La Hilda en San Pedro de Poás, Alajuela, al Occidente del Valle Central de Costa Rica, una región de alta recarga acuífera. En las siete muestras de suelo, tomadas a los [0 - 140] cm de profundidad entre agosto del 2015 y septiembre del 2016, no se encontraron residuos cuantificables de 38 plaguicidas al aplicar las técnicas de extracción asistida con microondas y de cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas.

En la capa superior [0 - 30] cm de estos andisoles la textura fue franca (43 % de arena, 44 % de limo y 13 % de arcilla), el contenido relativamente alto de materia orgánica alcanzó el 12 %, el pH del suelo fue ligeramente ácido [5,0 - 5,5] y la saturación de acidez fue del 22 %. En la muestra tomada a 1 m de profundidad (agosto 2015), el diámetro del 85 % de los granos fue menor a 75  $\mu\text{m}$ , la densidad relativa 2,68, la humedad natural 103 %, los límites de Atterberg (plasticidad 94 %; líquidez 122 %) indicaron suelos con características expansivas; estos valores son típicos de un limo orgánico de plasticidad extremadamente alta, OH según la clasificación USCS (D2487).

En condiciones controladas de temperatura y agitación, se colocó una serie de muestras crudas del suelo superficial [0 - 30] cm –tomadas entre agosto y septiembre 2017– en un sistema cerrado, cada una en contacto con una disolución acuosa de  $\text{CaCl}_2$  0,01 M (en proporción 1:1) y se enriquecieron con diferentes masas de la mezcla de los plaguicidas elegidos. Durante un periodo de tiempo de contacto de entre dos y tres días, parte de la masa contaminante se sorbió sobre la fracción sólida del suelo. Se extrajo la cantidad remanente de los plaguicidas en la disolución acuosa con cartuchos de extracción en fase sólida y se eluyeron con metanol. Cada extracto se concentró y se analizó mediante la cromatografía de líquidos de alto rendimiento con dos variantes, una con detector ultravioleta de arreglo de fotodiodos (HPLC-PDA) y otra por espectrometría de masas (UPLC-MS). Las concentraciones remanentes de los plaguicidas en la disolución acuosa se determinaron por interpolación en curvas de calibración preparadas con materiales de referencia. La serie completa se ajustó a un modelo de isoterma de Freundlich.

Bajo las condiciones planteadas, el ensayo no discriminó entre los procesos de sorción y los de degradación y biodegradación, sino que todos ellos contribuyeron a la atenuación de la masa contaminante agregada. La constante de Freundlich ( $k_f$ , mL/g) y la correspondiente constante normalizada por una fracción de carbono orgánico de 0,12 ( $k_{foc}$ , mL/g) fueron: ametrina ( $k_f = 46$ ,  $k_{foc} = 386$ ), atrazina ( $k_f = 15$ ,  $k_{foc} = 128$ ), bromacil ( $k_f = 5,1$ ,  $k_{foc} = 42$ ), carbaril ( $k_f = 38$ ,  $k_{foc} = 324$ ), clorotalonil ( $k_f = 45$ ,  $k_{foc} = 379$ ); diuron ( $k_f = 33$ ,  $k_{foc} = 277$ ), hexazinona ( $k_f = 3,3$ ,  $k_{foc} = 27$ ), linuron ( $k_f = 29$ ,  $k_{foc} = 246$ ), simazina ( $k_f = 5,2$ ,  $k_{foc} = 44$ ) y terbutrina ( $k_f = 58$ ,  $k_{foc} = 486$ ). Estos valores sugieren que en las condiciones del experimento, se favorece la atenuación de plaguicidas a través de los procesos de inmovilización y degradación biótica o abiótica. Siempre y cuando no haya macroporos ni flujos preferenciales en la parte superior del perfil de la zona insaturada, estos procesos reducen la probabilidad de que las moléculas de los plaguicidas alcancen el nivel freático. Se recomienda realizar más estudios similares en otros suelos de Costa Rica.

## Résumé de thèse

Une étude sur l'atténuation des contaminants a été effectuée, pour dix substances, afin de déterminer les coefficients de sorption entre le sol et l'eau interstitielle. Les échantillons de sol, provenant de la zone non saturée d'une parcelle de terrain expérimentale, ont été collectés à l'ouest de la Vallée Centrale du Costa Rica, province de Alajuela, à San Pedro de Poás, dans l'exploitation de café La Hilda. Cet endroit est une importante recharge aquifère. Utilisant la méthode d'extraction assistée par micro-ondes et la chromatographie en gaz couplée à la spectrométrie de masse, les résultats montrent qu'aucun des sept échantillons de sol prélevés entre 0 cm et 140 cm de profondeur, de août 2015 à septembre 2016, ne présente de résidus des 38 plaguicides.

La surface de ces andisols est constituée d'un sol franc, avec 43 % de sable, 44 % de limon et 13 % d'argile; la teneur en matière organique est de 12 %, le pH est légèrement acide (5,0 à 5,5) et la saturation de l'acidité est de 22 %. À une profondeur de 1 m, dans un échantillon prélevé en août 2015, 85 % des grains ont un diamètre inférieur à 75  $\mu\text{m}$ , la densité relative est de 2,68, l'humidité naturelle est de 103 %, et les limites d'Atterberg (plasticité 94 %; liquidité 122 %) indiquent qu'il provient d'un sol aux caractéristiques expansives, correspondant, selon l'USCS (D2487), à un limon organique (OH) de plasticité extrêmement élevée.

Dans un système fermé, avec des conditions de température et d'agitation contrôlées, une série d'échantillons de ce sol superficiel (entre 0 cm et 30 cm), prélevés entre août 2015 et septembre 2016, est placé en contact avec une solution aqueuse de  $\text{CaCl}_2$  0,01 M (dans le rapport 1:1) et enrichi avec différentes quantités de plaguicides. Durant une période de temps de contact qui varie entre deux et trois jours, une partie de la masse de contaminants est sorbée sur la fraction solide du sol. Les contaminants restants dans la solution aqueuse sont extraits avec des cartouches d'extraction en phase solide et éluée avec du méthanol. Chaque extrait est concentré et analysé par chromatographie de liquides à haute performance avec deux variantes, l'une avec le détecteur à barrette de photodiodes (HPLC-PDA) et l'autre via spectrométrie de masse (UPLC-MS). Les concentrations restantes des contaminants présents dans la solution aqueuse sont obtenues par interpolation sur des courbes d'étalonnage préparées avec des matériaux de référence. La série complète est ajustée à un modèle de Freundlich.

Dans les conditions présentées, les essais ne montrent aucune distinction entre les processus de sorption, dégradation et biodégradation, tous contribuent à l'atténuation de la charge appliquée de plaguicides. La constante de Freundlich ( $k_f$ , mL/g) et la correspondante constante normalisée par 0,12 la fraction de carbone organique ( $k_{foc}$ , mL/g) sont: l'amétryne ( $k_f = 46$ ,  $k_{foc} = 386$ ), l'atrazine ( $k_f = 15$ ,  $k_{foc} = 128$ ), le bromacil ( $k_f = 5,1$ ,  $k_{foc} = 42$ ), le carbaryl ( $k_f = 38$ ,  $k_{foc} = 324$ ), le chlorothalonil ( $k_f = 45$ ,  $k_{foc} = 379$ ), le diuron ( $k_f = 33$ ,  $k_{foc} = 277$ ), l'hexazinone ( $k_f = 3,3$ ,  $k_{foc} = 27$ ), le linuron ( $k_f = 29$ ,  $k_{foc} = 246$ ), la simazine ( $k_f = 5,2$ ,  $k_{foc} = 44$ ) et la terbutryne ( $k_f = 58$ ,  $k_{foc} = 486$ ). Ces valeurs suggèrent que les conditions des essais sont favorables pour l'atténuation des plaguicides. Si il n'y a pas de macropores ni d'écoulements préférentiels dans la couche supérieure du profil de la zone non saturée, les processus de l'immobilisation et de la dégradation biotique ou abiotique réduisent ainsi la possibilité de ces molécules d'atteindre le niveau phréatique. Il est recommandé d'effectuer de nouvelles études similaires dans d'autres sols du Costa Rica.



## Abstract

A study was carried out on pollution attenuation in order to determine the distribution constants in pore and interstitial water for ten plaguicides. Soil samples were obtained in the non-saturated zone of an experimental site located in La Hilda coffee farm in San Pedro de Poás, Alajuela, Western Central Valley of Costa Rica, located in an important rechargeable aquifer area. No quantifiable amounts of 38 pesticides residues were found through the techniques of microwave assisted extraction and gas chromatography coupled to mass spectrometry on the seven soil samples taken between August 2015 and September 2016 at [0 - 140] cm of depth.

In the surface layer [0 - 30] cm of this andisols the texture was loamy soil (43 % sand, 44 % silt and 13 % clay), organic matter content was 12 %, the pH of soils was slightly acidic [5.0 - 5.5] and the acid saturation was 22 %. In the 1 m depth soil sample (August 2015), 85 % of the grains had a diameter smaller than 75  $\mu\text{m}$ , the relative density (specific gravity) was 2.68, the natural humidity was 103 %, the Atterberg limits (plastic 94 % and liquid 122 %) indicated that these were soil samples of expansive characteristics, such values correspond to an organic silt of extremely high plasticity, OH according to USCS (D2487).

Under temperature and stirring controlled conditions, series of samples of superficial soils [0 - 30] cm (taken in August and September 2016) were set in a closed systems, each sample being contacted with an aqueous solution of  $\text{CaCl}_2$  0.01 M (in a 1:1 ratio) and enriched with different masses of chosen contaminants. During a contact period of between two and three days, part of the pollutant mass was sorpted onto the solid fraction of the soil. Remotion of the remaining contaminants from the aqueous solution was performed with solid phase extraction cartridges eluted with methanol. The extracts were concentrated and analyzed by high performance liquid chromatography with two variants: ultraviolet array detector (HPLC-PDA) and mass spectrometry (UPLC-MS). Residual concentrations of the contaminants in the aqueous solution were obtained by interpolation from calibration curves prepared with reference materials. The complete series of levels conformed to a Freundlich Isotherm Model.

Under the conditions exposed, the experiment did not differentiate between sorption, degradation or biodegradation processes, all of which contribute to the attenuation of the contaminant mass applied. The Freundlich constant ( $k_f$ , mL/g) and the corresponding normalized by the organic carbon fraction (0,12) constant ( $k_{foc}$ , mL/g) were: ametryn ( $k_f = 46$ ,  $k_{foc} = 386$ ), atrazine ( $k_f = 15$ ,  $k_{foc} = 128$ ), bromacil ( $k_f = 5.1$ ,  $k_{foc} = 42$ ), carbaryl ( $k_f = 38$ ,  $k_{foc} = 324$ ), chlorothalonil ( $k_f = 45$ ,  $k_{foc} = 379$ ), diuron ( $k_f = 33$ ,  $k_{foc} = 277$ ), hexazinone ( $k_f = 3.3$ ,  $k_{foc} = 27$ ), linuron ( $k_f = 29$ ,  $k_{foc} = 246$ ), simazine ( $k_f = 5.2$ ,  $k_{foc} = 44$ ), and terbutryn ( $k_f = 58$ ,  $k_{foc} = 486$ ). These values suggest that under the assay conditions, attenuation of the evaluated plaguicides was favored. If there is not macropores or preferential fluxes, the upper part of the profile of the unsaturated zone, through the immobilization and degradation processes thus reduce the possibility that molecules of contaminants may reach the phreatic level. It is recommended to carry out similar studies in others soils of Costa Rica.

## Lista de figuras

Figura 1.	Rutas de transporte y destino de las moléculas xenobióticas en el ambiente .....	2
Figura 2.	Mapa de uso del suelo en 2008 la cuenca del río Grande.....	11
Figura 3.	Mapa de la ubicación de la parcela experimental. Finca La Hilda. San Pedro de Poás 13	
Figura 4.	Imagen satelital de la parcela experimental. Finca La Hilda. San Pedro de Poás.....	14
Figura 5.	Vista panorámica de la parcela experimental en Finca La Hilda .....	15
Figura 6.	Representación esquemática del intercambio iónico y su relación con la sorción y la desorción de iones.....	20
Figura 7.	Isotermas de sorción lineal, Langmuir y Freundlich .....	23
Figura 8.	Secuencia de fases para la realización del estudio.....	37
Figura 9.	Diagrama de los procedimientos experimentales en la muestra de suelo .....	38
Figura 10.	Imágenes ilustrativas del proceso de muestreo del suelo .....	42
Figura 11.	Ejemplo de cuadrícula de la elección aleatoria de los sitios para hacer los hoyos de muestreo de suelo .....	43
Figura 12.	Sitio de toma de la muestra del 24 de agosto del 2015, Hacienda La Hilda, Poás de Alajuela .....	44
Figura 13.	Fotografía ilustrativas de unos ensayos realizados en suelos .....	50
Figura 14.	Cromatógrafo HPLC Perkin Elmer® Series 225 con detector de arreglo de diodos CENIBiot-CeNAT .....	52
Figura 15.	Detector del UPLC-MS del Larep-IRET-UNA .....	53
Figura 16.	Proceso de preparación de diluciones de los extractos para su análisis instrumental 53	
Figura 17.	Curvas de calibración para cada sustancia con la técnica HPLC-PDA.....	57
Figura 18.	Curvas de calibración para cada sustancia con la técnica UPLC-MS .....	59
Figura 19.	Cromatograma del extracto F04 obtenido en el equipo HPLC-PDA.....	73
Figura 20.	Espectros de masas obtenidos por el equipo UPLC-MS para el extracto R08 diluido diez veces.....	74
Figura 21.	Ensayo en lote y extracción en fase sólida .....	75
Figura 22.	Diagrama de los ensayos en lote e inventario de viales.....	76
Figura 23.	Textura del suelo por el método del hidrómetro de Bouyoucos .....	78
Figura 24.	Distribución del tamaño de partícula para la muestra 150824-S1.....	80
Figura 25.	Porcentaje de las fases gaseosa, líquida y sólida de la muestra 150824-S1.....	81
Figura 26.	Variación vertical de algunos parámetros en andisoles de Poás de Alajuela.....	85
Figura 27.	Diferentes ajustes para los datos experimentales de la ametrina, serie F, técnica HPLC-PDA .....	96
Figura 28.	Isotermas de Freundlich para la series A, Z y F.....	99
Figura 29.	Isotermas de Freundlich para las series B, M y H.....	100
Figura 30.	Isotermas de Freundlich para la serie X.....	101
Figura 31.	Isotermas de Freundlich para la serie T.....	102
Figura 32.	Isotermas de Freundlich para la serie R .....	103
Figura 33.	Relación entre $\log(k_f)$ y el $\log(k_{ow})$ .....	111
Figura 34.	Relación entre la constante de reparto y el porcentaje de retención.....	115
Figura 35.	Diagrama de la columna de suelo .....	118
Figura 36.	Modelo conceptual del papel que juegan los procesos de sorción en la atenuación de contaminantes .....	119
Figura 37.	Modelo de atenuación de la masa de un contaminante con la profundidad .....	120

## Lista de cuadros

Cuadro 1.	Factores que afectan la lixiviación de los plaguicidas .....	18
Cuadro 2.	Comparación entre diferentes tipos de sorción .....	22
Cuadro 3.	Sustancias elegidas para el ensayo en lote.....	29
Cuadro 4.	Variables, categorías y subcategorías de la investigación .....	40
Cuadro 5.	Identificación de las muestras de suelo de la finca La Hilda, San Pedro de Poás.....	43
Cuadro 6.	Ubicación geográfica de los hoyos excavados para formar las muestras compuestas del 28 de octubre del 2015.....	45
Cuadro 7.	Condiciones cromatográficas para la determinación de plaguicidas por HPLC-PDA en el CENIBiot-CeNAT .....	51
Cuadro 8.	Condiciones cromatográficas para la determinación de plaguicidas por UPLC-MS en el Larep-IRET-UNA .....	54
Cuadro 9.	Sumario de los parámetros de las curvas de mejor ajuste obtenidas para cada sustancia con la técnica HPLC-PDA.....	56
Cuadro 10.	Sumario de los parámetros de las curvas de mejor ajuste obtenidas para cada sustancia con la técnica UPLC-MS .....	58
Cuadro 11.	Preparación de las disoluciones madre de las mezclas de plaguicidas .....	61
Cuadro 12.	Preparación de la disolución madre de la mezcla MZT que contiene todos los plaguicidas utilizados en el estudio .....	61
Cuadro 13.	Resumen de los ensayos en lote efectuados en 2016.....	66
Cuadro 14.	Diagrama de la preparación de los ensayos en lote .....	67
Cuadro 15.	Organización del ensayo en lote para la serie A.....	67
Cuadro 16.	Organización del ensayo en lote para la serie B.....	68
Cuadro 17.	Organización del ensayo en lote para la serie H.....	68
Cuadro 18.	Organización del ensayo en lote para la serie X.....	69
Cuadro 19.	Organización del ensayo en lote para la serie Z .....	69
Cuadro 20.	Organización del ensayo en lote para la serie T .....	70
Cuadro 21.	Organización del ensayo en lote para la serie R.....	71
Cuadro 22.	Organización del ensayo en lote para la serie F .....	72
Cuadro 23.	Organización del ensayo en lote para la serie M.....	72
Cuadro 24.	Ámbitos de masa con los que se enriquecieron las series de los ensayos en lote.....	76
Cuadro 25.	Caracterización física y geomecánica de la muestra de suelo 150824-S1.....	77
Cuadro 26.	Análisis de textura del suelo .....	78
Cuadro 27.	Análisis de la distribución del tamaño de grano para la muestra 150824-S1 .....	79
Cuadro 28.	Determinación de los límites de Atterberg para la muestra 150824-S1 .....	81
Cuadro 29.	Mediciones fisicoquímicas en andisoles de Poás de Alajuela .....	82

Cuadro 30.	Contenido de materia orgánica en muestras de andisoles de Poás de Alajuela.....	82
Cuadro 31.	Determinación de bases extraíbles del suelo en acetato de amonio y de la CIC.....	83
Cuadro 32.	Contenido de elementos mayores en andisoles de Poás de Alajuela.....	83
Cuadro 33.	Contenido de microelementos en andisoles de Poás de Alajuela.....	84
Cuadro 34.	Resultados de la determinación de residuos de plaguicidas en muestras de suelo por MAE-GC-MS.....	86
Cuadro 35.	Sumatoria de la cantidad de residuos de plaguicidas en cada profundidad.....	88
Cuadro 36.	Residuos de plaguicidas en el blanco de cada serie por cromatografía líquida.....	88
Cuadro 37.	Cálculo de la constante de reparto para la atrazina, serie F por medio de la técnica HPLC-PDA.....	95
Cuadro 38.	Cálculo de la constante de Freundlich $k_f$ para cada sustancia en cada serie de ensayo con la técnica HPLC-PDA.....	97
Cuadro 39.	Cálculo de la constante de Freundlich $k_f$ para cada sustancia en cada serie de ensayo con la técnica UPLC-MS.....	98
Cuadro 40.	Comparación del orden de elución de los plaguicidas analizados en cada una de las técnicas empleadas.....	106
Cuadro 41.	Comparación de los resultados de la constante de reparto obtenidas por dos técnicas analíticas distintas.....	109
Cuadro 42.	Índice GUS y factor de retardo.....	113
Cuadro 43.	Cuatro escenarios de cambio de la constante de reparto con la profundidad.....	117

## Lista de ecuaciones

Ecuación 1. Dispersión y advección en el transporte unidimensional de un soluto en un medio poroso homogéneo .....	19
Ecuación 2. Definición de la constante de reparto .....	24
Ecuación 3. Porcentaje de retención .....	25
Ecuación 4. Relación entre la constante de reparto y el porcentaje de retención.....	25
Ecuación 5. Isoterma de Langmuir.....	26
Ecuación 6. Isoterma de Freundlich.....	26
Ecuación 7. Factores de retardo .....	27

## Lista de anexos

Anexo I. Entrevista al Ing. Mariano Vargas Ch.....	130
Anexo II. Informe del Laboratorio de Geomecánica (LGM-ECG-UCR).....	132
Anexo III. Informes del Laboratorio de Suelos y Foliare (LSF-CIA-UCR) .....	140
Anexo IV. Informes del Laboratorio de Recursos Naturales (CIA-UCR) .....	145
Anexo V. Informes de residuos de plaguicidas en suelos (Larep-IRET-UNA).....	146
Anexo VI. Detalle del cálculo de las constantes de reparto por la técnica UPLC-MS .....	149
Anexo VII. Detalle del cálculo de las constantes de reparto por la técnica HPLC-PDA.....	159
Anexo VIII. Curvas de mejor ajuste por el método de mínimos cuadrados. ....	165
Anexo IX. Detalle del cálculo de las curvas de mejor ajuste para la isoterma de Freundlich.....	168
Anexo X. Conceptos más frecuentes .....	172

## Lista de abreviaturas

$k_d$	Constante de reparto aparente entre la disolución acuosa del suelo y el suelo mismo, obtenida por ajuste lineal.
$k_f$	Constante de reparto aparente entre la disolución acuosa del suelo y el suelo mismo, obtenida por el ajuste a la isoterma de Freundlich.
$k_{foc}$	Constante de reparto obtenida por el ajuste a la isoterma de Freundlich normalizada por la fracción de materia orgánica presente en el suelo.
$1/n$	Exponente del ajuste a la isoterma de Freundlich.
<b>UCR</b>	Universidad de Costa Rica.
<b>ECG</b>	Escuela Centroamericana de Geología UCR.
<b>LGQ</b>	Laboratorio de Geoquímica ECG-UCR.
<b>LGM</b>	Laboratorio de Suelos y Rocas, Geotecnia y Geomecánica ECG-UCR.
<b>CIA</b>	Centro de Investigaciones Agronómicas UCR.
<b>LSF</b>	Laboratorio de Suelos y Foliarens CIA-UCR.
<b>CeNAT</b>	Centro Nacional de Alta Tecnología.
<b>CENIBiot</b>	Centro Nacional de Innovaciones Biotecnológicas CeNAT.
<b>UNA</b>	Universidad Nacional de Costa Rica.
<b>IRET</b>	Instituto Regional de Estudios en Sustancias Tóxicas UNA.
<b>Larep</b>	Laboratorio de Análisis de Residuos de Plaguicidas IRET-UNA.
<b>MAE-GC-MS</b>	Extracción asistida por microondas y determinación por cromatografía de gases (GC) acoplada a un espectrómetro de masas (MS).
<b>HPLC-PDA</b>	Cromatografía de líquidos de alto rendimiento con un detector de arreglo de fotodiodos.
<b>UPLC-MS</b>	Cromatografía de líquidos de ultra alto rendimiento acoplada a un espectrómetro de masas.

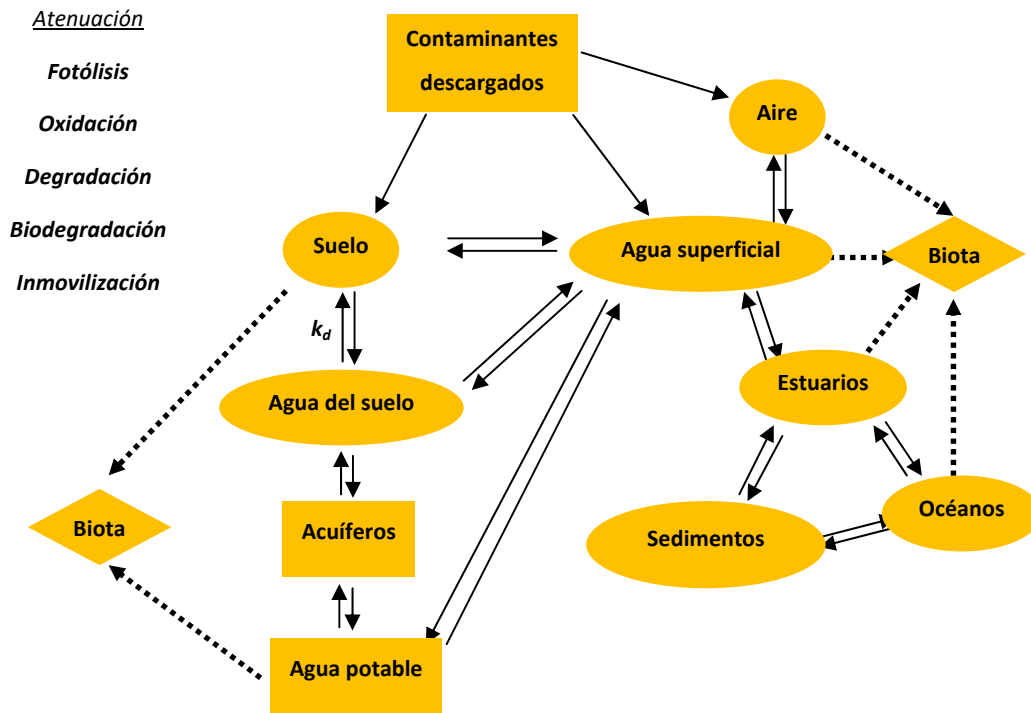
## 1. Introducción

Desde la Revolución Industrial, el mejoramiento de la calidad de vida de las sociedades humanas ha tenido un impacto muy profundo, tanto en la variedad como en la cantidad de contaminantes usados (Berkowitz, Dror, & Yaron, 2014, p. 51). ¿Cuántas sustancias sintéticas se han liberado al ambiente? Para finales del siglo XX se estimaron en más de cien mil y buena parte de ellas se usa como plaguicidas, algunos con efectos adversos en distintos niveles ecotoxicológicos (Vázquez-Botello, Rojas, Benítez, & Zárate, 1996).

Los plaguicidas son sustancias, mezclas de sustancias o formulaciones de ellas, usadas con el propósito de destruir, mitigar o repeler una plaga (nematodos, insectos, moluscos, vertebrados, malezas o microbios) que compite por los recursos con los humanos, que destruye propiedades, que es vector de enfermedades o que es realmente molesta para los humanos (Berkowitz et al., 2014).

El grado de exposición a una sustancia tiene consecuencias agudas, crónicas, letales y subletales para los individuos. En una escala global, el impacto de un plaguicida depende del volumen producido, de la distribución de los lugares de producción y de la ubicación de los sitios desde donde se liberan al ambiente, así como de las características de la molécula: movilidad, persistencia, toxicidad, capacidad para la bioconcentración y la biomagnificación; igualmente, de los efectos químicos y físicos, tanto de la molécula original como de cualquiera de los productos secundarios (isómeros, subproductos, impurezas), de los componentes de las formulaciones (disolventes, coadyuvantes, tensoactivos, rellenos) o de los productos de descomposición de todas ellas (Vázquez-Botello et al., 1996).

En el caso de los plaguicidas usados en la agricultura, las moléculas que componen la carga aplicada de agroquímicos pueden tomar diferentes rutas ambientales, muchas de las cuales tienen como destino el suelo. Una vez allí, la carga se distribuye entre las fracciones presentes en la zona no saturada: la gaseosa (las vacuolas de aire en los espacios porosos), la líquida (el agua intersticial del suelo), las sólidas (orgánica e inorgánica) y la biota. Esto se refleja en la Figura 1.



**Figura 1. Rutas de transporte y destino de las moléculas xenobióticas en el ambiente**

- Se indican los procesos involucrados en la atenuación. La inmovilización incluye a los procesos de sorción.
- Modificado de (Knepper & Berna, 2003).

La distribución del contaminante entre las diferentes fases que forman el suelo es una consecuencia del gradiente en el potencial químico que, a través de diversos procesos fisicoquímicos, tiende a igualar el potencial químico de la sustancia en todas las fases presentes. La composición de la disolución acuosa y su interacción con las otras fases está gobernada por una compleja serie simultánea de reacciones químicas que buscan el equilibrio termodinámico, que frecuentemente alcanzan estados cinéticamente más favorables, dominados por la entrada continua de materiales al sistema geoquímico (Bohn, McNeal, & O'Connor, 1985; Deutsch, 1997).

Al distribuirse las moléculas entre las fases, hay una disminución de su movilidad, porque si el contaminante tiene una mayor tendencia a permanecer en las fases más estacionarias (las



fracciones orgánica e inorgánica de la superficie sólida del suelo) será menos lixiviado o arrastrado que otro contaminante con mayor tendencia a permanecer en las fases móviles (la líquida y la gaseosa).

La composición de la zona no saturada (zona aireada o vadosa) tiene un papel determinante en el movimiento del agua que recarga los acuíferos así como en el transporte de los contaminantes que ella arrastra (Tindall, Kunkel, & Anderson, 1999). Las moléculas de los contaminantes pueden ser degradadas o biodegradadas o bien, pueden ser retenidas en las arcillas, en la materia orgánica o en la biota (bioacumulación). En consecuencia, la carga contaminante que arrastra o lixivia el agua, puede atenuarse en algún grado en las capas superiores e impedir que alcance el acuífero.

Para determinar si un suelo puede atenuar la carga contaminante del agua, se deben identificar los parámetros que inciden en la retención y en la degradación de los moléculas en el subsuelo: la naturaleza del contaminante y sus propiedades (toxicidad, movilidad y persistencia en los diferentes sustratos (Kaufman, Rogers, & Murrya, 2011)); la concentración del contaminante; la técnica de aplicación; la composición del suelo (los tipos de minerales presentes, el contenido de materia orgánica y las condiciones naturales físicas y químicas del suelo); así como la presencia de microorganismos que puedan degradar las moléculas del contaminante.

Los estudios de la sorción de moléculas son relativamente pocos en América Latina. En Brasil se realizó un estudio para describir los procesos de sorción de acetamiprid, carbendazima y diurón en oxisoles y entisoles tropicales, a través de ensayos en lote con modelos isotérmicos lineales y de Freundlich que permitieron calcular las constantes de reparto y los coeficientes de distribución normalizados por la fracción de materia orgánica del suelo. El estudio concluyó que, efectivamente, las sustancias con menores constantes de reparto tienen mayor potencial de contaminar cuerpos de agua superficiales y subterráneos (Carbo et al., 2007).

Puesto que la complejidad del sistema —la zona insaturada— es alta y los factores que influyen en los procesos de atenuación son varios, es necesario usar un enfoque experimental para medir la atenuación de cada par sustancia/suelo (Wauchope et al., 2002). La atenuación es el resultado de varios procesos simultáneos que actúan conjuntamente para inmovilizar las sustancias (procesos

de sorción), para descomponer las moléculas, o para dispersan o diluir la masa del contaminante. En este trabajo se determinan de las constantes de reparto entre la película acuosa del suelo y el suelo mismo, son constantes empíricas y aparentes pues no distinguen entre los diferentes procesos de atenuación.

### **1.1. Antecedentes**

Usualmente, los estudios de la zona no saturada de los suelos que se hacen en Costa Rica se enfocan en aspectos físicos tales como: la caracterización física del suelo, el tipo de cobertura vegetal, las pendientes del terreno, la evaporación y la evapotranspiración, entre otros. Con tales fines se realizan pruebas físicas de campo y de laboratorio para estimar un valor apropiado de la recarga potencial. En comparación al número de esos estudios, se han hecho pocas investigaciones dirigidas a determinar la calidad del agua, a identificar la presencia de contaminantes en el suelo o en el subsuelo, o a establecer cuáles son los procesos fisicoquímicos que se dan en la zona no saturada. Esto puede deberse, en parte, a consideraciones puramente económicas, pues los estudios de contaminación ambiental requieren de técnicas analíticas avanzadas que encarecen los costos (Vargas-Azofeifa, 2012). Los estudios de contaminantes en la zona no saturada hacen uso de las herramientas de distintas disciplinas científicas, así que ha sido durante el último medio siglo cuando apenas se han desarrollado las capacidades analíticas necesarias para poder estudiar el destino de las moléculas sintéticas liberadas al ambiente.

Debido a las condiciones climáticas de Costa Rica, caracterizadas por las altas precipitaciones y las temperaturas cálidas –las cuales favorecen la aparición de plagas en los cultivos– en las últimas décadas se acostumbra emplear grandes cantidades de agroquímicos, el modelo prevalente es el de una “agricultura intensiva con un altísimo consumo de plaguicidas”, lo que ubica mundialmente a Costa Rica como uno de los países con mayor aplicación de kilogramos de plaguicidas por área agrícola (Ramírez et al., 2009).

Los plaguicidas más críticos por su toxicidad aguda de alta a extrema que se usan en Costa Rica son el bromuro de metilo, el metam sodio, el terbufós, el etoprofós, el endosulfán, el MCPA y el

carbofurano; por sus efectos crónicos los más críticos son mancozeb, paraquat, diazinón, 2,4-D y carbofurano; de acuerdo con su acción biocida los más usados en café (*Coffea arabica*) son: tebuconazol (fungicida), glifosato (herbicida), diazinón (insecticida) y terbufós (nematicida); mientras que en caña de azúcar (*Saccharum officinarum*) los más recurridos son: folpet (fungicida), ametrina (herbicida), clorpirifós (insecticida), terbufós (nematicida) y coumatetratil (rodenticida) (Bravo-Durán, de la Cruz Malavassi, Herrera-Ledezma, & Ramírez-Muñoz, 2013).

En 1986 en un estudio acerca de la movilidad de plaguicidas, se determinaron las constantes de reparto (llamadas de distribución) para metamidofós (sorción [0,25-2,5]; desorción [40-76]) y carbofurano (sorción [0,4-2,2]; desorción [101-165]) en diez muestras de suelos (inceptisoles, ultisoles y alfisoles) del Valle Central y de la Zona Sur de Costa Rica, por medio de autoradiografía y centelleo líquido; como resultado del trabajo, se encontró que la solubilidad de los compuestos en agua, la capacidad de intercambio catiónico y la presencia de hierro son variables que inciden directamente en el comportamiento de esas sustancias en el suelo (González & Carazo, 1986).

La sorción de contaminantes inorgánicos en suelos arcillosos de origen volcánico del Valle Central de Costa Rica se analizó en un estudio de 1996, en el que se sugiere es posible la adsorción de iones de nitrato derivados de la aplicación de fertilizantes en plantaciones de café y que la magnitud de la adsorción está directamente relacionada con el pH y con el tipo de arcilla: en el sitio en el que la arcilla predominante es la alofana aluminica, la adsorción del nitrato fue significativa; esto contrastó la insignificante adsorción de otro sitio donde el mineral arcilloso dominante está compuesto de halosita y alofana silícica (Graham, 1996).

En andisoles de Costa Rica dedicados al cultivo del café, de la caña de azúcar y a mantener un bosque por más de veinticinco años, se comparó la sorción y la desorción de fósforo empleando isotermas de Langmuir y se concluyó que debido a la presencia de arcillas alofánicas la capacidad de sorción de fósforo fue del 97 % (Henríquez, 2005).

Cerca de Pocora, en la región caribeña costarricense, se analizaron treinta muestras de agua subterránea y se confirmó la presencia de cuarenta y seis plaguicidas organoclorados y

organofosforados usados en plantaciones de banano, pero solo se detectaron trazas de clorpirifós en una muestra (Rodríguez-Castillo, 1997).

En un estudio preliminar de vulnerabilidad de aguas subterráneas a la contaminación por plaguicidas en la región caribeña de Costa Rica se muestrearon nacientes y pozos que suministran el agua para los acueductos rurales de Milano y El Cairo, cerca de Siquirres; se estableció que un 23 % de las muestras estaban contaminadas, se determinaron la presencia de bromacil [0,5-20]  $\mu\text{g/L}$ , clorotalonil [0,07-0,2]  $\mu\text{g/L}$ , propiconazole 0,2  $\mu\text{g/L}$  y se encontraron trazas de triadimefón; además se reportó evidencia de contaminación fecal (Ruepert, Bravo-Durán, Fallas, Solano-Díaz, & Castillo, 2005).

En una finca de Guácimo (zona Caribeña) dedicada a la producción de piña se elaboró un estudio – solicitado en 2009 por la Sala Constitucional de Costa Rica a la Escuela Centroamericana de Geología (ECG–UCR) de la Universidad de Costa Rica (UCR)– en el que se estableció el contenido promedio de varios plaguicidas en muestras de suelo: ametrina 25,8  $\mu\text{g/kg}$ , clorpirifós 16,0  $\mu\text{g/kg}$ , endosulfán alfa 61  $\text{ng/kg}$  y endosulfán beta 32  $\text{ng/kg}$ ; y en muestras del agua superficial: ametrina 760  $\text{ng/L}$ , clorpirifós 15  $\text{ng/L}$ , endosulfán alfa 6  $\text{ng/L}$ , endosulfán beta 4  $\text{ng/L}$  y diurón 1,4  $\mu\text{g/L}$  (Vargas-Azofeifa, 2010).

En la sección norte de la vertiente del Pacífico, en la cuenca del río San Blas, en una muestra de suelo se reportaron —adimensionalmente— las constantes de reparto ( $k_d$ ) para ametrina [0,2-7,3], terbutilazina [0,1-1,6], diurón [0,3-4,0], mancozeb [0,3-2,1], carbendazima [0,1-4,7] y 2,4-D [1,4-11,1]; mientras tanto, en agua se encontró glifosato [2-3]  $\text{mg/L}$  y "se estimó un  $k_d$  de 35" (Morales-Vargas, 2013).

## **1.2. Justificación y alcances**

Es importante realizar más investigaciones que evalúen la capacidad de las capas de suelo para atenuar la carga contaminante. Debido a que la atenuación involucra procesos con muchas

variables, el enfoque debe ser experimental y siempre se referirá a un suelo en particular, porque casi nunca será adecuado extrapolar las mediciones hechas en otras condiciones. Esos procesos se cuantifican con mediciones empíricas de varias propiedades fisicoquímicas o de constantes de reacciones. Si bien hay bases de datos internacionales con constantes para muchas sustancias, no siempre está disponible la información acerca de los tipos de suelos estudiados, el número de muestras o las técnicas analíticas empleadas. Por ejemplo, el valor de la constante de reparto depende tanto de la identidad del contaminante como del tipo de suelo en el que se evalúe, por lo que la extrapolación a otros suelos debe hacerse siempre de forma cautelosa, aun con un parámetro como la  $k_{oc}$  que tradicionalmente se ha considerado "universal" (Wauchope et al., 2002). Es conveniente que para cada sitio en específico se evalúe la dinámica ambiental particular de las sustancias en las condiciones locales.

A partir de la generación de datos locales se pueden calcular índices que clasifican a los plaguicidas en función de sus riesgos para el ambiente y también se pueden diseñar modelos que simulen el transporte de contaminantes a través de la zona aireada o no saturada. Estos insumos permiten a las entidades gubernamentales contar con la información y las herramientas técnicas y científicas para la toma de decisiones con el fin de mejorar la prevención de la contaminación, la gestión y el uso sostenible del recurso hídrico subterráneo.

Si se considera la explotación permanente sobre los acuíferos, el volumen aplicado de plaguicidas por hectárea en Costa Rica, el potencial de lixiviación de ciertas sustancias, así como la recarga directa de los acuíferos en las laderas volcánicas del Valle Central, se justifica realizar más investigaciones para determinar la capacidad de los suelos de atenuar la carga de contaminantes (Vargas-Azofeifa, 2017).

La zona insaturada tiene un impacto directo en la calidad del agua de recarga y su estudio debería incluirse en una gestión integrada del recurso hídrico. De esta manera, se marca la pauta para investigaciones futuras en los países tropicales en desarrollo, como Costa Rica y otros países centroamericanos, donde los estudios de atenuación son pocos, pero que si son posibles de realizar con las capacidades analíticas actuales, comunes en muchos laboratorios.

La capacidad de la zona no saturada de atenuar una carga contaminante es un problema que responde de forma probabilística a las siguientes preguntas: ¿qué ocurre con las moléculas que son dispersadas de forma intensiva en las actividades agrarias?, ¿cuáles son los procesos que enfrentan?, ¿cómo se transportan?, ¿cuáles son los reservorios donde se acumulan?, ¿a cuáles procesos de degradación se exponen?, ¿cuánta es la retención de la carga contaminante?

Una primera aproximación a la cuantificación de la atenuación se puede hacer con la determinación experimental de las constantes de reparto de cada par plaguicida/suelo. Estas constantes sirven para calcular el porcentaje de retención del contaminante y la velocidad de tránsito. Si bien, estrictamente hablando, las constantes de reparto se refieren solo a los procesos de sorción, se puede diseñar el experimento de manera tal que las constantes obtenidas sean de atenuación y cuantifiquen la capacidad de la zona no saturada para retirar sustancias xenobióticas de la fase acuosa por cualquier proceso, de manera que el agua que llega al acuífero puede tener una carga de solutos menor que la que tenía antes de infiltrar en la zona insaturada.

### **1.3. Planteamiento del problema**

Al considerar que la velocidad del agua en los acuíferos fracturados es superior a la que se mueve en los acuíferos porosos y que en la región occidental del Valle Central de Costa Rica predominan los andisoles permeables de textura franca (Alvarado et al., 2001), podría esperarse la presencia significativa de algunos contaminantes en el agua subterránea de estos lugares; sin embargo, son más bien pocos los pozos que se han reportado contaminados. Algunas razones que podrían explicar esta situación son las siguientes:

- a) que no se realizan los ensayos de monitoreo de aguas subterráneas con la frecuencia suficiente;
- b) que los ensayos realizados usan técnicas analíticas cuyos límites de detección no son los adecuados;
- c) que el volumen en el que se dispersan las sustancias causa dilución;

- d) que no ha transcurrido el tiempo necesario para que la carga contaminante lixiviada o arrastrada por el agua alcance el acuífero;
- e) que las moléculas de soluto son retenidas en las primeras capas de la zona insaturada, de manera que se reduce su concentración conforme se infiltra hacia el acuífero por difusión, advección, dilución, degradación biótica o abiótica o por procesos de sorción.

La última opción es la que se explora en este estudio. Específicamente, se plantea comprobar que los procesos que ocurren en la zona no saturada pueden atenuar la carga contaminante que lixivia o arrastra el agua que se infiltra. Como la atenuación es una combinación de varios procesos, el ensayo se plantea de manera que se englobe a todos esos procesos bajo el término de sorción para responder a la siguiente pregunta:

*¿Contribuyen los procesos de sorción a través de la zona no saturada a la atenuación de la carga contaminante lixiviada o arrastrada por el agua que infiltra?*

#### **1.4. Hipótesis**

Se puede determinar una constante de reparto que involucre a varios procesos fisicoquímicos, entre ellos los procesos de sorción, que le otorgan a los componentes de un suelo de origen volcánico la capacidad de atenuar la carga de contaminantes lixiviada o arrastrada por el agua que infiltra a través de la zona no saturada y que recarga los acuíferos subyacentes.

### **1.5. Objetivo general**

Evaluar los procesos de sorción de contaminantes en la zona no saturada para determinar si la capacidad de suelos cultivados, en una parcela ubicada en la región occidental del Valle Central de Costa Rica, es suficiente para atenuar la contaminación por agroquímicos arrastrados o lixiviados por el agua que recarga los acuíferos.

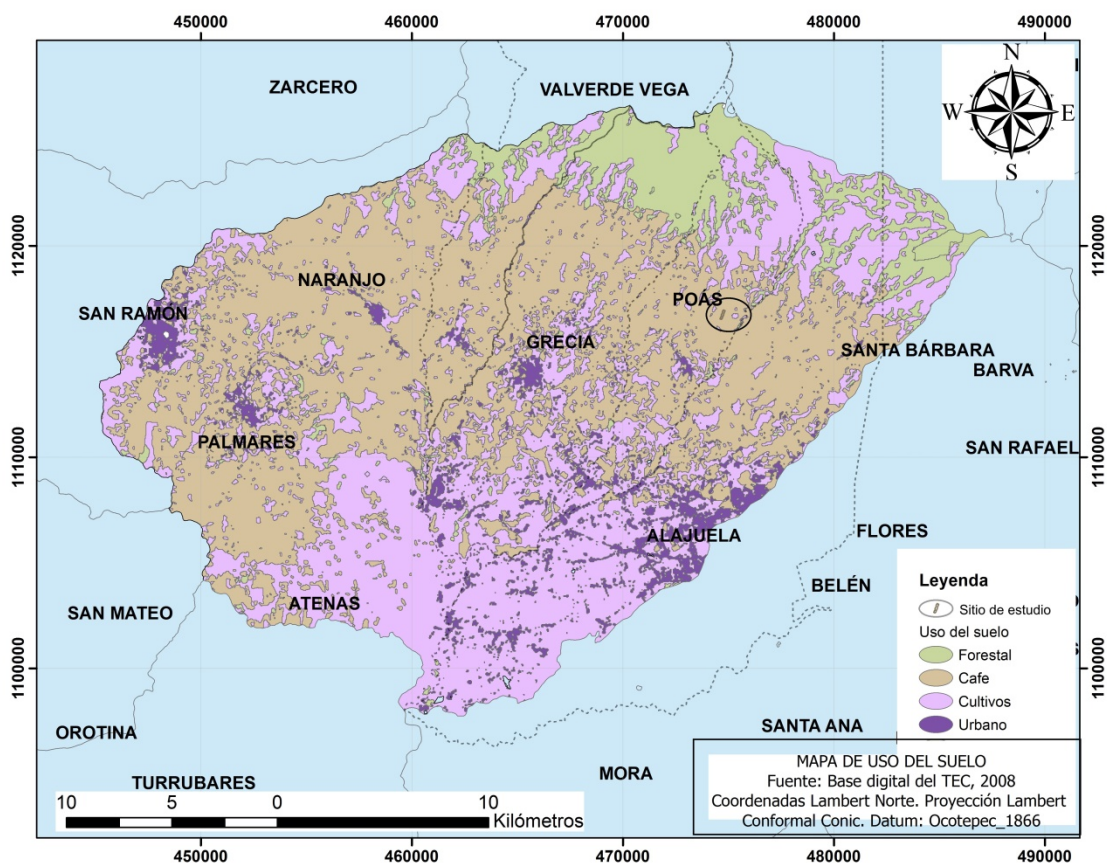
### **1.6. Objetivos específicos**

- a) Caracterizar los suelos de una parcela experimental en una zona recarga acuífera, por medio de sus parámetros físicos, químicos y su capacidad de intercambio catiónico.
- b) Indicar la presencia de residuos de contaminantes para el establecimiento de una línea base.
- c) Determinar las constantes de reparto aparente para una decena de contaminantes en muestras de suelo de la zona no saturada, para la creación de un modelo conceptual que incluya el papel que desempeña la sorción en la atenuación de la concentración de los contaminantes en el suelo.

### **1.7. La zona de estudio**

La cuenca del río Grande, en la región occidental del Valle Central de Costa Rica, en la provincia de Alajuela, tiene amplias áreas consideradas como de alta recarga de acuíferos (Vargas-Azofeifa, 2017). Las principales actividades económicas que allí se desarrollan se basan en la agricultura y en la agroindustria, principalmente la producción de café y la de caña de azúcar, los cultivos de hortalizas y de plantas ornamentales. Un mapa del uso de la tierra de esta cuenca, se presenta en la Figura 2 y demuestra que el café y la caña de azúcar son los cultivos predominantes (Salas-Porras, 2012). En estas plantaciones se utiliza tanto el agua superficial como el agua subterránea para los procesos de producción, al igual que para el abastecimiento de muchas de las poblaciones vecinas.





**Figura 2. Mapa de uso del suelo en 2008 la cuenca del río Grande**

- Mapa elaborado por Nancy Mollinedo García para este trabajo.

En las zonas más altas hay bosque, en las bajas caña y en las intermedias café, que es el uso predominante del suelo. Algunos de los café de más alta calidad se producen en esta región. El cultivo de café está asociado fuertemente a la idiosincrasia y la historia de Poás.

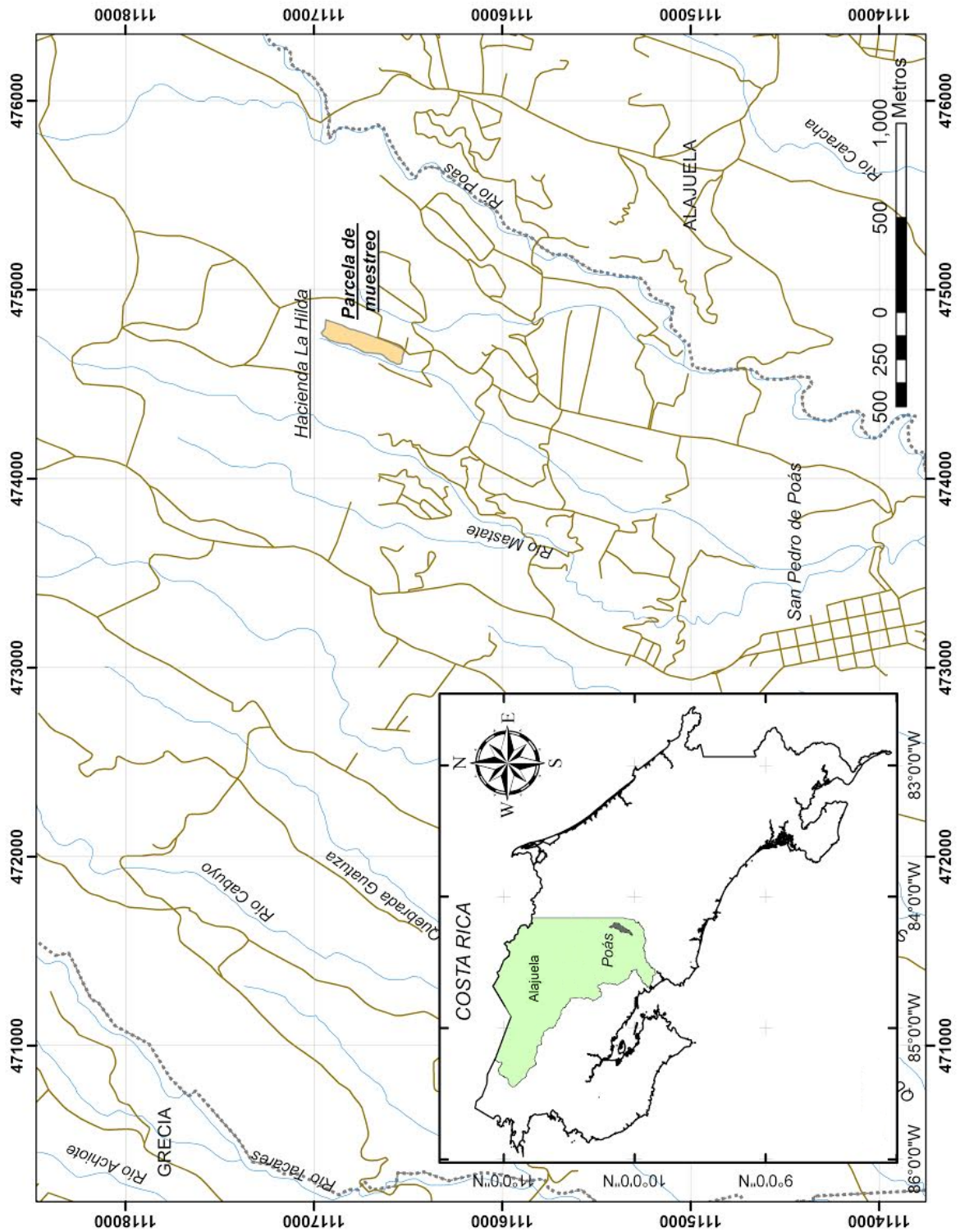
El tipo de suelo predominante en esta región es el andisol, principalmente formado a partir de ceniza volcánica, caracterizado por su color negro, su retención de humedad, su quelatización de cationes y su alto contenido de materia orgánica; en la zona del volcán Poás las arcillas comunes son alofana, gibbsita y metahaloisita (Alvarado et al., 2001).

Los andisoles del Valle Central tienen una alta porosidad total y presentan una alta velocidad de infiltración. Debido a las pendientes topográficas que van de medianas a altas, así como al uso intensivo de los suelos en las principales actividades agropecuarias, estos suelos tienen un considerable riesgo de pérdida por erosión, con la consecuente reducción en la fertilidad y en la capacidad productiva de los suelos, aunado a la abundante precipitación, se opta por usar más fertilizantes y más plaguicidas para mejorar el rendimiento de los cultivos (Alvarado et al., 2001). Adicionalmente, la poca planificación y la falta de planes reguladores o su debilidad técnica – cuando los hay– pueden provocar una pérdida en la calidad del agua y en la cantidad del recurso hídrico disponible que también se desaprovecha con el uso indiscriminado.

La cuenca del río Grande se estudia en un proyecto de investigación conjunto entre el Servicio Nacional de Aguas Subterráneas, Riego y Avenamiento (SENARA) y la Universidad de Costa Rica (UCR) “Propuesta del modelo hidrogeológico conceptual para la estimación de la disponibilidad de agua subterránea y análisis de la vulnerabilidad de los acuíferos en la zona oeste del Valle Central, cuenca del río Grande, Alajuela” (UCR-VI 113-B2-515), auspiciado por el Organismo Internacional de Energía Atómica (OIEA), cuyo objetivo específico 6° “Conocer las características físicas, químicas y microbiológicas del suelo en sitios seleccionados en la zona de estudio que permitan ayudar al entendimiento de los distintos procesos que controlan el destino de los plaguicidas en la zona no saturada”, enmarca la investigación desarrollada en esta tesis.

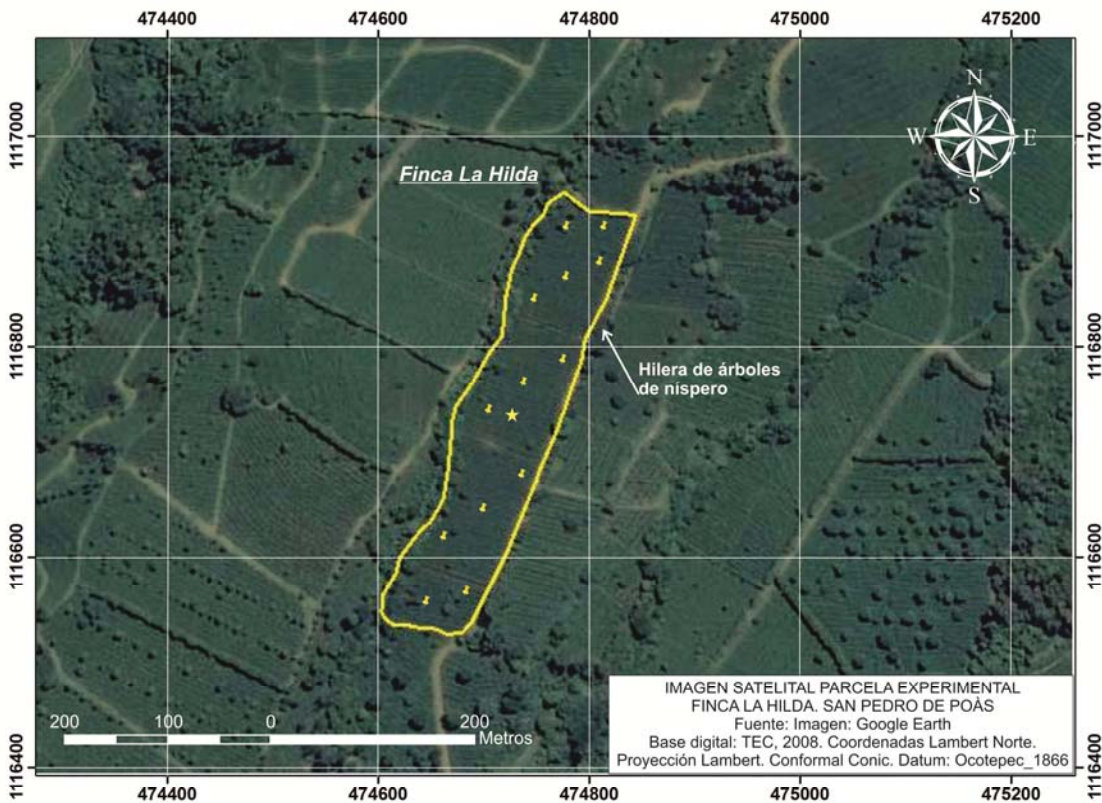
El cantón de Poás de Alajuela está en la cuenca del río Grande y en él se han identificado las áreas de recarga acuífera (Zúñiga-Guzmán, 2006). Para este trabajo se elige una parcela experimental ubicada dentro de la Hacienda La Hilda, una finca cafetalera de 440 ha situada unos tres kilómetros al noreste de San Pedro de Poás, tal y como se indica en la Figura 3. La Hilda es un sitio muy relevante en la historia, la economía y la idiosincrasia poaseñas (Murillo-Esquivel, 1988).

Según la vista satelital de Google Earth® (Figura 4), la parcela tiene un área de 38500 m<sup>2</sup>; un perímetro de 1070 m que delinea un polígono irregular –algo parecido a un rectángulo– con un largo máximo de 450 m y un ancho que varía entre 87 m y 65 m, con una pendiente leve (5 % - 6 %) dirigida de norte a sur entre los 1318 m y 1282 m sobre el nivel del mar. La parcela se identifica fácilmente porque en el lado este hay una hilera de árboles de níspero.



**Figura 3. Mapa de la ubicación de la parcela experimental. Finca La Hilda. San Pedro de Poás**

- Mapa realizado por gentileza de Nancy Mollinedo García para este documento.



**Figura 4. Imagen satelital de la parcela experimental. Finca La Hilda. San Pedro de Poás**

- Se ha destacado digitalmente el área de interés. Las marcas en amarillo indican los sitios donde se hicieron hoyos para el muestreo de suelo en septiembre del 2016.
- Tomada de Google Earth®2016. Fecha de la imagen: 9 de enero 2016. La posición estimada del punto central (la estrella) es 10°05'55,71"N 84°13'50,66"O (0474712 1116682) elevación 1292 m s.n.m.

En la parcela (Figura 5) se ha cultivado café por lo menos durante los últimos diecinueve años, aunque en el pasado también se cultivó caña, así lo indica el gerente de operaciones de la Finca La Hilda, el Ing. Mariano Vargas, quien explica que se realiza “un manejo inteligente y eficiente de los plaguicidas con el fin de reducir la carga contaminante y la frecuencia de aplicación”. En el Anexo I se puede leer una entrevista al Ing. Vargas quien también generó un documento de uso interno en el que se presenta información recopilada acerca del uso de plaguicidas en la finca (Vargas-Ch., 2013).



**Figura 5. Vista panorámica de la parcela experimental en Finca La Hilda**

- Fotografía por Jerson González Hernández el 25 de septiembre del 2016 en finca La Hilda.

## 1.8. Fuentes de financiamiento

Esta investigación se realiza gracias al apoyo económico de:

- el respaldo del proyecto de investigación UCR-VI 113-B2-515 (ver sección 1.7) conjunto entre el Servicio Nacional de Aguas Subterráneas, Riego y Avenamiento (SENARA) y la Universidad de Costa Rica (UCR) “Propuesta del modelo hidrogeológico conceptual para la estimación de la disponibilidad de agua subterránea y análisis de la vulnerabilidad de los acuíferos en la zona oeste del Valle Central, cuenca del río Grande, Alajuela”, auspiciado por el Organismo Internacional de Energía Atómica (OIEA), dirigido por la geóloga M.Sc. Ingrid Vargas Azofeifa;
- la colaboración de la Escuela Centroamericana de Geología UCR y de su director Rolando Mora Chinchilla: un cuarto de tiempo de dedicación al proyecto, giras y donación de los ensayos en el laboratorio de Geoquímica y en el laboratorio de Geotecnia;
- una beca del Sistema de Estudios de Posgrado (SEP) de la UCR;
- una beca del programa de becas CeNAT-CONARE del Consejo Nacional de Rectores (CONARE) de Costa Rica, a través de la Dirección de Gestión Ambiental del Centro Nacional de Alta Tecnología (CeNAT) dirigida por el Ing. Allan Campos y gestionada por la Fundación Centro de Alta Tecnología (FunCeNAT);
- la contribución total del Laboratorio de Bioprospección del Centro Nacional de Innovaciones Biotecnológicas CENIBiot-CeNAT, dirigido por la química Dra. Gina Porras Brenes;
- la donación parcial de los ensayos del Laboratorio de Análisis de Residuos de Plaguicidas del Instituto Regional de Estudios en Sustancias Tóxicas de la Universidad Nacional de Costa Rica (Larep-IRET-UNA), laboratorio dirigido por el químico M.Sc. Clemens Ruepert;
- por fondos propios.

## **2. Marco teórico**

Las moléculas xenobióticas liberadas al suelo son arrastradas por la escorrentía y la infiltración. En el suelo pueden inmovilizarse y degradarse. Estos procesos se describen a continuación.

### **2.1. Movilidad de contaminantes en el suelo**

Para estudiar si la zona no saturada de un suelo puede atenuar la carga contaminante del agua que infiltra a través de ella, hay que tomar en cuenta la movilidad de las moléculas del contaminante.

Esta movilidad se da cuando el contaminante pasa a las fases fluidas (líquida o gaseosa) y ocurre de forma compleja bajo condiciones alejadas de los equilibrios hidráulico, químico y físico (Köhne, Köhne, & Šimůnek, 2006).

El proceso de lixiviación sucede cuando una sustancia disuelta en el medio líquido avanza con el movimiento de la disolución acuosa, mientras que las sustancias insolubles son arrastradas por ese movimiento. En ocasiones, los términos lixiviación y arrastre se emplean como sinónimos, como por ejemplo en esta definición: "la lixiviación se define como el paso del agua a través de los poros del suelo por la acción de la fuerza de gravedad, arrastrando a su paso, además de partículas del suelo, toda clase de productos y sustancias solubles en agua o que no estén bien adheridas a las partículas del suelo" (García-G., 1997).

Al aplicar plaguicidas en los cultivos, apenas un 5 % es aprovechable (García-G., 1997; Pimentel & Levitan, 1986; Waite, Cessna, Grover, Kerr, & Snihura, 2002). El resto de la carga de contaminantes se dispersa en el ambiente. De la misma manera, las moléculas producidas en las reacciones de degradación o biodegradación (los metabolitos) pueden transportarse y contaminar el medio debido a su ecotoxicidad intrínseca. Unas y otras pueden seguir varias rutas que incluyen: el arrastre, la lixiviación y la dilución en cuerpos de agua superficiales, la retención en el suelo por la presencia de minerales arcillosos o por la materia orgánica, la degradación o la biodegradación y la evaporación (Tindall et al., 1999; Van Eerd, Hoagland, Zablotowicz, & Hall, 2003). Si después de experimentar todos esos procesos aún persistiera una carga contaminante

significativa, existe todavía una probabilidad de que se lixivie o arrastre hacia las aguas subterráneas. Esa probabilidad es mayor si el flujo de agua es más rápido que los procesos que puedan atenuar la carga contaminante y depende de varios factores que se resumen en el siguiente Cuadro 1.

**Cuadro 1. Factores que afectan la lixiviación de los plaguicidas**

Factores determinantes Ámbito		Riesgo de lixiviación Menor – Mayor +
<b>Propiedades de los plaguicidas</b>	Persistencia en el suelo	+
	Adsorción en el suelo	--
<b>Condiciones del sitio</b>	Precipitación (lluvia)	+
	Profundidad del nivel freático	-
<b>Prácticas agrícolas</b>	Frecuencia del labrado	-
	Riego	+
<b>Aplicación de los plaguicidas</b>	Sobre suelo o incorporado en él	++
	Mediante riego	++
	Sobre el follaje	+
	Dosis	+
<b>Propiedades del suelo</b>	Contenido de materia orgánica	-
	Contenido de arcilla	--
	Macro porosidad (fisuras)	++

- Modificado de (Ruepert et al., 2005).

La persistencia se define como la tendencia de un determinado compuesto a conservar su integridad molecular, química, física y funcional en el medio a través del cual es transportado luego de que es liberado al ambiente (Navarro, Vela, & Navarro, 2007). Así, una mayor persistencia del contaminante en el suelo conlleva a un mayor riesgo de contaminación del agua subterránea. La persistencia es determinada por la resistencia del compuesto a los procesos de degradación a los que puede estar sujeto a lo largo del tiempo (García-G., 1997). Un contaminante puede ser degradado por acción de la luz solar, por degradación química o por biodegradación aeróbica o anaeróbica (Kerle, Jenkins, & Vogue, 1994). La biodegradación constituye la principal vía de degradación de plaguicidas ya depositados en el suelo y está mediada principalmente por microorganismos, en especial por bacterias (Van Eerd et al., 2003).



Conforme el agua se mueve a través de los medios, transporta a las moléculas de soluto con ella y puede cambiar la concentración de los solutos debido a diferentes procesos. En una dimensión  $x$ , esto se describe según la ecuación:

$$\frac{\partial C_a}{\partial t} = D_L \frac{\partial^2 C_a}{\partial x^2} - v_x \frac{\partial C_a}{\partial x} - \frac{\rho_b}{\theta} \frac{\partial C_s}{\partial t} + \left( \frac{\partial C}{\partial t} \right)_{rxn}$$

---

**Ecuación 1.      Dispersión y advección en el transporte unidimensional de un soluto en un medio poroso homogéneo**

---

En donde:

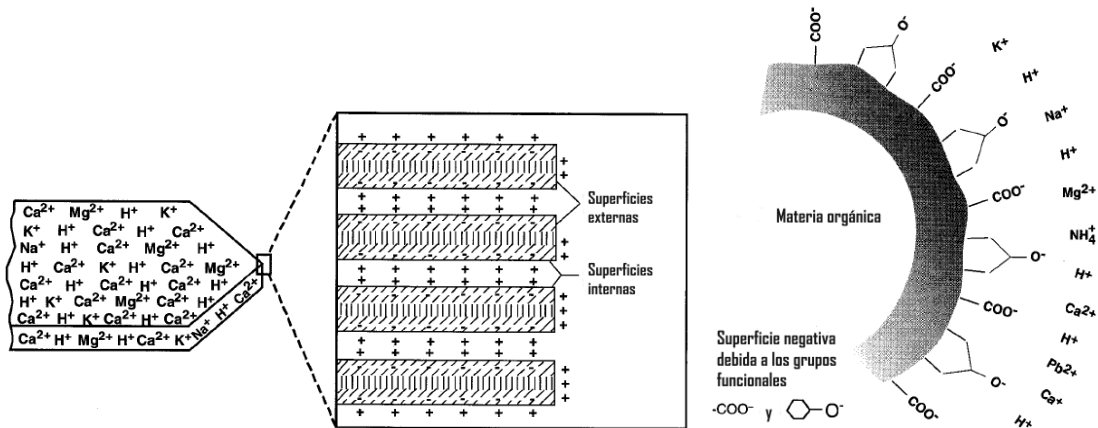
- $C_a$ : concentración del soluto ( $\text{g}/\text{m}^3$ );  $t$ : tiempo (segundos, s);  $D_L$ : coeficiente longitudinal de dispersión ( $\text{m}^2/\text{s}$ )
- $v_x$ : la componente  $x$  de la velocidad lineal media ( $\text{m}/\text{s}$ );  $\theta$ : si el medio es insaturado es el contenido de humedad (%), si es saturado es la porosidad;  $\rho_b$ : densidad ( $\text{kg}/\text{m}^3$ ) { $1000 \text{ kg}/\text{m}^3 = 1 \text{ g}/\text{mL}$ } de la fracción sólida del medio;
- modificado de (Fetter, 1999).

Dicha ecuación expresa que el cambio de la concentración  $C_a$  de un analito en el tiempo  $t$  depende de cuatro términos. El primero es el término de difusión que es por el movimiento aleatorio (browniano) en todas direcciones. El segundo término es el de advección, debido al movimiento del agua  $v_x$ . El tercer término se refiere a la sorción e implica que las moléculas se retardan con respecto a la velocidad del agua (Fetter, 1999). La resolución analítica del término de sorción requiere que se elija un modelo matemático para la expresión de la sorción. El cuarto término se refiere a todos los procesos que involucran un cambio en la concentración del soluto debido a las reacciones de degradación química o biológica, tanto en el medio acuoso como en la interfase entre el suelo y la disolución acuosa intersticial.

Mientras que la difusión y la advección disminuyen la concentración de la sustancia porque las moléculas se mueven paulatinamente en volúmenes mayores, la degradación biótica y la abiótica disminuyen la concentración por reducción de la masa de la sustancia. La retención de las moléculas en la interfase agua/suelo reduce la concentración porque el número de moléculas de soluto en la fase acuosa es menor debido a la inmovilización de las moléculas en los componentes

de las diferentes capas de suelo. Cualquier proceso que disminuya la concentración de un soluto en el agua contribuye con la atenuación, pero solamente los procesos de sorción modifican la velocidad de los solutos (retardación) (Fetter, 1999).

Relacionado con la sorción está el intercambio iónico, que es el proceso en el que una sustancia es reemplazada por otra en una superficie sólida (Appelo & Postma, 1994). Este se ilustra en la Figura 6, donde se representa esquemáticamente la superficie de la arcilla y la de los agregados de materia orgánica con los grupos funcionales de carga parcial negativa dirigidos hacia la disolución del suelo. Los iones de la disolución pueden ser intercambiados con los de la arcilla o pueden adherirse electrostáticamente a las superficies orgánicas por medio de procesos de sorción y desorción (Deutsch, 1997). La capacidad de intercambio catiónico relaciona el contenido de arcillas, el porcentaje de materia orgánica y el contenido de óxidos e hidróxidos, a través de diferentes modelos empíricos y cuantifica el proceso de sorción en este caso (Appelo & Postma, 1994).



**Figura 6. Representación esquemática del intercambio iónico y su relación con la sorción y la desorción de iones**

- En la parte izquierda se representa esquemáticamente una arcilla silícica con sus capas internas y externas con una carga neta negativa y con iones intercambiables con otros iones de la disolución del suelo;
- En la parte derecha se muestra interaccionar a los cationes con la materia orgánica a través de los procesos de sorción y desorción con la carga parcial negativa de los grupos funcionales;
- Modificado de (Deutsch, 1997).

Debido a las variaciones de la densidad de carga entre cada tipo de arcilla y entre sitios diferentes de ella, la fracción de arcilla mineral también puede retener algunos contaminantes (Li, Sheng, Teppen, Johnston, & Boyd, 2003). Sin embargo, es el contenido de materia orgánica (disuelta o adherida) el que es determinante en el comportamiento "sortivo" o "sorbente" (i.e. en la capacidad para retener contaminantes) (Barriuso, Andrades, Benoit, & Houot, 2011). La fracción de materia orgánica del suelo tiene su origen principal en la descomposición de la materia orgánica cerca de la superficie de donde se dispersa tanto vertical como horizontalmente; en función de las características de solubilidad de sus componentes, la materia orgánica del suelo se divide en: ácidos húmicos, ácidos fúlvicos, ácidos himatomelámicos y huminas, que constituyen grandes "familias" de moléculas muy complejas; por ejemplo, los ácidos húmicos tienen masas molares entre diez mil y cincuenta mil dalton y forman complejos coloidales tridimensionales reticulados en función del pH y la presencia de sales (Berkowitz et al., 2014).

## **2.2. Los procesos de sorción**

La sorción se refiere al reparto de una sustancia entre una fase acuosa y una fase sólida (suelo, biota, materia orgánica, minerales u otras superficies) por medio de enlaces covalentes (quimisorción) o por medio de fuerzas de van der Waals (fisorción) y las moléculas son retenidas por un periodo de tiempo (Laidler & Meiser, 1997; Navarro et al., 2007).

Las relaciones entre la concentración instantánea de un contaminante en cada una de las fases de la zona no saturada se representan por constantes de equilibrio. Cuando las fases son el agua intersticial y la superficie del suelo, los procesos se agrupan bajo el término sorción porque es menos complicado tratarlos globalmente que hacerlo de forma aislada. La retención ocurre a través de los procesos de sorción: adsorción (en la interfase, bidimensional), absorción (en el seno de la fase sólida, tridimensional), desorción e intercambio iónico. Otra clasificación, esta vez en términos energéticos, se presenta en el Cuadro 2.

**Cuadro 2. Comparación entre diferentes tipos de sorción**

Categoría	Quimisorción	Fisisorción
Ámbito de energía	[100 kJ/mol – 500 kJ/mol]	Menor a 20 kJ/mol
Interacciones intermoleculares	Interacciones covalentes. Estudiada por Langmuir en 1916	Interacciones de van der Waals
Formación de capas	Monocapa: la superficie queda saturada con una capa unimolecular	Varias capas son posibles. Incluso sobre la capa formada por quimisorción
Cinética	Lenta	Rápida
Energía de activación	Mayor	Menor
Otra denominación	Sorción química	Sorción física

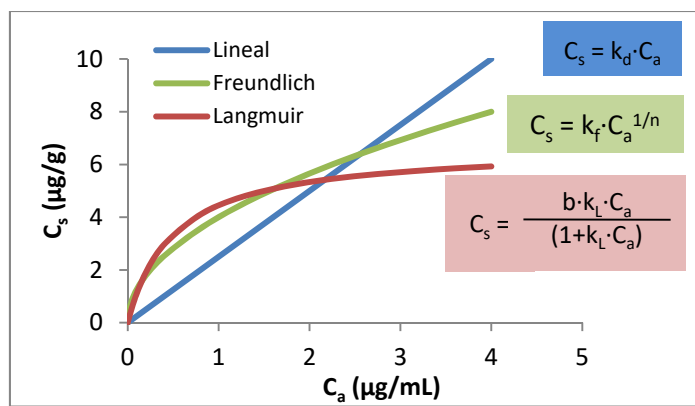
- Modificado de (Laidler & Meiser, 1997).

La entropía de un sistema aumenta porque el proceso de sorción genera hay un mayor número de estados posibles en todas la fases. Esta tendencia espontánea ocurre mientras que las moléculas tengan la energía suficiente como para vencer las barreras que imponen las interacciones intermoleculares, hasta alcanzar un balance entre llevan la energía libre de Gibbs más negativa, es un balance entre la tendencia hacia un aumento de la entropía del sistema (relacionado con el mayor número de estados posibles) y las barrera energéticas que impone la entalpía del sistema. Las interacciones entálpicas, por su parte, incluyen el puente de hidrógeno, los procesos de intercambio de ligandos, los mecanismos de protonación (relacionados con interacciones electrostáticas), los enlaces pi (traslape de orbitales  $\pi$  perpendiculares a anillos aromáticos), las interacciones aditivas de London y van der Waals multipolo (dipolo - dipolo o dipolo - dipolo inducido, fuerzas de dispersión) (Berkowitz et al., 2014).

La intensidad de la sorción depende de la predominancia entre las magnitudes relativas de las siguientes interacciones moleculares: contaminante/contaminante; contaminante/agua; contaminante/suelo, que son función de las propiedades físicas y químicas tanto del suelo como del contaminante (Pignatello & Xing, 1996; Senesi, 1992). Por ejemplo y de manera simplificada, se puede afirmar que los suelos con alto contenido de arcilla –o de materia orgánica– tienen un elevado potencial de adsorber plaguicidas hidrofóbicos, pues al ser retenidos, retrasan el proceso de lixiviación y hay más tiempo para que se degraden. Sucede lo opuesto cuando los suelos son ricos en arenas, ya que son más permeables y la movilidad de los plaguicidas hidrofóbicos se ve incrementada (Kerle et al., 1994).

El coeficiente de sorción  $k_d$  y el coeficiente de sorción normalizado por la fracción de materia orgánica presente en el suelo  $k_{oc}$ , son unos parámetros usados para describir el comportamiento, las rutas y el destino de los plaguicidas en el ambiente y con ellos se mide la intensidad de la sorción en la interfase agua/suelo (Wauchope et al., 2002).

Los experimentos de sorción suelen hacerse a temperatura constante en ensayos de equilibrios sucesivos (ensayos en lote) con variaciones graduales en la composición de la mezcla que se estudia y los datos se ajustan a alguna de las isotermas de sorción, las más comunes se muestran en la Figura 7 para obtener el valor de la constante de reparto, cuyo subíndice indica el modelo matemático:  $k_d$  lineal,  $k_L$  de Langmuir y  $k_f$  de Freundlich.



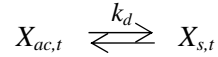
**Figura 7. Isotermas de sorción lineal, Langmuir y Freundlich**

Donde:

- $C_a$ : concentración del soluto ( $\mu\text{g/mL}$ );  $C_s$ : masa de sorbato sorbida por unidad de masa del suelo (sorbente) ( $\mu\text{g/g}$ );  $k_d$ : constante lineal de reparto o coeficiente de distribución ( $\text{mL/g}$ );  $k_f$ : constante de Freundlich ( $\text{mL/g}$ );  $1/n$ : exponente de Freundlich (adimensional);  $k_L$  constante de equilibrio de Langmuir ( $\text{mL/g}$ );
- Modificado de (Laidler & Meiser, 1997).
- Ver el detalle de las ecuaciones en la sección 2.3.

### 2.3. Definiciones y relaciones matemáticas

La constante de reparto se define de acuerdo con el equilibrio y la ecuación siguientes:



$$k_d = \frac{C_{s,fin}}{C_{a,fin}} = \frac{m_{s,fin}}{m_{a,fin}} \cdot \frac{V_{ac}}{m_{suelo}}$$

#### Ecuación 2. Definición de la constante de reparto

---

En donde:

- $k_d$ : la constante de reparto o coeficiente de distribución;
- $X$ : es la sustancia estudiada, el sorbato;  $s$ : sorbido en el suelo;  $ac$ : acuoso;  $a$ : remanente en la disolución acuosa;  $m$ : masa en cada fase ( $\mu\text{g}$ );
- $m_{suelo}$ : masa de suelo (g), el sorbente;  $V_{ac}$ : volumen de la disolución acuosa (mL);
- $C$ : concentración de  $X$ ;  $C_a$ : concentración ( $\mu\text{g/L}$ ) en la disolución acuosa de  $X$ ;  $C_s$ : masa de sorbato sorbida por unidad de masa del suelo (sorbente) ( $\mu\text{g/g}$ );
- $t$ : se refiere al instante  $t$  (horas);  $fin$ : al finalizar el ensayo de equilibrios sucesivos;
- Nótese que la  $k_d$  es dependiente de la relación agua:suelo  $V_{ac}/m_{suelo}$ ;
- $k_{oc}$ : la constante de reparto entre la disolución acuosa del suelo y el suelo mismo normalizada por la fracción de materia orgánica ( $f_{oc}$ ) presente en el suelo  $\Rightarrow k_{oc} = k_d / f_{oc}$ ;
- Modificado de (OECD/OCDE, 2000).

El número de moléculas que se adhiere a la superficie del suelo es dependiente de la concentración inicial del sorbato y también de la temperatura. La energía térmica de las moléculas —la energía cinética molecular promedio— es una variable que puede fijarse manteniendo la temperatura constante y es un requisito para la aplicación de los modelos comunes de sorción.

El porcentaje de retención es el porcentaje de la cantidad de la sustancia —al inicio del ensayo— que es retenido en el suelo al finalizar el ensayo. Supone que la sustancia no se degrada durante el ensayo y que no se adsorbe significativamente en las paredes del recipiente. El porcentaje de retención se calcula en cualquier instante como se indica en la Ecuación 3:

$$Rn_{t_i} = 100 \cdot \frac{m_{s,t_i}}{m_0}$$

### Ecuación 3. Porcentaje de retención

---

En donde:

- $Rn_{t_i}$ : el porcentaje de retención en el tiempo  $t_i$  (%); al finalizar el experimento  $t_i = \text{fin}$  y  $Rn_{t_i} = Rn_{\text{fin}} = Rn_f$ ;
- $m_{s,t_i}$  = masa ( $\mu\text{g}$ ) de la sustancia sorbida en el suelo en el tiempo  $t_i$  (o masa removida de la disolución acuosa);
- $m_0$  = masa ( $\mu\text{g}$ ) de la sustancia agregada al inicio del ensayo, cuando  $t_i = 0$ ;
- Modificado de (OECD/OCDE, 2000) donde se le llama porcentaje de adsorción.

La relación entre  $Rn_f$  (el porcentaje de retención al finalizar el experimento) y  $k_d$  es se obtiene a partir de las dos ecuaciones anteriores y el resultado es el siguiente:

$$k_d = \frac{Rn_f}{100 - Rn_f} \cdot \frac{V_{ac}}{m_{suelo}} \quad ; \quad Si \quad \frac{V_{ac}}{m_{suelo}} = 1 \implies Rn_f = \frac{100k_d}{1 + k_d}$$

### Ecuación 4. Relación entre la constante de reparto y el porcentaje de retención

---

En donde:

- $Rn_f$ : el porcentaje de retención (%) al finalizar el ensayo de equilibrios sucesivos;  $m_{suelo}$ : masa de suelo;
- $V_{ac}$ : Volumen de la fase acuosa que, en este caso, es el volumen agregado de la disolución de  $\text{CaCl}_2$  0,01 mol/L;
- Modificado de (OECD/OCDE, 2000).

Si las moléculas sorbidas lo hacen a través de enlaces químicos (quimisorción), la entalpía de adsorción es del mismo orden de magnitud que la de una reacción química y forma una capa monomolecular en la superficie que se ajusta al modelo de Langmuir (Ecuación 5), en el cual se supone que los sitios activos de la superficie del sorbente son finitos, que todos son iguales y que las moléculas sorbidas no se desplazan por la superficie ni interaccionan entre ellas. Este modelo predice que la entalpía de adsorción es independiente de la fracción de superficie cubierta en el equilibrio (Castellan, 1987; González-Hernández, 2014; Laidler & Meiser, 1997).

$$\frac{\varphi}{1-\varphi} = k_L \cdot C_a \Rightarrow \varphi = \frac{k_L \cdot C_a}{1 + k_L \cdot C_a} \xrightarrow{b \cdot \varphi = C_s} C_s = \frac{b \cdot k_L \cdot C_a}{1 + k_L \cdot C_a} \therefore \frac{1}{C_s} = \frac{1}{b} + \frac{1}{bk_L \cdot C_a}$$

### Ecuación 5. Isoterma de Langmuir

- En donde:  $k_L$  es la constante de equilibrio de Langmuir;  $\varphi$  es la fracción molar de sitios ocupados en la superficie;  $(1-\varphi)$  es la fracción molar de sitios desocupados en la superficie (%);  $\varphi \cdot (1-\varphi)^{-1}$  es la razón entre sitios ocupados y los sitios desocupados;  $C_a$  es la concentración del sorbato en la fase acuosa en el equilibrio;  $C_s$  es la masa de sorbato sorbida en el equilibrio por unidad de masa;  $b$  es una constante de proporcionalidad entre la masa de sorbato sorbida y el número de sitios ocupados ( $b \cdot \varphi = C_s$ );
- Si un sorbato X se une a un sitio desocupado (S) en la superficie del sorbente, se ocupa el sitio (denominado como XS) según la ecuación  $X_{(ac)} + S_{(s)} \rightleftharpoons XS_{(s)}$ , cuya expresión de equilibrio es  $k_L = \varphi \cdot (1-\varphi)^{-1} / C_a$  a partir de la cual se desarrollan las ecuaciones anteriores (Castellan, 1987; Laidler & Meiser, 1997).

Si alguno de los supuestos de la isoterma de Langmuir se incumple (en particular, si la entalpía de sorción disminuye con el aumento de la superficie cubierta) entonces es preciso aplicar otro modelo. Uno de ellos es la isoterma de Brunauer, Emmet y Teller (BET) que supone la formación de capas adicionales adsorbidas sobre las anteriores; en consecuencia, la entalpía de adsorción de la primera capa de moléculas del sorbato con la superficie del adsorbente es diferente a la entalpía de las interacciones entre las capas del sorbato y similar a la entalpía de licuefacción de la sustancia (Castellan, 1987).

La isoterma de Freundlich (Ecuación 6) relaciona la cantidad sorbida con la concentración del sorbato en la disolución acuosa. Aunque este modelo falla a muy altas concentraciones, es el recomendado para el cálculo de las constantes de reparto entre el suelo y el agua (Castellan, 1987).

$$C_s = k_f \cdot C_a^{1/n} \xrightarrow{\text{que lleva a}} \ln(C_s) = \ln(k_f) + 1/n \cdot \ln(C_a)$$

### Ecuación 6. Isoterma de Freundlich

En donde:

- $C_s$ : la masa sorbida (algunos textos usan  $x$ ) por unidad de masa de sorbente (en algunos textos  $m_s$ ) ( $\mu\text{g/g}$ );
- $C_a$ : la concentración remanente en la disolución acuosa ( $\mu\text{g/mL}$ );
- $k_f$  (constante de Freundlich) y  $1/n$  son constantes que se pueden obtener de un gráfico  $\ln(C_s)$  vs.  $\ln(C_a)$ ;
- $k_{foc}$ : la constante de reparto entre la disolución acuosa del suelo y el suelo mismo –obtenida por la isoterma de Freundlich– normalizada por la fracción de materia orgánica ( $foc$ ) presente en el suelo  $\Rightarrow k_{foc} = k_f / foc$ .



De cada uno de los modelos matemáticos mencionados puede deducirse una expresión analítica (Ecuación 7) del factor de retardo (RT) de la sustancia con respecto al movimiento del agua, este retardo es causado por la sorción. La velocidad del soluto es entonces  $v_{\text{soluto}} = v_x/RT$ . Nótese que solo la versión lineal es independiente de la concentración en el medio.

$$RT = 1 + \frac{\rho_s k_d}{\theta} \quad \text{Lineal}$$

$$RT_f = 1 + \frac{\rho_s k_f \cdot C_a^{\frac{1}{n}-1}}{\theta \left(\frac{1}{n} - 1\right)} \quad \text{Freundlich}$$

$$RT_L = 1 + \frac{\rho_s b k_L}{\theta (1 + k_L \cdot C_a)^2} \quad \text{Langmuir}$$

### Ecuación 7. Factores de retardo

En donde:

- $RT$ : factor de retardo adimensional –lineal,  $f$ : Freundlich o  $L$ : Langmuir, debido a los procesos de sorción– del soluto con respecto a  $v_x$ ;  $1/RT \cdot 100$  es el porcentaje de retardo con respecto a  $v_x$ ;  $v_{\text{soluto}} = v_x/RT$ ;
- $v_x$  la componente  $x$  de la velocidad lineal media (m/s) del agua;  $C_a$ : concentración del soluto ( $\text{g}/\text{m}^3$ );  $t$ : tiempo (segundos, s);  $D_L$ : coeficiente longitudinal de dispersión ( $\text{m}^2/\text{s}$ );  $\theta$ : si el medio es insaturado es el contenido de humedad (%), si es saturado es la porosidad;  $\rho_s$ : densidad relativa (adimensional) de la fracción sólida del medio;  $k_d$ : constante lineal de reparto o coeficiente de distribución ( $\text{m}^3/\text{g}$ );  $k_f$ : constante de Freundlich ( $\text{m}^3/\text{g}$ );  $1/n$ : exponente de Freundlich (adimensional);  $k_L$  constante de Langmuir y  $b$  constante de ese modelo.
- A partir de la Ecuación 1, cada modelo se sustituye en la ecuación  $RT = 1 + \frac{\rho_s}{\theta} \frac{\partial C_s}{\partial t}$  y se deriva.
- Derivación según el modelo lineal:  $C_s = k_d \cdot C_a$

$$-\frac{\rho_s}{\theta} \frac{\partial C_s}{\partial t} = -\frac{\rho_s}{\theta} \frac{\partial [k_d \cdot C_a]}{\partial t} = -\frac{\rho_s k_d}{\theta} \frac{\partial C_a}{\partial t}$$

- Derivación según el modelo de Freundlich:  $C_s = k_f \cdot C_a^{1/n}$

$$-\frac{\rho_s}{\theta} \frac{\partial C_s}{\partial t} = -\frac{\rho_s}{\theta} \frac{\partial [k_f \cdot C_a^{1/n}]}{\partial t} = -\frac{\rho_s k_f \cdot C_a^{\frac{1}{n}-1}}{\theta \left(\frac{1}{n} - 1\right)} \frac{\partial C_a}{\partial t}$$

- Derivación según el modelo de Langmuir:  $C_s = b k_L \cdot C_a / (1 + k_L \cdot C_a)$

$$-\frac{\rho_s}{\theta} \frac{\partial C_s}{\partial t} = -\frac{\rho_s}{\theta} \frac{\partial \left[ \frac{b k_L \cdot C_a}{1 + k_L \cdot C_a} \right]}{\partial t} = -\frac{\rho_s b k_L}{\theta (1 + k_L \cdot C_a)^2} \frac{\partial C_a}{\partial t}$$

- Ecuaciones modificadas de (Fetter, 1999).

#### 2.4. Propiedades de los plaguicidas seleccionados

Para este estudio se escoge un grupo de plaguicidas que se extraen y analizan simultáneamente. Esto se hace así por conveniencia analítica, para ahorrar costos y porque no se encuentran cantidades cuantificables de ningún plaguicida en las muestras de suelo analizadas en 2015 (que se muestran en la sección 4.3). Las moléculas elegidas son: un carbamato insecticida (carbaril), un fungicida (clorotalonil) y nueve herbicidas: cinco triazinas (ametrina, atrazina, simazina, terbutrina y terbutilazina), una triazinona (hexazinona), un uracilo (bromacil), y dos fenilureas cloradas (diurón y linurón).

Se presentan algunas propiedades de los plaguicidas escogidos en el Cuadro 3. Estos valores se consultan en agosto del 2016 de la colección de datos en línea referida por la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC) de la Universidad de Hertfordshire "Pesticide Properties Data Base" y se complementaron con los de otras bases de datos. Los enlaces a todas ellas se presentan seguidamente:

1. Pesticide Properties Data Base (University of Hertfordshire, 2016)  
<http://sitem.herts.ac.uk/aeru/footprint/es/atoz.htm>
2. Pesticide Action Network (PAN) Pesticide Database <http://www.pesticideinfo.org>;
3. Pubchem de la American Chemical Society <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov>
4. Portail Substances Chimiques de L'Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques (INERIS) <http://www.ineris.fr/substances/fr>
5. Manual de plaguicidas de Centroamérica, IRET-UNA  
<http://www.plaguicidasdecentroamerica.una.ac.cr/index.php/base-de-datos-menu>
6. Sigma-Aldrich, marca comercial de los patrones usados  
<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/AdvancedSearchPage.do>
7. Herbiguide <http://www.herbiguide.com.au>
8. Chemspider <http://www.chemspider.com/>

Cuadro 3. Sustancias elegidas para el ensayo en lote

Sustancia	Sol.	$k_{ow}$	$k_{oc}$	$k_f$	$k_{foc}$	1/n	Ámbitos
ametrina	200	427	316	76,81	5115	0,86	$k_f$ [1,35-194,6] mL/g; $k_{foc}$ [38,6-14969] mL/g; 1/n [0,60-1,22]; suelos = 3.
atrazina	35	501	100	3,2	174	1,07	$k_f$ [1,3-6,3] mL/g; $k_{foc}$ [70-429] mL/g; 1/n [1,04-1,10]; suelos = 13.
simazina	5	200	130	15,88	750	0,76	$k_f$ [4,59-20,6] mL/g; $k_{foc}$ [124-1585] mL/g; 1/n [0,33-0,89]; suelos = 3.
terbutrina	25	4570	2432	30,7	518	1,1	$k_f$ [4,3-109,9] mL/g; $k_{foc}$ [392-605] mL/g; 1/n [1,01-1,35]; suelos = 5
terbutilazina	6,6	2510	219	5,1	231	0,93	$k_f$ [2,1-10,49] mL/g; $k_{foc}$ [151-333] mL/g; 1/n [0,88-0,98]; suelos = 9.
terbutilazina-2-OH	7,19	—	—	3,9	187	0,91	$k_f$ [1,19-8,36] mL/g; $k_{foc}$ [104-279,7] mL/g; 1/n [0,8-1,31]; suelos = 7.
hexazinona	33000	14,8	54	—	—	—	$k_{oc}$ 610 valor promedio de ocho pruebas en tres tipos de suelo.
bromacil	815	75,9	32	2,9	117	0,917	Para sedimentos de agua dulce $k_f$ [0,56-6,35] mL/g; $k_{foc}$ [26,3-289] mL/g; 1/n [0,89-0,98]; suelos = 9.
carbaril	9,1	229	300	2,6	211	0,814	$k_f$ [1,74-3,52] mL/g; $k_{foc}$ [177-249] mL/g; 1/n [0,784-0,840]; suelos = 4. $k_f$ [0,31-3,52] mL/g; $k_{foc}$ [134-320] mL/g; 1/n [0,78-2,10]; suelos = 8.
clorotalonil	0,81	871	2632	27,2	1288	0,90	$k_f$ [3,0-74,1] mL/g; $k_{foc}$ [330-7000] mL/g; 1/n [0,83-0,95]; suelos = 12. $k_f$ [96,3-1357] mL/g; $k_{foc}$ [13462-52585] mL/g; 1/n [0,48-0,69]; suelos = 8.
diurón	35,6	741	813	17,95	1067	0,89	$k_f$ [7,9-28]; $k_{foc}$ [468-1666] mL/g; 1/n [0,85-1,60]; suelos = 5.
linurón	63,8	1000	842,8	10,43	559	0,87	$k_f$ [6,28-19,37] mL/g; $k_{foc}$ [484-654] mL/g, 1/n [0,80-0,91], suelos =4; 2016. $k_f$ [3-12] mL/g; $k_{foc}$ [410-463] mL/g; suelos = 3; 2002. $k_f$ [0,01-51,3] mL/g; $k_{foc}$ [2,0-2156] mL/g; 1/n [0,70-3,03]; suelos=39; en suelos irrigados.

- Sol.: solubilidad en agua a 20°C (mg/L);
- $k_{oc}$ : coeficiente de sorción normalizado por la fracción de materia orgánica presente en el suelo, lineal;
- $k_f$ : constante de Freundlich;  $k_{foc}$ : constante de Freundlich normalizada por la fracción de carbono orgánico presente en el suelo; 1/n: exponente de Freundlich;
- Ámbitos: La base de datos PPDB contiene información adicional acerca de ámbitos de algunos de los parámetros.
- $k_{oc}$  para terbutilazina fue tomada de Pesticide Action Network (PAN) Pesticide Database [http://www.pesticideinfo.org/Detail\\_Chemical.jsp?Rec\\_Id=PC34540](http://www.pesticideinfo.org/Detail_Chemical.jsp?Rec_Id=PC34540)

## Continuación del Cuadro 3

Sustancia / Nombre IUPAC / Fórmula	Fórmula estructural
<p><b>ametrina</b>  <i>N</i>2-etil-<i>N</i>4-isopropil-6-metiltio-            1,3,5-triazina-2,4-diamina  <math>C_9H_{17}N_5S</math></p>	
<p><b>atrazina o atracina</b>            6-cloro-<i>N</i>2-etil-<i>N</i>4-isopropil-            1,3,5-triazina-2,4-diamina  <math>C_8H_{14}ClN_5</math></p>	
<p><b>simazina o simacina</b>            2,4-Bis(etilamino)-6-cloro-            1,3,5-triazina  <math>C_7H_{12}ClN_5</math></p>	
<p><b>terbutrina</b>  <i>N</i>2-<i>tert</i>-butil-<i>N</i>4-etil-6-metiltio-            1,3,5-triazina-2,4-diamina  <math>C_{10}H_{19}N_5S</math></p>	
<p><b>terbutilazina o terbutilacina</b>  <i>N</i>2-<i>tert</i>-butil-6-cloro-<i>N</i>4-etil-            1,3,5-triazina-2,4-diamina  <math>C_9H_{16}ClN_5</math></p>	
<p><b>terbutilazina-2-hidroxi</b>            4-<i>tert</i>-butilamino-6-etilamino-            1,3,5-triazina-2-ol  <math>C_9H_{17}N_5O</math></p>	

Sustancia /Nombre IUPAC / Fórmula	Fórmula estructural
<p><b>hexazinona o hexacinona</b>  <i>3-ciclohexil-6-dimetilamino-1-metil-1,3,5-triazina-2,4(1H,3H)-diona</i>  <math>C_{12}H_{20}N_4O_2</math></p>	
<p><b>bromacil o bromacilo</b>  <i>(RS)-5-bromo-3-sec-butil-6-metiluracil</i>  <math>C_9H_{13}BrN_2O_2</math></p>	
<p><b>carbaril o carbarilo</b>  <i>1-naftil metilcarbamato</i>  <math>C_{12}H_{11}NO_2</math></p>	
<p><b>clorotalonil o clorotalonilo</b>  <i>tetracloroisofaltonitrilo</i>  <math>C_8Cl_4N_2</math></p>	
<p><b>diuron o diurón</b>  <i>3-(3,4-diclorofenil)-1,1-dimetilurea</i>  <math>C_9H_{10}Cl_2N_2O</math></p>	
<p><b>linuron o linurón</b>  <i>3-(3,4-diclorofenil)-1-metoxi-1-metilurea</i>  <math>C_9H_{10}Cl_2N_2O_2</math></p>	

- Las estructuras se hacen con el software ChemSketch® 2016.2 por gentileza de Jerson González Hernández;
- Nombres y fórmulas tomados de Pesticide Properties Data Base de la Universidad de Hertfordshire activo en la versión digital de este documento: <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/footprint/es/atoz.htm>.

## Continuación del Cuadro 3

Sustancia	ametrina	atrazina	simazina	terbutrina	terbutilazina	Terbutilazina-2-hidroxi
<b>Fórmula</b>	C <sub>9</sub> H <sub>17</sub> N <sub>5</sub> S	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> ClN <sub>5</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> ClN <sub>5</sub>	C <sub>10</sub> H <sub>19</sub> N <sub>5</sub> S	C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> ClN <sub>5</sub>	C <sub>9</sub> H <sub>17</sub> N <sub>5</sub> O
<b>GQ</b>	triazina	triazina	triazina	triazina	triazina	—
<b>AB</b>	herbicida	herbicida	herbicida	herbicida	herbicida	metabolito
<b>CAS</b>	<a href="#">834-12-8</a>	<a href="#">1912-24-9</a>	<a href="#">122-34-9</a>	<a href="#">886-50-0</a>	<a href="#">5915-41-3</a>	<a href="#">66753-07-9</a>
<b>PPDB</b>	<a href="#">27.htm</a>	<a href="#">43.htm</a>	<a href="#">592.htm</a>	<a href="#">624.htm</a>	<a href="#">623.htm</a>	<a href="#">1495.htm</a>
<b>MM</b>	227,33	215,68	201,66	241,36	229,71	211,26
<b>p<sub>f</sub> °C</b>	86,7	175,8	descompone	104	176	—
<b>p<sub>eb</sub> °C</b>	337	descompone	descompone	-	descompone	—
<b>dens.</b>	1,18	1,23	1,3	1,12	1,19	—
<b>pK<sub>a</sub></b>	10,07	1,7	1,62	4,3	1,9	—
<b>k<sub>ow</sub></b>	4,27x10 <sup>2</sup>	5,01 x10 <sup>2</sup>	2,00 x10 <sup>2</sup>	4,57 x10 <sup>3</sup>	2,51 x10 <sup>3</sup>	—
<b>logk<sub>ow</sub></b>	2,6	2,7	2,3	3,7	3,4	—
<b>BCF</b>	33	4,3	221	72,4	34	—
<b>Dt<sub>50</sub><sup>s</sup></b>	37	75	60	74	75,1	453
<b>Dt<sub>50</sub><sup>ac/s</sup></b>	-	80	33	60	70	—
<b>Dt<sub>50</sub><sup>ac</sup></b>	-	-	46	27	6	—
<b>HidroDt<sub>50</sub></b>	estable	86	96	estable	estable	—
<b>p<sub>v</sub></b>	0,365	0,039	0,00081	0,13	0,12	0,00076
<b>H</b>	4,10E-04	1,50E-04	5,60E-05	1,50E-03	3,24E-03	—
<b>H*</b>	1,70E-07	1,20E-07	1,30E-08	5,76E-07	1,64E-06	9,17E-9

- GQ: Grupo químico; AB: Acción biocida;
- CAS: Número de CAS; hipervínculo a la página de la empresa Sigma-Aldrich, activo en la versión digital de este documento <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/AdvancedSearchPage.do>;
- PPDB: hipervínculo a la base de datos Pesticide Properties Data Base de la Universidad de Hertfordshire, activo en la versión digital de este documento: <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/footprint/es/atoz.htm>;
- MM: masa molar (g/mol); p<sub>f</sub>: punto de fusión (°C); p<sub>eb</sub>: punto de ebullición (°C);
- dens.: densidad (g/mL); pK<sub>a</sub>: logaritmo en base 10 de la constante de disociación a 25°C;
- k<sub>ow</sub>: Coeficiente de partición octanol/agua a pH = 7 y 20°C; logk<sub>ow</sub>: el logaritmo en base 10 de la k<sub>ow</sub>;
- DT<sub>50</sub><sup>s</sup>: Degradación aeróbica en el suelo, valor típico en días; DT<sub>50</sub><sup>ac/s</sup>: Degradación en agua/sedimento en días; DT<sub>50</sub><sup>ac</sup>: Degradación en agua en días; HidroDt<sub>50</sub>: hidrólisis en días;
- p<sub>v</sub>: presión de vapor (mPa) a 25°C; H: constante de Henry (Pa·m<sup>3</sup>/mol); H\*: constante de Henry adimensional a 20°C; BCF: Factor de bioconcentración (L/kg); n.a.: no aplica.

## Continuación del Cuadro 3

Sustancia	hexazinona	bromacil	carbaril	clorotalonil	diurón	linurón
<b>Fórmula</b>	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> BrN <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>2</sub>	C <sub>8</sub> Cl <sub>4</sub> N <sub>2</sub>	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
<b>GQ</b>	triazinona	uracilo	carbamato	cloronitrilo	fenilurea	fenilurea
<b>AB</b>	herbicida	herbicida	insecticida	fungicida	herbicida	herbicida
<b>CAS</b>	<a href="#">51235-04-2</a>	<a href="#">314-40-9</a>	<a href="#">63-25-2</a>	<a href="#">1897-45-6</a>	<a href="#">330-54-1</a>	<a href="#">330-55-2</a>
<b>PPDB</b>	<a href="#">384.htm</a>	<a href="#">88.htm</a>	<a href="#">115.htm</a>	<a href="#">150.htm</a>	<a href="#">260.htm</a>	<a href="#">419.htm</a>
<b>MM</b>	252,31	261,12	201,22	265,91	233,09	249,09
<b>p<sub>f</sub> °C</b>	113,5	158,5	138	252,1	157	94
<b>p<sub>eb</sub> °C</b>	descompone	descompone	210	350	descompone	—
<b>dens.</b>	1,25	1,59	1,21	1,74	1,5	1,49
<b>pk<sub>a</sub></b>	2,2	9,27	10,4	n.a.	n.a.	n.a.
<b>k<sub>ow</sub></b>	1,48 x10 <sup>1</sup>	7,59 x10 <sup>1</sup>	2,29 x10 <sup>2</sup>	8,71 x10 <sup>2</sup>	7,41 x10 <sup>2</sup>	1,00 x10 <sup>3</sup>
<b>logk<sub>ow</sub></b>	1,2	1,9	2,4	2,9	2,9	3,0
<b>BCF</b>	7	2,8	44	100	9,45	49
<b>Dt<sub>50</sub><sup>s</sup></b>	105	60	16	22	75,5	48
<b>Dt<sub>50</sub><sup>ac/s</sup></b>	—	—	5,8	1,87	48	24,1
<b>Dt<sub>50</sub><sup>ac</sup></b>	—	—	3,1	1,51	8,8	13
<b>HidroDt<sub>50</sub></b>	56	estable	12	29,6	estable	1460
<b>p<sub>v</sub></b>	0,03	0,041	0,0416	0,076	0,00115	5,1
<b>H</b>	1,10E-07	1,50E-05	9,20E-05	2,50E-02	2,00E-06	2,00E-04
<b>H*</b>	8,30E-11	5,39E-09	4,50E-04	1,36E-05	2,06E-08	2,50E-06

- GQ: Grupo químico; AB: Acción biocida;
- CAS: Número de CAS; hipervínculo a la página de la empresa Sigma-Aldrich, activo en la versión digital de este documento <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/AdvancedSearchPage.do>;
- PPDB: hipervínculo a la base de datos Pesticide Properties Data Base de la Universidad de Hertfordshire, activo en la versión digital de este documento: <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/footprint/es/atoz.htm>;
- MM: masa molar (g/mol); p<sub>f</sub>: punto de fusión (°C); p<sub>eb</sub>: punto de ebullición (°C);
- dens.: densidad (g/mL); pk<sub>a</sub>: logaritmo en base 10 de la constante de disociación a 25°C;
- k<sub>ow</sub>: Coeficiente de partición octanol/agua a pH = 7 y 20°C; logk<sub>ow</sub>: el logaritmo en base 10 de la k<sub>ow</sub>;
- DT<sub>50</sub><sup>s</sup>: Degradación aeróbica en el suelo, valor típico en días; DT<sub>50</sub><sup>ac/s</sup>: Degradación en agua/sedimento en días; DT<sub>50</sub><sup>ac</sup>: Degradación en agua en días; HidroDt<sub>50</sub>: hidrólisis en días;
- p<sub>v</sub>: presión de vapor (mPa) a 25°C; H: constante de Henry (Pa·m<sup>3</sup>/mol); H\*: constante de Henry adimensional a 20°C; BCF: Factor de bioconcentración (L/kg); n.a.: no aplica.

## Continuación del Cuadro 3

Sustancia	Abreviatura	$\lambda$ (nm)	movilidad
ametrina	AM	220	móvil moderado
atrazina	AZ	226	móvil moderado
simazina	SZ	226	móvil un poco
terbutrina	TB	225	móvil un poco
terbutilazina	TZ	244	móvil moderado
tebutilazina-2-hidroxi	TH	244	móvil moderado
hexazinona	HZ	242	móvil
bromacil	BR	271	móvil moderado
carbaril	CB	277	móvil moderado
clorotalonil	CT	231	móvil un poco
diurón	DR	225	móvil un poco
linurón	LR	244	móvil un poco

- El patrón de terbutilazina utilizado es terbutilazina-2-hidroxi;
- $\lambda$ : longitud de onda de máxima absorbancia en la región ultravioleta del espectro electromagnético;
- movilidad: clasificación reportada por PPDB.

Según las estructuras del Cuadro 3, nueve de las once moléculas tienen por lo menos un anillo aromático, unos con solo carbonos (el carbaril tiene un doble anillo) y otros con tres carbonos y tres nitrógenos alternados (las triazinas). En esos anillos pueden ocurrir interacciones tipo  $\pi$  con las insaturaciones de los componentes del suelo. Las dos moléculas restantes (bromacil y hexazinona) tienen propiedades aromáticas en alguno de los tautómeros que, asimismo, estabilizan las cargas que pudieran presentarse.

Todas las moléculas del Cuadro 3 tienen por lo menos un átomo muy electronegativo, sea este oxígeno, nitrógeno o cloro (el bromacil tiene bromo y la ametrina y la terbutrina tienen azufre) que atrae la densidad electrónica creando un dipolo permanente que es más efectivo entre más asimétrica sea la molécula. Esos átomos electronegativos directamente unidos al anillo aromático, son extractores de densidad electrónica. Por ejemplo, la ametrina y la atrazina solo se diferencian en que la atrazina tiene un átomo de cloro unido al anillo aromático, mientras que en la misma posición la ametrina tiene al grupo  $-SCH_3$ . La ametrina tiene una  $pK_a = 10,07$ , una solubilidad de 200 mg/L y una  $k_f$  reportada de 77, en contraste con la atrazina que tiene una  $pK_a$  de 1,7, una solubilidad de 35 mg/L y una  $k_f$  reportada de 3,2.

Diez moléculas tienen por lo menos un átomo de nitrógeno con un par de electrones libres que puede formar puentes de hidrógeno (el clorotalonil tiene dos grupos ciano), y seis moléculas



tienen átomos de oxígeno que también pueden formar puentes de hidrógeno. El cloro, el bromo y el azufre, presentes en algunas de las moléculas, también tienen pares de electrones libres, pero el traslape de orbitales para formar el puente de hidrógeno no es tan eficiente debido al mayor tamaño de los átomos.

Globalmente, en la ametrina, la atrazina y la simazina predominan las interacciones iónicas básicas, mientras que en el bromacil puede haber interacciones iónicas, pero de varios tipos causados por la tautomería. Las ureas (diurón y linurón) no forman especies iónicas, ni tampoco el carbaril (Gevao, Semple, & Jones, 2000).

Los alcances de un tratamiento cualitativo basado únicamente en la estructura molecular para predecir el comportamiento de una molécula en el suelo, como el realizado hasta aquí, son limitados. Sin embargo, este tipo de ejercicios es enriquecedor. Pueden visualizarse nuevas relaciones e incluso preverse algunos mecanismos de interacción basados en la predicción de las intensidades relativas de las fuerzas intermoleculares entre las moléculas del contaminante, las especies en disolución y los sitios activos de las arcillas del suelo.

Es posible hacer un análisis cuantitativo con estimaciones a partir de las energías de solvatación, algunos índices topológicos moleculares y la forma, el tamaño y la arquitectura atómica de las moléculas, entre otros insumos; en su conjunto, a estas estimaciones se les llama QSAR (Quantitative Structure-Activity Relationships) "relaciones cuantitativas entre la estructura y la actividad moleculares" (Wauchope et al., 2002).

Las triazinas (correctamente triacinas) son compuestos que se comercializan desde 1958 pero fueron descubiertos en 1954. Se caracterizan por ser heterociclos aromáticos de seis átomos: un anillo de tres átomos de carbono con tres átomos de nitrógeno, en una secuencia que puede ser simétrica o asimétrica. Están muy emparentadas con los triazoles, que tienen anillos de cinco átomos. Las triazinas interfieren el fotosistema II al inhibir la captura de fotones por parte de la clorofila. Los brotes de las plantas son particularmente susceptibles a las triazinas pues se ponen amarillentos y mueren. El maíz y la caña de azúcar tienen enzimas que descomponen las triazinas. En animales, las triazinas pueden alterar el metabolismo de algunas vitaminas pero tienen una

baja toxicidad aguda en mamíferos y pocos efectos crónicos, reproductivos, teratogénicos y mutagénicos al menos a bajas concentraciones. La terbutilazina-2-hidroxi es un metabolito de la terbutilazina que se forma en suelos. A la hexazinona a veces se la ubica en este grupo, pero es mucho más soluble que las triazinas debido a sus propiedades ácido base (Kamrin, 1997).

El bromacil es un uracilo que se usa mucho en plantaciones de piña y funciona como un inhibidor de la fotosíntesis. Es muy soluble en agua, móvil y persistente, de manera que tiene un mayor potencial de lixiviación. Esta sustancia ya ha causado problemas de calidad del agua en las comunidades cercanas a plantaciones de piña en el Caribe costarricense. El 15 de mayo del 2017, el Gobierno de la República de Costa Rica "adopta la decisión de prohibir el uso del herbicida bromacil en el territorio nacional por su alto riesgo de contaminar aguas subterráneas" (Gobierno de la República de Costa Rica, 2017b) y el 5 de junio se publica el decreto ejecutivo N° 40423-MAG-MINAE-S (Gobierno de la República de Costa Rica, 2017a).

Los carbamatos fueron identificados en *Physostigma venenosum* (haba de Calabar) en África occidental tropical y son inhibidores de la acetilcolinesterasa (atacan los grupos sulfhidrido), por lo que actúan sobre el sistema nervioso. El carbaril (N-metil carbamato) es un insecticida de amplio espectro (sobre una centena de especies) y actúa por ingestión o contacto (Berkowitz et al., 2014; Kamrin, 1997).

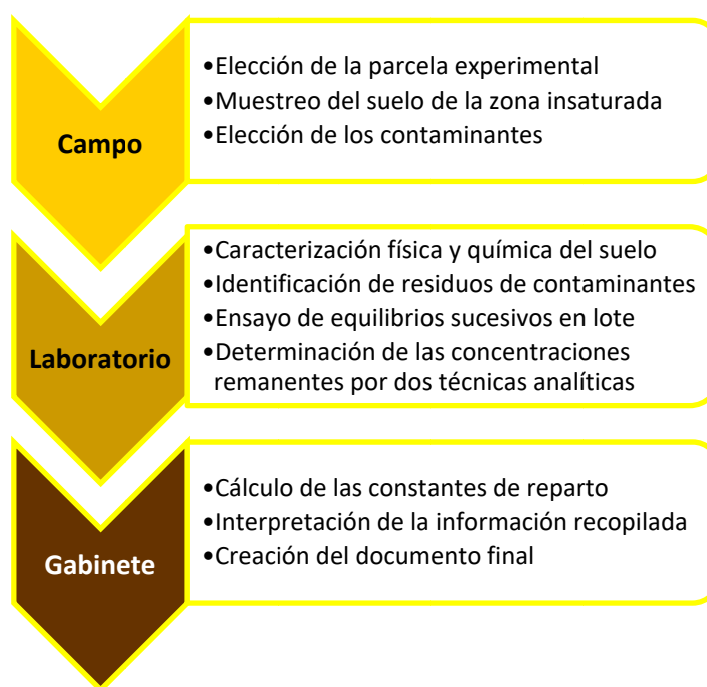
El clorotalonil es una molécula plana, aromática, organoclorada y se le clasifica como un cloronitrilo que se emplea como un fungicida de amplio espectro y como preservante de la madera, a la que se le aplica de manera preventiva porque reduce las moléculas de glutatión intracelular fúngico y las inhabilita para participar en las reacciones enzimáticas esenciales. Es muy insoluble en agua pero altamente tóxico para la biota acuática. Apenas es ligeramente tóxico para los mamíferos pero es muy irritante en la piel y en los ojos (Kamrin, 1997).

El diurón y el linurón son dos clorofenilureas que son aprovechadas como herbicidas antes de que nazcan las hierbas que se pretenden eliminar. Se absorbe por las raíces y llega a las hojas a través del xilema, donde interrumpe la fotosíntesis por unión a un sitio crítico del fotosistema II (Kamrin, 1997).

### 3. Metodología

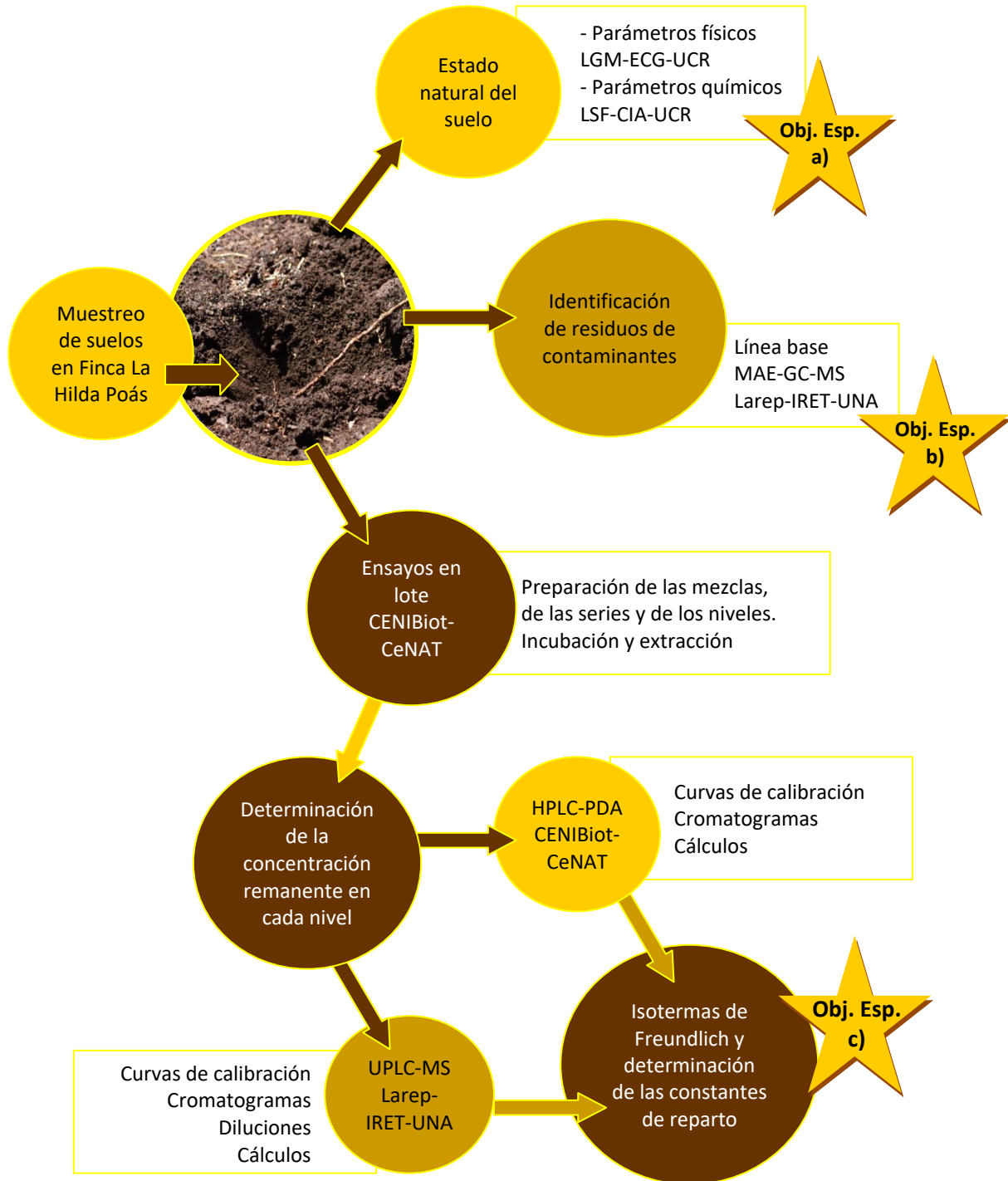
Se estudia un caso de campo –la atenuación de la carga contaminante del agua por los procesos de sorción en la zona no saturada– para evaluar un aspecto hidrogeológico como lo es la posibilidad de que los suelos eviten que la lixiviación y el arrastre de sustancias contaminen los acuíferos que recarga el agua que infiltra.

Los pasos seguidos en esta investigación en hidrogeoquímica de contaminantes se presentan en la Figura 8. Además, en la Figura 9 se resume el tratamiento de las muestras de suelo para la determinación de las constantes de reparto.



**Figura 8. Secuencia de fases para la realización del estudio**

- Fuente: elaboración propia.



**Figura 9. Diagrama de los procedimientos experimentales en la muestra de suelo**

- Fuente: elaboración propia. Obj. Esp.: corresponde con el objetivo específico numerado según sección 1.6;
- Nota: En los casos en que no se indique el analista, aquí y en todo el documento, debe entenderse que el químico M.Q.I Jairo García Céspedes, autor de este trabajo, es el analista que realiza el muestreo y los ensayos.

Se hace uso de las herramientas de la química analítica ambiental –apoyada en las de otras ciencias– para llevar a cabo un experimento bajo condiciones controladas de laboratorio sobre muestras del suelo de una parcela experimental dedicada a la producción de café. Las muestras del suelo se caracterizan según sus propiedades físicas y químicas y en ellas se determina si hay trazas de algunas moléculas xenobióticas. Seguidamente, se selecciona un grupo de contaminantes para determinar la constante de reparto de cada uno de ellos entre el suelo y una disolución acuosa, mediante series de ensayos en lote –equilibrios sucesivos– que consisten en la preparación de mezclas del suelo con una disolución acuosa a las que se le añaden diferentes concentraciones de mezclas de los contaminantes, de acuerdo con un protocolo (OECD/OCDE, 2000) adaptado ad hoc para este trabajo (Sección 3.5).

Para determinar la concentración remanente en el agua al finalizar el ensayo de equilibrios sucesivos, se hace una extracción en fase sólida y el extracto se prepara para ser inyectado tanto en un cromatógrafo líquido de alto rendimiento con detector de arreglo de fotodiodos (HPLC-PDA), como en un cromatógrafo líquido de ultra alto rendimiento acoplado a un espectrómetro de masas (UPLC-MS). Seguidamente, se hacen las diluciones necesarias y se interpola la respuesta del instrumento en una curva de calibración de donde se obtienen los datos para calcular las constantes de reparto, según el modelo de la isoterma de sorción de Freundlich, a partir de las relaciones entre la cantidad retenida por masa de la fase sólida ( $C_s$ ) y la concentración remanente (final,  $C_a$ ) en la fase acuosa al término del periodo del experimento y la suposición de que la masa retenida en la fase sólida es igual a la masa agregada (inicial) menos la masa remanente en la fase acuosa (final).

Esta es una investigación con un enfoque descriptivo que combina aspectos cualitativos con cuantitativos en la recolección y el análisis de la información. Es un diseño de investigación de laboratorio con muestras de campo. Por lo tanto, la variable a considerar es la constante de reparto (y sus derivadas), que tiene unidades de mL/g y que depende de tres categorías principales: a) el suelo, b) la sustancia y c) el procedimiento. Cualquier otra categoría que pueda influir en el resultado de la variable se mantiene controlada durante el experimento.

En la categoría "el suelo", además de información sobre el uso actual y el uso histórico del suelo, se incluyen varias subcategorías agrupadas en parámetros físicos, en parámetros químicos y en la detección de residuos de contaminantes, tal y como se indican en el Cuadro 4.

La categoría "la sustancia" es la identificación de la molécula del contaminante y no tiene subcategoría alguna. Se refiere a la naturaleza molecular intrínseca y con ella quedan establecidas sus propiedades (Cuadro 4), las cuales se obtienen de bases de datos confiables (literatura especializada (como la del Cuadro 3) o se calculan a partir de los valores reportados en ellas.

**Cuadro 4. Variables, categorías y subcategorías de la investigación**

Variable	Categoría	Subcategorías	Descripción
Constante de reparto (Cuadro 4.1)	El suelo (Sección 3.1)	Información general de la finca (Anexo I)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Historia de uso del suelo</li> <li>• Agroquímicos usados y frecuencia de aplicación</li> </ul>
		Parámetros físicos (Sección 4.1)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Contenido de humedad</li> <li>• Densidad relativa y pesos unitarios</li> <li>• Granulometría y Textura</li> <li>• Límites de Atterberg</li> </ul>
		Parámetros químicos (Sección 4.2)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Composición química elemental</li> <li>• Contenido de materia orgánica</li> <li>• Capacidad de intercambio iónico</li> <li>• Parámetros fisicoquímicos</li> </ul>
		Línea base de contaminantes (Sección 4.3)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Identificación de residuos de varias sustancias</li> </ul>
	Las sustancias (Sección 2.4)	Sin subcategorías. Las propiedades son intrínsecas a la naturaleza de la sustancia	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Estructuras moleculares</li> <li>• Valores de solubilidad, <math>k_a</math> y <math>k_{ow}</math></li> <li>• Valores <math>k_d</math>, <math>k_{oc}</math>, <math>k_f</math>, <math>k_{foc}</math>, <math>1/n</math></li> <li>• <math>DT_{50}</math> en varios sustratos</li> <li>• y otros</li> </ul>
	El procedimiento (Capítulo 3)	Sin subcategorías	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Planeación del experimento</li> <li>• Técnicas analíticas</li> <li>• Modelo matemático de la isoterma de sorción</li> </ul>

### **3.1. Muestreo de suelos**

Las muestras de suelo se toman en el área elegida con instrumentos de metal limpios y se recogen en bolsas de polietileno de baja densidad con cierre; dentro de ellas, ya cerradas, las muestras se homogenizan manualmente. Las bolsas se rotulan, se transportan en una hielera con hielo y se distribuyen a los laboratorios correspondientes en menos de veinticuatro horas. En los laboratorios, las muestras se almacenan en refrigeración hasta el día del análisis.

En la parcela experimental, los hoyos se excavan con un barreno holandés tipo "Edelman arcilla" para suelos arcillosos (Figura 10), cuya ventaja es tener cuchillas estrechas que ofrecen baja resistencia a los suelos arcillosos apretados (Lapacacr.com, s/f). El barreno usado es longitudinalmente cónico y consiste en dos cuchillas metálicas de 20 cm unidas en forma helicoidal, soldadas a un puente que, a su vez, está soldado a una barra. La forma de las cuchillas dirige la muestra hacia el interior y la sostiene hasta que se saca (Gisiberica.com, 2016).

Una vez en el lugar elegido para hacer el hoyo, se limpia la superficie para retirar el material vegetal con una pala de hierro hasta dejar el suelo descubierto. Cada hoyo se excava de manera que se tome la muestra lo más inalterada posible. Se cava un primer hoyo con el barreno y se descarta lo extraído con el fin de que ponerlo en contacto con el suelo antes de tomar la muestra. Antes de separar el suelo de las cuchillas del barreno, se le recortan los bordes superior e inferior y los laterales con un cuchillo de acero, también previamente "limpiado" con el mismo suelo. Para las muestras de las capas inferiores, se ensancha el hoyo con la pala y se ahonda hasta la profundidad siguiente antes de introducir el barreno.

Los muestreos se ejecutan entre agosto del 2015 y septiembre del 2016 por el autor, en la Finca La Hilda, según se indica en el Cuadro 5. En agosto del 2015 participan Ingrid Vargas Azofeifa y Marco Barahona Palomo. En octubre del 2015 y febrero 2016 cooperan Ingrid Vargas Azofeifa y Warren Rodríguez. El 8 de agosto 2016 asiste Luis Diego Chaves Chaves. El 12 de septiembre 2016 ayuda Marvin Céspedes Rojas. El domingo 25 de septiembre del 2016 refuerza Jerson González Hernández.



**Figura 10. Imágenes ilustrativas del proceso de muestreo del suelo**

- Fotografías por Jerson González Hernández el 25 de septiembre del 2016 en finca La Hilda.



**Cuadro 5. Identificación de las muestras de suelo de la finca La Hilda, San Pedro de Poás**

Fecha de muestreo	Código	Hoyos	Descripción	Laboratorio
24 de agosto 2015	150824-S1	1	Muestra de suelo tomada de un corte vertical a la orilla del camino.*	LGM-ECG LSF-CIA
28 de octubre 2015	151028-S1	7	De 15 cm a 30 cm de profundidad.	Larep-UNA
	151028-S2	7	De 30 cm a 45 cm de profundidad.	Larep-UNA
	151028-S3	7	De 45 cm a 60 cm de profundidad.	Larep-UNA
	151028-S4	7	De 60 cm a 75 cm de profundidad.	Larep-UNA
3 de febrero 2016	160203-F1	8	A 120 cm de profundidad.	Larep-UNA
	160203-F2	8	A 130 cm de profundidad.	LGQ-ECG
	160203-F3	8	A 140 cm de profundidad.	LSF-CIA
8 de agosto 2016	160808-S1	9	De 5 cm a 20 cm de profundidad.	LSF-CIA
	160808-S2	9	De 5 cm a 20 cm de profundidad.	Larep-UNA
	160808-M1	9	De 15 cm a 30 cm de profundidad.	CENIBiot**
	160808-F1	9	De 30 cm a 45 cm de profundidad.	LSF-CIA
	160808-F2	9	De 30 cm a 45 cm de profundidad.	Larep-UNA
12 de septiembre 2016	160912-S1	11	De 0 cm a 15 cm de profundidad.	LSF-CIA
	160912-S2	11	De 0 cm a 15 cm de profundidad.	CENIBiot
	160912-M1	11	De 20 cm a 35 cm de profundidad.	LGQ-ECG***
25 de septiembre 2016	160925-S1	13	De 0 cm a 20 cm de profundidad.	LSF-CIA
	160925-S2	13	De 0 cm a 20 cm de profundidad.	CENIBiot

- La columna "Hoyos" se refiere al número de hoyos excavados para tener una muestra compuesta; La columna "Lab" es la referencia al laboratorio a donde se llevó la muestra. \* tomada 100 cm de la superficie horizontal y a 30 cm de la vertical; \*\* también se llevó a LSF-CIA; \*\*\* se llevó a difracción de rayos X pero el resultado no llegó a tiempo para ser incluido en este trabajo.

La distribución de los hoyos en la parcela de muestreo se decide en el campo según una variación de un muestreo sistemático adaptado a las condiciones del terreno. La parcela, casi rectangular, se divide imaginariamente con dos rectas longitudinales que crean tres zonas: la zona más distal del camino, la del medio y la más cercana. Seguidamente, la parcela se divide transversalmente en el mismo número de sectores que el número de hoyos fijado. Con esto se forma una cuadrícula y solo se muestrea en una de las tres áreas (distal, media o cercana), como se indica en la Figura 11.

-	-	√	-	-	√	-	-	√
-	√	-	-	√	-	-	√	-
√	-	-	√	-	-	√	-	-

**Figura 11. Ejemplo de cuadrícula de la elección aleatoria de los sitios para hacer los hoyos de muestreo de suelo**

- Los hoyos se hicieron a diferentes profundidades. Ver Figura 3.

Las muestras de suelo tomadas en cada uno de los hoyos a la misma profundidad se reúnen en una única muestra. El muestreo, por tanto, también es estratificado por capas de profundidad y es combinado.

### 3.1.1. Muestreo del 24 de agosto 2015

El lunes 24 de agosto del 2015 se toman cinco kilos de una muestra de suelo de la finca La Hilda en San Pedro de Poás; las coordenadas Lambert CR son: 230998 N y 510961 E, y la elevación 1272 m s.n.m. La muestra se toma en un talud de 2,3 m de altura (Figura 12), en el cual es notable el horizonte O, en contraste con el resto de la columna de suelo cuya uniformidad solo es rota por la presencia de rocas muy meteorizadas. La muestra (150824-S1) se toma a 100 cm de la superficie horizontal del terreno y a 30 cm de la superficie vertical.



**Figura 12.** Sitio de toma de la muestra del 24 de agosto del 2015, Hacienda La Hilda, Poás de Alajuela

- Fotografías por Marco Barahona Palomo.

### 3.1.2. Muestreo del 28 de octubre del 2015

A partir de este muestreo, todos los siguientes se hacen en la superficie de la parcela experimental que se muestra en la Figura 4. Durante el muestreo del 28 de octubre del 2015 se obtienen cuatro muestras compuestas –agrupadas por profundidad– de siete hoyos distintos. En el corte, se seleccionan siete sitios distintos, homogéneamente espaciados. Con un barreno se toman muestras del suelo a cuatro profundidades diferentes y se combinan los suelos de la misma profundidad de cada uno de los siete hoyos. Las profundidades a las que se excava se presentan en el Cuadro 5 y las coordenadas de cada hoyo se indican en el Cuadro 6. Las cuatro muestras (151028-S1, 151028-S2, 151028-S3 y 151028-S4) se llevan al Larep-IRET-UNA.

**Cuadro 6. Ubicación geográfica de los hoyos excavados para formar las muestras compuestas del 28 de octubre del 2015**

Hoyo	Norte	Este	Altitud (m s.n.m.)
1	231228	511001	1303
2	231240	510994	1307
3	231317	511062	1310
4	231323	511044	1315
5	231416	511085	1316
6	231424	511062	1316
7	231506	511138	1318

En cada hoyo se tomaron muestras a las siguientes profundidades:

- 151028-S1 de 15 cm a 30 cm de profundidad;
- 151028-S2 de 30 cm a 45 cm de profundidad;
- 151028-S3 de 45 cm a 60 cm de profundidad;
- 151028-S4 de 60 cm a 75 cm de profundidad.

### 3.1.3. Muestreo del 3 de febrero del 2016

El miércoles 3 de febrero del 2016 se toman tres muestras compuestas de ocho hoyos distintos a tres diferentes profundidades, similar a como se hizo el muestreo del 28 de octubre del 2016, pero más profundas que entonces, tal como se indica en el Cuadro 5. En general, cada muestra es de unos 2 kg. La muestra a 120 cm de profundidad (160203-F1) se envía al Larep-IRET-UNA, la muestra a 130 cm (160203-F2) se conserva y la muestra a 140 cm (160203-F3) se envía al LSF-CIA-UCR.

#### **3.1.4. Muestreos del 8 de agosto y del 12 y del 25 de septiembre del 2016**

Estos muestreos se hacen para obtener las muestras compuestas para el ensayo en lote y también para medir otros parámetros. Las profundidades y el número de hoyos en cada fecha se indican en el Cuadro 5 y en la Figura 10 se presentan algunas imágenes ilustrativas del proceso de muestreo.

El objetivo del muestreo es obtener una muestra representativa del suelo en un área definida a la profundidad deseada. Entre mayor sea el número de hoyos, la muestra es más representativa del "suelo medio". Nótese que las muestras no fueron tomadas en los mismos intervalos de profundidad en cada una de las giras de muestreo.

### **3.2. Parámetros físicos del suelo**

Con el objetivo de caracterizar al suelo de la zona no saturada, se determinan varios parámetros físicos que se detallan en las secciones siguientes.

#### **3.2.1. Contenido de humedad**

El contenido de humedad (%) del suelo se determina gravimétricamente en el Laboratorio de Suelos y Rocas, Geotecnia y Geomecánica de la Escuela Centroamericana de Geología (LGM-ECG-UCR) según la norma ASTM D2216-71 y se usa un horno que mantiene la muestra a 110°C durante 24 h. La pérdida de masa es debida al agua y el valor se calcula sobre la base seca, por lo que son posibles porcentajes mayores a cien. Esta una medición de la humedad natural del suelo. El ensayo lo realiza el personal de dicho laboratorio.

#### **3.2.2. Límites de Atterberg**

Los límites de Atterberg (plástico y líquido) se determinan en el LGM-ECG-UCR según las normas ASTM 423-66 (límite líquido) y ASTM 424-59 (límite plástico). Los resultados numéricos son porcentajes de humedad. Las muestras se hidratan o se someten a desecaciones paulatinas hasta que un indicador de la consistencia del suelo cambie notoriamente. Estos son ensayos muy especializados que dependen de la experiencia de un experto y lo realiza el personal de dicho laboratorio (ver Figura 13).

### **3.2.3. Densidad relativa**

La densidad relativa (también llamada gravedad específica) se determina por el método del picnómetro en el LGM-ECG-UCR según la norma ASTM D854-58. Este ensayo lo realiza el personal de dicho laboratorio y aquí se supone igual a densidad de los sólidos  $\rho_s$  (Ecuación 1).

### **3.2.4. Peso unitario**

El peso unitario se determina gravimétricamente en el LGM-ECG-UCR según la norma ASTM D2937-71 con una balanza de un brazo en la muestra húmeda, en la muestra seca y en la muestra saturada. Con estos datos también se calculan la relación de vacíos, la porosidad y el grado de saturación. Este ensayo lo realiza el personal de dicho laboratorio. El cálculo se detalla en el Anexo II.

### **3.2.5. Granulometría**

La granulometría se determina gravimétricamente en el LGM-ECG-UCR según las normas ASTM D421-58 y ASTM D422-63. El método consiste en el arrastre con agua de la muestra de suelo a través de una serie de tamices con diferentes aberturas. En las fracciones retenidas se mide la masa seca. Este ensayo lo realiza el personal de dicho laboratorio.

### **3.2.6. Textura**

La determinación de la textura de los suelos se hace en el Laboratorio de Recursos Naturales del Centro de Investigaciones Agronómicas (CIA-UCR) según el método del hidrómetro de Bouyoucos de acuerdo con el procedimiento CIA-SC09-03-P02. Este ensayo lo realiza el personal de dicho laboratorio y consiste en agregar una disolución de un dispersante químico (hexametafosfato de sodio), agitar y medir la flotabilidad del hidrómetro en momentos distintos. El hidrómetro está calibrado en porcentaje de materiales en suspensión (ver Figura 13).

### **3.3. Parámetros químicos del suelo**

Con el objetivo de caracterizar al suelo de la zona no saturada, se determinan varios parámetros químicos que se detallan en las secciones siguientes.

#### **3.3.1. Parámetros fisicoquímicos**

Los parámetros fisicoquímicos del suelo (pH y conductividad eléctrica) se determinan electroquímicamente en el Laboratorio de Suelos y Foliare del Centro de Investigaciones Agronómicas (LSF-CIA-UCR). Las mediciones se hacen en una pasta de suelo y agua ultra pura (18,2 MΩ-cm) en proporción 10:25 para el pH y 10:10 para la medición de la conductividad eléctrica (CE). Estos ensayos los realiza el personal de dicho laboratorio.

#### **3.3.2. Composición elemental**

La composición elemental se determina en el Laboratorio de Suelos y Foliare (LSF-CIA-UCR). El aluminio, el calcio y el magnesio se extraen con una disolución KCl 1 mol/L 1:10. El fósforo, el potasio, el zinc, el hierro, el manganeso y el cobre se extraen con la disolución Olsen modificado pH 8,5 (NaHCO<sub>3</sub> 0,5 N, EDTA 0,01 M, Superfloc 127) 1:10. El fósforo se determina por colorimetría con el analizador de inyección de flujo (FIA). Los demás elementos se cuantifican por espectrofotometría de absorción atómica. Este ensayo lo realiza el personal de dicho laboratorio.

#### **3.3.3. Contenido de materia orgánica**

El %C<sub>total</sub> y el porcentaje de nitrógeno total %N<sub>total</sub> se determinan en el Laboratorio de Suelos y Foliare del Centro de Investigaciones Agronómicas (LSF-CIA-UCR) por combustión seca en un autoanalizador. Este ensayo lo realiza el personal de dicho laboratorio. El contenido de materia orgánica %MO se calcula partir del porcentaje de carbono total %C<sub>total</sub> según  $\%MO = 1,43 \cdot \%C_{total}$ . Según el reporte "*Los valores de %C total correlacionan muy bien ( $r^2 \geq 0,95$ ) con el % de MO*" (ver Anexo III).

### 3.3.4. Capacidad de intercambio catiónico CIC y CICE

La capacidad de intercambio de cationes efectiva CICE se calcula a partir de suma de las concentraciones de calcio, de magnesio y la medición de acidez del suelo –obtenidos de una extracción con KCl 1 M– y el potasio extraído con Olsen modificado a pH = 7. Es decir: {CICE = [acidez] + [Ca<sup>2+</sup>] + [Mg<sup>2+</sup>] + [K<sup>+</sup>]}.

En contraste, la capacidad de intercambio de cationes CIC no incluye a la acidez pero si a los demás cationes, en particular al amonio. Los cationes Ca<sup>2+</sup><sub>(ac)</sub>, Mg<sup>2+</sup><sub>(ac)</sub>, K<sup>+</sup><sub>(ac)</sub> y Na<sup>+</sup><sub>(ac)</sub> se extraen con acetato de amonio. El suelo se lava con alcoholes al 10 %, se extrae con KCl al 10 % acidificado a pH = 2,5 con HCl y se mide la concentración de amonio por colorimetría con el analizador de inyección de flujo (FIA). La suma de las bases {bases = [Ca<sup>2+</sup>] + [Mg<sup>2+</sup>] + [K<sup>+</sup>] + [Na<sup>+</sup>]}. se relaciona con la CIC de la siguiente manera {SB = 100 · bases/CIC}. La concentración de las bases extraíbles en acetato de amonio son reportados en cmol(+)/kg por el LSF-CIA-UCR y los ensayos los realiza el personal de dicho laboratorio (ver Figura 13).

### 3.3.5. Acidez

La acidez es la acidez intercambiable (H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, Al<sup>3+</sup> y otros cationes en menor medida) se determina en el extracto del KCl 1 M, el hidronio por volumetría con NaOH y el aluminio(III) por volumetría con HCl en el LSF-CIA-UCR. Este ensayo lo realiza el personal de dicho laboratorio y el valor es reportado en el informe. El porcentaje de saturación de acidez (SA) se calcula así:

$$SA = 100 \cdot \frac{acidez}{CICE} = 100 \cdot \frac{acidez}{acidez + [Ca] + [Mg] + [K]}$$



**Figura 13. Fotografías ilustrativas de unos ensayos realizados en suelos**

- a) Superior izquierda: filtración en el ensayo para la determinación de la capacidad de intercambio catiónico (ver sección 3.3.4);
- b) Superior derecha: hidrómetro de Boyoucos (ver Sección 3.2.6);
- c) Inferior izquierda: método del hidrómetro de Bouyoucos (ver Sección 3.2.6);
- d) Central derecha y e) inferior derecha: determinación de los límites de Atterberg (ver Sección 3.2.2);
- Fotografías por Jairo García Céspedes, 2017.



### 3.4. Determinación de la concentración de plaguicidas

#### 3.4.1. Determinación de plaguicidas en una matriz acuosa por HPLC-PDA

En el CENIBiot del CeNAT se determina la concentración de los plaguicidas remanentes en la disolución acuosa sobrenadante del suelo mediante cromatografía de líquidos de alto rendimiento (HPLC), con columna C18 y detector de arreglo de fotodiodos. Los eluentes usados son agua 18,2 MΩ-cm y acetonitrilo de calidad HPLC (Cuadro 7 y Figura 14). El uso del equipo lo supervisa el químico B.Sc. Rodrigo Muñoz Arrieta y se siguen los protocolos y lineamientos del CENIBiot al respecto.

**Cuadro 7. Condiciones cromatográficas para la determinación de plaguicidas por HPLC-PDA en el CENIBiot-CeNAT**

<b>Cromatógrafo</b>	HPLC Perkin Elmer® Series 225, horno de la columna Serie 200. Bomba 200Q/410 Quaternary LC Pump				
<b>Columna</b>	Phenomenex®8 / No.00G-4252-E0. Luna 5μ C18(2) 100 Å. Tamaño 250 mm x 4,60 mm x 5 micras. N/S 629832-38				
<b>Inyector</b>	Autoinyector Series 200				
<b>Volumen de inyección</b>	10,0 μL				
<b>Detector</b>	Detector de arreglo de fotodiodos +200EP. LC200D				
<b>Canal</b>	Dual. Datos recolectados de ambos canales				
<b>Tasa de muestreo</b>	2,257273 puntos/s				
<b>Longitud de onda canal A / canal B</b>	243 nm / 225 nm				
<b>Tiempo de corrida</b>	30,0 minutos				
<b>Parámetros de la bomba:</b>	Flujo constante de 1,00 mL/min				
	<b>Paso</b>	<b>t (min)</b>	<b>%CH<sub>3</sub>CN</b>	<b>%H<sub>2</sub>O</b>	<b>Curva</b>
	0	02,5	0	100	0
	1	15,0	50	50	1
	2	05,0	50	50	0
	3	05,0	80	20	1
	4	02,0	80	20	1
	5	01,0	0	100	1
	6	02,0	0	100	0

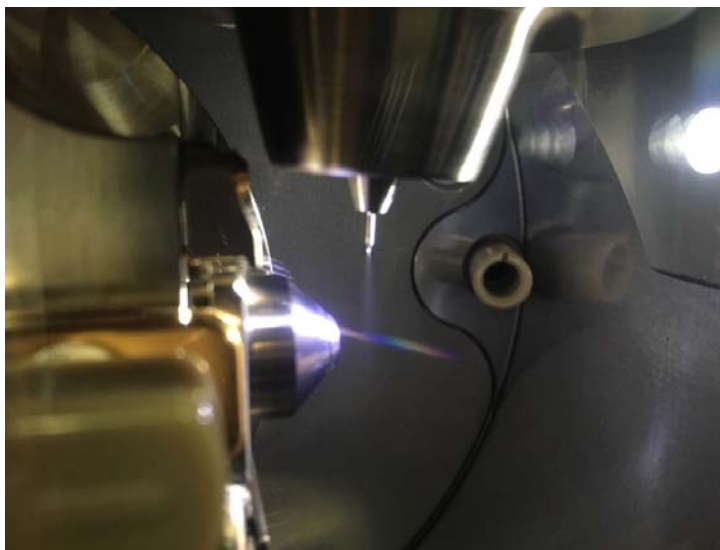


**Figura 14. Cromatógrafo HPLC Perkin Elmer® Series 225 con detector de arreglo de diodos CENIBiot-CeNAT**

- Fotografía por Jairo García Céspedes.

### **3.4.2. Determinación de plaguicidas en una matriz acuosa por UPLC-MS**

En el Larep-IRET-UNA, los extractos se inyectan en un cromatógrafo líquido (UPLC-MS Figura 15) marca Waters® modelo Acquity Class H acoplado a un detector MS/MS Xevo TQS micro marca Waters®, con una columna Acquity® UPLC BEH C18 1,7  $\mu\text{m}$ . Para la cuantificación se utilizan estándares preparados a partir de materiales de referencia marca Dr. Ehresntorfer® disueltos en metanol grado MS y posteriores diluciones en una mezcla metanol/agua 10:90. La cuantificación se realiza mediante el programa TargetLynx® de Waters®. Se siguen todos los lineamientos y protocolos vigentes en este laboratorio. En los casos en que amerite, las muestras se diluyen varias veces para que se ajusten al ámbito de linealidad de la curva de calibración (Figura 16). El análisis en el equipo lo supervisa la ingeniera química M.Sc. Karla Solano Díaz. Las condiciones cromatográficas se presentan el Cuadro 8.



**Figura 15. Detector del UPLC-MS del Larep-IRET-UNA**

- Detector MS/MS Xevo TQS micro marca Waters®. Foto –jgc 2016. El espectro es un efecto óptico fotográfico.



**Figura 16. Proceso de preparación de diluciones de los extractos para su análisis instrumental**

- Realizado en el IRET-UNA. Nótese que por cada nivel se hicieron tres diluciones, así aumenta el número de viales para la inyección en el UPLC-PDA. Foto –jgc 2016.

**Cuadro 8. Condiciones cromatográficas para la determinación de plaguicidas por UPLC-MS en el Larep-IRET-UNA**

<b>Cromatógrafo</b>	Waters® Acquity Class H. Software TargetLynx®			
<b>Columna</b>	Acquity® UPLC BEH C18 1,7 µm.			
<b>Detector</b>	Waters®MS/MS Xevo TQS micro			
<b>Volumen de inyección</b>	5 µL			
<b>Tiempo de corrida</b>	16,0 minutos			
<b>Parámetros de la bomba:</b>	Flujo constante de 0,40 mL/min. Eluentes acidificados al 0,1 % con ácido fórmico			
	<b>Paso</b>	<b>t(min)</b>	<b>%CH<sub>3</sub>OH</b>	<b>%H<sub>2</sub>O</b>
	0	00,0	90	10
	1	00,5	90	10
	2	11,0	10	90
	3	13,0	10	90
	4	13,0	10	90
	5	13,1	90	10
	6	16,0	90	10

### 3.4.3. Contenido residual de contaminantes en suelos (MAE-GC-MS)

Los ensayos se hacen en el laboratorio de Análisis de Residuos de Plaguicidas del Instituto Regional de Estudios en Sustancias Tóxicas de la Universidad Nacional (Larep-IRET-UNA). La extracción la realiza la química B. Sc. Marilú Morera González y el análisis instrumental lo realiza la ingeniera química M. Sc. Karla Solano Díaz. Cada muestra de suelo se homogeniza y se separa una porción de 2 g a la que se le realiza una extracción con disolventes orgánicos asistida por radiación de microondas (MAE) según los procedimientos 3546 de SW846 (EPA 2000) y ASTM 6010. Para ello se usa el horno de microondas Mars 5 (CEM Corporation Matthews NC) con 25 mL de acetona/hexano 1:1 (v/v) en los tubos de teflón originales del equipo. El horno de microondas se programa para que alcance una temperatura de 110 °C en 10 minutos y se mantenga otros 10 min a esa temperatura constante. El extracto se separa del sólido remanente, se concentra y se cambia de disolvente hasta 1 mL de isooctano para la determinación de residuos de plaguicidas por medio de cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masa (GCMS). A la muestra de suelo se le determina el porcentaje de peso seco y de pérdida por calcinación (a 550 °C).

Los extractos en isooctano se analizan mediante un cromatógrafo de gases Agilent® 7890A con detector de masas 5975C, con automuestreador CTC-Combipal® y acoplado al programa

Chemstation® para la adquisición de los datos en modo de monitoreo selectivo (SIM) y modo escaneo (TIC). La columna analítica es una BPX5 (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm) marca SGE® Austin, con el siguiente programa de temperatura: 80 °C (1 min.), 15 °C/min., 180 °C (5 min.), 2 °C/min., 200 °C (0 min.), 10 °C/min., 300 °C (10 min.). El inyector se ajusta a 230 °C y la interface a 280 °C. El gas de arrastre es helio (5.0). El volumen de inyección es 2 µL en modo "splitless" durante 60 s. La cuantificación se realiza mediante una curva de calibración de patrones preparados ad hoc con materiales de referencia certificados conservados en frío y disueltos en disolventes calidad MS.

#### **3.4.4. Preparación de los patrones y de las curvas de calibración**

A partir del material de referencia de cada uno de los plaguicidas escogidos se prepara una serie de curvas de calibración en metanol J.T.Baker® calidad HPLC. Estos materiales de referencia fueron comprados por la FunCeNAT (la Fundación del CeNAT) para este experimento, marca Sigma-Aldrich Pestanal®: ametrina pureza 98,5 %; atrazina 99,1 %; bromacil 98,5 %; carbaril 99,9 %; clorotalonil 99,3 %; diuron 99,6 %; hexazinona 99,9 %; linuron 99,7 %; simazina 99,9 %; terbutilazina-2-hidroxi 98,6 %; terbutrina 99,1 %.

Una primera serie de patrones individuales se prepara en febrero del 2015 en las instalaciones del Laboratorio de Geoquímica de la Escuela Centroamericana de Geología (LGQ-ECG-UCR) donde se usa una balanza analítica de cinco decimales. Se procura que la concentración sea cercana 1 mg/mL y se aforan con metanol calidad HPLC. La solubilidad de las sustancias en metanol permite una concentración de la disolución madre inferior a 1 mg/mL; excepto para la terbutilazina-2-hidroxi, que no se disuelve completamente. La simazina y el clorotalonil se disuelven muy lentamente y al enfriarse precipitan pequeños cristales, por lo que, antes de usarlos, hay que esperar a que alcancen la temperatura ambiente para que se disuelvan nuevamente los cristales.

Estos patrones se usan para las pruebas cualitativas en el equipo HPLC-PDA del CENIBiot. Paralelamente, se preparó una mezcla de las sustancias con la que se trabajó para estudiar otros aspectos como la identificación cualitativa, el traslape de los picos en HPLC-PDA, la composición del eluyente y otros. Con estos insumos, el analista recibió la capacitación en el manejo del equipo HPLC-PDA por parte de Rodrigo Muñoz Arrieta.

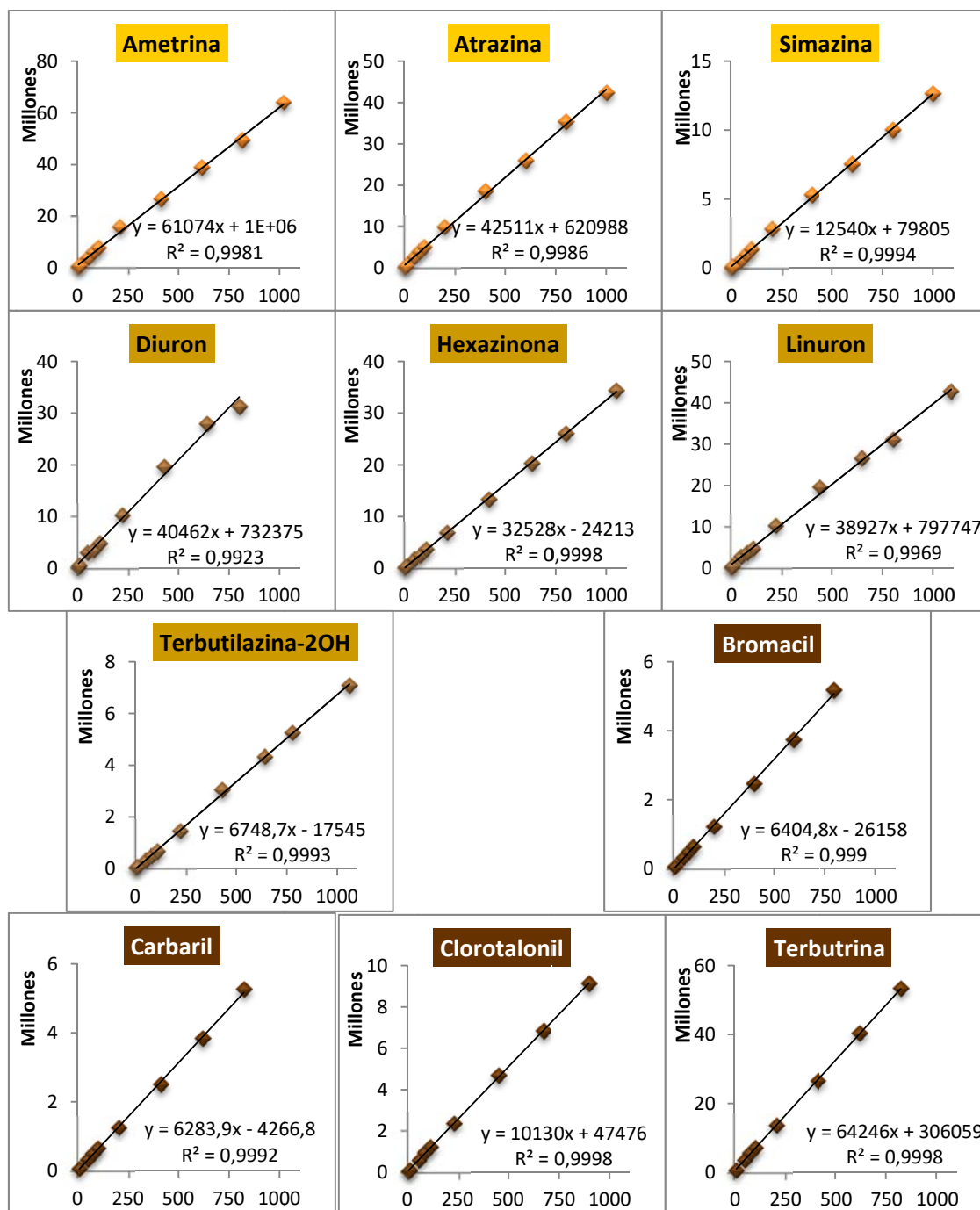
Una segunda serie de patrones es preparada por los químicos Rodrigo Muñoz y Massiel Rodríguez Salazar en el CENIBiot y se inyecta en julio del 2016 en el equipo HPLC-PDA. En esta prueba, los plaguicidas se distribuyen en tres mezclas distintas, tal como se indica en el Cuadro 9, donde también aparece el sumario de los parámetros de las curvas de mejor ajuste, mientras que en Figura 17 se presentan los gráficos correspondientes.

**Cuadro 9. Sumario de los parámetros de las curvas de mejor ajuste obtenidas para cada sustancia con la técnica HPLC-PDA**

Mezcla	Sustancia	$\lambda$ (nm)	$\lambda'$ (nm)	m	b	$r^2$	LD	LQ
MZA	ametrina	220	<b>225</b>	61074	1044299	0,9990	17	34
	atrazina	226	<b>225</b>	42511	620988	0,9993	14	29
	simazina	242	<b>225</b>	12540	79805	0,9997	9,7	19
MZH	diurón	231	<b>243</b>	34696	1692858	0,9962	78	148
	linurón	225	<b>243</b>	38927	797747	0,9985	23	46
	hexazinona	225	<b>243</b>	32528	-24213	0,9999	5,9	12
	terbutilazina-2OH	244	<b>225</b>	6749	-17545	0,9996	11	21
MZB	bromacil	226	<b>243</b>	6405	-26158	0,9995	9,9	20
	carbaril	271	<b>243</b>	6284	-4267	0,9996	9,1	18
	clorotalonil	277	<b>225</b>	10130	47476	0,9999	4,8	9,6
	terbutrina	244	<b>225</b>	64246	306059	0,9999	5,4	11

- Estas curvas de calibración fueron medidas en el CENIBiot el 14 y el 15 de julio del 2016 por Massiel Rodríguez y Rodrigo Muñoz. Ajuste lineal por el método de mínimos cuadrados (Meier & Zünd, 2001) (ver Anexo VIII): m: pendiente; b: intercepto;  $r^2$ : cuadrado del coeficiente de correlación; LD: límite de detección ( $\mu\text{g/mL}$ ); LQ: límite de cuantificación ( $\mu\text{g/mL}$ );  $\lambda$ : la longitud de onda (nm) de máxima absorbancia de la sustancia;  $\lambda'$ : la longitud de onda (nm) usada en el detector del HPLC-PDA.

Para casi todas las sustancias se observa una excelente respuesta lineal en el ámbito de concentraciones estudiado, incluso para la terbutilazina-2-hidroxi que no se disuelve por completo en metanol. En el caso del diurón, hay una desviación de la curva de mejor ajuste para el patrón más concentrado; hay mayor dispersión de datos ( $r^2$  solo tiene dos nueves) y el límite de detección es más bien alto para el caso del diurón. Con estas curvas se cuantifica la concentración remanente en el agua al finalizar los ensayos en lote para la técnica HPLC-PDA en el CENIBiot-CeNAT.



**Figura 17. Curvas de calibración para cada sustancia con la técnica HPLC-PDA**

- En el eje vertical está el área (UV-s) de cada pico, en millones y en el horizontal, la concentración (µg/mL) de plaguicida;
- Grupo 1 MZA: ametrina, atrazina y simazina; Grupo 2 MZH: diurón, linurón, hexazinona, terbutilazina-2-hidroxi; Grupo 3 MZB: carbaril, clorotalonil, bromacil, terbutrina.

En el Larep-IRET-UNA se hace un tratamiento similar con los patrones. Se preparan mezclas de los plaguicidas a partir de materiales de referencia de la marca Dr. Ehresntorfer® disueltos en metanol grado MS y posteriores disoluciones en una mezcla metanol/agua 10:90. Las curvas fueron preparadas por Karla Solano Díaz y Marilú Morera González.

Por la rutina de trabajo prevaleciente, en el Larep se preparan curvas de varias mezclas de sustancias frecuentemente, las cuales se inyectan dos veces por cada decena de muestras. Aquí se escoge un ejemplo de los parámetros de las curvas obtenido en abril del 2017 (Cuadro 10). Estas curvas tienen una excelente linealidad en UPLC-MS y se presentan en la Figura 18.

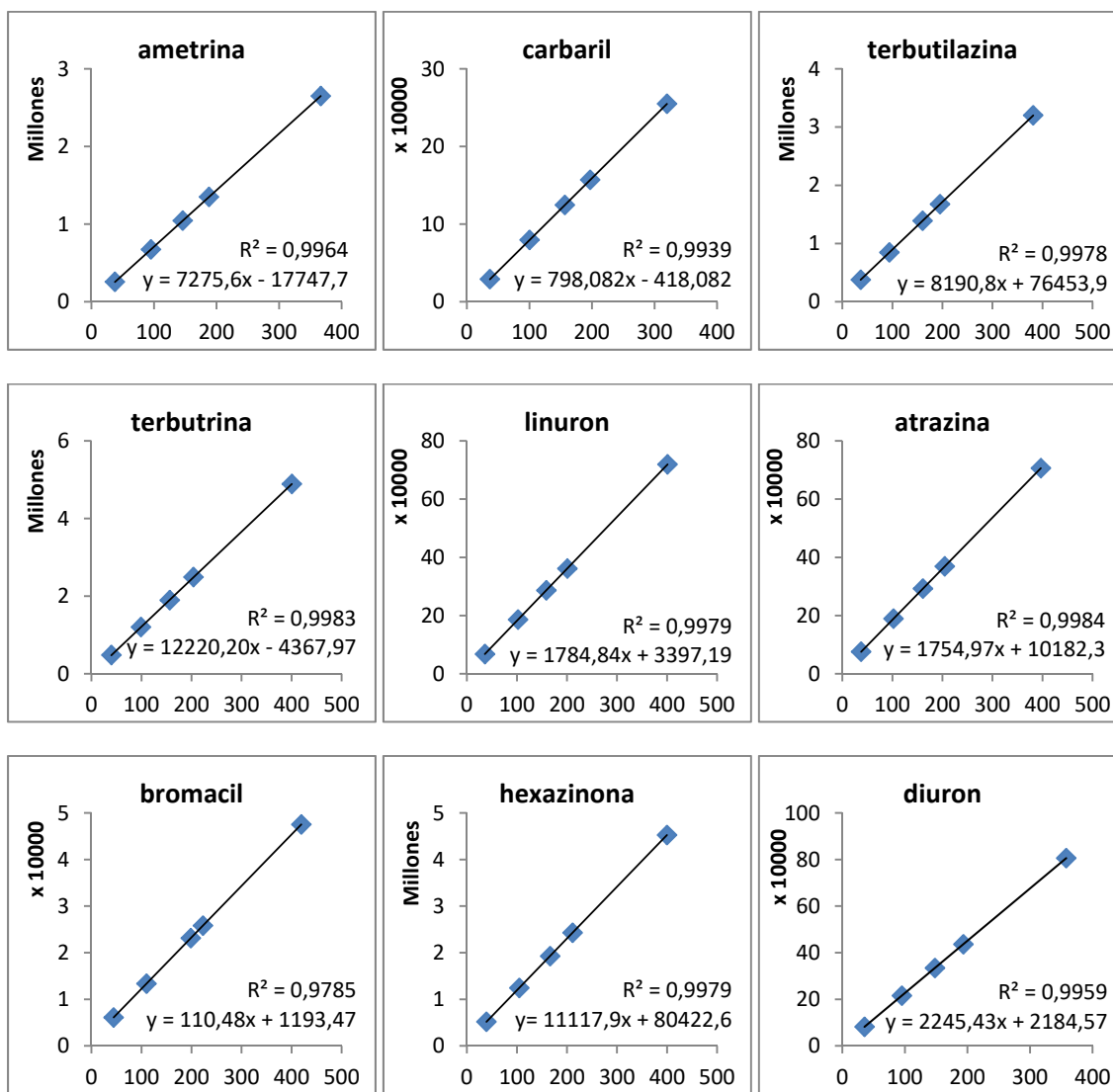
Nótese que, a diferencia de las curvas para HPLC-PDA (CENIBiot), se prepara una única mezcla, las curvas para el UPLC-MS (Larep) no tienen ni al carbaril ni a la simazina, y se usa la terbutilazina en vez de su metabolito la terbutilazina-2-hidroxi. Obsérvese que la pendiente es mayor en UPLC-MS (mayor sensibilidad) y que los límites de detección y cuantificación son mucho más bajos.

**Cuadro 10. Sumario de los parámetros de las curvas de mejor ajuste obtenidas para cada sustancia con la técnica UPLC-MS**

Sustancia		m	b	r <sup>2</sup>	LD	LQ
ametrina	AM	7275,6	-17747,7	0,9964	0,10	0,20
atrazina	AZ	1755,0	10182,3	0,9984	0,02	0,05
bromacil	BR	110,5	1193,5	0,9785	0,05	0,11
carbaril	CB	798,1	-418,1	0,9939	0,14	0,28
diurón	DR	2245,4	2184,6	0,9959	0,14	0,27
hexazinona	HZ	11117,9	80422,6	0,9979	0,24	0,49
linurón	LR	1784,8	3397,2	0,9979	0,05	0,10
terbutrina	TB	12220,2	-4368,0	0,9983	1,3	2,6
terbutilazina	TZ	8190,8	76453,9	0,9978	0,082	0,16

- Estas curvas de calibración fueron hechas en el Larep-IRET-UNA por Karla Solano Díaz y Marilú Morera González. Este es un ejemplo de las curvas inyectadas en abril del 2017;
- Nótese que se usa la terbutilazina y no la terbutilazina-2-hidroxi;
- Ajuste lineal por el método de mínimos cuadrados (Meier & Zünd, 2001) (ver Anexo VIII); m: pendiente; b: intercepto; r<sup>2</sup>: cuadrado del coeficiente de correlación; concentraciones en ng/mL; LD: límite de detección (ng/mL); LQ: límite de cuantificación (ng/mL).





**Figura 18. Curvas de calibración para cada sustancia con la técnica UPLC-MS**

- En el eje vertical está la respuesta en área del pico y en el horizontal está la concentración (ng/mL) de plaguicida;
- Este es un ejemplo de las curvas inyectadas en abril del 2017.

Es difícil obtener resultados reproducibles con tantas variables por controlar. En algunos momentos hubo dificultades con el desempeño de los equipos y estos estuvieron en reparación o mantenimiento durante semanas enteras. En ambos laboratorios, los equipos se emplean para sus análisis de rutina y, naturalmente, no están para el uso exclusivo de este analista. Solo la tercera vez, se tuvieron los resultados de la serie de ensayos en lote previa antes de hacer la siguiente. Era ideal tenerlos porque el experimento tiene un fuerte componente de ensayo y error que necesita de una retroalimentación oportuna para realizar las correcciones del caso. Por ejemplo, las mediciones en UPLC-MS se obtienen casi medio año después de haber hecho el experimento en lote. Mientras tanto, los extractos se conservan en una mezcla metanol/agua 1:9 en frío para evitar la degradación de las moléculas.

El CENIBiot es un laboratorio especializado en el análisis de muestras biológicas y en la purificación y caracterización de compuestos naturales. Aquí se incuban las muestras, se extrae la disolución acuosa remanente con los cartuchos, se eluyen y se concentran los extractos y finalmente se realiza el análisis por HPLC-PDA (las inyecciones en el equipo fueron hechas por Rodrigo Muñoz). Para la realización de este estudio en el Laboratorio del CENIBiot fue necesario hacer algunas adaptaciones de las condiciones normales de trabajo y del manejo de residuos. Se destaca, en este sentido, la compra de una columna cromatográfica C18 para el empleo exclusivo de alcanzar los objetivos de este trabajo, así como la compra de cristalería y la de los cartuchos de extracción en fase sólida.

Por su parte, el Larep-IRET-UNA está preparado para la determinación de residuos de plaguicidas en una gran variedad de matrices, es su especialidad. En este caso particular, allí se analizan las muestras de suelo para determinar residuos de plaguicidas. Al IRET se llevan los cartuchos de extracción en fase sólida, se eluyen, se concentran (tareas realizadas por Marilú Morera González) y se inyectan en el equipo UPLC-MS (actividad realizada por Karla Solano Díaz). Finalmente, los extractos se diluyen (las diluciones se hicieron entre Karla Solano Díaz y Jairo García Céspedes) para que no hacer extrapolaciones y las series de los factores de dilución fueron 60/600/6000, 15/225/3375 o aproximaciones a ellas.

### 3.4.5. Preparación de las mezclas de plaguicidas para enriquecer

Estas mezclas se usan para enriquecer cada una de los niveles de las series de los ensayos en lote. Se preparan en el CENIBiot con los mismos materiales de referencia usados anteriormente, el 8 de agosto del 2016. Se preparan las mezclas tal y como son definidas en el Cuadro 9, junto a una mezcla adicional con la oncena de sustancias. Se prueba con una menor cantidad de terbutilazina que en las veces anteriores pero, igualmente, no se disuelve por completo. Estas cuatro mezclas aparecen en el Cuadro 11 y en el Cuadro 12.

**Cuadro 11. Preparación de las disoluciones madre de las mezclas de plaguicidas**

Mezcla	Sustancia	% Pureza	m plag (g)	MeOH (mL)	µg/mL
<b>MZA</b> AM-AZ-SZ	ametrina	98,5	0,0166	25,00	656
	atrazina	99,1	0,0190	25,00	752
	simazina	99,9	0,0117	25,00	468
<b>MZB</b> BR-CB-CT-TB	bromacil	98,5	0,0220	25,00	868
	carbaril	99,9	0,0230	25,00	920
	clorotalonil	99,3	0,0274	25,00	1088
	terbutrina	99,1	0,0254	25,00	1008
<b>MZH</b> DR-HZ-LR-TZ	diurón	99,6	0,0204	25,00	812
	hexazinona	99,9	0,0142	25,00	568
	linurón	99,7	0,0112	25,00	448
	terbutilazina-2-hidroxi	98,6	0,0109	25,00	428

- Para las muestras que se analizarán en el equipo del HPCL-PDA, CENIBiot-CeNAT; MeOH: metanol.

**Cuadro 12. Preparación de la disolución madre de la mezcla MZT que contiene todos los plaguicidas utilizados en el estudio**

Mezcla MZT		% Pureza	m plag (g)	MeOH (mL)	µg/mL
ametrina	AM	98,5	0,0215	25,00	848
atrazina	AZ	99,1	0,0183	25,00	724
bromacil	BR	98,5	0,0206	25,00	812
carbaril	CB	99,9	0,0319	25,00	1276
clorotalonil	CT	99,3	0,0206	25,00	820
diurón	DR	99,6	0,0172	25,00	684
hexazinona	HZ	99,9	0,0130	25,00	520
linurón	LR	99,7	0,0110	25,00	440
simazina	SZ	99,9	0,0119	25,00	476
terbutrina	TB	99,1	0,0280	25,00	1108
terbutilazina-2-hidroxi	TH	98,6	0,0105	25,00	416

- Para las muestras que se analizarán en el equipo del UPLC-MS, Larep-IRET-UNA; MeOH: metanol.

### **3.5. Procedimiento para la determinación de las constantes de reparto**

Se realizan experimentos de equilibrios sucesivos (ensayos en lote), para crear una matriz con tres dimensiones: a) suelo (tres muestras); b) identidad de los contaminantes (una docena de plaguicidas) y c) masa agregada de cada contaminante (entre ocho y catorce niveles). Se preparan unos recipientes con muestras de suelo y una disolución de  $\text{CaCl}_2$  0,01 mol/L en proporción 1:1, tantos como niveles se hayan decidido. A cada una se le agrega una cantidad diferente de una mezcla de contaminantes. Las mezclas se mantienen en condiciones controladas de temperatura, presión y agitación durante un periodo de tiempo no menor a 40 h, al cabo del cual se separa la fase acuosa y se extraen los plaguicidas para determinar la concentración remanente. Los resultados se ajustan a un modelo de isothermas de sorción y de los parámetros de la curva se obtiene la constante de reparto de cada par contaminante/suelo. El procedimiento está basado en el documento 106 de la OECD cuyo título es "Adsorption/désorption selon une méthode d'équilibres successifs" (Adsorción/desorción según un método de equilibrios sucesivos) (OECD/OCDE, 2000). Estos ensayos se realizan en las instalaciones del Laboratorio de Bioprospección del CENIBiot-CeNAT el cual tiene a disposición los equipos necesarios para ellos. A continuación se detalla el protocolo de operación normalizado.

#### **3.5.1. Consideraciones durante el desarrollo del ensayo**

A toda costa, debe evitarse el contacto con los contaminantes y los disolventes:

- a) Durante la ejecución del procedimiento, el manipuleo de los disolventes orgánicos y de los patrones deben utilizarse guantes de nitrilo, que deben ser desechados si ocurriera algún contacto con las sustancias.
- b) En todo momento se deben emplear anteojos de seguridad y gabacha de laboratorio.
- c) Los pasos del procedimiento en los que se realice evaporación de disolventes deben realizarse en la capilla de extracción de gases.

#### **3.5.2. Reactivos**

- a) Agua ultra pura con resistividad 18,2  $\text{M}\Omega\text{-cm}$  con menos de 12 h de haber sido producida.
- b) Disolución de cloruro de calcio  $\text{CaCl}_2$  0,01 mol/L en agua 18,2  $\text{M}\Omega\text{-cm}$  a partir de  $\text{CaCl}_2$  anhidro.
- c) Acetona calidad HPLC.
- d) Acetato de etilo calidad HPLC.

- e) Metanol calidad HPLC y metanol calidad MS.
- f) Acetonitrilo calidad HPLC.
- g) Materiales de referencia certificados para las siguientes sustancias: ametrina, atrazina, simazina, bromacil, carbaril, clorotalonil, terbutrina, diurón, hexazinona, linurón, terbutilazina-2-hidroxi. Se usan marca Sigma-Aldrich® PESTANAL®.
- h) Disoluciones patrón de alrededor de menos de 1 mg/mL en metanol de cada una de las sustancias del punto anterior y disoluciones patrón con mezclas de esas sustancias. Preparados según la sección 3.4.4.

### 3.5.3. Equipo y materiales

- a) Cartuchos de extracción en fase sólida de 6 mL de capacidad y 200 mg del sorbente no polar altamente retentivo con muy alta área superficial. El copolímero usado es hidroxilato poliestireno-divinilbenceno hiperreticulado, de tamaño medio de partícula 120  $\mu\text{m}$ , diámetro de poro de 80 nm y área superficial 1000  $\text{m}^2/\text{g}$ . En este trabajo se usan Biotage® Isolute ENV+ 200 mg 6 mL número 915-0020-C.
- b) Sistema de soporte para los cartuchos de extracción en fase sólida, capaz de soportar el vacío y con llaves reguladoras.
- c) Bomba de vacío.
- d) Filtros de fibra de vidrio de 12 cm de diámetro.
- e) Embudos de vidrio de espiga de 15 cm de 15 mL de capacidad y con tapa.
- f) Tubos de fondo cónico (de concentración) de 10 mL o de 15 mL con tapa.
- g) Balanza analítica de cinco decimales.
- h) Probetas graduadas de 10 mL, 20 mL, 50 mL y 500 mL.
- i) Pipetas de Pasteur.
- j) Balones aforados de 10,00 mL, 25,00 mL y 50,00 mL.
- k) Filtros de 0,45  $\mu\text{m}$  de 13 mm de diámetro de polifluoruro de vinilideno (PDVF).
- l) Microjeringas de 100  $\mu\text{L}$  y 1000  $\mu\text{L}$ .
- m) Frascos cónicos (frascos de Erlenmeyer) de 50 mL y de 125 mL.
- n) Tubos de ensayo de vidrio de 10 mL y 25 mL con tapa.
- o) Plataforma de agitación con capacidad para más de cincuenta frascos de 125 mL.
- p) Incubadora con capacidad para mantener la temperatura constante y tan grande como para colocar dentro la plataforma de agitación.
- q) Espátula acanalada metálica de 15 cm de largo.
- r) Microespátulas de 15 cm de largo con cucharilla.
- s) Sistema de evaporación rotatoria a vacío con baño maría (CENIBiot).
- t) Sistema de evaporación con corriente de nitrógeno ultrapuro y baño maría (Larep).

### 3.5.4. Procedimiento

#### 1) Preparación de la cristalería.

La cristalería debe estar limpia, enjuagada tres veces con agua ultrapura y una vez con acetona calidad HPLC.

#### 2) Preparación de la mezcla de plaguicidas.

- a) De cada plaguicida se pesa entre 10,00 mg y 25,00 mg en una balanza analítica de cinco decimales (ver sección 3.4.4).
- b) Se trasvasa cuantitativamente cada uno a un mismo balón aforado de 25,00 mL y se lleva a la marca de aforo con metanol.

#### 3) Preparación de la muestra.

La muestra de campo debe estar homogeneizada mecánicamente dentro de la misma bolsa de muestreo y a temperatura ambiente. Si está fría debe esperarse a que alcance la temperatura ambiente.

#### 4) Ensayo en lote.

- a) Se elige la mezcla de plaguicidas a agregar, el número de niveles de concentración, la cantidad de masa de cada contaminante agregada en cada nivel, la masa de suelo a usar y el volumen de la disolución acuosa.
- b) Se toma un número de porciones de la muestra de suelo de masa (g) igual al número de niveles y se agrega a sendos frascos cónicos, todos iguales.
- c) Con una probeta, a cada frasco se le agrega un mismo volumen (mL) de la disolución de  $\text{CaCl}_2$  0,01 mol/L tantos mililitros como de gramos de suelo haya (proporción 1:1).
- d) Con una microjeringa, se agrega a cada frasco una cantidad variable de microlitros de la mezcla en metanol de las sustancias de interés en orden decreciente. Excepto al último, que servirá de blanco.
- e) Se tapan los frascos y se ponen en una plataforma de agitación con agitación constante de 180 revoluciones por minuto en una incubadora cerrada a 30°C y alejada de la luz directa durante al menos 24 h.
- f) Para separar la fase acuosa, se decanta la mezcla de suelo y agua y se filtra a través de un filtro de microfibra de vidrio colocado en un embudo de vidrio. La mezcla de agua se recoge en un tubo de ensayo de vidrio rotulado. Se hacen tres lavados con agua ultrapura y se descarta el suelo.

#### 5) Preparación y acondicionamiento de los cartuchos de extracción en fase sólida.

- a) Se colocan los cartuchos de extracción en fase sólida en el soporte para generar el vacío.
- b) Con una probeta de 10 mL, se lavan los cartuchos con 5 mL de acetato de etilo, 10 mL de metanol y 10 mL de agua ultrapura, mientras se aplica vacío.

- c) Se añaden 5 mL de metanol y se aplica vacío hasta que una capa muy fina de metanol cubra el sorbente. Se elimina el vacío. No se debe dejar secar el sorbente.
- 6) Extracción de la fase acuosa.**
- a) Se pasa la fase acuosa a través del cartucho de extracción usando un flujo aproximado a 40 mL/minuto y un vacío ( $30 \pm 5$ ) kPa. No se debe dejar que se seque el sorbente.
  - b) Una vez que ha pasado toda la muestra, se aplica vacío durante 30 minutos adicionales con el fin de secar el cartucho (esto ocurre cuando el color del cartucho alcanza el tono original).
  - c) Se descarta el agua extraída en un frasco para desechos de plaguicidas.
- 7) Elución de los plaguicidas del sorbente en el CENIBiot.**
- a) Los cartuchos se eluyen por gravedad dos veces con 5 mL de metanol. El eluido se recoge en tubos de concentración.
  - b) Con el sistema de evaporación a vacío con el baño a 38 °C, un vacío de (140-150) mbar y a 77 revoluciones por minuto, se concentra el eluido hasta un volumen cercano a 0,1 mL.
  - c) Se lleva entonces hasta un volumen de 1 mL (por masa en balanza analítica) con metanol calidad HPLC.
  - d) Se filtra con un filtro de 13 mm de diámetro LC PVDF de 0,45  $\mu\text{m}$ , se recoge en un vial de inyección y se rotula.
  - e) Se inyecta en el equipo HPLC-PDA.
- 8) Elución de los plaguicidas del sorbente en el Larep.**
- a) Se transportan los cartuchos secos al Larep-IRET-UNA, donde son eluidos por Marilú Morera González (quien también realiza esta parte del experimento).
  - b) Los cartuchos se eluyen por gravedad dos veces con 5 mL de metanol. El eluido se recoge en tubos de concentración.
  - c) Se concentra el eluido hasta un volumen cercano a 0,1 mL con una corriente de nitrógeno de alta pureza.
  - d) Se lleva entonces hasta un volumen de 1 mL (por masa en balanza analítica) con una mezcla metanol/agua 10:90.
  - e) Se filtra con un filtro de 13 mm de diámetro LC PVDF de 0,45  $\mu\text{m}$ , se recoge en un vial de inyección y se rotula.
  - f) Se inyecta en el equipo UPLC-MS y se hacen las diluciones necesarias.

### 3.5.5. Organización de los ensayos en lote

Los ensayos en lote se preparan en tres fechas diferentes (10 de agosto, 13 de septiembre y 27 de septiembre del 2016) con una mezcla de los plaguicidas específica; a esas fechas y a la mezclas se les llama "serie"; se distinguen con una letra que se muestra en el Cuadro 13, allí también se indica para cada caso: la muestra de suelo, la mezcla de plaguicidas y la técnica utilizadas. A cada uno de los componente de la serie, se les llama "nivel", son los frascos con el suelo –el cual se aprovecha fresco y no se le hace ningún tratamiento previo– y la disolución acuosa de cloruro de calcio en una proporción disolución\_acuosa:suelo (agua:suelo) 1:1 con diferentes cantidades de plaguicidas agregados. En el Cuadro 14 se muestra un diagrama con los niveles de cada serie.

**Cuadro 13. Resumen de los ensayos en lote efectuados en 2016**

Serie	Suelo	Mezcla	Sustancias	Técnica
A	160808-M1	MZA	ametrina, atrazina, simazina.	HPLC-PDA en el CENIBiot-CeNAT
Z	160912-S2			
F	160925-S2			
B	160808-M1	MZB	bromacil, carbaril, clorotalonil, terbutrina.	
M	160925-S2			
H	160808-M1	MZH	hexazinona, diurón, linurón, terbutilazina-2-hidroxi.	
X	160808-M1	MZT	ametrina, atrazina, simazina, bromacil, carbaril, clorotalonil, terbutrina, hexazinona, diurón, linurón, terbutilazina-2-hidroxi.	UPLC-MS en el Larep-IRET-UNA
T	160912-S2			
R	160925-S2			

- MZA, MZB y MZH son para medir en el equipo HPLC-PDA (CENIBiot-CeNAT). MZT es para medir en el equipo UPLC-MS (Larep-IRET-UNA); t: tiempo de contacto (incubación) en horas.

Se recomienda que este tipo de ensayos se realice en un período de contacto (incubación) entre 24 h y 48 h. Sin embargo, para uno de ellos, la fecha coincide en una semana con un feriado (15 de septiembre) así que se finaliza el experimento el día hábil siguiente (16 de septiembre). En los siguientes cuadros: Cuadro 15, Cuadro 16, Cuadro 17, Cuadro 18, Cuadro 19, Cuadro 20, Cuadro 21, Cuadro 22 y Cuadro 23, en esta misma sección, se indican los detalles.



**Cuadro 14. Diagrama de la preparación de los ensayos en lote**

10 agosto 2016 15:00 – 12 agosto 07:00						13 septiembre 2016 12:00 – 16 septiembre 07:00						27 septiembre 2016 11:00 – 29 septiembre 07:00																													
Tiempo de incubación 40 h												Tiempo de incubación 67 h												Tiempo de incubación 44 h																	
Serie		Niveles				Blanco		Serie		Niveles				Blanco		Serie		Niveles				Blanco																			
A	A01	A02	A03	A04	A08		Z	Z01	Z02	Z03	Z04	Z08		M	M01	M02	M03	M04	M00		F	F01	F02	F03	F04	F00															
	A05	A06	A07	A08	8 niveles			Z05	Z06	Z07	Z08	8 niveles			M05	M06	M07	M08	8 niveles			F05	F06	F07	F08	12 niveles															
B	B01	B02	B03	B04	B08		MZA -> A, Z y F						MZH -> H						MZA -> A, Z y F						MZH -> H																
	B05	B06	B07	B08	8 niveles		MZH -> H						MZH -> H						MZH -> H						MZH -> H																
H	H01	H02	H03	H04	H08		T	T01	T02	T03	T04	T14		R	R01	R02	R03	R04	R00		X	X01	X02	X03	X04	X08		T	T05	T06	T07	T08	14 niveles		R	R05	R06	R07	R08	14 niveles	
	H05	H06	H07	H08	8 niveles			T08	T09	T10	T11	14 niveles			R08	R09	R10	R11	14 niveles			X05	X06	X07	X08	8 niveles			T12	T13	T14	14 niveles		R12		R13	R00	14 niveles			

- Serie del ensayo en lote según el Cuadro 13; Niveles: diferentes recipientes con disolución acuosa y suelo 1:1 puestas en agitación con distintas cantidades de una mezcla de contaminantes; Mezcla: es la mezcla de plaguicidas agregada según el Cuadro 13; Blanco: la disolución acuosa y el suelo sin ninguna mezcla de contaminantes; Niveles (Nv): número total de niveles por cada serie.

**Cuadro 15. Organización del ensayo en lote para la serie A**

10-12/agosto/2016 MZA	A01	A02	A03	A04	A05	A06	A07	A08
Vol. agregado (µL)	20	50	100	200	400	700	1000	0
Ametrina (µg) AM	13,1	32,8	65,6	131,2	262,4	459,2	656,0	0,0
Atrazina (µg) AZ	15,0	37,6	75,2	150,4	300,8	526,4	752,0	0,0
Simazina (µg) SZ	9,4	23,4	46,8	93,6	187,2	327,6	468,0	0,0
Masa de suelo A (g)	13,0212	13,0041	13,0039	13,0005	13,0223	13,0412	12,9941	13,0362
Vol. dis. CaCl <sub>2</sub> (mL)	13,00	13,00	13,00	13,00	13,00	13,00	13,00	13,00
Tubo seco (g)	25,1025	25,4426	25,3156	25,2850	25,3491	25,4971	25,7060	30,1980
Tubo + extracto (g)	25,7113	26,1512	25,9491	25,8992	25,9549	26,1065	26,3086	31,1954
extracto (g)	0,6088	0,7086	0,6335	0,6142	0,6058	0,6094	0,6026	0,9974
Volumen extracto (mL)	0,77	0,89	0,80	0,78	0,77	0,77	0,76	1,26

- Fecha: 10 de agosto del 2016. Muestra 160808-M1. Las celdas en gris, son los µg agregados de cada sustancia. MZA, MZB, MZH se refieren a la mezcla de sustancias agregada según el Cuadro 11;
- Masa de suelo (g) es la masa de suelo agregada. Vol. dis. CaCl<sub>2</sub> (mL) es el volumen agregado de la disolución de cloruro de calcio 0,01 M. Extracto es la masa del extracto obtenido luego de agregar metanol (ρ = 0,7918 g/mL).

**Cuadro 16. Organización del ensayo en lote para la serie B**

10-12/agosto/2016 MZB	B01	B02	B03	B04	B05	B06	B07	B08
Vol. agregado ( $\mu\text{L}$ )	20	50	100	200	400	700	1000	0
Bromacil ( $\mu\text{g}$ ) BR	17,4	43,4	86,8	173,6	347,2	607,6	868,0	0,0
Carbaril ( $\mu\text{g}$ ) CB	18,4	46,0	92,0	184,0	368,0	644,0	920,0	0,0
Clorotalonil ( $\mu\text{g}$ ) CT	21,8	54,4	108,8	217,6	435,2	761,6	1088,0	0,0
Terbutrina ( $\mu\text{g}$ ) TB	20,2	50,4	100,8	201,6	403,2	705,6	1008,0	0,0
Masa de suelo B (g)	13,0703	12,9931	13,0579	13,0266	13,0152	13,0056	13,0104	13,0137
Vol. dis. $\text{CaCl}_2$ (mL)	13,00	13,00	13,00	13,00	13,00	13,00	13,00	13,00
Tubo seco (g)	29,6179	28,9127	28,7823	30,2811	29,6255	29,2640	29,3708	29,5142
Tubo + extracto (g)	31,3229	30,6263	30,4889	31,9819	31,3143	30,9670	31,1509	31,2175
extracto (g)	1,7050	1,7136	1,7066	1,7008	1,6888	1,7030	1,7801	1,7033
Volumen extracto (mL)	2,15	2,16	2,16	2,15	2,13	2,15	2,25	2,15

- Fecha: 10 de agosto del 2016. Muestra 160808-M1. Las celdas en gris, son los  $\mu\text{g}$  agregados de cada sustancia. MZA, MZB, MZH se refieren a la mezcla de sustancias agregada según el Cuadro 11;
- Masa de suelo (g) es la masa de suelo agregada. Vol. dis.  $\text{CaCl}_2$  (mL) es el volumen agregado de la disolución de cloruro de calcio 0,01 M. Extracto es la masa del extracto obtenido luego de agregar metanol ( $\rho = 0,7918 \text{ g/mL}$ ).

**Cuadro 17. Organización del ensayo en lote para la serie H**

10-12/agosto/2016 MZH	H01	H02	H03	H04	H05	H06	H07	H08
Vol. agregado ( $\mu\text{L}$ )	20	50	100	200	400	700	1000	0
diurón ( $\mu\text{g}$ ) DR	16,2	40,6	81,2	162,4	324,8	568,4	812,0	0,0
hexazinona ( $\mu\text{g}$ ) HZ	11,4	28,4	56,8	113,6	227,2	397,6	568,0	0,0
linurón ( $\mu\text{g}$ ) LR	9,0	22,4	44,8	89,6	179,2	313,6	448,0	0,0
terbutilazina2OH( $\mu\text{g}$ ) TZ	8,6	21,4	42,8	85,6	171,2	299,6	428,0	0,0
Masa de suelo H (g)	13,0240	13,0268	13,0147	13,0454	13,0059	12,9999	13,0270	12,9957
Vol. dis. $\text{CaCl}_2$ (mL)	13,00	13,00	13,00	13,00	13,00	13,00	13,00	13,00
Tubo seco (g)	14,0598	14,1058	14,0841	14,0714	28,5859	28,6289	28,8582	14,0812
Tubo + extracto (g)	15,7087	15,7005	15,7283	15,7280	30,3796	30,4927	30,7991	15,7195
extracto (g)	1,6489	1,5947	1,6442	1,6566	1,7937	1,8638	1,9409	1,6383
Volumen extracto (mL)	2,08	2,01	2,08	2,09	2,27	2,35	2,45	2,07

- Fecha: 10 de agosto del 2016. Muestra 160808-M1. Las celdas en gris, son los  $\mu\text{g}$  agregados de cada sustancia. MZA, MZB, MZH se refieren a la mezcla de sustancias agregada según el Cuadro 11;
- Masa de suelo (g) es la masa de suelo agregada. Vol. dis.  $\text{CaCl}_2$  (mL) es el volumen agregado de la disolución de cloruro de calcio 0,01 M. Extracto es la masa del extracto obtenido luego de agregar metanol ( $\rho = 0,7918 \text{ g/mL}$ ).

**Cuadro 18. Organización del ensayo en lote para la serie X**

10-12/agosto/2016 MZT	X01	X02	X03	X04	X05	X06	X07	X08
Vol. agregado (µL)	20	50	100	200	400	700	1000	0
Ametrina (µg) AM	17,0	42,4	84,8	169,6	339,2	593,6	848,0	0,0
Atrazina (µg) AZ	14,5	36,2	72,4	144,8	289,6	506,8	724,0	0,0
Simazina (µg) SZ	9,5	23,8	47,6	95,2	190,4	333,2	476,0	0,0
Bromacil (µg) BR	16,2	40,6	81,2	162,4	324,8	568,4	812,0	0,0
Carbaril (µg) CB	25,5	63,8	127,6	255,2	510,4	893,2	1276,0	0,0
Clorotalonil (µg) CT	16,4	41,0	82,0	164,0	328,0	574,0	820,0	0,0
Terbutrina (µg) TB	22,2	55,4	110,8	221,6	443,2	775,6	1108,0	0,0
diurón (µg) DR	13,7	34,2	68,4	136,8	273,6	478,8	684,0	0,0
hexazinona (µg) HZ	10,4	26,0	52,0	104,0	208,0	364,0	520,0	0,0
linurón (µg) LR	8,8	22,0	44,0	88,0	176,0	308,0	440,0	0,0
terbutilazina-2-hidroxi (µg) TZ	8,3	20,8	41,6	83,2	166,4	291,2	416,0	0,0
Masa de suelo (g)	23,0168	23,0013	23,0267	23,0008	23,0297	23,0017	22,9934	23,0257
Vol. dis. CaCl <sub>2</sub> (mL)	23,00	23,00	23,00	23,00	23,00	23,00	23,00	23,00
Tubo seco (g)	23,5394	23,8081	23,8732	23,5380	24,1851	33,6487	32,7951	31,7362
Tubo + extracto (g)	24,6420	24,9664	24,7306	24,4657	25,1783	34,5670	33,6669	32,8561
extracto (g)	1,1027	1,1583	0,8573	0,9277	0,9932	0,9183	0,8718	1,1199
Volumen extracto (mL)	1,17	1,23	0,91	0,99	1,06	0,98	0,93	1,19

- Fecha de inicio: 10 de agosto del 2016. Muestra 160808-M1. Las celdas en gris, son los µg agregados de cada sustancia. MZT se refiere a la mezcla de sustancias agregada según el Cuadro 11;
- Masa de suelo (g) es la masa de suelo agregada. Vol. dis. CaCl<sub>2</sub> (mL) es el volumen agregado de la disolución de cloruro de calcio 0,01 M. Extracto es la masa del extracto obtenido luego de agregar metanol/agua 40:60 (ρ = 0,94 g/mL).

**Cuadro 19. Organización del ensayo en lote para la serie Z**

13-16/sept./2016 MZA	Z01	Z02	Z03	Z04	Z05	Z06	Z07	Z08
Vol. agregado (µL)	20	50	100	200	400	700	1000	0
Ametrina (µg) AM	13,1	32,8	65,6	131,2	262,4	459,2	656,0	0,0
Atrazina (µg) AZ	15,0	37,6	75,2	150,4	300,8	526,4	752,0	0,0
Simazina (µg) SZ	9,4	23,4	46,8	93,6	187,2	327,6	468,0	0,0
Masa de suelo Z (g)	13,0098	13,1833	13,4130	13,5638	13,3632	13,4204	13,2019	13,0626
Vol. dis. CaCl <sub>2</sub> (mL)	13,00	13,00	13,00	13,00	13,00	13,00	13,00	13,00
Tubo seco (g)	19,8741	24,2192	24,2563	24,2020	24,3520	24,2187	24,6304	21,0296
Tubo + extracto (g)	21,5234	25,8278	25,8972	25,9901	25,9552	25,8298	26,2359	22,5351
extracto (g)	1,6493	1,6086	1,6409	1,7881	1,6032	1,6111	1,6055	1,5055
Volumen extracto (mL)	2,08	2,03	2,07	2,26	2,02	2,03	2,03	1,90

- Fecha: 13 de septiembre del 2016. Muestra 160912-S2. Las celdas en gris, son los µg agregados de cada sustancia. MZA se refiere a la mezcla de sustancias agregada según el Cuadro 11;
- Masa de suelo (g) es la masa de suelo agregada. Vol. dis. CaCl<sub>2</sub> (mL) es el volumen agregado de la disolución de cloruro de calcio 0,01 M. Extracto es la masa del extracto obtenido luego de agregar metanol (ρ = 0,7918 g/mL).

**Cuadro 20. Organización del ensayo en lote para la serie T**

13-16/sept./2016 MZT	T01	T02	T03	T04	T05	T06	T07
Vol. agregado (µL)	20	50	70	100	200	300	500
Ametrina (µg) AM	17,0	42,4	59,4	84,8	169,6	254,4	424,0
Atrazina (µg) AZ	14,5	36,2	50,7	72,4	144,8	217,2	362,0
Simazina (µg) SZ	9,5	23,8	33,3	47,6	95,2	142,8	238,0
Bromacil (µg) BR	16,2	40,6	56,8	81,2	162,4	243,6	406,0
Carbaril (µg) CB	25,5	63,8	89,3	127,6	255,2	382,8	638,0
Clorotalonil (µg) CT	16,4	41,0	57,4	82,0	164,0	246,0	410,0
Terbutrina (µg) TB	22,2	55,4	77,6	110,8	221,6	332,4	554,0
diurón (µg) DR	13,7	34,2	47,9	68,4	136,8	205,2	342,0
hexazinona (µg) HZ	10,4	26,0	36,4	52,0	104,0	156,0	260,0
linurón (µg) LR	8,8	22,0	30,8	44,0	88,0	132,0	220,0
terbutilazina-2-hidroxi (µg) TZ	8,3	20,8	29,1	41,6	83,2	124,8	208,0
Masa de suelo T (g)	50,2319	50,0123	50,2584	50,0407	50,0888	50,0270	50,2511
Vol. dis. CaCl <sub>2</sub> (mL)	50,00	50,00	50,00	50,00	50,00	50,00	50,00
Tubo seco (g)	29,7765	27,1979	32,5075	29,8880	29,0330	27,8350	30,0084
Tubo + extracto (g)	30,6935	28,0739	33,3881	30,7617	29,8204	28,6923	30,8510
extracto (g)	0,9170	0,8760	0,8806	0,8737	0,7874	0,8573	0,8426
Volumen extracto (mL)	0,94	0,89	0,90	0,89	0,80	0,87	0,86

13-16/sept./2016 MZT	T08	T09	T10	T11	T12	T13	T14
Vol. agregado (µL)	600	700	800	900	1000	400	0
Ametrina (µg) AM	508,8	593,6	678,4	763,2	848,0	339,2	0,0
Atrazina (µg) AZ	434,4	506,8	579,2	651,6	724,0	289,6	0,0
Simazina (µg) SZ	285,6	333,2	380,8	428,4	476,0	190,4	0,0
Bromacil (µg) BR	487,2	568,4	649,6	730,8	812,0	324,8	0,0
Carbaril (µg) CB	765,6	893,2	1020,8	1148,4	1276,0	510,4	0,0
Clorotalonil (µg) CT	492,0	574,0	656,0	738,0	820,0	328,0	0,0
Terbutrina (µg) TB	664,8	775,6	886,4	997,2	1108,0	443,2	0,0
diurón (µg) DR	410,4	478,8	547,2	615,6	684,0	273,6	0,0
hexazinona (µg) HZ	312,0	364,0	416,0	468,0	520,0	208,0	0,0
linurón (µg) LR	264,0	308,0	352,0	396,0	440,0	176,0	0,0
terbutilazina-2-hidroxi (µg) TZ	249,6	291,2	332,8	374,4	416,0	166,4	0,0
Masa de suelo T (g)	50,0629	50,1832	50,0389	50,1955	50,1923	50,1894	50,1575
Vol. dis. CaCl <sub>2</sub> (mL)	50,00	50,00	50,00	50,00	50,00	50,00	50,00
Tubo seco (g)	30,5685	29,6766	30,0340	30,4130	28,6257	16,5456	21,4887
Tubo + extracto (g)	31,5065	30,4994	30,9006	31,2543	29,4802	17,4957	22,3782
extracto (g)	0,9380	0,8228	0,8666	0,8413	0,8545	0,9501	0,8895
Volumen extracto (mL)	0,96	0,84	0,88	0,86	0,87	0,97	0,91

- Fecha: 13 de septiembre del 2016. Muestra 160912-S2. Las celdas en gris, son los µg agregados de cada sustancia. MZT se refiere a la mezcla de sustancias agregada según el Cuadro 11;
- Masa de suelo (g) es la masa de suelo agregada. Vol. dis. CaCl<sub>2</sub> (mL) es el volumen agregado de la disolución de cloruro de calcio 0,01 M. Extracto es la masa del extracto obtenido luego de agregar metanol/agua 10:90 (ρ = 0,9807 g/mL).

**Cuadro 21. Organización del ensayo en lote para la serie R**

27-29/sept./2016 MZT		R00	R01	R02	R03	R04	R05	R06
Vol. agregado (µL)		0	200	300	400	500	600	700
ametrina (µg)	AM	0,0	42,4	59,4	84,8	169,6	254,4	424,0
atrazina (µg)	AZ	0,0	36,2	50,7	72,4	144,8	217,2	362,0
simazina (µg)	SZ	0,0	23,8	33,3	47,6	95,2	142,8	238,0
bromacil (µg)	BR	0,0	40,6	56,8	81,2	162,4	243,6	406,0
carbaril (µg)	CB	0,0	63,8	89,3	127,6	255,2	382,8	638,0
clorotalonil (µg)	CT	0,0	41,0	57,4	82,0	164,0	246,0	410,0
terbutrina (µg)	TB	0,0	55,4	77,6	110,8	221,6	332,4	554,0
diurón (µg)	DR	0,0	34,2	47,9	68,4	136,8	205,2	342,0
hexazinona (µg)	HZ	0,0	26,0	36,4	52,0	104,0	156,0	260,0
linurón (µg)	LR	0,0	22,0	30,8	44,0	88,0	132,0	220,0
terbutilazina-2OH (µg)	TZ	0,0	20,8	29,1	41,6	83,2	124,8	208,0
Masa de suelo R (g)		10,0770	10,1395	10,1741	10,1321	10,1549	10,1291	10,1604
Vol. dis. CaCl <sub>2</sub> (mL)		10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00
Tubo seco (g)		32,8802	16,6074	14,1874	16,7412	15,9961	16,6951	21,0904
Tubo + extracto (g)		33,8500	17,5217	15,0271	17,6338	16,7995	17,4513	21,9819
extracto (g)		0,9698	0,9143	0,8397	0,8926	0,8034	0,7562	0,8915
Volumen extracto (mL)		0,99	0,93	0,86	0,91	0,82	0,77	0,91

27-29/sept./2016 MZT		R07	R08	R09	R10	R11	R12	R13
Vol. agregado (µL)		800	900	1000	1100	1200	1300	700
ametrina (µg)	AM	678,4	763,2	848,0	932,8	1017,6	1102,4	593,6
atrazina (µg)	AZ	579,2	651,6	724,0	796,4	868,8	941,2	506,8
simazina (µg)	SZ	380,8	428,4	476,0	523,6	571,2	618,8	333,2
bromacil (µg)	BR	649,6	730,8	812,0	893,2	974,4	1055,6	568,4
carbaril (µg)	CB	1020,8	1148,4	1276,0	1403,6	1531,2	1658,8	893,2
clorotalonil (µg)	CT	656,0	738,0	820,0	902,0	984,0	1066,0	574,0
terbutrina (µg)	TB	886,4	997,2	1108,0	1218,8	1329,6	1440,4	775,6
diurón (µg)	DR	547,2	615,6	684,0	752,4	820,8	889,2	478,8
hexazinona (µg)	HZ	416,0	468,0	520,0	572,0	624,0	676,0	364,0
linurón (µg)	LR	352,0	396,0	440,0	484,0	528,0	572,0	308,0
terbutilazina-2OH (µg)	TZ	332,8	374,4	416,0	457,6	499,2	540,8	291,2
Masa de suelo R (g)		10,1745	10,0621	10,0092	10,0226	10,1644	10,1687	10,0493
Vol. dis. CaCl <sub>2</sub> (mL)		10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00
Tubo seco (g)		30,4404	17,0014	16,6805	16,5292	14,7339	13,7786	14,4709
Tubo + extracto (g)		31,2540	17,8889	17,5253	17,4265	15,6260	14,6576	15,4218
extracto (g)		0,8136	0,8875	0,8448	0,8973	0,8921	0,8790	0,9509
Volumen extracto (mL)		0,83	0,90	0,86	0,91	0,91	0,90	0,97

- Fecha: 27 de septiembre del 2016. Muestra 160925-S2. Las celdas en gris, son los µg agregados de cada sustancia. MZT se refiere a la mezcla de sustancias agregada según el Cuadro 11;
- Masa de suelo (g) es la masa de suelo agregada. Vol. dis. CaCl<sub>2</sub> (mL) es el volumen agregado de la disolución de cloruro de calcio 0,01 M. Extracto es la masa del extracto obtenido luego de agregar metanol/agua 10:90 (ρ = 0,9807 g/mL).

**Cuadro 22. Organización del ensayo en lote para la serie F**

27-29/sept./2016	MZA	F00	F01	F02	F03	F04	F05
Vol. agregado (µL)		0	400	600	700	800	1000
Ametrina (µg)	AM	0,0	262,4	393,6	524,8	656,0	656,0
Atrazina (µg)	AZ	0,0	300,8	451,2	601,6	752,0	752,0
Simazina (µg)	SZ	0,0	187,2	280,8	374,4	468,0	468,0
Masa de suelo F (g)		10,0630	10,1483	10,1272	10,0012	10,0208	10,0208
Vol. dis. CaCl <sub>2</sub> (mL)		10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00
Tubo seco (g)		15,1872	14,7030	15,5613	15,4001	14,8956	16,7781
Tubo + extracto(g)		16,8156	16,3234	17,1883	17,0995	16,5834	18,3977
extracto (g)		1,6284	1,6204	1,6270	1,6994	1,6878	1,6196
Volumen extracto (mL)		2,06	2,05	2,05	2,15	2,13	2,05

27-29/sept./2016	MZA	F06	F07	F08	F09	F10	F11
Vol. agregado (µL)		1200	1400	1400	1600	1800	2000
Ametrina (µg)	AM	787,2	918,4	918,4	1049,6	1180,8	1312,0
Atrazina (µg)	AZ	902,4	1052,8	1052,8	1203,2	1353,6	1504,0
Simazina (µg)	SZ	561,6	655,2	655,2	748,8	842,4	936,0
Masa de suelo F (g)		10,0956	10,0620	10,0016	10,0784	10,0079	10,0070
Vol. dis. CaCl <sub>2</sub> (mL)		10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00
Tubo seco (g)		15,1259	14,9017	15,4162	14,8811	15,2471	15,6818
Tubo + extracto(g)		16,7429	16,5132	17,1053	16,5671	16,8596	17,3262
extracto (g)		1,6170	1,6115	1,6891	1,6860	1,6125	1,6444
Volumen extracto (mL)		2,04	2,04	2,13	2,13	2,04	2,08

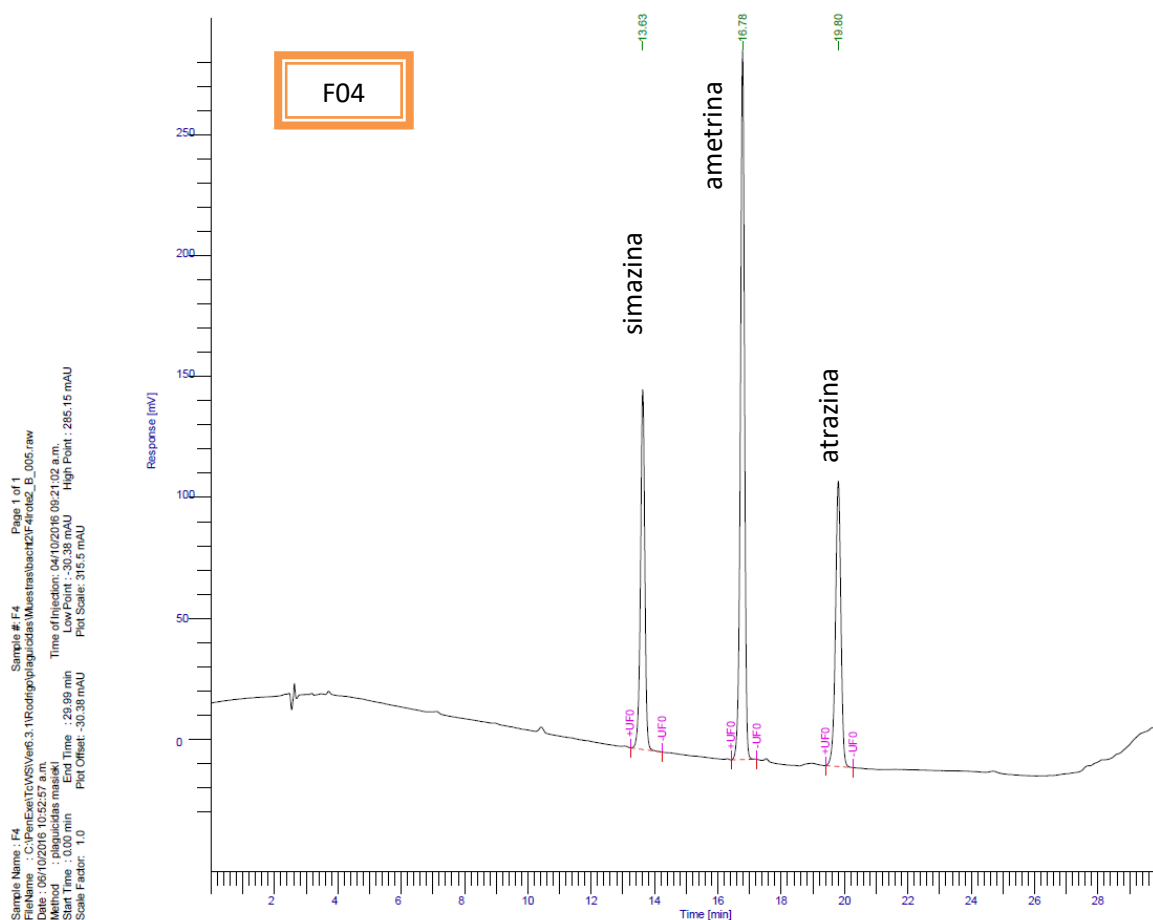
- Fecha: 27 de septiembre del 2016. Muestra 160925-S2. Las celdas en gris, son los µg agregados de cada sustancia. MZA se refiere a la mezcla de sustancias agregada según el Cuadro 11;
- Masa de suelo (g) es la masa de suelo agregada. Vol. dis CaCl<sub>2</sub> (mL) es el volumen agregado de la disolución de cloruro de calcio 0,01 M. Extracto es la masa del extracto obtenido luego de agregar metanol (ρ = 0,7918 g/mL).

**Cuadro 23. Organización del ensayo en lote para la serie M**

27-29/sept./16	MZB	M00	M01	M02	M03	M04	M05	M06	M07
Vol. agregado (µL)		0	400	600	700	800	1000	1200	1400
Bromacil (µg)	BR	0,0	347,2	520,8	607,6	694,4	868,0	1041,6	1215,2
Carbaril (µg)	CB	0,0	368,0	552,0	644,0	736,0	920,0	1104,0	1288,0
Clorotalonil (µg)	CT	0,0	435,2	652,8	761,6	870,4	1088,0	1305,6	1523,2
Terbutrina (µg)	TB	0,0	403,2	604,8	705,6	806,4	1008,0	1209,6	1411,2
Masa de suelo (g)		10,0630	10,0440	10,0306	10,0856	10,1232	10,0062	10,1116	10,0056
Vol. dis. CaCl <sub>2</sub> (mL)		10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00
Tubo seco (g)		15,1872	16,9883	17,0071	17,3496	15,7070	14,8654	15,9812	15,0936
Tubo + extracto (g)		16,8156	18,7346	18,6599	18,9927	17,4070	16,5476	17,6453	16,7234
extracto (g)		1,6284	1,7463	1,6528	1,6431	1,7000	1,6822	1,6641	1,6298
Volumen extracto (mL)		2,06	2,21	2,09	2,08	2,15	2,12	2,10	2,06

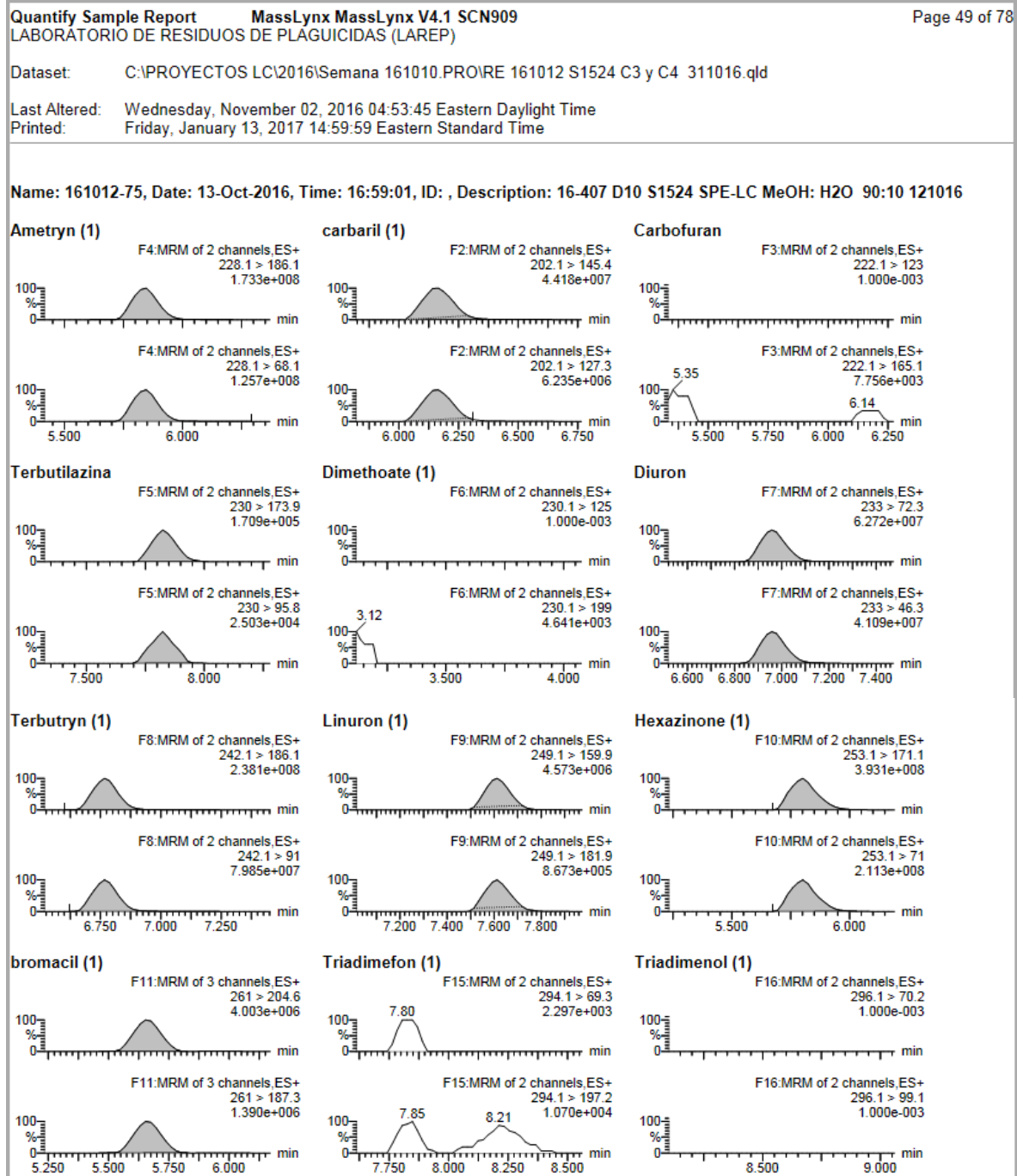
- Fecha: 27 de septiembre del 2016. Muestra 160925-S2. Las celdas en gris, son los µg agregados de cada sustancia. MZB se refiere a la mezcla de sustancias agregada según el Cuadro 11;
- Masa de suelo (g) es la masa de suelo agregada. Vol. dis CaCl<sub>2</sub> (mL) es el volumen agregado de la disolución de cloruro de calcio 0,01 M. Extracto es la masa del extracto obtenido luego de agregar metanol (ρ = 0,7918 g/mL).

El eluido metanólico obtenido de la elución de los cartuchos de extracción en fase sólida, se concentra, se cambia de disolvente, se afora y se filtra por un filtro de 0,22  $\mu\text{m}$  para inyectar en cada uno de los cromatógrafos. La señal del detector se traduce como el área de un pico que se interpola en la curva de calibración correspondiente. En la Figura 19 se presenta un ejemplo del cromatograma HPLC-PDA y en la Figura 20 se presentan los espectros de masas obtenidos en UPLC-MS. En la Figura 21 se observa el proceso de preparación de extractos y la extracción de fase sólida de la concentración remanente. En la Figura 22 se muestra el número de viales que resulta de la dilución de los extractos. En el Cuadro 24 están los ámbitos de masa usados para enriquecer los niveles de las series en lote.



**Figura 19. Cromatograma del extracto F04 obtenido en el equipo HPLC-PDA**

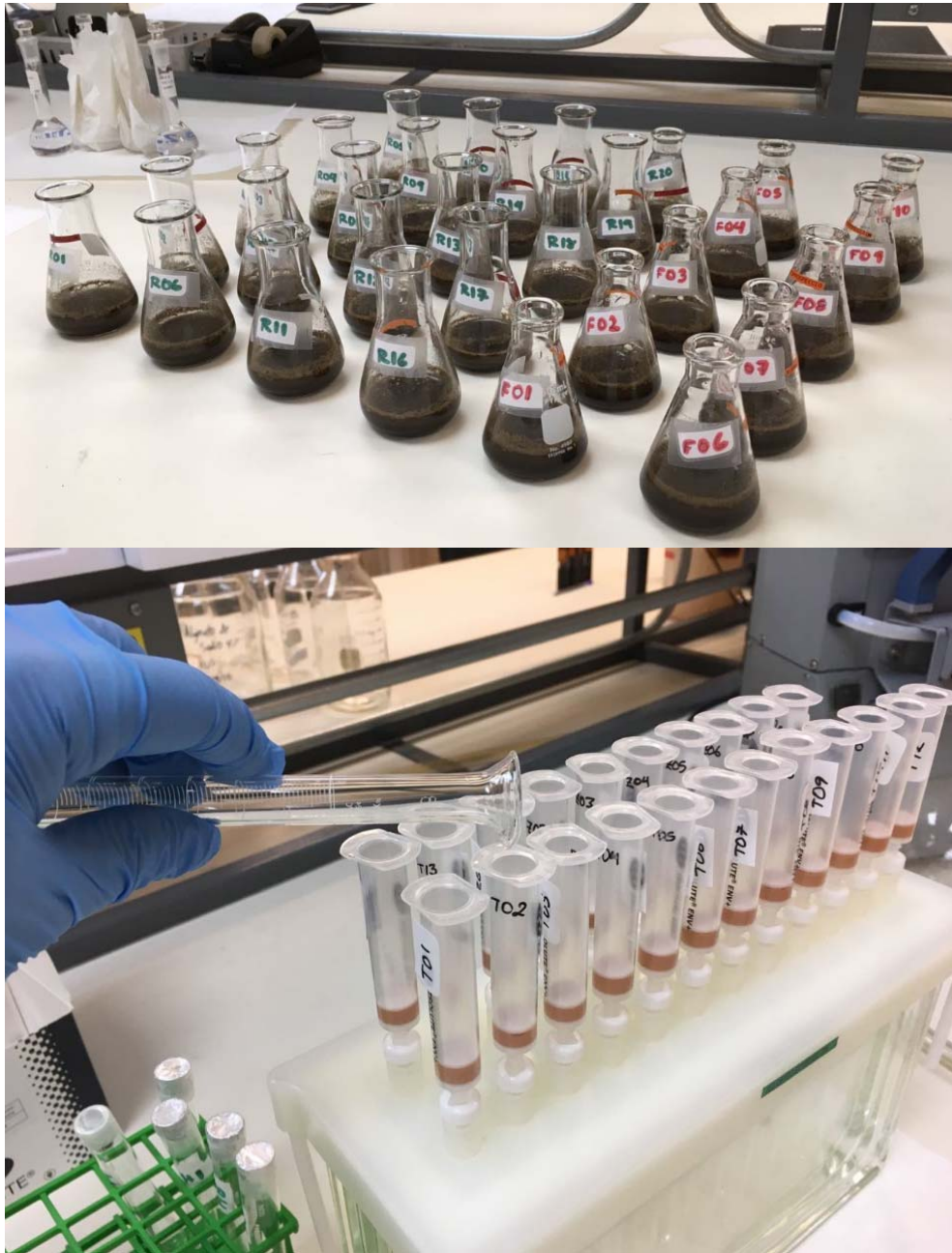
- En el eje horizontal está el tiempo (min) y en el vertical la respuesta en mV;
- El orden de elución es simazina, ametrina, atrazina; condiciones cromatográficas en la sección 3.4.1.



**Figura 20. Espectros de masas obtenidos por el equipo UPLC-MS para el extracto R08 diluido diez veces**

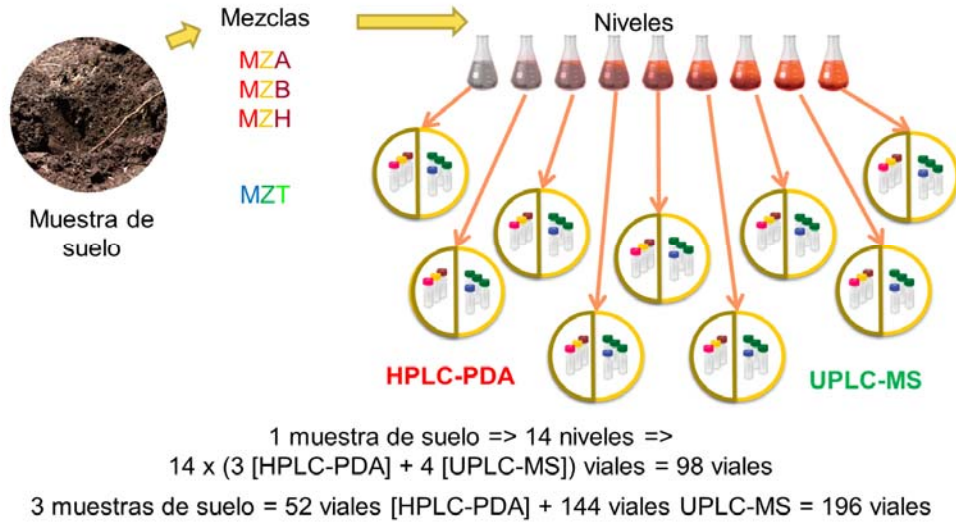
- Condiciones instrumentales en la sección 3.4.2. Las sustancias dimetoato, pencicluron y triadimefón no se usaron en este estudio.





**Figura 21. Ensayo en lote y extracción en fase sólida**

- Fotografías por -jgc captadas en septiembre del 2016, en el Larep-IRET-UNA.



**Figura 22. Diagrama de los ensayos en lote e inventario de viales**

- Se muestra cuántos viales resultan por cada nivel de cada serie y se suman los viales por dilución.

**Cuadro 24. Ámbitos de masa con los que se enriquecieron las series de los ensayos en lote**

Serie	Sustancia [Ámbito]	Serie	Sustancia [Ámbito]	Serie	Sustancia [Ámbito]
A	ametrina [10-660] µg; atrazina [15-750] µg; simazina [9-475] µg	H	hexazinona [10-600] µg; diurón [15-800] µg; linuron [9-450] µg; terbutilazina-2OH [9-425] µg	X T	ametrina 17-850] µg; atrazina [14-725] µg; simazina [9-480] µg; hexazinona [10-520] µg; diurón [14-700] µg; linuron [9-450] µg; terbutilazina-2OH [8-420] µg;
Z	ametrina [10-660] µg; atrazina [15-750] µg; simazina [9-475] µg	B	bromacil [17-870] µg; carbaril [18-920] µg; clorotalonil [20-1100] µg; terbutrina [20-1000] µg		bromacil [16-815] µg; carbaril [25-1280] µg; clorotalonil [16-820] µg; terbutrina [22-1110] µg
F	ametrina [250-1300] µg; atrazina [300-1500] µg; simazina [200-1000] µg	M	bromacil [350-1215] µg; carbaril [370-1300] µg; clorotalonil [435-1500] µg; terbutrina [400-1400] µg	R	ametrina [40-1110] µg; atrazina [35-950] µg; simazina [24-620] µg; hexazinona [25-680] µg; diurón [30-900] µg; linuron [20-600] µg; terbutilazina-2OH [20-550] µg; bromacil [40-1100] µg; carbaril [60-1700] µg; clorotalonil [40-1100] µg; terbutrina [50-1450] µg

- Según los cuadros de la sección 3.5.5.

## 4. Resultados y discusión

Los informes emitidos por los laboratorios pueden ser encontrados en los siguientes apéndices: Anexo II, Anexo III, Anexo IV y Anexo V.

### 4.1. Análisis físicos del suelo

La muestra de suelo 150824-S1, es un andisol y fue caracterizada con base en varias propiedades físicas medidas gravimétricamente. Algunas de ellas se muestran en el Cuadro 25. El contenido de humedad natural de 103 % indica que la mitad de la masa de la muestra corresponde a la disolución acuosa (ver Figura 25). La densidad de la muestra es mayor entre más seca esté, según se deduce del aumento de los valores de los pesos unitarios.

**Cuadro 25. Caracterización física y geomecánica de la muestra de suelo 150824-S1**

Medición		Resultado	
Contenido de humedad		$\theta = 103 \%$	
Densidad relativa a 24°C		$\rho_s = 2,68$	
Relación de vacíos $e$		$e = 2,9$	
Porosidad $n$		$n = 74,4$	
Grado de saturación		$95,1$	
Suelo	Peso unitario ( $\text{kN/m}^3$ )	Densidad $\rho$ (g/mL)	
Húmedo	$\gamma_{\text{húmedo}}$ <b>13,7</b>	$\rho_{\text{húmedo}}$	<b>1,39</b>
Seco	$\gamma_{\text{seco}}$ <b>6,7</b>	$\rho_{\text{seco}}$	<b>0,68</b>
Saturado	$\gamma_{\text{saturado}}$ <b>14,0</b>	$\rho_{\text{saturado}}$	<b>1,43</b>
Sólidos	$\gamma_{\text{sólidos}}$ <b>26,3</b>	$\rho_{\text{sólidos}} = \rho_s$	<b>2,68</b>

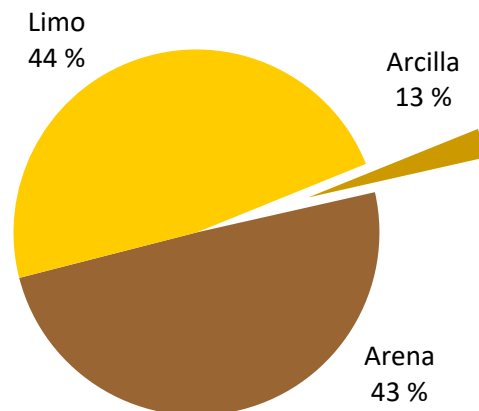
- Ensayos realizados en el laboratorio de Geomecánica de la Escuela Centroamericana de Geología de la Universidad de Costa Rica (LGM-ECG-UCR). La muestra 150824-S1 fue tomada a 100 cm de profundidad en un corte del terreno.  $g = 9,805 \text{ m/s}^2$ . El detalle del cálculo aparece al final del Anexo II.

La sorción es un fenómeno que ocurre a través del área de la interfase entre el suelo y la capa de disolución acuosa que lo rodea, a menor tamaño de grano, mayor área superficial. En los ensayos realizados en el Laboratorio de Suelos y Foliarens (LSF-CIA-UCR) a las muestras 160912-S1 y 160925-S1, el resultado es muy similar en ambas muestras que corresponden texturalmente a un **suelo franco** (Cuadro 26), en el que no predomina ninguna de las categorías de textura.

**Cuadro 26. Análisis de textura del suelo**

Muestra	160912-S1 0 cm – 15 cm	160925-S1 0 cm – 20 cm
Arena (%)	43	44
Limo (%)	44	44
Arcilla (%)	13	12
Clase textural	Franco	Franco

- Ensayos realizados por el método del hidrómetro de Bouyoucos en el Laboratorio de Recursos Naturales del Centro de Investigaciones Agronómicas de la Universidad de Costa Rica (CIA-UCR); ver Anexo IV.

**Hidrómetro de Bouyoucos****Figura 23. Textura del suelo por el método del hidrómetro de Bouyoucos**

- Según los resultados del Cuadro 26 para las muestras 160912-S1 (0 cm – 15 cm) y 160925-S1 (0 cm – 20 cm);
- Ensayos realizados en el Laboratorio de Recursos Naturales del Centro de Investigaciones Agronómicas de la Universidad de Costa Rica (CIA-UCR); ver Anexo IV.

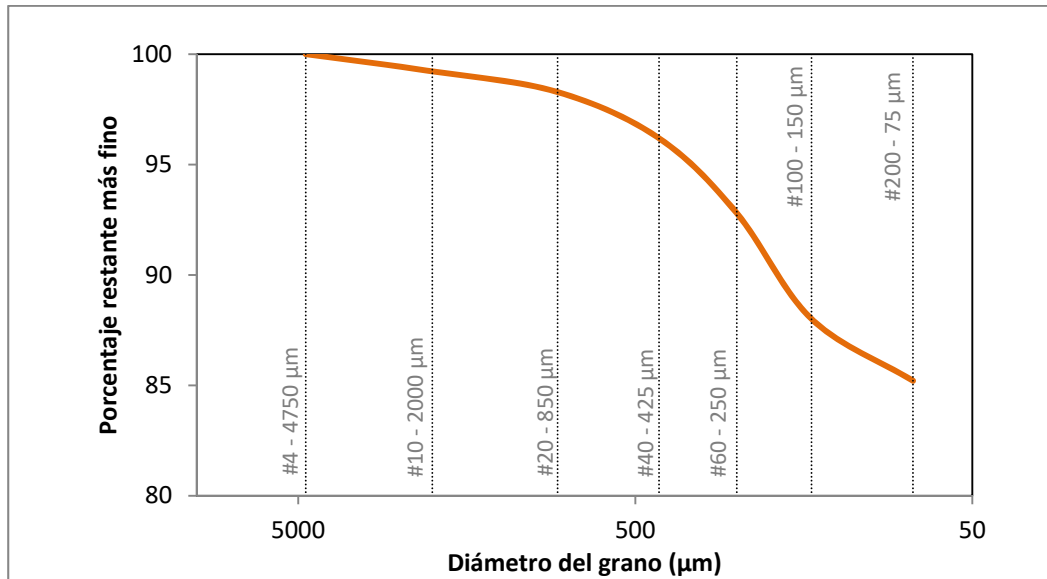
El análisis textural, según el LGM-ECG-UCR, para la muestra 150824-S1 (Cuadro 27 y Anexo III) muestra el porcentaje de cada división: %<#200 = 85,2 %; %<#40 = 96,2 %; % +3" = 0 %; este suelo obtenido tiene un alto contenido de partículas finas (limo y arcilla), que genera una gran área superficial, lo cual favorece los procesos de sorción porque hay una mayor disponibilidad de sitios donde pueden interaccionar las moléculas del contaminante con el suelo. Esta muestra fue obtenida en un corte vertical, a la vera del camino, a 100 cm de la superficie y 15 cm del borde, se analizó para otros parámetros físicos y sus resultados se muestran en Cuadro 25, Cuadro 27 y Cuadro 28 y en la Figura 24, siguientes.

**Cuadro 27. Análisis de la distribución del tamaño de grano para la muestra 150824-S1**

Componentes fraccionales	Guijarros %	Total...	0,0	Distribución del tamaño de partícula			
	Grava %	Gruesa	0,0	Abertura del tamiz	Luz (µm)	Masa retenida (g)	Porcentaje (%) restante más fino
		Fina	0,0				
		Total...	0,0				
	Arena %	Grueso	0,8				
		Media	3,0	#10	2000	1,76	99,2
		Fina	11,0	#20	850	2,13	98,3
		Total...	14,8	#40	425	4,74	96,2
	Finos %	Limo	—	#60	250	7,69	92,8
		Arcilla	—	#100	150	10,86	88,0
Total...		85,2	#200	75	6,35	85,2	

- Ensayos realizados en el laboratorio de Geomecánica de la Escuela Centroamericana de Geología de la Universidad de Costa Rica (LGM-ECG-UCR) a 226,70 g de la muestra de suelo 150824-S1 previamente lavada y secada a 110 °C según el método de tamices; ver Anexo II;
- La luz del tamiz es la medida en micrómetros del diámetro de la abertura del tamiz y corresponde con el diámetro máximo que tienen las partículas que pasan el tamiz;
- %<#200 = 85,2 %; %<#40 = 96,2 %; % +3" = 0 %; D<sub>90</sub> = 0,1873; D<sub>95</sub> = 0,3374; módulo de finura 0,22.

La granulometría y la textura de la muestra de suelo indican una gran disponibilidad de área superficial porque el 85 % de los granos tiene un diámetro menor a 75 µm (200 Mesh) según se presenta en la Figura 24.



**Figura 24. Distribución del tamaño de partícula para la muestra 150824-S1**

- Según los resultados del Cuadro 27; el diámetro del grano está en escala logarítmica; las líneas verticales punteadas indican la abertura del tamiz en micrómetros y en #Mesh. ver Anexo II.

La muestra 150824-S1 es un **limo orgánico (OE)** de plasticidad extremadamente alta. Los límites de Atterberg (Cuadro 28) indican que estas son muestras de **suelos con características expansivas**, con límite plástico **PL = 94**; límite líquido **LL = 122**; índice de plasticidad **PI = 28** ( $122 - 94 = 28$ ). La **humedad natural** es **103,4 %** y el **índice de liquidez 0,3**. Según la clasificación USCS (D2487) es **OH** porque tiene más de un 4 % de materia orgánica. Solo por comprar, si este hubiera sido un suelo inorgánico (uno con menos del 4% de materia orgánica) según la clasificación AASHTO (M145) sería **A7-7-5(43)**.

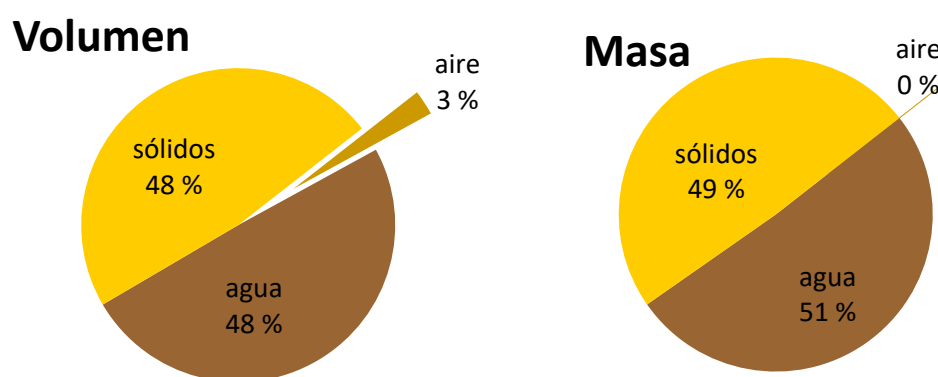
Los límites de Atterberg son porcentajes de humedad e indican cuando un suelo pasa de rugoso a plástico y de plástico a líquido con el aumento en el contenido de humedad; igualmente, revelan cuánta agua necesita un suelo para pasar de rugoso a plástico y de plástico a líquido, respectivamente. Estos límites son una consecuencia del estado de agregación de las partículas de suelo, en este caso caracterizadas por su fineza y por su gran área superficial en la que pueden ocurrir los fenómenos de sorción.

**Cuadro 28. Determinación de los límites de Atterberg para la muestra 150824-S1**

Ensayo para el límite líquido					
Ensayo	Masa húmeda (g)	Masa seca (g)	Tara (g)	Número de golpes	Humedad %
1	58,53	40,66	25,36	38	116,8
2	62,75	43,04	26,55	33	119,5
3	50,96	33,54	19,11	28	120,7
4	54,82	33,06	15,51	22	124,0
5	64,56	38,40	17,50	17	125,2
Límites de Atterberg (ASTM D4318)					
Límite líquido (LL)	Límite plástico (PL)	Índice de plasticidad (PI)	Muestra	Índice de liquidez	Clasificación USCS
122	94	28	150824-S1	0,3	(D 2487) OH
Ensayo para el límite plástico					
Réplica	Masa húmeda (g)	Masa seca (g)	Tara (g)	Humedad %	
1	5,39	3,85	2,22	94,5	
2	7,78	6,08	4,28	94,4	
3	7,00	5,68	4,27	93,6	

- Ensayos realizados en el Laboratorio de Geomecánica de la Escuela Centroamericana de Geología de la Universidad de Costa Rica (LGM-ECG-UCR); ver Anexo II.

El contenido de humedad de la muestra bruta (natural) aparece en el Cuadro 25 y en combinación con los resultados de los límites de Atterberg se puede calcular cuáles son la masa y el volumen porcentuales de cada una de las fases presentes, tal y como se indica en la Figura 25.

**Figura 25. Porcentaje de las fases gaseosa, líquida y sólida de la muestra 150824-S1**

- Valores porcentuales en términos de volumen y de masa. Según los resultados del Cuadro 25, del Cuadro 28 y del Anexo II y con un valor de 0,001018 g/mL para la densidad del aire 25°C a 660 mmHg (87993 Pa), al 75 % humedad y a 4 ppm CO<sub>2</sub>; ver Anexo II.

#### 4.2. Análisis químicos del suelo

Estos ensayos se realizan en el Laboratorio de Suelos y Foliare del Centro de Investigaciones Agronómicas de la Universidad de Costa Rica (LSF-CIA-UCR). Se determina unas propiedades fisicoquímicas (Cuadro 29), la concentración de bases extraíbles en acetato de amonio (Cuadro 31), la capacidad de intercambio catiónico y la concentración elemental (Cuadro 32 y Cuadro 33) y el contenido de materia orgánica (Cuadro 30).

**Cuadro 29. Mediciones fisicoquímicas en andisoles de Poás de Alajuela**

Muestra	Profundidad (cm)	pH	CE mS/cm
150824-S1	100	5,8	0,1
160203-F3	140	5,9	0,1
160808-S1	[5-20]	4,9	0,3
160808-M1	[15-30]	5,3	0,3
160808-F1	[30-45]	5,3	0,2
160912-S1	[0-15]	5,2	0,2
160925-S1	[0-20]	5,2	0,1

- Ensayos realizados en el Laboratorio de Suelos y Foliare del Centro de Investigaciones Agronómicas de la Universidad de Costa Rica (LSF-CIA-UCR); CE: conductividad eléctrica; el pH crítico en agua es 5,5; ver Anexo III.

**Cuadro 30. Contenido de materia orgánica en muestras de andisoles de Poás de Alajuela**

Muestra	Profundidad	C <sub>total</sub>	N <sub>total</sub>	C/N	MO
Unidades	cm	%	%	Relación	%
150824-S1	100	2,58	0,19	13,6	3,69
160203-F3	140	3,73	0,33	11,3	5,33
160808-S1	[5-20]	8,17	0,75	10,9	11,68
160808-M1	[15-30]	6,45	0,59	10,9	9,22
160808-F1	[30-45]	5,47	0,5	10,9	7,82
160912-S1	[0-15]	8,33	0,76	11,0	11,91
160925-S1	[0-20]	8,45	0,79	10,7	12,08

- Ensayos realizados en el Laboratorio de Suelos y Foliare del Centro de Investigaciones Agronómicas de la Universidad de Costa Rica (LSF-CIA-UCR); ver Anexo III; profundidad de muestreo (cm);
- % C<sub>total</sub>: porcentaje de carbono total; % N<sub>total</sub>: porcentaje de nitrógeno total;
- Los % C y % N totales se determinaron con el autoanalizador de C/N por combustión seca. Los valores de % C total correlacionan muy bien ( $r^2 \geq 0,95$ ) con el % de MO. El valor del % MO se estima a partir del dato de % C total al multiplicar % C \* 1,43.
- MO: Porcentaje de materia orgánica estimado a partir del porcentaje de carbono total (1,43 x % C). No reportado por LSF-CIA-UCR, se calculó con los datos aportados; la fracción de materia orgánica ( $f_{oc}$ ) entonces es:  $f_{oc} = MO / 100$ . Se escoge una fracción de carbono orgánico de 0,12 como el valor de la capa superficial [0 – 30] cm (Tanto el promedio como la mediana son 0,119 en esa capa).



**Cuadro 31. Determinación de bases extraíbles del suelo en acetato de amonio y de la CIC**

Base	Unidades	150824-S1	160203-F3
<b>Profundidad</b>	(cm)	100	140
<b>Ca</b>	cmol(+)/kg	2,22	4,43
<b>Mg</b>	cmol(+)/kg	0,61	1,92
<b>K</b>	cmol(+)/kg	0,36	0,34
<b>Na</b>	cmol(+)/kg	0,13	0,08
<b>BASES</b>	cmol(+)/kg	3,32	6,77
<b>SB</b>	%	6,42	12,25
<b>CIC</b>	cmol(+)/kg	51,68	55,27

- Ensayos realizados en el Laboratorio de Suelos y Foliareos del Centro de Investigaciones Agronómicas de la Universidad de Costa Rica (LSF-CIA-UCR); ver Anexo III; profundidad de muestreo (cm);
- Capacidad de intercambio catiónico: {CIC =  $[Ca^{2+}] + [Mg^{2+}] + [K^+] + [Na^+] + [NH_4^+] + [otros\ cationes]$ }.
- {Bases =  $[Ca^{2+}] + [Mg^{2+}] + [K^+] + [Na^+]$ }; SB = 100·(Bases/CIC);
- La CIC mide la fertilidad real del suelo si el pH fuera 7,00 y se interpreta como la cantidad de sitios activos.

**Cuadro 32. Contenido de elementos mayores en andisoles de Poás de Alajuela**

Muestra	Profundidad	Acidez	Al	Ca	Mg	K	CICE	SA
		0,5	0,3	4	1	0,2	5	
	Unidades	(cm)			cmol(+)/L			%
150824-S1	100	0,18	<0,18	1,49	0,47	0,20	2,34	8
160203-F3	140	0,13	0,08	3,22	1,28	0,13	4,76	3,0
160808-S1	[5-20]	0,85	0,67	2,45	0,74	0,38	4,42	19
160808-M1	[15-30]	0,29	n.d.	3,55	0,89	0,31	5,04	6
160808-F1	[30-45]	0,24	n.d.	2,60	0,93	0,26	4,03	6
160912-S1	[0-15]	0,66	0,54	3,76	1,03	0,34	5,79	11
160925-S1	[0-20]	0,83	0,80	2,14	0,52	0,22	3,71	22

- Ensayos realizados en el Laboratorio de Suelos y Foliareos del Centro de Investigaciones Agronómicas de la Universidad de Costa Rica (LSF-CIA-UCR) ver Anexo III;
- Disolución extractora para aluminio, calcio y magnesio es KCl 1 mol/L; para el potasio es Olsen modificado;
- SA: Porcentaje de saturación de acidez: {SA = 100·(Acidez / CICE)};
- Capacidad de intercambio de cationes efectiva: {CICE = Acidez + [Ca] + [Mg] + [K]};
- Los valores debajo del nombre de cada elemento corresponden con los niveles críticos del suelo generales para la disolución extractora usada; las unidades están expresadas en base seca, en masa/volumen; profundidad de muestreo (cm).
- La CICE es la capacidad de intercambio catiónico en las condiciones naturales del pH del suelo.

**Cuadro 33. Contenido de microelementos en andisoles de Poás de Alajuela**

Muestra	Profundidad	P	Zn	Cu	Fe	Mn
		10	3	1	10	5
Unidades	cm	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
150824-S1	100	2	0,8	7	123	4
160203-F3	140	2	1,3	13	91	7
160808-S1	[5-20]	4	2,9	6	94	7
160808-M1	[15-30]	2	1,0	7	89	6
160808-F1	[30-45]	2	0,7	8	82	4
160912-S1	[0-15]	5	4,8	11	109	11
160925-S1	[0-20]	6	3,7	6	102	8

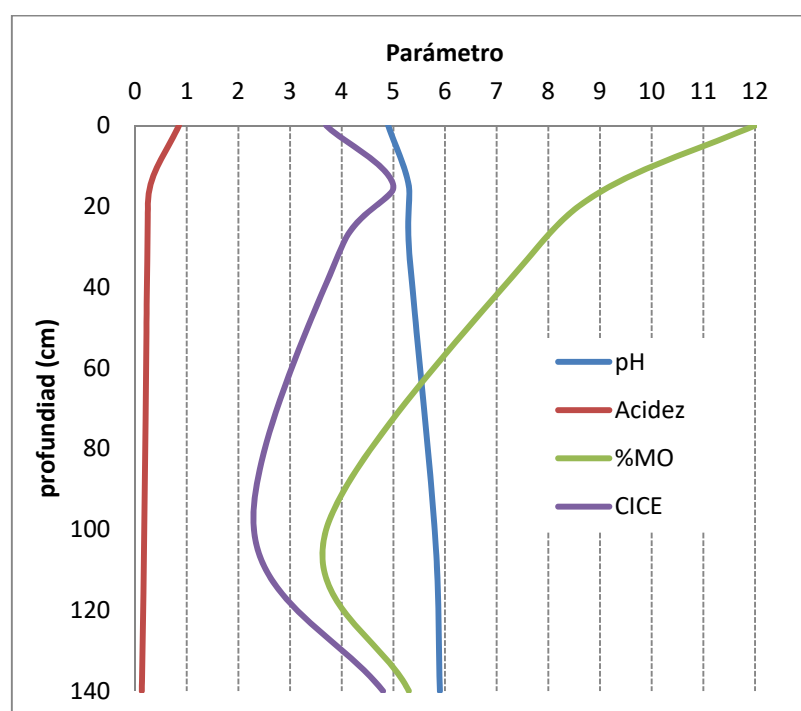
- Ensayos realizados en el Laboratorio de Suelos y Foliare del Centro de Investigaciones Agronómicas de la Universidad de Costa Rica (LSF-CIA-UCR) por espectrofotometría de absorción atómica y colorimetría de inyección de flujo FIA (solo para fósforo); ver Anexo III;
- Los valores debajo del nombre de cada elemento corresponden con los niveles críticos del suelo generales para la disolución extractora usada; las unidades están expresadas en base seca, en masa/volumen; profundidad de muestreo (cm); disolución extractora es KCl-Olsen modificado.

Las muestras de suelo de la finca La Hilda tienen un porcentaje de saturación de acidez más bien bajo; sin embargo, la medición del pH las clasifica como ácidas. El contenido de materia orgánica es mayor en la superficie que a más de un metro de profundidad, al igual que la acidez, que es entre tres o cuatro veces mayor en la superficie que en la capa a más de un metro de profundidad.

Los suelos tropicales son más ácidos que los de otras regiones del planeta –debido a la alta actividad microbiana que degrada la materia orgánica a una tasa mayor por la temperatura y humedad prevalecientes– por lo que la capacidad de intercambio catiónico (CIC) del suelo se reduce y debe determinarse una capacidad efectiva de intercambio catiónico (CICE). Estas medidas –CIC y CICE– se diferencian en que la efectiva mide la disponibilidad inmediata de los cationes en las condiciones naturales del suelo; mientras que la CIC mide la fertilidad real del suelo si el pH fuera 7,00. Como algunas de las moléculas pueden estar cargadas a pH = 5 –el pH del suelo– podrían ocurrir una adherencia por atracción electrostática.

La acidez es una medida de la concentración de iones "ácidos" hidronio y aluminio, la cual contrasta con el pH, que es una medida de la concentración de iones hidronio únicamente. En el caso particular de las muestras analizadas, se observa que el pH del suelo está en el límite crítico de pH = 5,5. En término medio, la CICE es como un diez por ciento del valor de la CIC (Cuadro 31 y Cuadro 32). Los suelos más superficiales tienen mayor acidez que los de las capas subyacentes:

dos superan en 0,3 cmol(+)/L el valor crítico. Las muestras más superficiales también tienen un exceso de aluminio y un mayor contenido de materia orgánica (un 12 %) cuyos productos de descomposición acidifican los suelos. Para la fracción de materia orgánica se decide usar un valor de 0,12 que es la moda redondeada de los valores superficiales del Cuadro 30.



**Figura 26. Variación vertical de algunos parámetros en andisoles de Poás de Alajuela**

- Nótese el contraste entre los primeros 20 cm de suelo con respecto al resto de la columna de suelo. Las muestras se presentan en una misma figura pero no fueron tomadas simultáneamente; la muestra a 100 cm se tomó de un corte del camino a unos 15 cm del borde, mientras que las demás fueron excavadas desde la superficie del suelo; pH en unidades de pH; acidez en cmol(+)/L; CICE: capacidad de intercambio catiónico en cmol(+)/L; %MO: porcentaje de materia orgánica;

El hierro está en un orden de magnitud mayor que el valor crítico, pero el valor máximo está en la muestra de mayor profundidad, esa misma que tiene casi el doble de contenido de Cu que cualquiera de las otras, con la notable excepción de una muestra de la superficie. En la superficie están los mayores valores de fósforo, zinc y manganeso.



Sustancia	LQ (mg/kg)	151028 -S1	151028 -S2	151028 -S3	151028 -S4	160203 -F1	160808 -S2	160808 -F2
16	β-endosulfán	<0,1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
17	epoxiconazol	<0,2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
18	etoprofós	<0,1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
19	fenamifós	<0,3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
20	fentió	<0,1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
21	forato	<0,2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
22	malatión	<0,1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
23	metalaxil	<0,1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
24	oxifluorfén	<0,1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
25	p,p-DDE	<0,1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
26	paration-metil	<0,2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
27	pendimetalin	<0,1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
28	permetrina	<0,2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
29	procloraz	<0,2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
30	propanil	<0,4	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
31	propiconazol	<0,2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
32	tebuconazol	<0,2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
33	terbufós	<0,2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
34	terbufós sulfón	<0,2	T	n.d.	n.d.	n.d.	T	n.d.
35	terbutrina	<0,2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
36	triadimefon	<0,2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
37	triadimenol	<0,4	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
38	triazofós	<0,2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

- Ensayos realizados en el Laboratorio de Análisis de Residuos de Plaguicidas del Instituto Regional de Estudios en Sustancias Tóxicas de la Universidad Nacional (Larep IRET UNA). MAE: extracción con disolventes orgánicos asistida por radiación de microondas y cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GCMS);
- Unidades mg/kg p.s.: miligramos por kilo peso seco; LQ: límite de cuantificación; n.d.: no detectado; T: trazas, por debajo del límite de cuantificación; ver Anexo V.

Los blancos de los ensayos en lote también permiten establecer la línea base de los contaminantes, la cual igualmente resulta no detectable (Cuadro 36) para las once sustancias evaluadas, de lo que se deduce que con una extracción acuosa de la muestra no se obtienen cantidades detectables por la técnica de las sustancias: no hay una desorción significativa de esas sustancias.

Como no se detecta la presencia de residuos de plaguicidas en la muestra de suelo, se elige un grupo de herbicidas que son similares en términos del esfuerzo analítico para su cuantificación pues se extraen de la fase acuosa junto con el mismo polímero (en extracción en fase sólida, SPE) y en una columna C18 sus picos no se traslapan en cromatografía de líquidos.

**Cuadro 35. Sumatoria de la cantidad de residuos de plaguicidas en cada profundidad**

Profundidad (cm)	Muestra	Fecha	Total de residuos (mg/kg)
[5-20]	160808-S2	8 de agosto 2016	n.d.
[15-30]	151028-S1	28 de octubre 2015	n.d.
[30-45]	151028-S2	28 de octubre 2015	n.d.
[30-45]	160808-F2	8 de agosto 2016	n.d.
[45-60]	151028-S3	28 de octubre 2015	n.d.
[60-75]	151028-S4	28 de octubre 2015	n.d.
120	160203-F1	3 de febrero 2016	n.d.

- Ensayos realizados en el Laboratorio de Análisis de Residuos de Plaguicidas del Instituto Regional de Estudios en Sustancias Tóxicas de la Universidad Nacional (Larep IRET UNA). MAE: extracción con disolventes orgánicos asistida por radiación de microondas y cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GCMS);
- Unidades mg/kg p.s.: miligramos por kilo peso seco; n.d.: no detectado según el Cuadro 34.

**Cuadro 36. Residuos de plaguicidas en el blanco de cada serie por cromatografía líquida**

Blanco de serie	A08	B08	H08	Z08	M00	F00	X08	T14	R00
<i>Técnica</i>	HPLC-PDA	HPLC-PDA	HPLC-PDA	HPLC-PDA	HPLC-PDA	HPLC-PDA	UPLC-MS	UPLC-MS	UPLC-MS
ametrina	n.d.	–	–	n.d.	–	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
atrazina	n.d.	–	–	n.d.	–	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
bromacil	–	n.d.	–	–	n.d.	–	n.d.	n.d.	n.d.
carbaril	–	n.d.	–	–	n.d.	–	n.d.	n.d.	n.d.
clorotalonil	–	n.d.	–	–	n.d.	–	–	–	–
diurón	–	–	n.d.	–	–	–	n.d.	n.d.	n.d.
hexazinona	–	–	n.d.	–	–	–	n.d.	n.d.	n.d.
linurón	–	–	n.d.	–	–	–	n.d.	n.d.	n.d.
simazina	n.d.	–	–	n.d.	–	n.d.	–	–	–
terbutrina	–	n.d.	–	–	n.d.	–	n.d.	n.d.	n.d.
terbutilazina-2OH	–	–	n.d.	–	–	–	n.d.	n.d.	n.d.

- Ensayos realizados a un extracto obtenido de un ensayo en blanco del experimento de sorción, con los plaguicidas que pudieran desorber de una muestra de suelo;
- Técnica cromatografía líquida de alto rendimiento acoplada a detector de arreglo de fotodiodos (HPLC-PDA) en CENIBiot-CeNAT;
- Técnica cromatografía líquida de ultraalto rendimiento acoplada a espectrometría de masa (UPLC-MS) en Larep-IRET-UNA;
- Unidades mg/L: miligramos por litro en el extracto del remanente de la fase acuosa al finalizar el experimento;
- n.d.: no detectado según los resultados del Cuadro 9 y del Cuadro 10.

#### 4.4. Ensayo de equilibrios sucesivos (en lote)

Los componentes del suelo pueden atenuar una carga contaminante a través de varios procesos: retención en la materia orgánica, retención en la fracción mineral, degradación abiótica (química y fotolítica), biodegradación microbiana, volatilización, precipitación y dilución. La magnitud de la atenuación depende tanto de la degradación de las moléculas (pérdida de masa) como de la reducción de la concentración en la fase acuosa por dilución, difusión, advección o por inmovilización de las moléculas a través de los procesos de sorción a las partículas del suelo.

A su vez, estos procesos son función de las propiedades intrínsecas de la moléculas (la persistencia, la solubilidad de agua, la presión de vapor, el coeficiente de distribución octanol agua, de las propiedades ácido-base de la molécula); de la composición del suelo (la estructura del suelo y la granulometría, la composición mineralógica, las propiedades sorbentes, la capacidad de intercambio catiónico, el contenido de materia orgánica, el pH del suelo, la comunidad microbiana y las prácticas agrícolas); de las condiciones del experimento (relación suelo-agua, temperatura, agitación, presión externa, fuerza iónica, pH, ámbito de concentraciones evaluado, la competencia entre las sustancias); y del modelo matemático empleado (en la zona de concentraciones muy bajas todos los modelos predicen una relación lineal).

Debido a la cantidad de parámetros involucrados y a la complejidad de los procesos que ocurren simultáneamente en el suelo, se hace necesaria una aproximación experimental de la atenuación (Wauchope et al., 2002). Es común usar el modelo de isothermas de Freundlich para ajustar los datos experimentales y determinar gráficamente una constante de atenuación global que viene a ser una versión empírica de la constante de reparto termodinámica  $k_d$ . Esta aproximación, si bien no distingue entre los procesos individuales, permite indicar la capacidad de un suelo para atenuar la carga contaminante de un grupo de sustancias.

Para el ensayo de sorción las muestras de suelo se usan en su forma bruta, con la humedad natural, menos de 24 h después de ser tomadas. Antes del ensayo se almacenan en frío y luego se deja llegar a temperatura ambiente durante una hora. El suelo se mezcla mecánicamente dentro de la bolsa pero no se tamiza para homogenizar el tamaño de grano ni se hace ningún otro tratamiento.

Los ensayos realizados en este trabajo se hacen en tres fechas diferentes. Cada mezcla agua:suelo (cada nivel) se coloca en un sistema cerrado y, al igual que en el campo, los procesos que se establecen son sucesivos –algunos son simultáneos– y pueden tener un carácter más cinético que termodinámico. Los procesos de desorción se van haciendo más rápidos conforme se adhieran más moléculas de sorbato hasta que se igualen ambos procesos inversos. Puesto que el equilibrio termodinámico requiere más tiempo (en parte porque la quimisorción puede tener una mayor energía de activación) los equilibrios cinéticos se alcanzan más pronto pues sus procesos tienen una menor energía de activación. El equilibrio no solo es aparente, sino que tampoco es instantáneo y los procesos directos e indirectos involucrados son algunos lentos y otros rápidos (Wauchope et al., 2002).

Los procesos de sorción son proclives a mostrar histéresis o, incluso, diferentes etapas con cinéticas distintas; por ejemplo, hay una fase irreversible de sorción de largo plazo (meses o años) que no puede ser evaluada en experimentos de laboratorio como este, que son realizados en menos de tres días: se sobreestiman los procesos rápidos y se subestiman los lentos (Wauchope et al., 2002). Durante las primeras etapas de la sorción, tanto el número de sitios activos como el área superficial del suelo son grandes y finitos; tras la formación inicial de la monocapa por quimisorción, el proceso predominante sería el de menor energía de activación (la fisorción) por lo que se espera que este sea más rápido. Pero entre más tiempo pase, hay más oportunidad para que los procesos de desorción tengan un impacto mayor en el resultado final.

El tiempo de contacto (incubación) de cada serie de equilibrios sucesivos (ensayos en lote) es diferente por razones logísticas. A mayor tiempo de contacto, hay mayor oportunidad para que una fracción significativa de las moléculas se degrade. En el Cuadro 3 aparece la  $DT_{50}$  (vida media) para los plaguicidas dispuestos, que es un estimado de la descomposición de la molécula en el suelo en condiciones aeróbicas. Por ejemplo, si la cinética es de primer orden (Castellan, 1987), para una tasa de degradación (vida media) de 15 días (como la del carbaril que es de 16 días y es la menor), se puede encontrar que a los dos días se ha degradado un 9% y a los tres días un 13%; una diferencia de solo un 4%. En este trabajo se supone que el tiempo de contacto de tres días tiene un efecto sobre la atenuación total similar al de dos días.



Para minimizar la fotodegradación, las muestras se incuban alejadas de la luz natural directa. La biodegradación puede ser también significativa. En suelos tropicales se espera una diversidad de microorganismos que pueden haber sido expuestos a las moléculas xenobióticas y estar adaptados a usarlas como alimento. Si bien se puede esterilizar la muestra por diversas técnicas, en este caso no se hace porque el objetivo es medir la capacidad de los suelos para atenuar la carga contaminante, así que cualquier proceso que la reduzca aporta al cálculo global. En consecuencia, la constante de reparto que se obtiene en este estudio envuelve los procesos de sorción en el suelo, la adsorción sobre otras superficies distintas al suelo (por ejemplo, el vidrio de la cristalería o a minerales de carbonato de calcio presentes), la degradación, la biodegradación y otras pérdidas.

Hay factores que modifican los procesos de sorción que solo dependen del suelo elegido, entre ellos: la composición granulométrica y mineralógica de la muestra de suelo, la comunidad microbiana, la capacidad de intercambio catiónico y el contenido de materia orgánica del suelo.

La estructura de la superficie del suelo es la que realiza el trabajo de sorción, de ella depende la extensión de la sorción y los mecanismos para que tenga lugar. La proporción de materia orgánica y el tipo de arcillas son cruciales para que la sorción ocurra con algunas moléculas y no con otras. Dilucidar la estructura molecular de los componentes del suelo es un trabajo muy laborioso y está fuera de los alcances de este trabajo.

Otros factores que afectan la sorción son fijados por el procedimiento y se mantienen entre unos márgenes muy estrechos, prácticamente constantes. Entre ellos están la relación agua:suelo, la agitación, la temperatura, la presión y la fuerza iónica.

La relación de la mezcla agua-suelo tiene un impacto directo sobre el valor de la constante de reparto y se ha reportado que pasar de una proporción 1:1 a una 33:1 puede reducir la constante de reparto a la mitad (Wauchope et al., 2002). Aquí no se toma en cuenta que casi el 50 % de la muestra es agua, porque si se hiciera, el valor de la constante de reparto es tres veces el obtenido.

Hay que hacer énfasis en que se pretende que el valor de la constante sea fiel reflejo del valor de la muestra tal y cual se encuentra en el campo. Por lo tanto, no se le hizo ningún tratamiento previo: no se seca, no se tamiza y no se esteriliza.

La tasa de agitación, a la que se someten los frascos con las mezclas agua:suelo, se mantiene constante a 180 revoluciones por minuto durante el tiempo de contacto (incubación). Este movimiento uniforme se logra sobre una plataforma de agitación para evitar la destrucción de los agregados de suelo que si causaría la alternativa de agitar con una pastilla magnética dentro del seno de la mezcla.

La temperatura es una medida de la energía cinética media de las moléculas; a mayor temperatura, una mayor fracción de moléculas puedan vencer barreras de energías de activación hacia rutas de descomposición u otros procesos (Castellan, 1987). El ensayo de equilibrios sucesivos se realiza a temperatura constante y esto se logra con una cámara de incubación que mantiene la temperatura constante de 30 °C durante períodos de días. En términos generales, si una sustancia en disolución se adhiere a la superficie sólida, hay una reducción de la entropía ( $\Delta S < 0$ ) por lo que el cambio de entalpía debe ser negativo para que el proceso sea espontáneo, pues, según la energía libre de Gibbs ( $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ ), la espontaneidad del proceso puede invertirse con el aumento de la temperatura (Laidler & Meiser, 1997). Los modelos de sorción presuponen condiciones isotérmicas porque un cambio de temperatura de 5°C a 35°C puede doblar el valor de la constante de reparto (Wauchope et al., 2002).

La presión de vapor de las sustancias elegidas es relativamente pequeña (la mayor es la del linurón 5,1 mPa) por lo que ligeros cambios en la presión atmosférica no tienen mucha influencia en la solubilidad de las sustancias (ley de Raoult). En todo caso, si bien los frascos cónicos usados no se sellan herméticamente, se mantienen tapados y la cámara de incubación también mantiene una atmósfera en condiciones estables en presión y humedad. Además, la atmósfera sobre la mezcla agua/suelo se mantiene siempre saturada de humedad.

La fuerza iónica de la disolución acuosa se mantiene constante con la disolución de calcio 0,01 mol/L. Esta concentración es la recomendada por el procedimiento 106 (OECD/OCDE, 2000)

y no debería ser excesiva como para que los cationes compitan por los sitios activos tanto de las moléculas de contaminantes como de la materia orgánica o de otros componentes del suelo. De esta manera, se mantiene constante el aporte del intercambio catiónico (relevante para las moléculas con tautómeros cargados y las ionizables).

El pH tiene una gran influencia en los cambios en la solubilidad de las sustancias, en particular para aquellas moléculas que tienen pares de electrones que pueden compartir o que tienen hidrógenos potencialmente ácidos. Incluso, el bromacil y la hexazinona llegan a tener protones ácidos por tautomería. El valor de la  $pK_a$  es una medida de la interacción ácido base y en el Cuadro 3 se observa que solamente tres sustancias no reportan la  $pK_a$ : clorotalonil, diurón y linurón, así que para todas las demás las interacciones ácido/base sí son muy relevantes. Por ejemplo, en medios a pH 5 (como los suelos del sitio de estudio) se espera que la atrazina —con una  $pK_a$  de 1,7— esté ionizada, entonces tiene un potencial químico menor mientras esté rodeada de una densidad de carga positiva. En contraste, en ese mismo suelo la ametrina con una  $pK_a$  de 10 ( $pK_b = 4$ ) se encontrará protonada en los pares de electrones no compartidos de sus átomos de nitrógeno, por lo que podría tener una carga parcial positiva y rodearse de una densidad de carga negativa, tal vez proveniente de las arcillas.

Si bien no se agrega ningún amortiguador del pH, hay que tomar en cuenta que los componentes del suelo podrían no ser suficientes para mantener el pH en condiciones constantes. La determinación pH en pasta de las muestras de suelo Cuadro 29) muestra que para todos los casos el pH se encuentra entre 5 y 6, ligeramente ácido, por lo que el ion hidronio, si bien está en baja concentración ( $10^{-5}$  mol/L), tal vez sea la suficiente como para protonar los pares de electrones no compartidos de fracciones importantes de las moléculas o neutralizar la carga parcial negativa de las arcillas del suelo. La capacidad de intercambio catiónico se reduce con el aumento en la concentración de iones hidronio (con la disminución del pH). Los suelos con mucha materia orgánica —como los estudiados— al descomponerse generan acidez y bajan el pH.

Las dos sustancias con menores  $k_f$  son precisamente las que presentan tautomería de enoles: bromacil y hexazinona. Son también las dos más solubles. Es posible que la estabilización de los estados cargados favorezca la interacción con las moléculas de agua a los pH del experimento.

#### 4.5. Cálculo de las constantes de reparto

En el Cuadro 37, se muestra un ejemplo del cálculo de la constante de reparto para la atrazina en la serie F. En la columna  $N_v$  se tabulan los rótulos de los niveles de concentración agregados, mientras que en la columna  $t_R$  se observa el tiempo de retención de la molécula. Si bien se presentan la altura (h) del pico y el área (A), solo esta última se usa para interpolar en la curva de calibración de mejor ajuste obtenida por el método de mínimos cuadrados. De esta forma se calcula  $C_{ex}$  que es la concentración en el extracto en  $\mu\text{g/mL}$ . El extracto es el eluido del cartucho de extracción en fase sólida que se aforó a un volumen determinado por diferencia de masa. Con el volumen del extracto se puede derivar la cantidad de microgramos de cada sustancia en el extracto que corresponde a la masa remanente en la fase acuosa luego del ensayo en lote ( $\mu\text{g f a}$ ). Como se conoce la cantidad de microgramos agregada al inicio ( $\mu\text{g i a}$ ) de los ensayos en lote, la diferencia entre estas dos últimas ( $\mu\text{g f a} - \mu\text{g i a}$ ) es la cantidad de microgramos de cada sustancia que se adhiere al suelo ( $\mu\text{g f s}$ ) al finalizar el experimento.

Estrictamente, la diferencia entre " $\mu\text{g f a}$ " y " $\mu\text{g i a}$ " –lo que hay en la fase acuosa al inicio del ensayo con respecto a lo que se obtiene en el extracto– no es causada solamente por la sorción al suelo, sino que también incluye las pérdidas por otros procesos, como la adherencia a otras superficies, la degradación, la biodegradación u otras pérdidas.

En el Larep-IRET-UNA, utilizan el mismo tipo de cartuchos y han obtenido recuperaciones superiores al 95 % para todas las sustancias, como no se hizo una prueba de recuperación, se supone que la extracción en fase sólida tiene un 100% de eficiencia tanto en la extracción del agua como en la elución posterior.

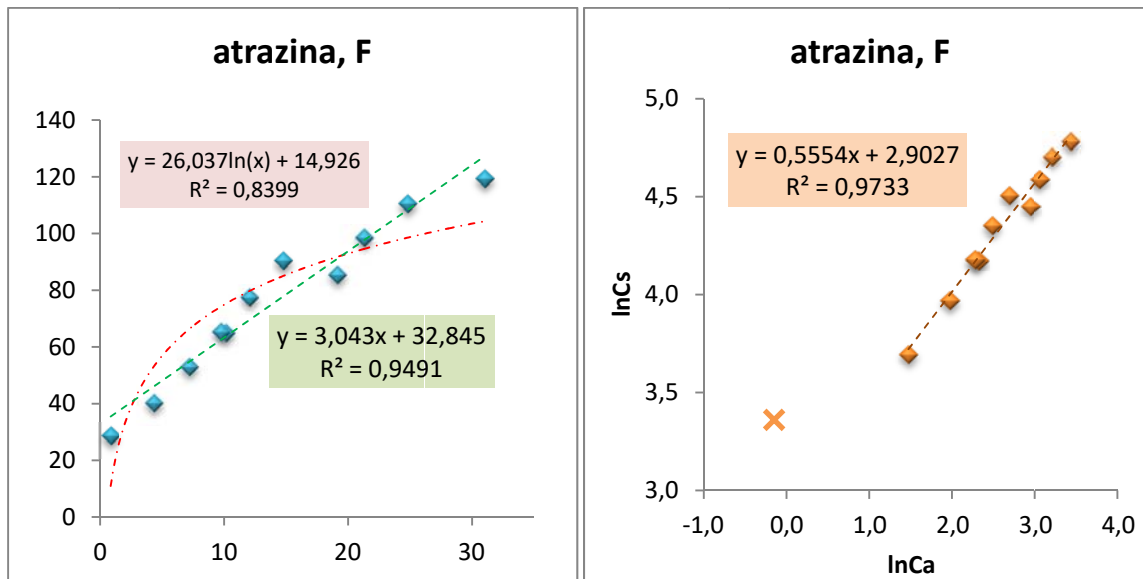
Con los valores del Cuadro 37 se calcula el porcentaje de retención y la constante de reparto,  $k_d$ , así como la concentración remanente en la fase acuosa ( $C_a f$ ) y la cantidad adsorbida por gramo de suelo ( $C_s f$ ). Todo este proceso se repite, análogamente, para cada una de las sustancias elegidas. En los apéndices Anexo VI y Anexo VII se presentan cuadros semejantes para las otras sustancias evaluadas.

**Cuadro 37. Cálculo de la constante de reparto para la atrazina, serie F por medio de la técnica HPLC-PDA**

Nv	$t_R$	A ( $\mu\text{V}\cdot\text{s}$ )	h ( $\mu\text{V}$ )	Cex	Vex	$\mu\text{g f a}$	$\mu\text{g i a}$	$\mu\text{g f s}$	%R <sub>nf</sub>	C <sub>s f</sub>	C <sub>a f</sub>	$k_d$
F01	17,351	799682	87292	4,204	2,046	8,6	300,8	292,2	97,14	28,79	0,86	33,48
F02	17,395	1524794	166214	21,261	2,054	43,7	451,2	407,5	90,32	40,24	4,37	9,21
F03	17,365	2047404	219895	33,554	2,146	72,0	601,6	529,6	88,03	52,95	7,20	7,35
F04	16,779	2640010	293695	47,495	2,131	101,2	752,0	650,8	86,54	64,94	10,12	6,42
F05	16,661	2642697	293673	47,558	2,045	97,3	752,0	654,7	87,07	65,34	9,73	6,72
F06	16,713	3120465	342572	58,797	2,042	120,0	902,4	782,4	86,70	77,49	12,00	6,46
F07	16,713	4624476	504288	94,176	2,035	191,6	1052,8	861,2	81,80	85,59	19,16	4,47
F08	16,749	3571055	387538	69,396	2,133	148,0	1052,8	904,8	85,94	90,47	14,80	6,11
F09	16,676	4870159	523062	99,956	2,129	212,8	1203,2	990,4	82,32	98,27	21,28	4,62
F10	16,705	5798840	617127	121,802	2,036	248,0	1353,6	1105,6	81,68	110,47	24,80	4,45
F11	16,713	6965398	728664	149,243	2,076	309,9	1504,0	1194,1	79,40	119,33	30,99	3,85

- Mediciones con el equipo HPLC-PDA;
- Para esta serie, el volumen de la disolución de CaCl<sub>2</sub> 0,01 mol/L es 10,0 mL, mientras que la masa de suelo es 10,0 g, por lo que la relación agua:suelo es 1:1;
- Nv: nivel de concentración del ensayo en lote;  $t_R$ : tiempo de retención (min); A: área del pico ( $\mu\text{V}\cdot\text{s}$ ); h: altura del pico ( $\mu\text{V}$ ); Cex: concentración en el extracto ( $\mu\text{g}/\text{mL}$ ); Vex: volumen del extracto (mL) obtenido de la masa del extracto dividida por la densidad media del metanol (0,7920 g/mL);
- $\mu\text{g f a}$ : masa ( $\mu\text{g}$ ) de la sustancia remanente en la disolución acuosa al final del ensayo en lote;
- $\mu\text{g i a}$ : masa ( $\mu\text{g}$ ) de la sustancia que se agregó a la disolución acuosa al inicio del ensayo en lote;
- $\mu\text{g f s}$ : masa ( $\mu\text{g}$ ) de la sustancia adsorbida sobre la superficie del suelo;
- $k_d$ : constante de reparto (mL/g); %R<sub>nf</sub>: porcentaje de retención;
- C<sub>s f</sub>: cantidad adsorbida por gramo de suelo al concluir el ensayo en lote ( $\mu\text{g}/\text{g}$ );
- C<sub>a f</sub>: concentración remanente en la disolución acuosa al concluir el ensayo en lote ( $\mu\text{g}/\text{mL}$ ).

Hasta aquí las relaciones se han obtenido "punto a punto". Un tratamiento más elaborado de la información consiste en ajustar los resultados a un modelo, tal como el de la isoterma de Freundlich. De esta manera, se pueden construir –para cada sustancia y para cada serie– figuras como las de la Figura 27 para obtener, de los parámetros de la curva de mejor ajuste, la constante de reparto (en este caso denominada como  $k_f$  porque se aplica el modelo de Freundlich).



**Figura 27. Diferentes ajustes para los datos experimentales de la ametrina, serie F, técnica HPLC-PDA**

- Eje horizontal: concentración en la disolución acuosa al finalizar el ensayo  $C_a$  ( $\mu\text{g}/\text{mL}$ ); Eje vertical: masa de la sustancia sorbida por unidad de masa del suelo al finalizar el ensayo  $C_s$  ( $\mu\text{g}/\text{g}$ );
- A la izquierda, un gráfico  $C_s$  versus  $C_a$ , con ajuste lineal (verde) y logarítmico (rojo);
- A la derecha, un gráfico del  $\ln(C_s)$  versus  $\ln(C_a)$  con una regresión lineal (naranja), logaritmos naturales según el modelo de la isoterma de Freundlich;
- Nótese que en el gráfico logaritmo se hace evidente que el primer nivel F01 está fuera de la linealidad y se descarta como dato útil.

Con los resultados de las series A, B, H y Z –analizadas en el cromatógrafo HPLC-PDA– se tiene el inconveniente de que solo en los tres niveles más cargados se obtuvo una respuesta en el ámbito de la curva de calibración HPLC-PDA. En contraste, para las demás series, muchos de los resultados de los niveles no son útiles porque la concentración remanente en la fase acuosa está por debajo del límite de detección de la técnica HPLC-PDA. El número útil de datos (DU en el Cuadro 38) es una gran limitante en la calidad de los resultados: una regresión con menos de cinco datos es incierta y menos representativa del fenómeno que se quiere medir que una con más datos. Gracias a esa retroalimentación, las series F y M tienen mediciones útiles en casi todos los niveles. Los resultados se presentan en el Cuadro 38 y en la Figura 28 y en la Figura 29.

**Cuadro 38. Cálculo de la constante de Freundlich  $k_f$  para cada sustancia en cada serie de ensayo con la técnica HPLC-PDA**

Sustancia	Serie	DU	$r^2$	1/n	$\ln(k_f)$	$k_f$	$k_f^* \text{CeNAT}$
ametrina	A	1	—	—	—	180	62
	Z	1	—	—	—	101	
	F	7	0,9790	(0,230 ± 0,014)	(4,126 ± 0,023)	61,9	
atrazina	A	3	0,9949	(0,314 ± 0,022)	(3,717 ± 0,027)	41,1	18
	Z	3	0,9857	(0,314 ± 0,022)	(3,270 ± 0,055)	26,3	
	F	11	0,9733	(0,555 ± 0,038)	(2,903 ± 0,086)	18,2	
bromacil	B	5	0,9957	(0,847 ± 0,032)	(1,157 ± 0,070)	3,18	5,3
	M	7	0,9262	(0,500 ± 0,071)	(1,997 ± 0,244)	7,36	
carbaril	B	3	0,7361	(0,406 ± 0,243)	(3,394 ± 0,293)	29,8	36
	M	7	0,8695	(0,342 ± 0,059)	(3,597 ± 0,119)	36,5	
clorotalonil	B	4	0,6374	(0,943 ± 0,503)	(3,284 ± 0,332)	26,7	45
	M	7	0,7890	(0,557 ± 0,144)	(3,817 ± 0,201)	45,4	
diurón	H	0	—	—	—	—	—
hexazinona	H	7	0,9993	(0,754 ± 0,010)	(1,165 ± 0,117)	3,21	3,2
linurón	H	0	—	—	—	—	—
simazina	A	4	0,9697	(0,407 ± 0,051)	(2,694 ± 0,070)	14,8	5,2
	Z	3	0,9891	(0,509 ± 0,053)	(1,681 ± 0,225)	5,37	
	F	11	0,9064	(0,510 ± 0,055)	(1,655 ± 0,177)	5,23	
terbutrina	B	3	0,9399	(0,223 ± 0,056)	(3,834 ± 0,087)	46,3	60
	M	7	0,9675	(0,321 ± 0,029)	(4,095 ± 0,042)	60,0	
terbutilazina-2OH	H	7	0,9594	(1,136 ± 0,117)	(-0,610 ± 0,225)	0,54	0,5

- Serie: identificación de cada ensayo; DU: datos útiles (se refiere a la cantidad de puntos que se pueden usar para una regresión);  $r^2$ : coeficiente de correlación; pendiente e intercepto son los de la curva  $\ln(C_s) = \ln(C_a)/n + \ln(k_f)$ ; pendiente = 1/n; intercepto =  $\ln(k_f)$ ;  $k_f = e^{\ln k_f}$ ;  $k_f$  y 1/n son las constantes de la ecuación de Freundlich  $C_s = k_f \cdot C_a^{1/n}$  (Ecuación 6);  $C_s$ : cantidad adsorbida por gramo de suelo al concluir el ensayo en lote ( $\mu\text{g/g}$ );  $C_a$ : concentración remanente en la disolución acuosa al concluir el ensayo en lote ( $\mu\text{g/mL}$ );
- $k_f^* \text{CeNAT}$ = el valor elegido para la constante de Freundlich, con la técnica HPLC-PDA;
- Para ametrina en las series A y Z, solo hay un dato por lo que, en este caso, se reporta la  $k_d$ ;
- Las isotermas de Freundlich aparecen en el Figura 28 y en el Figura 29;
- Ajuste lineal por el método de mínimos cuadrados (Meier & Zünd, 2001) (ver Anexo VIII y Anexo IX).

Para contrarrestar el bajo número de datos útiles de los valores en HPLC-PDA, se utiliza una técnica distinta: la cromatografía de líquidos de ultra alto rendimiento acoplada a espectrometría de masas (UPLC-MS), se usó paralelamente a la otra técnica y estos resultados se presentan en el Cuadro 39 y en Figura 30, Figura 31 y Figura 32.

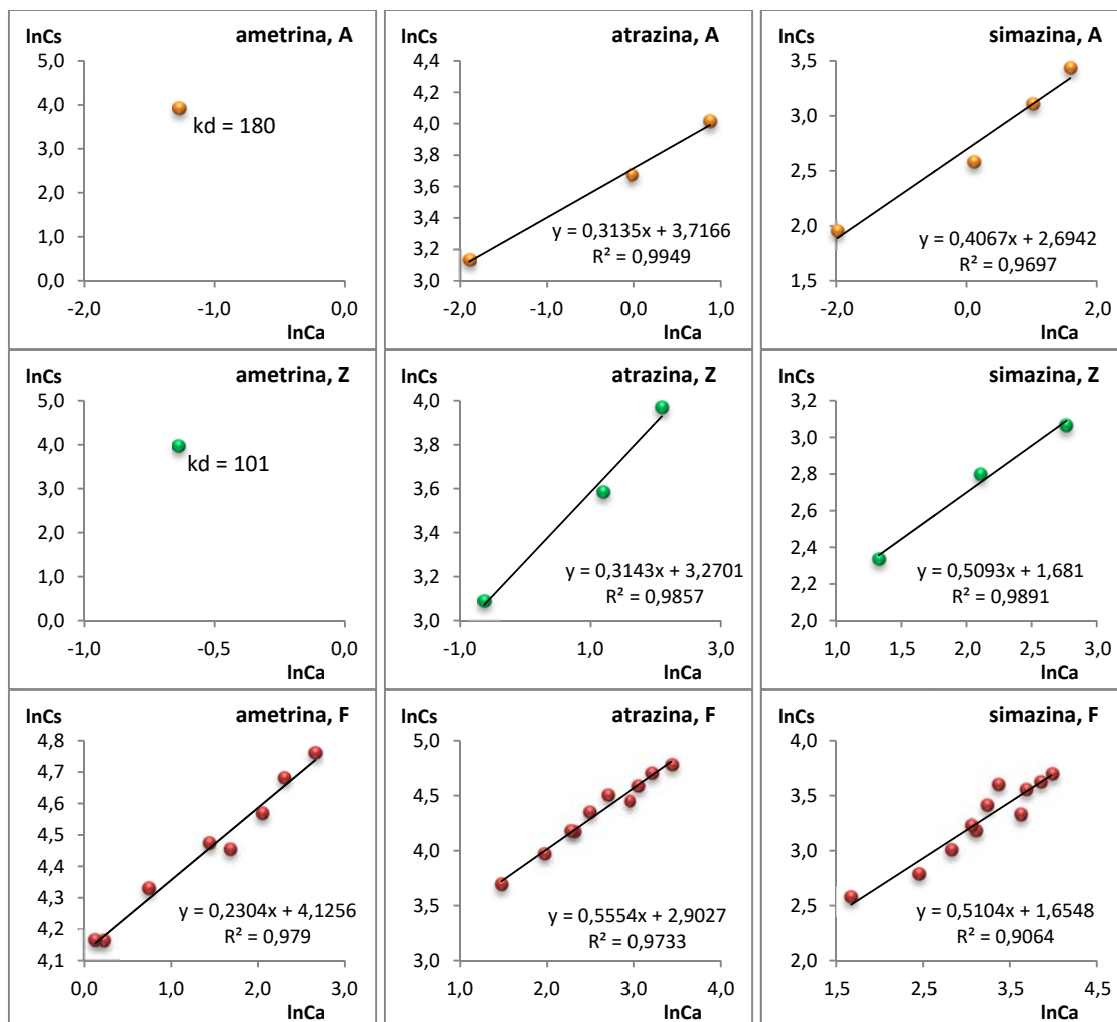
**Cuadro 39. Cálculo de la constante de Freundlich  $k_f$  para cada sustancia en cada serie de ensayo con la técnica UPLC-MS**

Sustancia	Serie	DU	$r^2$	$1/n$	$\ln(k_f)$	$k_f$	$k_f \cdot \text{IRET}$
<b>ametrina</b>	X	7	0,9824	(0,697 ± 0,047)	(2,260 ± 0,068)	9,58	<b>31</b>
	R	13	0,8994	(0,534 ± 0,054)	(3,304 ± 0,081)	27,2	
	T	13	0,9508	(0,895 ± 0,064)	(3,537 ± 0,151)	34,4	
<b>atrazina</b>	X	7	0,9847	(0,784 ± 0,049)	(1,594 ± 0,066)	4,92	<b>13</b>
	R	12	0,7956	(0,917 ± 0,154)	(2,531 ± 0,219)	12,6	
	T	13	0,9241	(1,067 ± 0,097)	(2,795 ± 0,148)	16,4	
<b>bromacil</b>	X	7	0,9666	(0,825 ± 0,077)	(1,094 ± 0,117)	2,99	<b>4,9</b>
	R	10	0,7759	(0,441 ± 0,083)	(2,746 ± 0,073)	15,6	
	T	12	0,9506	(1,090 ± 0,084)	(1,582 ± 0,198)	4,87	
<b>carbaril</b>	X	7	0,9644	(0,720 ± 0,069)	(3,028 ± 0,108)	20,7	<b>39</b>
	R	13	0,9105	(0,414 ± 0,039)	(3,710 ± 0,076)	40,9	
	T	13	0,9738	(0,786 ± 0,041)	(3,623 ± 0,094)	37,4	
<b>diurón</b>	X	7	0,9667	(0,703 ± 0,065)	(2,780 ± 0,122)	16,1	<b>33</b>
	R	14	0,9055	(0,461 ± 0,045)	(3,504 ± 0,054)	33,3	
	T	13	0,9736	(0,747 ± 0,039)	(3,899 ± 0,136)	49,4	
<b>hexazinona</b>	X	7	0,9940	(0,791 ± 0,031)	(0,958 ± 0,042)	2,61	<b>3,3</b>
	R	14	0,7319	(0,603 ± 0,110)	(1,818 ± 0,026)	6,16	
	T	13	0,9573	(1,071 ± 0,071)	(1,205 ± 0,069)	3,34	
<b>linurón</b>	X	7	0,9867	(0,636 ± 0,037)	(2,490 ± 0,083)	12,1	<b>29</b>
	R	14	0,9091	(0,499 ± 0,047)	(3,384 ± 0,048)	29,5	
	T	14	0,9625	(0,710 ± 0,044)	(3,690 ± 0,177)	40,1	
<b>terbutrina</b>	X	7	0,9763	(0,722 ± 0,056)	(2,682 ± 0,083)	14,6	<b>57</b>
	R	13	0,9248	(0,495 ± 0,045)	(3,924 ± 0,053)	50,6	
	T	13	0,9428	(0,895 ± 0,070)	(4,136 ± 0,186)	62,6	
<b>terbutilazina -2OH</b>	X	7	0,9877	(0,780 ± 0,044)	(6,451 ± 0,282)	633	<b>640</b>
	R	6	0,9093	(0,672 ± 0,106)	(6,472 ± 0,578)	647	
	T	5	0,8842	(1,084 ± 0,277)	(8,969 ± 2,130)	7857	

- Serie: identificación de cada ensayo; DU: datos útiles (se refiere a la cantidad de puntos que se pueden usar para una regresión);  $r^2$ : coeficiente de correlación; pendiente e intercepto son los de la curva  $\ln(C_s) = \ln(C_a)/n + \ln(k_f)$ ; pendiente =  $1/n$ ; intercepto =  $\ln(k_f)$ ;  $k_f = e^{\ln k_f}$ ;  $k_f$  y  $1/n$  son las constantes de la ecuación de Freundlich  $C_s = k_f C_a^{1/n}$  (Ecuación 6);  $C_s$ : cantidad adsorbida por gramo de suelo al concluir el ensayo en lote ( $\mu\text{g/g}$ );  $C_a$ : concentración remanente en la disolución acuosa al concluir el ensayo en lote ( $\mu\text{g/mL}$ );
- $k_f \cdot \text{IRET}$  = el valor elegido para la constante de Freundlich con la técnica UPLC-MS;
- El clorotalonil y la simazina no están en las curvas de calibración usadas para el equipo UPLC-MS. La terbutilazina-2-hidroxi se cuantificó como terbutilazina;
- Las isotermas de Freundlich aparecen en el Figura 30; en el Figura 31 y en el Figura 32.
- Ajuste lineal por el método de mínimos cuadrados (Meier & Zünd, 2001) (ver Anexo VIII y Anexo IX).

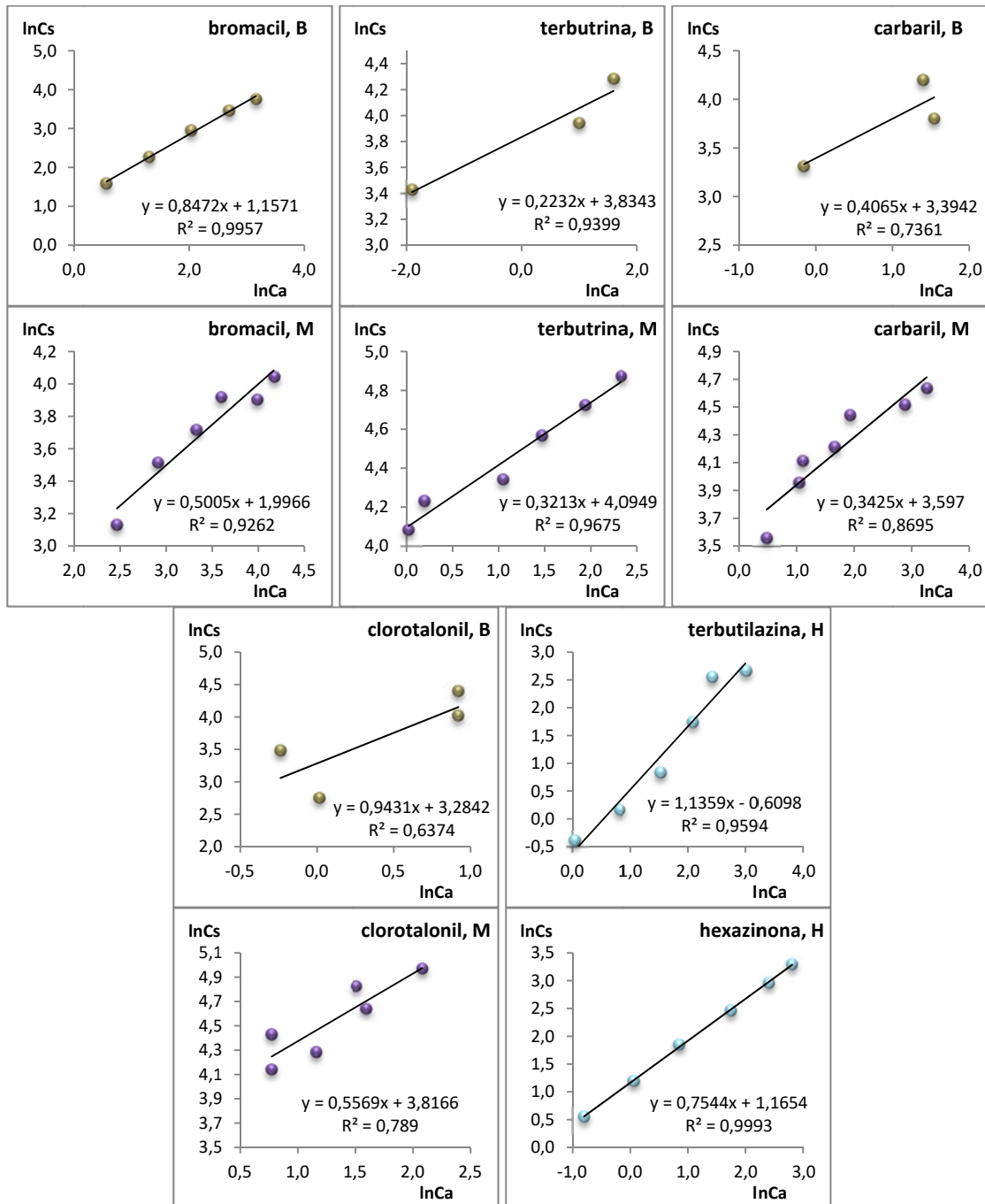


Las gráficas de las isoterms aparecen en Figura 28, Figura 29, Figura 30, Figura 31 y Figura 32. En ellas se puede ver la mayor dispersión que hay de los datos alrededor de la curva de mejor ajuste para la atrazina, el bromacil y la hexazinona, con respecto a las otras sustancias. El bromacil y la hexazinona son las sustancias que presentan la menor  $k_{ow}$  y, debido a la tautomería de enoles, tienen una solubilidad en agua mayor que las de las otras moléculas.



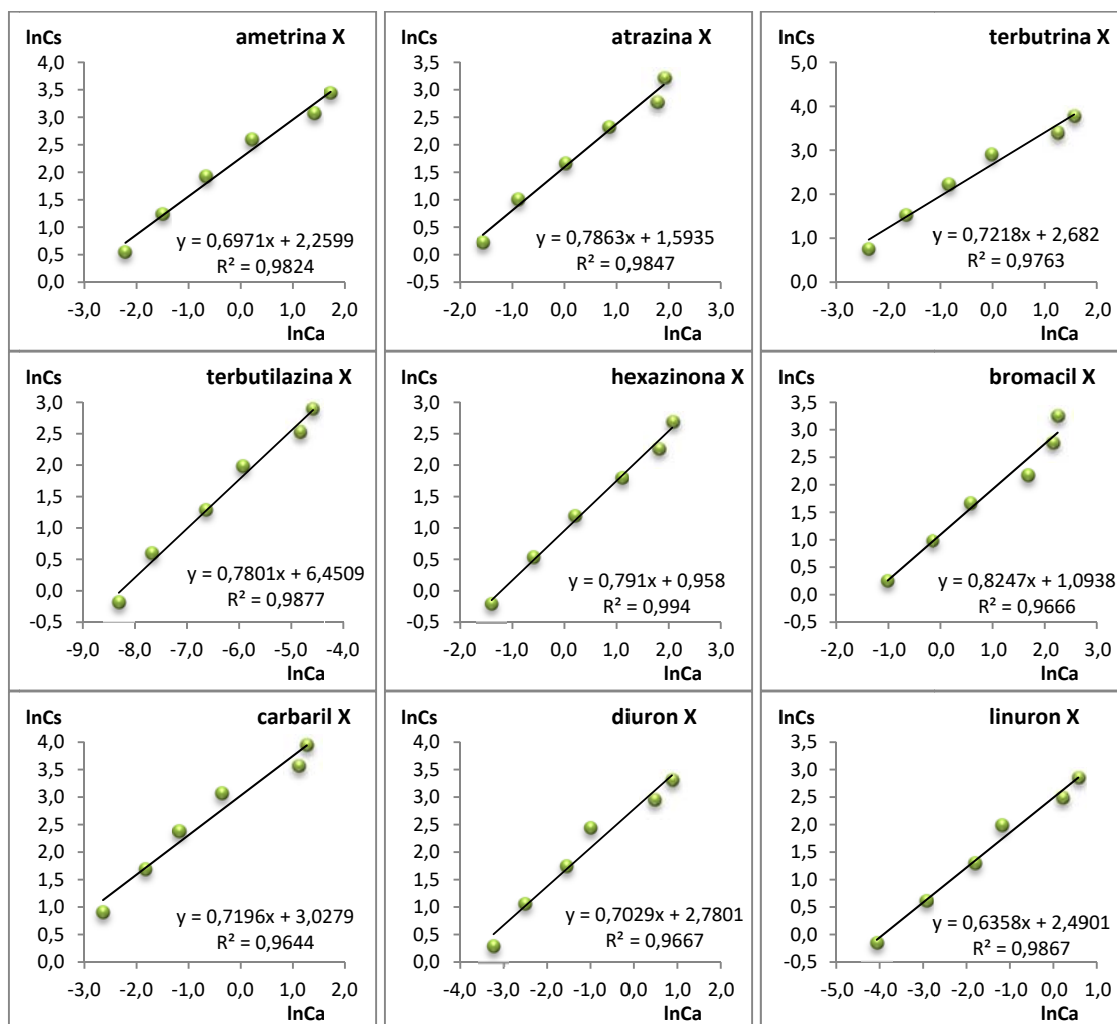
**Figura 28. Isothermas de Freundlich para la serie A, Z y F**

- $\ln(C_a)$ : logaritmo natural de la concentración ( $\mu\text{g}/\text{mL}$ ) en la disolución acuosa al finalizar el ensayo;
- $\ln(C_s)$ : logaritmo natural de la masa de la sustancia sorbida por unidad de masa de suelo ( $\mu\text{g}/\text{g}$ ) al finalizar el ensayo;
- En el caso de la ametryn solo se obtiene un dato útil en las series A y Z;
- Mediciones con el equipo HPLC-PDA (CENIBiot-CeNAT-CONARE).



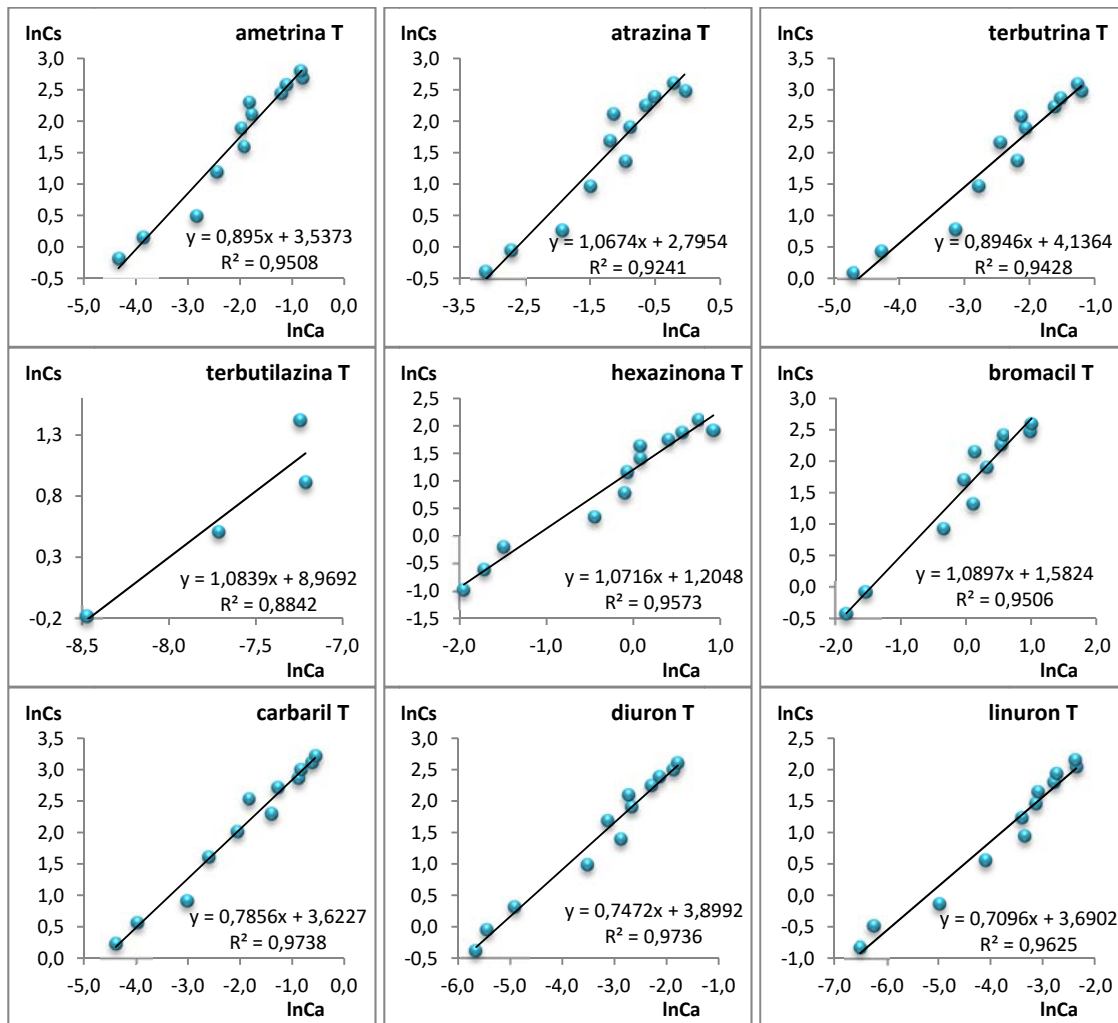
**Figura 29.** Isotermas de Freundlich para las series B, M y H

- $\ln(C_a)$ : logaritmo natural de la concentración ( $\mu\text{g}/\text{mL}$ ) en la disolución acuosa al finalizar el ensayo;
- $\ln(C_s)$ : logaritmo natural de la masa de la sustancia sorbida por unidad de masa de suelo ( $\mu\text{g}/\text{g}$ ) al finalizar el ensayo;
- En el caso del diurón y el linurón, no se obtuvo ningún dato útil. La hexazinona y la terbutilazina solo se evaluaron una vez. La terbutilazina se refiere al metabolito terbutilazina-2-hidroxi;
- Mediciones con el equipo HPLC-PDA (CENIBiot-CeNAT-CONARE).



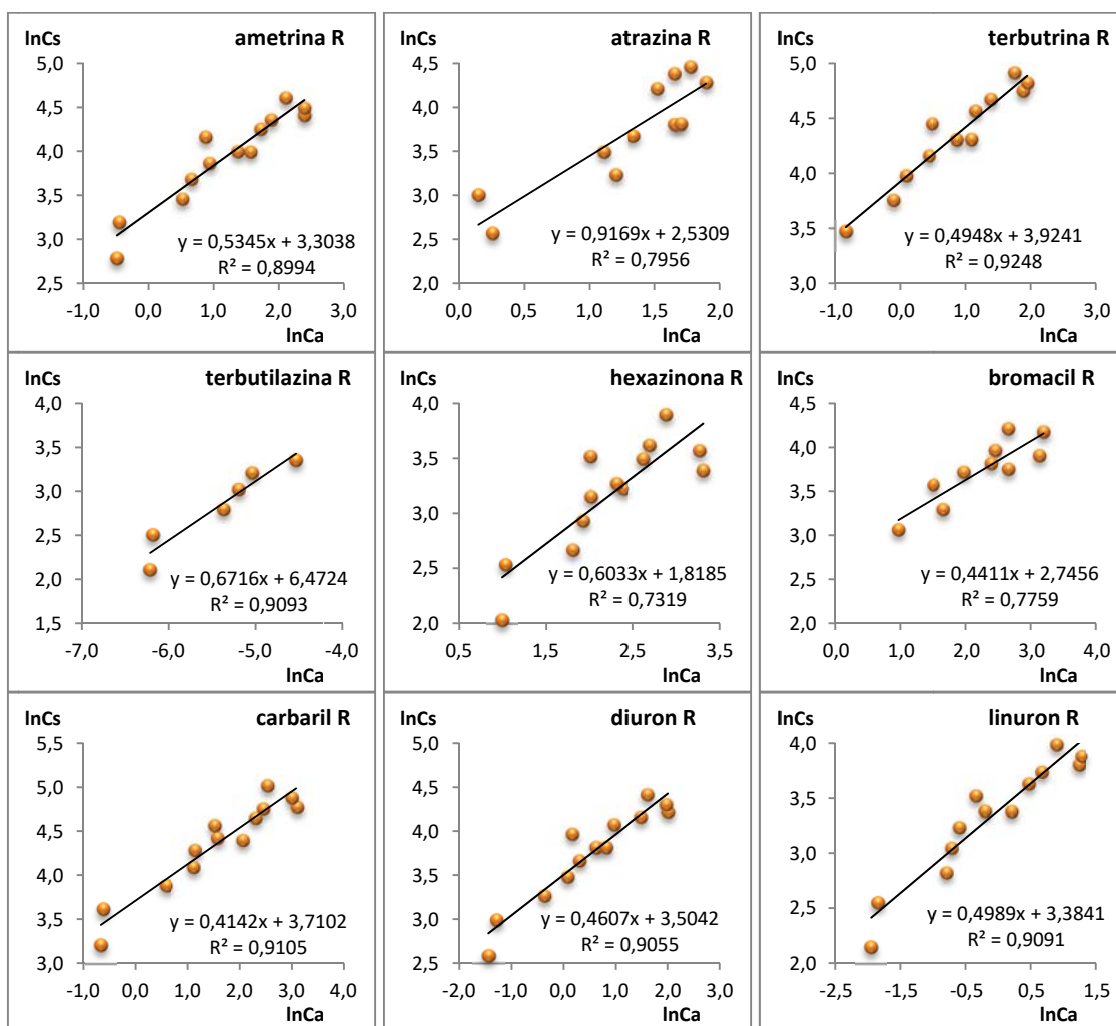
**Figura 30. Isothermas de Freundlich para la serie X**

- $\ln(C_a)$ : logaritmo natural de la concentración ( $\mu\text{g/mL}$ ) en la disolución acuosa al finalizar el ensayo;
- $\ln(C_s)$ : logaritmo natural de la masa de la sustancia sorbida por unidad de masa de suelo ( $\mu\text{g/g}$ ) al finalizar el ensayo;
- La terbutilazina se refiere al metabolito terbutilazina-2-hidroxii;
- Mediciones con el equipo UPLC-MS (Larep-IRET-UNA).



**Figura 31. Isotermas de Freundlich para la serie T**

- $\ln(C_a)$ : logaritmo natural de la concentración ( $\mu\text{g/mL}$ ) en la disolución acuosa al finalizar el ensayo;
- $\ln(C_s)$ : logaritmo natural de la masa de la sustancia sorbida por unidad de masa de suelo ( $\mu\text{g/g}$ ) al finalizar el ensayo;
- La terbutilazina se refiere al metabolito terbutilazina-2-hidroxi;
- Mediciones con el equipo UPLC-MS (Larep-IRET-UNA).



**Figura 32. Isotermas de Freundlich para la serie R**

- $\ln(Ca)$ : logaritmo natural de la concentración ( $\mu\text{g/mL}$ ) en la disolución acuosa al finalizar el ensayo;
- $\ln(Cs)$ : logaritmo natural de la masa de la sustancia sorbida por unidad de masa de suelo ( $\mu\text{g/g}$ ) al finalizar el ensayo;
- La terbutilazina se refiere al metabolito terbutilazina-2-hidroxi;
- Mediciones con el equipo UPLC-MS (Larep-IRET-UNA).

#### 4.6. Integración de resultados de la constante de reparto

Una de las razones para incluir una técnica analítica adicional en este trabajo es, precisamente, para contar con un menor límite de detección. Comparado con HPLC-PDA, el equipo Waters® UPLC-MS tiene unos límites de detección más bajos (ng/mL en vez de µg/mL), los tiempos de retención son menores (la corrida dura menos tiempo) y la resolución es tal que se pueden analizar mezclas de mayor complejidad, sobre todo por la mayor especificidad del detector (el espectrómetro de masas) con respecto al detector de arreglo de fotodiodos (absorción de luz). Por consiguiente, pueden determinarse todos los plaguicidas elegidos en una misma corrida.

Como los niveles de concentración se preparan en el orden de los microgramos, los extractos son muy concentrados para UPLC-MS, por lo que es preciso hacer una serie de diluciones hasta que la señal esté dentro del ámbito de linealidad de la curva de calibración. Las diluciones de los extractos se hacen en factores escalonados hasta llegar al orden de magnitud  $10^3$ . Como las diferentes sustancias tienen afinidades distintas por la fase sólida, la distribución de la concentración acuosa en equilibrio alcanza dos o tres órdenes de magnitud, así que cada extracto debe analizarse en unas cuatro diluciones distintas. De esta manera, se multiplica la cantidad de espectros y se vuelve más complejo el análisis de la información. Sin embargo, una vez que se identifica cual es la dilución más adecuada para cada sustancia, el tratamiento de los datos es similar al usado en el Cuadro 37. De esta manera se obtienen los resultados del Cuadro 39 para la constante de reparto según la técnica UPLC-MS.

En los resultados de HPLC-PDA (Cuadro 38) se observa que el coeficiente de correlación  $r^2$  es superior a 0,90 en 15 de 17 casos; la pendiente de la curva de mejor ajuste es el coeficiente  $1/n$  de la ecuación de Freundlich y los valores obtenidos son más bajos [0,2-0,6] que los valores recomendados [0,7-1,0] con excepción de la hexazinona (0,75). En los resultados de UPLC-MS (Cuadro 39) se observa que el coeficiente de correlación  $r^2$  es superior a 0,9 en 8 de 21 casos, pero la mayoría de los valores elegidos está en esos ocho casos; donde sí se mejora considerablemente es en el coeficiente  $1/n$  el cual está mayoritariamente en el intervalo [0,7-1,1]. Esto ocurre así porque la técnica UPLC-MS es mucho más sensible que la HPLC-PDA.

Claramente, los procesos de sorción observados no son lineales y en muchos casos, los resultados de  $1/n$  (el exponente de Freundlich) difieren del ámbito esperado de  $[0,7 < 1/n < 1]$  que se acostumbra en estos estudios (OECD/OCDE, 2000). Naturalmente, si  $n \geq 1$  la gráfica de sorción global –se refiere a aquella curva de un gráfico  $C_s$  vs.  $C_a$  que abarca varios órdenes de magnitud hasta la hipotética saturación del sorbente– crece muy rápido e indicaría una sorción infinita. Aquellas de las sustancias que muestran valores muy bajos, sugieren una curva global de sorción que rápidamente reduce su primera derivada, por lo que cada vez se retiene menos sorbato. Como la función  $C_s = k_f \cdot C_a^{1/n}$  no tiende a ningún límite cuando  $C_a$  tiende a infinito (como si lo tiene la de Langmuir), no se puede calcular la capacidad máxima de adsorción por unidad de masa del suelo con el modelo de Freundlich, ni tampoco se puede discernir si se está en condiciones cercanas a la saturación de la superficie del suelo. Los componentes del suelo responsables de la sorción son muy complejos y esta es una de las razones por las que la estimación de las constantes de reparto requiere de un enfoque experimental.

Es posible, además, que el ámbito de concentraciones estudiado no corresponda con la región lineal de la curva "global" de sorción. El ajuste al modelo depende del ámbito de las concentraciones evaluadas y para cada sustancia puede que se esté en diferentes "regiones" de la curva global. Por ejemplo, para la atrazina serie A, la curva de los datos  $C_s$  versus  $C_a$  se ajusta mejor a una regresión lineal que a una polinómica de orden mayor, porque posiblemente se esté tratando con el segmento lineal de la isoterma y aun no se ha alcanzado la región en donde las desviaciones de la linealidad son mayores. En la Figura 27 se presenta otro ejemplo con la ametrina: en la gráfica de la izquierda se permite tanto un ajuste lineal como uno logarítmico con resultados similares.

Por más bueno que sea un ajuste matemático puede no tener un asidero físico, como sí lo tienen los modelos de Langmuir o Freundlich. El modelo de Langmuir es un modelo "ideal", pero en la realidad hay desviaciones significativas de sus supuestos (Laidler & Meiser, 1997). La superficie de un suelo es sumamente heterogénea, no solo en composición química, sino también en su geometría macroscópica y microscópica. Además, la competencia e interacción entre los diferentes sorbatos puede afectar el resultado final. Las mezclas usadas en este experimento no son iguales para cada técnica analítica y no se hizo un experimento individual con el que se

pudiera aislar el efecto competitivo. En el campo, difícilmente se tendrá una sustancia aislada, siempre habrá otras que competirán por los sitios activos. En cualquier caso, el procedimiento 106 (OECD/OCDE, 2000) recomienda Freundlich para los ensayos de equilibrios sucesivos, en especial en bajas concentraciones.

Los tiempos de retención ( $t_R$ ) de cada molécula son bastante estables en ambas técnicas pero no se comparan entre ellas. Por ejemplo, en la columna  $t_R$  del Cuadro 37 se observa que el tiempo de retención de la atrazina para la serie F se mantiene entre 16,7 min y 17,4 min, con una media de 16,9 min y una desviación estándar de 0,3 min (coeficiente de variación inferior al 2%). El tiempo de retención indica la afinidad relativa de cada plaguicida por alguna fase: entre mayor sea, más afinidad por la fase estacionaria tiene la molécula. En el Cuadro 40 se muestran los tiempos de retención en minutos de cada plaguicida en ambas técnicas empleadas.

**Cuadro 40. Comparación del orden de elución de los plaguicidas analizados en cada una de las técnicas empleadas**

HPLC-PDA		UPLC-MS	
Sustancia	$t_R$ (min)	Sustancia	$t_R$ (min)
hexazinona	12,863	bromacil	5,63
simazina	12,995	hexazinona	5,78
bromacil	13,515	ametrina	5,93
terbutilazina-2OH	13,860	carbaril	6,12
carbaril	14,740	atrazina	6,71
atrazina	16,155	terbutrina	6,89
diurón	16,771	diurón	6,93
linurón	18,817	linurón	7,59
ametrina	19,155	terbutilazina-2OH	7,81
clorotalonil	22,418	clorotalonil	—
terbutrina	25,168	simazina	—

- $t_R$ : tiempo de retención en minutos;
- En HPLC-PDA (CENIBiot-CeNAT) las sustancias se inyectaron en tres grupos distintos (Cuadro 11);
- No se determinó ni clorotalonil ni terbutrina en UPLC-MS (Larep-IRET-UNA), pero si estaban en la mezcla (Cuadro 12);
- Eluyente HPLC-PDA: mezcla de agua y acetonitrilo; eluyente UPLC-MS: mezcla de agua y metanol.



Si bien ambos equipos usan columnas C18, el orden de elución difiere en cada uno. Por ejemplo, en el equipo HPLC-PDA entre los tres primeros plaguicidas en salir están la hexazinona y el bromacil, que son los dos más solubles en agua (los extractos estaban en metanol y la fase móvil es una mezcla de acetonitrilo y agua que no es isocrática durante la corrida). En el equipo UPLC-MS entre los tres primeros plaguicidas en salir están la hexazinona, el bromacil y la ametrina, nuevamente los tres más solubles en agua (la fase móvil es una mezcla metanol y agua).

Algunos autores proponen el cálculo indirecto de las constantes de reparto a partir de los tiempos de retención en cromatografía de líquidos, suponiendo que la afinidad por la fase estacionaria no polar es similar a la afinidad por alguno de los componentes del suelo en un ensayo de equilibrios sucesivos (Wauchope et al., 2002). Sin embargo, en este caso se observa que no hay una constancia en el orden de elución, porque las fases móviles usadas son distintas, porque el gradiente de concentración de la fase móvil también hace variar los tiempos de retención y por las diferencias intrínsecas entre las técnicas HPLC-PDA y UPLC-MS.

Como se indica previamente, en este trabajo se usa un enfoque experimental, para obtener las constantes de reparto. Cada sustancia se evaluó según el modelo de Freundlich en más de una serie y nueve sustancias se evaluaron con dos técnicas analíticas distintas, como se indica en el Cuadro 38 y en el Cuadro 39. Entonces, ¿cuál es el valor de la constante de reparto? Para responder a ello hay que discernir entre las diferentes series y técnicas con respecto a la calidad de la información. Idealmente, si las series fueran similares bastaría con utilizar un estadístico de tendencia central (la mediana o el promedio). Sin embargo, esto no es así. Las series difieren en cuanto al número de datos útiles, al coeficiente de correlación, a los valores de  $k_f$  y de  $1/n$ , el ámbito de concentraciones estudiado, el tiempo de contacto u otros aspectos.

Con respecto a los datos del Cuadro 38, en el que se muestran los resultados obtenidos con la técnica HPLC-PDA. Se toma como ejemplo la ametrina que es evaluada en las series A, Z y F. Las dos primeras series solo aportan un dato útil, así que el resultado de la constante de reparto es producto de un único punto y se trata más bien de una  $k_d$  que de una  $k_f$ ; se elige el valor de la serie F. La atrazina se evalúa en las series A, Z y F; las series A y Z solo tienen tres datos útiles, pero la serie F tiene once, así que se escoge ese valor a pesar de que  $1/n$  está fuera del ámbito

recomendado [0,7-1,0]. El bromacil se evalúa en la serie B con cinco datos útiles, mientras que la serie M tiene siete útiles; pero el coeficiente de correlación es más cercano a 1 para la serie B y el valor  $1/n$  está dentro del ámbito recomendado: se prefiere calcular una mediana con ambos datos. Así se revisan cada una de las sustancias y el valor elegido aparece tabulado como  $k_f^* \text{CeNAT}$ .

Análogamente, se procede con el Cuadro 39, en el que se muestran los resultados obtenidos con la técnica UPLC-MS, en la que la oncena de sustancias se evalúa en las tres series X, T y R. En el caso del linurón, por ejemplo, las tres series están casi completas pues los niveles de concentración (excepto uno) dan datos útiles; en los niveles de las series X y T se agrega menos  $\mu\text{g}$  de linurón que en los de la serie R; los tres coeficientes de correlación son superiores a 0,9 pero los  $1/n$  están bajos para el ámbito recomendado: se elige calcular la mediana. De esta manera, se continúa de forma semejante para cada una de las sustancias y en la columna  $k_f^* \text{IRET}$  se tabula el valor elegido. Nótese que no se pudieron obtener datos útiles en ninguna serie de HPLC-PDA ni para el linurón, ni para el diurón.

Al finalizar el proceso de cálculo, se tienen dos series de constantes de Freundlich  $k_f$  para cada sustancia, una en cada técnica analítica y con ellas se estima la constante de reparto  $k_d$ . Para identificar si las diferencias entre estas dos series de datos es debida solo a variables aleatorias se puede hacer una prueba t por parejas (Miller & Miller, 1993). De las once sustancias, hay que excluir del análisis a la simazina y al clorotalonil (que solo se miden en HPLC-PDA) y al linurón y al diurón (que solo se detectan en UPLC-MS). Por lo tanto, son siete parejas. El estadístico de la prueba t por parejas da 0,385 que es menor que el valor crítico de 2,45 con un  $P = 0,05$  y 6 grados de libertad, así que se acepta la hipótesis nula: ambas técnicas no dan valores significativamente diferentes. Por lo tanto, se calcula una media y se tabula como  $k_f$  en el Cuadro 41.

La terbutrina es la sustancia con la mayor constante y la hexazinona con la menor. Una de las sustancias que más dificultades de trabajo presenta es la terbutilazina. El patrón conseguido es de uno de sus metabolitos en suelo, la terbutilazina-2-hidroxi, molécula en la que el átomo de cloro unido al anillo aromático es sustituido por un grupo hidroxilo, cuyo hidrógeno es ácido y puede formar puentes de hidrógeno, pero apenas aumenta la solubilidad (también tiene un efecto ligero

sobre la  $pK_a$ ). Es la única sustancia usada que no se disuelve completamente en metanol a temperatura ambiente, aunque se intentara solubilizarla a mayor temperatura, no se logra. Es posible que al agregar a la mezcla agua:suelo, la sustancia precipite rápidamente y lo que se interpreta como una sorción se deba solamente a insolubilidad. Es también la sustancia con mayor diferencia entre la  $k_f$  obtenida por ambas técnicas (640 contra 2). Si bien este resultado se usa para demostrar que no afecta a la comparación entre las dos técnicas –y aunque el dato obtenido por HPLC-PDA es del mismo orden de magnitud que el reportado en el Cuadro 3– la calidad de este resultado es muy pobre y se recomienda ignorarlo en el reporte final.

**Cuadro 41. Comparación de los resultados de la constante de reparto obtenidas por dos técnicas analíticas distintas**

Sustancia	$k_f^*$ CeNAT	$k_f^*$ IRET	$k_f$	$k_{foc}$	%Dif
Técnica	HPLC-PDA	UPLC-MS			
terbutrina	60	57	58	486	3
ametrina	62	31	46	386	34
clorotalonil	45	—	45	379	—
carbaril	36	39	38	324	6
diuron	—	33	33	277	—
linurón	—	29	29	246	—
atrazina	18	13	15	128	18
simazina	5,2	—	5,2	44	—
bromacil	5,3	4,9	5,1	42	4
hexazinona	3,2	3,3	3,3	27	2
terbutilazina-2OH	0,5	640	—	—	—

- $k_f^*$ CeNAT = el valor elegido para la constante de Freundlich con la técnica HPLC-PDA en el CENIBiot;
- $k_f^*$ IRET = el valor elegido para la constante de Freundlich con la técnica UPLC-MS en el Larep;
- $k_f$  = el valor de la constante de Freundlich de este trabajo;
- $k_{foc}$  = el valor de la constante de Freundlich normalizada por una fracción de 0,12 de materia orgánica en el suelo; para este caso particular,  $k_{foc} = k_f/0,12$ .
- La terbutilazina-2-hidroxi, fue excluida del reporte final por la disparidad de los resultados entre ambos laboratorios;
- %Dif: recorrido (diferencia entre el mayor y el menor), dividido entre 2 y entre el promedio, en porcentaje.

Los resultados de la constante de reparto tienen varias fuentes de incertidumbre. Los equipos de medición utilizados (la balanza, la probeta, la microjeringa, los cromatógrafos), los tratamientos matemáticos (regresiones) y los errores sistemáticos y aleatorios. Algunos autores opinan que en estos ensayos pueden alcanzarse incertidumbres cercanas al 5 % (Wauchope et al., 2002) pero en este estudio podría haber una mayor fuente de incertidumbre: la diferencia entre los valores obtenidos por cada técnica. Por ejemplo, la mitad del recorrido con respecto al valor central (%Dif en el Cuadro 41) es cercana a un 34 % para la ametrina, 18 % para la atrazina, 6 % para el carbaril, 4% el bromacil, la terbutrina tiene un 3 % y la hexazinona un 2 %.

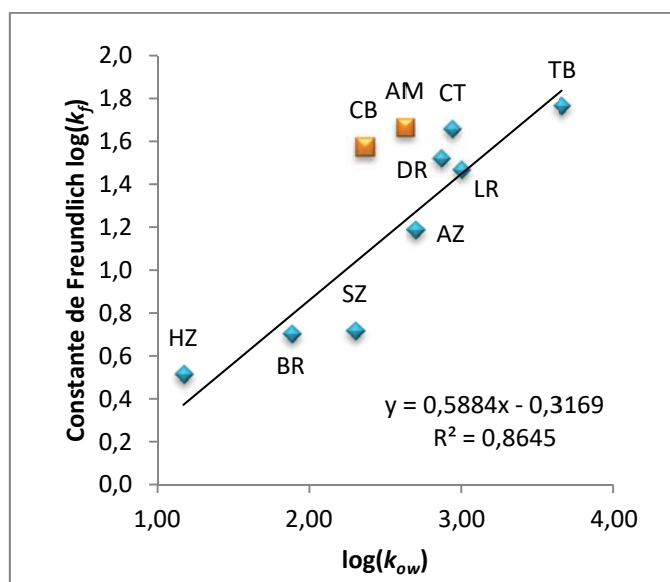
Como los plaguicidas elegidos son moléculas poco polares, un mayor valor de la constante de reparto se ve favorecido por una mayor fracción de materia orgánica en el suelo, siendo este factor el más importante en la estimación de la magnitud de la constante de reparto. La costumbre, entonces, es normalizar el valor de la constante por el contenido de materia orgánica para así poder comparar muestras de diferentes tipos de suelo. Este cálculo se muestra en el Cuadro 41 para la constante obtenida por el ajuste a la isoterma de Freundlich (por eso se le llama  $k_{foc}$ ) y se usa un valor para la fracción de materia orgánica de 0,12 (ver sección 4.2).

Una comparación entre los resultados del Cuadro 41 con los datos de reportados en la última parte del Cuadro 3, muestra que tanto la  $k_f$  como la  $k_{foc}$  están en los ámbitos reportados, aunque difieren en el dato puntual. Los valores que se calculan en el Cuadro 3 son experimentales y, naturalmente, dependen del tipo de suelo usado. En algunos casos, si se indica que los valores se obtienen con el mismo procedimiento 106 de la OECD (OECD/OCDE, 2000) usado aquí, pero hasta allí llegan las similitudes. Las particularidades de las condiciones de cada suelo pueden ser muy específicas y esa es una de las justificaciones para emprender este trabajo. No es probable que existan suelos "estándar" para poder comparar los datos experimentales con los reportados. Habría que comparar los valores tomando en cuenta parámetros como la temperatura, el tiempo de incubación, la relación agua:suelo, la granulometría, el porcentaje de materia orgánica, el tipo de arcilla u otros aspectos que no se indican en las bases de datos.

Para los plaguicidas menos solubles (Cuadro 3) hay una menor movilidad y una tendencia a estar fuera de la fase acuosa, pero todavía pueden ser lixiviados con el agua de recarga. La solubilidad

en agua no dice mucho acerca de la afinidad de la molécula con la superficie de las fracciones sólidas orgánica o inorgánica del suelo. Por eso no necesariamente hay una correlación completa entre la solubilidad y la constante de reparto.

En casos como el anterior es mejor comparar con la  $k_{ow}$  (Cuadro 3). Las únicas sustancias con  $k_{ow}$  menor a 200 son la hexazinona y el bromacil y son las sustancias cuyas concentraciones remanentes al finalizar el experimentos son mayores y requirieron que los extractos fueran diluidos para ser cuantificadas en UPLC-MS, son también las que menores valores de  $k_f$  resultaron. La que sigue es la simazina, cuya  $k_{ow}$  es 200 y la  $k_f$  es similar a la del bromacil. En la Figura 33 se comparan las  $k_{ow}$  con la  $k_f$ .



**Figura 33.** Relación entre  $\log(k_f)$  y el  $\log(k_{ow})$

- El logaritmo de los valores de la constante de reparto octanol agua,  $\log(k_{ow})$ , se computa con los datos Cuadro 3. Los valores de  $\log(k_f)$  son los obtenidos en este trabajo Cuadro 41;
- Clave: ametrina AM; atrazina AZ; bromacil BR; carbaril CB; clorotalonil CT; diurón DR; hexazinona HZ; linurón LR; simazina SZ; terbutrina TB. Se excluye la terbutilizina TZ.

Aunque la correlación no es lineal, sino logarítmica, se observa que a hay una tendencia en la Figura 33. Dos sustancias –marcadas con cuadrados naranja– presentan anomalías muy notorias, estas son: ametrina AM y carbaril CB. Nótese que carbarilo es un carbamato con un bifenilo y un hidrógeno alfa que no es ácido ( $pK_a = 10,4$ ) mientras que la ametrina tiene una  $pK_a = 10,07$  (ninguna de las dos está significativamente ionizada en el medio empleado). Discrepancias menores se presentan con el clorotalonil el cual es una molécula muy simétrica, mientras que el diurón y el linurón son muy similares y están bastante cerca entre sí. La simazina se aleja también de la línea de tendencia pero en dirección contraria a las anteriores. El resto de las sustancias presentan el comportamiento esperado: a mayor  $k_{ow}$  mayor  $k_f$ .

En el Cuadro 42 se expone el cálculo de la puntuación de ubicuidad en aguas subterráneas (Índice GUS: Groundwater Ubiquity Score) según la ecuación:  $GUS = [\log t_{1/2}] \cdot [4 - \log k_{oc}]$  (Gustafsson, 1989). Este índice discrimina entre las sustancias de la siguiente manera: si el  $GUS > 2,8$  es lixiviable; si el  $GUS < 1,8$  es no lixiviable; si  $2,8 > GUS > 1,8$  se clasifica como de transición (Candela, 2003). Aquí se calcula con los valores de vida media ( $t_{1/2}$ ) estimados como  $DT_{50}^5$  la vida media en el suelo, tomados de la base de Pesticide Properties Data Base PPDB de la Universidad de Hertfordshire (Cuadro 3). Las columnas marcadas con asterisco usan los valores de  $k_{foc}$  obtenidos en este documento. Se observa que tres moléculas (terbutrina, clorotalonil y diurón) suben una categoría de lixivabilidad por lo que se vuelven más riesgosos para contaminar acuíferos.

Además se obtiene el índice de retardo RT (adimensional)  $RT = 1 + \rho_s k_d / n$  según la primera relación de la Ecuación 7; en la que  $\rho_s$  es la densidad aparente (la densidad de la muestra seca, con todos los vacíos llenos de aire, según el valor del peso específico seco de la muestra a 100 cm de profundidad 0,684 g/mL (6,71 kN/m<sup>3</sup> entre la aceleración de la gravedad 9,805 m/s<sup>2</sup>);  $k_d$  es estimada por  $k_f$  obtenida en este trabajo en mL/g;  $n$  es la porosidad (0,74 a 100 cm);  $\theta$  es el contenido de humedad (103,4% a 100 cm). El grado de saturación es del 95 %, casi saturado. Con ello se obtiene el % de retardo que es  $1/RT$  % que es el porcentaje, de la velocidad media del agua, que lleva el promedio de la velocidad de las moléculas de soluto en esa misma dirección. La más rápida (hexazinona) se mueve a un 25% de la velocidad del agua, bromacil a un 18% y simazina a 17%. Todas las demás sustancias se movilizan a velocidades por debajo del 7% de la velocidad promedio lineal del agua (Cuadro 42).

Cuadro 42. Índice GUS y factor de retardo

Sustancia	GUS	Clasificación GUS	GUS*	Clasificación GUS*	Cambio	RT	1/RT (%)
hexazinona	4,58	lixiviable	4,22	lixiviable	=	4,0	24,95
bromacil	4,44	lixiviable	5,18	lixiviable	=	5,7	17,67
atrazina	3,75	lixiviable	3,57	lixiviable	=	15,2	6,60
simazina	3,35	lixiviable	4,20	lixiviable	=	5,8	17,21
terbutilazina	3,11	lixiviable	—	—	—	—	—
diurón	2,05	de transición	2,93	lixiviable	Cambio	31,6	3,17
ametrina	2,35	de transición	2,22	de transición	=	43,6	2,29
linurón	1,90	de transición	2,72	de transición	=	28,1	3,56
carbaril	1,83	de transición	1,81	de transición	=	35,8	2,80
clorotalonil	1,44	no lixiviable	1,91	de transición	Cambio	42,8	2,34
terbutrina	1,15	no lixiviable	2,46	de transición	Cambio	54,6	1,83

- GUS: Índice GUS (Groundwater Ubiquity Score) según la ecuación:  $GUS = [\log t_{1/2}] \cdot [4 - \log k_{oc}]$  (Gustafsson, 1989). Este índice discrimina entre las sustancias la siguiente manera: si el GUS > 2,8 es lixiviable; si el GUS < 1,8 es no lixiviable; si  $2,8 > GUS > 1,8$  se clasifica como de transición (Candela, 2003). Se calcula con los valores de vida media ( $t_{1/2}$ ) estimados como  $DT_{50}^s$  la vida media en el suelo y los valores de  $k_{oc}$ , tomados de la base de Pesticide Properties Data Base PPDB de la Universidad de Hertfordshire del Cuadro 3;
- RT: factor de retardo para el modelo lineal (adimensional):  $RT = 1 + \rho_s k_d / n$  (Ecuación 7);  $\rho_s$ : densidad de los sólidos 2,68 g/mL según el Cuadro 25;  $\theta$ : contenido de humedad 103 % según el Cuadro 25;  $n = 0,74$  índice de porosidad según el Cuadro 25;  $k_d$  es estimada por  $k_f$  obtenida en este trabajo en mL/g según el Cuadro 41;  $1/RT$  %: porcentaje de retardo es el porcentaje de la velocidad media del agua que lleva el promedio de la velocidad de las moléculas de soluto en la misma dirección.
- \*Las columnas con asterisco fueron calculadas usando los valores de  $k_{foc}$  obtenidos en este trabajo;

Aunque los valores de la constante de reparto lineal  $k_d$  se emplean para calcular el tiempo de retardo de una molécula con respecto al movimiento del agua, los valores de  $k_{foc}$  solo se pueden usar con ese propósito como una aproximación al caso lineal porque fueron estimados a partir de un modelo no lineal, el modelo de Freundlich. Considerando dicha salvedad, entre mayor sea la constante de reparto, más se retrasa la molécula con respecto al desplazamiento del agua.

#### 4.7. Modelo conceptual

La capacidad de atenuar la carga de contaminantes del agua de recarga de los acuíferos a través de la zona insaturada, depende de las sustancias aplicadas en la superficie, pues hay unas que se retienen mejor que otras. Los valores de la constante de reparto (estimados como  $k_d$ ) muestran la capacidad de los suelos de la finca La Hilda para retener contaminantes, unos con más intensidad que otros.

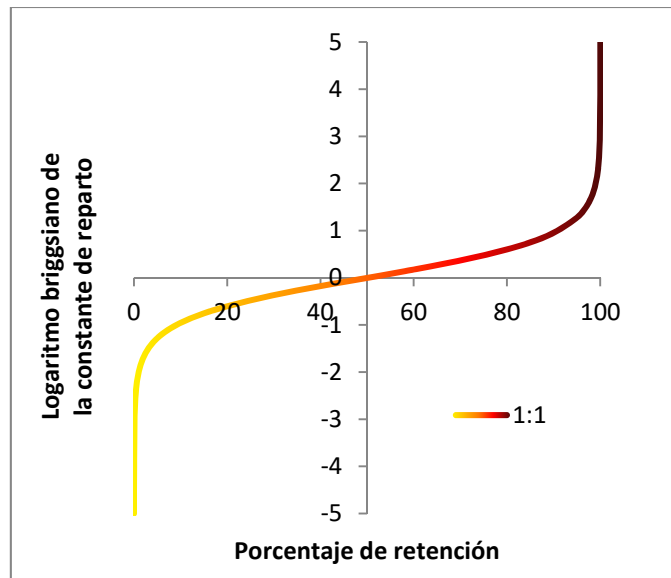
Con las concentraciones aplicadas no se observa una tendencia hacia la saturación de los sitios activos. Como la textura es bastante fina, la capacidad de atenuación puede ser alta (por la enorme área superficial de las pequeñas partículas) pero no infinita. En un escenario extremo –a largo plazo o con cargas contaminantes muy superiores a las usadas aquí– el suelo podría no tener la suficiente capacidad para atenuar la carga de los contaminantes y estos, eventualmente, serían lixiviados hasta alcanzar el acuífero. Aunque es conveniente considerar a la columna de suelo como homogénea, esta es una suposición poco realista. En condiciones naturales, los suelos varían en su composición microbiológica, química, mineralógica y estado de agregación. Pueden formarse macroporos o zonas con flujos preferenciales por donde el agua que infiltra se movería con la rapidez suficiente para que no ocurran ni los procesos de sorción ni los de degradación.

Otro enfoque podría ser esclarecedor. Obsérvese que la Ecuación 4, tiene una asíntota en el límite cuando el porcentaje de retención  $R_{nf}$  tiende a 100 porque la  $k_d$  se hace muy grande. Si esta relación se grafica en un eje coordenado semilogarítmico se vuelve simétrica con respecto al eje equis y se aprecian dos asíntotas, la mencionada para el límite cuando  $R_{nf} \rightarrow 100$  ( $k_d \rightarrow \infty$ ) y otra para el límite cuando  $R_{nf} \rightarrow 0$ , porque  $k_d \rightarrow 0$  se hace infinitamente pequeña, pero la asíntota se visibiliza en un gráfico como el de la Figura 34 en el que es más evidente el cambio en el orden de magnitud.

En las condiciones en las cuales se desarrolló el experimento, la primera derivada de la zona entre 10 y 90 del porcentaje de retención es bastante menor que la de las zonas fuera de ese ámbito. Si la proporción agua:suelo es 1:1, la  $k_d$  solo supera el valor de 100 para porcentajes de retención por encima del 99 %, mientras que para superar al de 1000 se necesita un porcentaje de retención



mayor al 99,9 %. Una constante de reparto de 1 significa que el 50 % de la carga contaminante se retiene en el suelo. Si  $k_d < 1$ , más del 50 % se queda en el agua.



**Figura 34. Relación entre la constante de reparto y el porcentaje de retención**

- Esta es la gráfica de la Ecuación 4, en coordenadas semilogarítmicas para una proporción agua:suelo 1:1.

Las constantes de reparto obtenidas (como  $k_f$ ) son todas mayores que 1: la mayor parte se queda en el suelo. La más baja de ellas es para la hexazinona  $k_f = 3,3$  lo que significa que en las condiciones de trabajo el 77 % de la masa agregada se queda retenida en el suelo. Para las demás sustancias el porcentaje de retención es mayor; por ejemplo, para la terbutrina  $k_f = 59$  y el porcentaje de retención es del 98 %.

Entonces, al extrapolar puede suponerse que si se retiene tres cuartas partes de la carga contaminante en apenas 10 g de los primeros quince centímetros de suelo, ¿cuánto más puede retenerse en toda la columna de suelo antes de llegar al nivel freático? Claro que la capacidad de atenuación no es uniforme en la columna de suelo, sobre todo porque la composición del suelo varía, en particular se reduce tanto la materia orgánica como la densidad de la comunidad bacteriana (pues, como se ha visto, no solo se trata del proceso de sorción, sino de la totalidad de los procesos que atenúan la carga contaminante). Si se hace una analogía entre la lixiviación y una cromatografía, una retención en las capas superiores significa también que las moléculas pasarán tres cuartas partes del tiempo en la fase sólida estacionaria, más tiempo en la superficie donde están expuestas a la fotólisis, a la oxidación y a la biodegradación. Además, algunos de los componentes del suelo pueden estabilizar los estados de transición de algunas rutas de degradación por lo que baja la energía de activación y se ven favorece cinéticamente (las reacciones se hacen más rápidas).

De alguna manera, la percolación a través de la zona insaturada de contaminantes arrastrados por el agua, recuerda a una cromatografía en la que la fase móvil es el agua que se infiltra, los analitos son los contaminantes y la fase estacionaria son las partículas sólidas del suelo. Siempre y cuando se ignore que la película acuosa que rodea a algunas partículas del suelo es más o menos fija y que tiene una composición distinta a la del agua que infiltra, además de enfocarse solo en el flujo en dirección del gradiente gravitacional. El número de platos teóricos, donde ocurren los equilibrios sorción/desorción, puede ser alto y estarían relacionados con los estratos horizontales. Para simplificar, se supone que la altura de cada plato (de cada estrato) es de 15 cm (que es el "cuanto de profundidad" que permite el barreno utilizado para muestrear).

Según el Cuadro 30, la materia orgánica del suelo tiene una media del 12 % en la superficie. Si bien las muestras no son de la misma fecha, dan una idea de la variación con la profundidad. A grosso modo, alrededor de los 15 cm se reduce tres cuartos al 8 % y a una cuarta parte (4 %) a un metro de profundidad. Si los demás componentes del suelo fueran constantes, la reducción en la materia orgánica con la profundidad implica una reducción en el valor de la constante de reparto.

Para evaluar esta situación, se plantean cuatro escenarios en el Cuadro 43 para una sustancia con un hipotético valor bajo de la constante de reparto, porque es la que tiene el menor efecto atenuante. En el primer escenario, la constante de reparto es, efectivamente, una constante y se supone igual a 4 en toda la columna de suelo. Un valor de 4 significa que se retiene un 80 % en cada plato teórico (cada 15 cm). De ser así, a un metro de profundidad (cinco platos teóricos) la carga contaminante se reduce en cinco órdenes de magnitud.

Para el segundo y el tercer escenario se supone una reducción geométrica del 5 % y del 25 %, respectivamente, por cada plato teórico de 15 cm. En el segundo escenario la carga contaminante se reduce en cinco órdenes de magnitud a un metro de profundidad. En el tercer escenario, a un metro de profundidad, la carga contaminante se reduce en tres órdenes de magnitud.

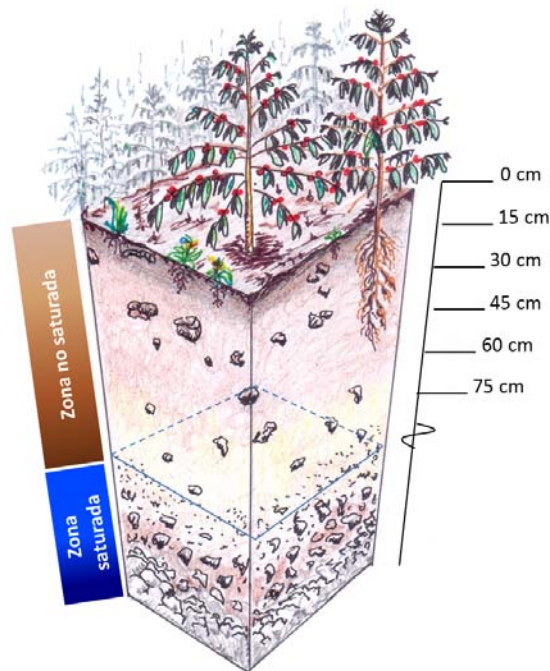
**Cuadro 43. Cuatro escenarios de cambio de la constante de reparto con la profundidad**

Profundidad (cm)	Plato teórico	% MO	Escenario 1 constante	Escenario 2 5 %	Escenario 3 25 %	Escenario 4 $\Delta\%MO$
0	1	12,00	4,00	4,00	4,00	4,00
15	2	10,86	4,00	3,80	3,00	3,62
30	3	9,72	4,00	3,61	2,25	3,24
45	4	8,58	4,00	3,43	1,69	2,86
60	5	7,44	4,00	3,26	1,27	2,48
75	6	6,30	4,00	3,10	1,10	2,10
90	7	5,16	4,00	2,94	1,05	1,72
105	8	4,00	4,00	2,79	1,00	1,34

- Profundidad en centímetros. Plato teórico: número del plato de 15 cm de alto cada uno;
- % MO: Porcentaje de materia orgánica proyectado para una cambio lineal (8/7) desde 12 en la superficie, a 4 a 105 cm de profundidad;
- Escenario 1: la constante de reparto es constante;
- Escenario 2: la constante de reparto se reduce un 5 % en cada plato teórico (progresión geométrica);
- Escenario 3: la constante de reparto se reduce un 25 % en cada plato teórico (progresión geométrica) hasta un mínimo de 1;
- Escenario 4: la constante de reparto se reduce con el cambio (8/7) en la materia orgánica (progresión aritmética, parecida a una aritmética del 10 %);

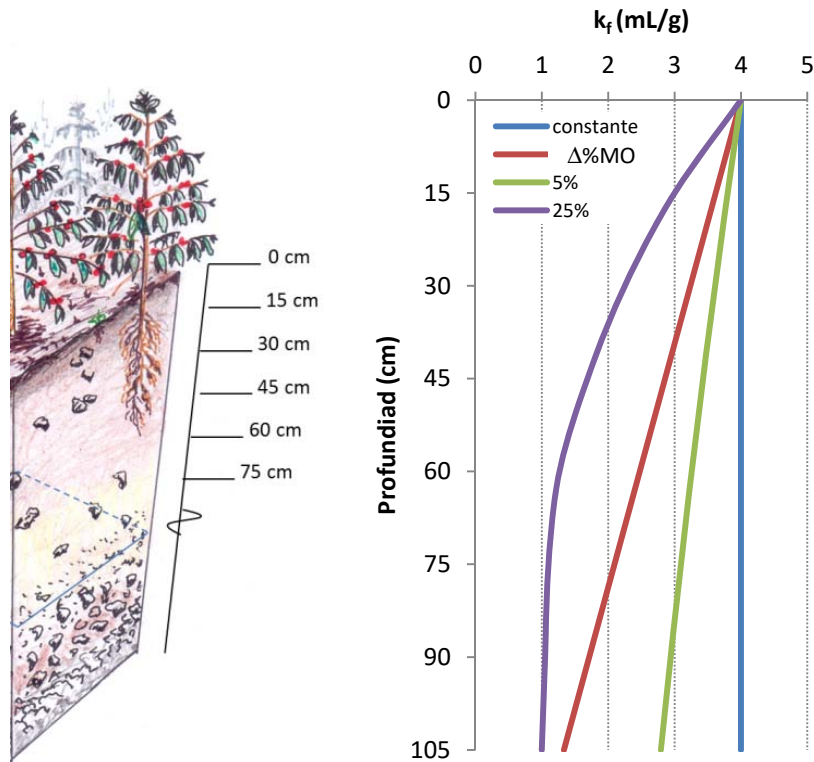
Para el cuarto escenario se supone que la constante de reparto varía con el cambio en la fracción de materia orgánica del suelo. Según los resultados Cuadro 43, la materia orgánica en el suelo se reduce desde un 12 % en la superficie, hasta un 4 % a un metro de profundidad, más o menos a siete platos teóricos de 15 cm cada uno. Si la reducción siguiera una progresión aritmética, cada quince centímetros se resta  $8/7$  a la materia orgánica y la misma pendiente se aplica a la constante de reparto.

Estas ideas permiten crear un modelo conceptual acerca del papel que juegan los procesos de sorción en la atenuación de la concentración de contaminantes en el suelo como el que se muestra en la Figura 35 y en la Figura 36, con un diagrama de las distintas capas de suelo, la altura de los platos teóricos y el cambio de una constante de reparto superficial con valor de 4 (un 80 % de retención), que es el valor mínimo obtenido en estos resultados.



**Figura 35. Diagrama de la columna de suelo**

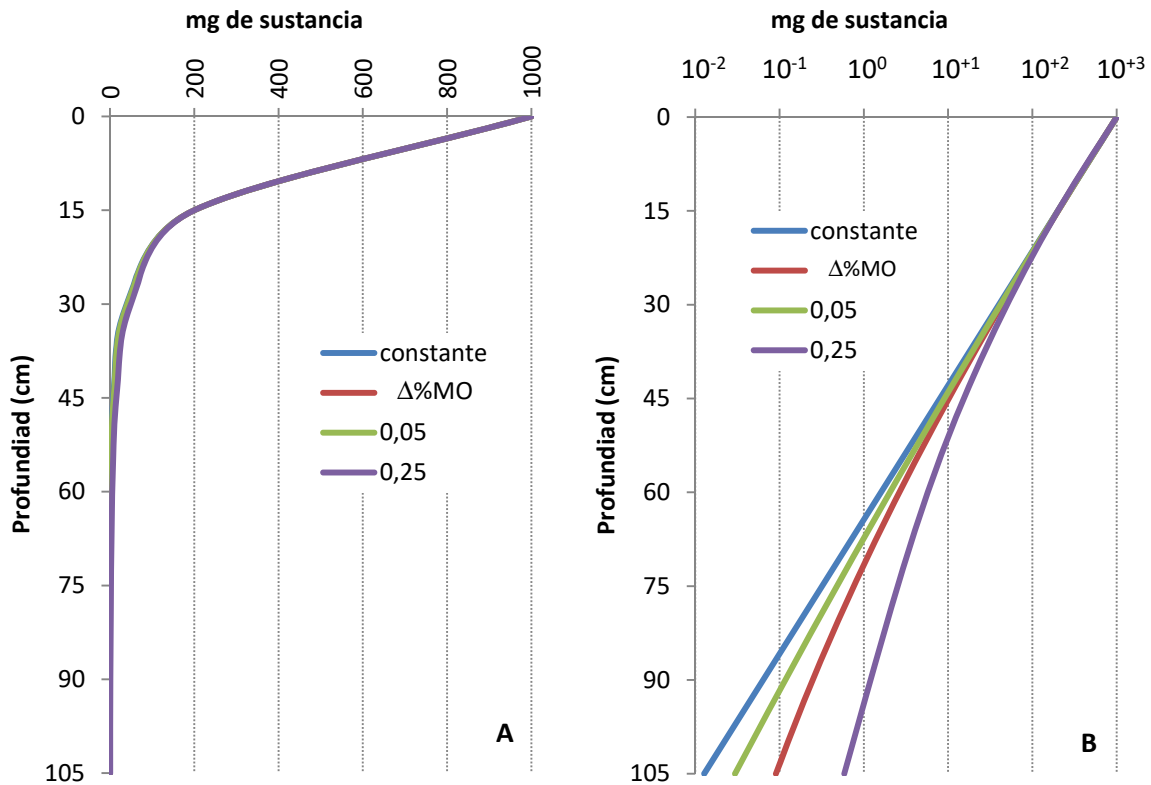
- Según lo observado en el campo, el suelo de la finca cafetalera La Hilda no es homogéneo pues hay presencia de rocas y raíces, que crean condiciones que favorecen los flujos preferenciales. Como no se hicieron excavaciones por debajo del metro y medio, el nivel freático (el límite entre la zona no saturada y la zona saturada) está indicado de forma ilustrativa. Estos andisoles son oscuros y la finca está en plena producción.



**Figura 36. Modelo conceptual del papel que juegan los procesos de sorción en la atenuación de contaminantes**

- Cuatro escenarios de cambio en la constante de reparto con la profundidad: a) constante; b)  $\Delta\%MO$  reducción a la misma tasa de cambio (aritmética) del porcentaje de materia orgánica; c) disminución a una tasa geométrica del 5 %; d) disminución a una tasa geométrica del 25 %.

La gráfica que aparece en la Figura 36, se construye con los escenarios planteados en el Cuadro 43. Con ellos se calcula la retención en cada plato teórico y se grafica la masa que pasa al siguiente plato teórico con respecto a la profundidad, según la Figura 37, donde hay dos gráficas. La gráfica A) muestra la reducción de la masa de un contaminante con respecto a la profundidad, pero la escala no permite ver la diferencia entre los cuatro escenarios, por lo que se pasa a una semilogarítmica [gráfica B)].



**Figura 37. Modelo de atenuación de la masa de un contaminante con la profundidad**

- Para cuatro escenarios de cambio en la constante de reparto con la profundidad: a) constante; b)  $\Delta\%MO$  reducción a la misma tasa de cambio (aritmética) del porcentaje de materia orgánica; c) disminución a una tasa geométrica del 5 %; d) disminución a una tasa geométrica del 25 %;
- A) en escala normal; B) en escala semilogarítmica;
- Cada "plato teórico" tiene una altura de 15 cm.

Según se observa, siete platos teóricos de 15 cm de alto son suficientes para reducir la carga contaminante en cinco órdenes de magnitud para el primer escenario, entre cuatro y cinco para el tercero, cuatro para el segundo escenario y tres para el cuarto. Si bien algunos escenarios pueden parecer menos eficientes hay que tomar en cuenta que la altura del plato teórico se fijó en 15 cm, con alturas menores aumenta la eficiencia del proceso, al tener mayor número de platos teóricos.

Al llegar a este punto, se notan las diferencias con una cromatografía. En primera instancia, se espera que una cromatografía sea un proceso conservativo —es decir, lo que entra es igual a lo que sale— y que el tiempo de retención de cada analito sea distinto para que así se logre una migración diferencial y salgan de la columna en momentos distintos. En este caso, el proceso no es conservativo y lo que entra en cada plato teórico es lo que no retuvo el plato anterior, la molécula queda expuesta a la degradación química, oxidativa, fotolítica o microbiana. En términos de la atenuación de la masa de contaminantes, como en cada plato teórico ocurre una retención del ochenta por ciento y como los contaminantes tienen vidas medias de menos de tres meses en suelo, este modelo explica la reducción de la carga contaminante.

Naturalmente, la capacidad de atenuación de un suelo no es infinita y la probabilidad de que en una escala de tiempo mayor los contaminantes alcancen el acuífero no es cero. Para que se puedan dar las condiciones de atenuación, es indispensable que la velocidad de flujo del agua sea lo suficientemente lenta como para que haya oportunidad de que ocurran los procesos de sorción y de degradación. A veces, pueden ocurrir flujos preferenciales, en los alrededores de una raíz o a través de macroporos en la zona no saturada, con un aumento en la velocidad de flujo del agua, entonces los lixiviados entonces tienen mayor oportunidad de alcanzar el acuífero. En condiciones naturales, el suelo no es homogéneo y el valor de la  $k_f$  cambia, sobre todo por la reducción de la fracción de materia orgánica y de la tasa de degradación biótica y abiótica conforme se profundiza en el suelo. La infiltración a través de rocas fracturadas ocurre con velocidades de tránsito mayores que la de los medios porosos.

De la velocidad del agua entre los intersticios del suelo depende si pueden establecerse condiciones de equilibrio termodinámico. Si la velocidad es más lenta que la velocidad de los procesos de atenuación, éstos solo ocurren parcialmente y la molécula contaminante puede lixiviar con el agua que percola a través de la zona no saturada y alcanzar el nivel piezométrico o freático y contaminar el acuífero. Pero si el flujo de agua es rápido, será la cinética la que gobierne los procesos. En algunas condiciones, sobre todo debido a heterogeneidades del suelo (como la presencia de raíces, fracturas en rocas o macroporos), la velocidad del agua arrastra a los contaminantes hasta capas subyacentes más profundas del suelo.

En este trabajo se usa una serie de muestras de suelo que provienen de una parcela experimental de la finca La Hilda en San Pedro de Poás. A las muestras que no se les hace ningún tipo de tratamiento previo. La serie se coloca, antes de veinticuatro horas de haber sido tomada, en un sistema cerrado en contacto con una disolución acuosa y se le agrega una mezcla de cantidades crecientes de plaguicidas, bajo condiciones controladas durante un periodo de tiempo, al cabo del cual parte de la carga contaminante de la fase se sorbe, se degrada o se inmoviliza, con lo que se reduce la concentración inicial en la fase acuosa. Luego se extraen los contaminantes remanentes de la disolución acuosa con cartuchos de extracción en fase sólida y se eluyen con metanol. El extracto se concentra y se analiza mediante cromatografía de líquidos de alto rendimiento con dos variantes, una con detector ultravioleta de arreglo de diodos (HPLC-PDA) y otra por espectrometría de masas (UPLC-MS). Por medio de un ajuste de mínimos cuadrados se calculan los parámetros ( $k_f$  y  $1/n$ ) de un modelo de isotermas de sorción de Freundlich.

En las condiciones en las que se hizo el ensayo, la atenuación es posible porque es un sistema cerrado a la entrada de agua y la disolución acuosa está en contacto con el suelo en movimiento por la agitación. Si más de tres cuartas partes de la carga contaminante se retienen durante el tiempo necesario, los procesos de degradación biótica o abiótica pueden ocurrir en gran extensión. En las condiciones de campo, esto significa que si una sustancia es retenida por procesos de sorción en los primeros centímetros de suelo, las bacterias presentes, el oxígeno del aire y la fotodisociación pueden tener tiempo para descomponer las moléculas, contribuyendo así a la atenuación.

De tal manera, el efecto atenuante del suelo (con todos los procesos simultáneos del sistema hidrogeoquímico) es lo que evita que los contaminantes alcancen el nivel freático. Si aún no se ha reportado de manera generalizada la presencia significativa de algunos contaminantes en el agua subterránea de estos lugares es, posiblemente, porque los procesos de atenuación que ocurren en las capas superiores del suelo, en buena medida, la protegen.



## 5. Conclusiones

- i. Los resultados de la textura de suelo muestran que los suelos de la parcela experimental de la finca La Hilda en San Pedro de Poás quedan en la clasificación geotécnica como un limo orgánico (OE), de plasticidad extremadamente alta a un metro de profundidad. Desde el punto de vista textural, en la superficie es un suelo franco, (con 12 % de arcillas y 44 % tanto de arena como de limo), con un alto contenido de materia orgánica del 12 % en la capa superior. En los primeros 30 cm de suelo, es ligeramente ácido con un pH entre [4,9 - 5,3], la acidez máxima es 0,85 cmol(+)/kg, la capacidad de intercambio catiónico efectiva máxima de 5,8 cmol(+)/kg. Es un típico andisol de zonas muy lluviosas, con un contenido del 85 % de partículas menores a 75  $\mu\text{m}$  de diámetro.
  
- ii. En muestras de suelo de dicha finca en las profundidades entre 0 cm y 120 cm, no se encuentran cantidades cuantificables de ningún residuo de 38 plaguicidas analizados por la técnica de extracción asistida con microondas y cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (MAE-GC-MS). Este resultado se amplía para ocho sustancias con los datos de los ensayos en blanco de cada serie, en los que tampoco se obtienen cantidades detectables en una disolución acuosa después del tiempo de contacto. Según el gerente de operación de la finca, esto refleja el manejo del paquete tecnológico empleado, con el que se optimiza la cantidad de plaguicidas aplicados.
  
- iii. Las constantes de Freundlich,  $k_f$ , determinadas presentan valores que están dentro del ámbito recomendado en las bases de datos. Se demostró que no hay diferencia significativa entre los resultados obtenidos con las dos cromatografías de líquidos: HPLC-PDA (Cromatografía de líquidos de alto rendimiento con detector de arreglo de diodos) y UPLC-MS (Cromatografía de líquidos de ultraalto rendimiento acoplada a espectrometría de masas). Los valores de  $1/n$  obtenidos están entre [0,8 - 1,0] para todos los casos de la técnica UPLC-MS, mientras que con excepción de tres, los demás valores están entre [0,2 - 0,5] para los resultados en HPLC-PDA. El ámbito esperado es [0,7 - 1,0]. Esto indica que el proceso de sorción no es lineal. Al considerar el número de datos útiles

en cada serie, se encuentra que este es mayor también en UPLC-MS con respecto a HPLC-PDA.

- iv. Según los resultados de laboratorio, los suelos estudiados tienen la capacidad de atenuar la masa de contaminantes estudiados que arrastra o lixivia el agua de recarga. De las diez sustancias evaluadas, la muestra de suelo superficial retiene entre el 75% ( $k_f = 3,3$  hexazinona) y el 98 % ( $k_f = 60$  terbutrina). Es decir, en la fase acuosa queda entre el 2 % y el 25 % de la masa de plaguicidas aplicados al inicio.

Hay que tomar en cuenta que el ensayo en lote es un procedimiento que requiere el control de muchas variables y cuyos resultados son muy dependientes de las características únicas de la muestra de suelo que se quiere medir, pero también de la organización práctica del experimento, del ámbito de concentraciones evaluadas, de la relación agua:suelo, del tiempo de contacto, de la agitación, de la temperatura y de la fuerza iónica, entre otros.

Tal como se realizó, el experimento de equilibrios sucesivos sobreestima los procesos cinéticamente más favorables y subestima los procesos con cinéticas más lentas. En consecuencia, difícilmente se alcanza el equilibrio termodinámico, sino que lo que se consigue es un equilibrio aparente. Las constantes obtenidas, deben considerarse como constantes de atenuación global en el sentido de que abarcan la totalidad de los procesos simultáneos que reducen la carga contaminante de la fase acuosa: adsorción, absorción, desorción, intercambio iónico, degradación, biodegradación, precipitación, volatilización, inmovilización y cualquier otro proceso que pudiera darse.

El modelo expuesto se basa en el supuesto de que el flujo de agua sea lo suficientemente lento como para que ocurran los procesos de sorción y de degradación. A veces pueden ocurrir flujos preferenciales, en los alrededores de una raíz o a través de macroporos, con un aumento en la velocidad de flujo del agua, los lixiviados tienen entonces mayor oportunidad de alcanzar el acuífero. En condiciones naturales, el suelo no es homogéneo y el valor de la  $k_f$  cambia, sobre todo por la reducción de la fracción de materia orgánica y de la tasa de degradación biótica y abiótica.

En el campo, al ser retenidos e inmovilizados los plaguicidas en los primeros centímetros de suelo, quedan expuestos durante más tiempo a la luz, el oxígeno y la actividad microbiana, que pueden degradar las moléculas, por lo que se darían las condiciones necesarias para atenuar la carga contaminante. Conforme infiltra el agua, lixivia la masa de plaguicidas que no fue retenida en la capa anterior hacia una nueva capa subyacente de suelo, donde son retenidos según la constante de reparto de la siguiente capa. La repetición de este proceso reduce la masa contaminante en varios órdenes de magnitud.

El aporte principal de este trabajo es la actualización de unas variables, ahora medidas en condiciones tropicales, que se utilizan para buscar respuesta a preguntas de interés hidrogeoquímico, tales como “¿dónde se va la carga contaminante que se aplica al suelo? o ¿por qué no hay niveles más altos de contaminación en los acuíferos costarricenses? Este caso tiene un interés relevante para la hidrogeología puesto que la zona es importante como área de recarga. La combinación de los procesos de sorción y de degradación explica un mecanismo de atenuación en los andisoles que sería una de las razones por las que, a pesar del uso extendido de agroquímicos, aún no se ha encontrado una contaminación generalizada en el agua subterránea del Valle Central de Costa Rica.

## 6. Bibliografía

- Alvarado, A., Bertsch, F., Bornemisza, E., Cabalceta, G., Forsythe, W., Henríquez, C., ... Salas, R. (2001). *Suelos derivados de cenizas volcánicas (andisoles) de Costa Rica*. San José: Asociación Costarricense de la Ciencia del Suelo.
- Appelo, C. A., & Postma, D. (1994). *Geochemistry, groundwater and pollution*. (Balkema). Rotterdam, Holanda.
- Barriuso, E., Andrades, M.-S., Benoit, P., & Houot, S. (2011). Pesticide desorption from soils facilitated by dissolved organic matter coming from composts: Experimental data and modelling approach. *Biogeochemistry*, 106(1), 117–133. <https://doi.org/10.1007/s10533-010-9481-y>
- Berkowitz, B., Dror, I., & Yaron, B. (2014). *Contaminant geochemistry: Interactions and transport in the subsurface environment: Second edition* (2a ed.). Berlin Heidelberg: Springer - Verlag. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-54777-5>
- Bohn, H. L., McNeal, B. L., & O'Connor, G. A. (1985). *Química del suelo*. Mexico: Limusa.
- Bravo-Durán, V., de la Cruz Malavassi, E., Herrera-Ledezma, G., & Ramírez-Muñoz, F. (2013). Uso de plaguicidas en cultivos agrícolas como herramienta para el monitoreo de peligros en salud. *UNICIENCIA*, 27(1), 351–376. Recuperado a partir de [www.revistas.una.ac.cr/uniciencia](http://www.revistas.una.ac.cr/uniciencia)
- Candela, L. (2003). El transporte de los plaguicidas a las aguas subterráneas. *Boletín Geológico y Minero*, 114(4), 409–417.
- Carbo, L., Martins, E. L., Dores, E. F. G. C., Spadotto, C. A., Weber, O. L. S., & De-Lamonica-Freire, E. M. (2007). Acetamiprid, carbendazim, diuron and thiamethoxam sorption in two Brazilian tropical soils. *Journal of environmental science and health. Part. B, Pesticides, food contaminants, and agricultural wastes*, 42(5), 499–507. <https://doi.org/10.1080/03601230701389439>
- Castellan, G. W. (1987). *Fisicoquímica* (2a ed.). Wilmington, Delaware, EUA: Addison-Wesley Iberoamericana.
- Deutsch, W. J. (1997). *Groundwater Geochemistry*. (L. Publishers, Ed.).
- Fetter, C. W. (1999). *Contaminant hydrogeology* (2a ed.). Waveland Press, Inc.
- García-G., J. E. (1997). *Introducción a los plaguicidas*. San José: Editorial Universidad Estatal a Distancia.

- Gevao, B., Semple, K. T., & Jones, K. C. (2000). Bound pesticide residues in soil: a review. *Environmental Pollution*, 108, 3–14.
- Gisiberica.com. (2016). Barrenos. Recuperado el 18 de noviembre de 2016, a partir de <http://www.gisiberica.com/barrenas para perforación/tipos de barrenas.htm>
- Gobierno de la República de Costa Rica. (2017a). DECRETO EJECUTIVO N° 40423-MAG-MINAE-S. *La Gaceta. Diario Oficial*, (Alcance No. 124).
- Gobierno de la República de Costa Rica. (2017b). Gobierno prohibirá uso del bromacil.
- González-Hernández, J. (2014). *Estudio de biocompatibilidad de las nanopartículas de hidroxapatita y su posible aplicación como vehículo para sustancias bioactivas*. Universidad de Costa Rica.
- González, G. J., & Carazo, E. (1986). Sorción, desorción y movilidad de methamidophos y carbofuran en diez suelos costarricenses. *Agronomía Costarricense*, 10(1/2), 121–128. <https://doi.org/10.1007/s13398-014-0173-7.2>
- Graham, G. (1996). *Nitrate attenuation beneath two coffee plantations in the Central Valley of Costa Rica*. University of Waterloo, Ontario, Canada.
- Henríquez, C. (2005). Sorción y desorción de fósforo en un andisol de Costa Rica dedicado al cultivo del café, caña de azúcar y bosque. *Agronomía Costarricense*, 29(3), 97–105.
- Kamrin, M. A. (1997). Chapter 8. Triazines and triazoles. En *Pesticide Profiles Toxicity, Environmental Impact, and Fate*. CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9781420049220.ch8>
- Kaufman, M. M., Rogers, D. T., & Murrya, K. S. (2011). *Urban Watersheds: Geology, Contamination, and Sustainable Development*. Boca Raton Florida USA: CRC Press.
- Kerle, E. A., Jenkins, J. J., & Vogue, P. A. (1994). *Understanding pesticide persistence and mobility for groundwater and surface water protection*. (No. EM 8561-E). Oregon. Recuperado a partir de <http://extension.oregonstate.edu/catalog/pdf/em/em8561-e.pdf>
- Knepper, T. P., & Berna, J. L. (2003). Surfactants: properties, production, and environmental aspects. En *In Knepper, T.P.; D. Barceló y P. de Voogt (eds.). Comprehensive Analytical Chemistry XL: Analysis and fate of surfactants in the aquatic environment*. (pp. 1–45). Amsterdam: Elsevier Science B. V.
- Köhne, J. M., Köhne, S., & Šimůnek, J. (2006). Multi-process herbicide transport in structured soil columns: Experiments and model analysis. *Journal of Contaminant Hydrology*, 85(1–2), 1–32. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2006.01.001>
- Laidler, K. J., & Meiser, J. H. (1997). *Físicoquímica*. México: Compañía Editorial Continental.
- Lapacacr.com. (s/f). Barreno Holandés. Recuperado el 18 de noviembre de 2016, a partir de <http://www.lapacacr.com/productos/suelo/barreno-holandes>

- Li, H., Sheng, G., Teppen, B. J., Johnston, C. T., & Boyd, S. A. (2003). Sorption and desorption of pesticides by clay minerals and humic acid-clay complexes. *Soil Science Society of America Journal*, 67(1), 122. <https://doi.org/10.2136/sssaj2003.0122>
- Meier, P. C., & Zünd, R. E. (2001). *Statistical Methods in Analytical Chemistry* (2a ed.). New York: Wiley Interscience.
- Miller, J. N., & Miller, J. C. (1993). *Estadística para química analítica*. Delaware, EUA: Addison-Wesley Iberoamericana.
- Morales-Vargas, R. (2013). Metodología de análisis del riesgo por contaminación de agroquímicos: cuenca del Río San Blas, Costa Rica. *Revista Costarricense de Salud Pública*, 22(March), 35–44.
- Murillo-Esquivel, E. (1988). *Generalidades del cantón de Poás* (Inédito). San Pedro de Poás, Alajuela, Costa Rica: Documento original dactilografiado por el autor.
- Navarro, S., Vela, N., & Navarro, G. (2007). Review. An overview on the environmental behaviour of pesticide residues in soils. *Spanish Journal of Agricultural Research*, 5(3), 357–375.
- OECD/OCDE. (2000). 106 Adsorption/désorption selon une méthode d'équilibres successifs. *Lignes directrices de l'OCDE pour les essais de produits chimiques, Section 1 Propriétés physico-chimiques, 106 Fr*(Janvier), 1–51. <https://doi.org/10.1787/9789264069619-fr>
- Pignatello, J. J., & Xing, B. (1996). Mechanisms of slow sorption of organic chemicals to natural particles. *Environmental Science & Technology*, 30, 1–11.
- Pimentel, D., & Levitan, L. (1986). Pesticides: amounts applied and amounts reaching pests. *Bioscience*, 36, 86–91.
- Ramírez, F., Chaverri, F., de la Cruz Malavassi, E., Wesseling, C., Castillo, L. E., & Bravo-Durán, V. (2009). *Importación de Plaguicidas en Costa Rica 1997-2006. Serie de Informes Técnicos IRET* (Vol. 6).
- Rodríguez-Castillo, A. (1997). *Comportamiento de agroquímicos en un acuífero somero bajo una plantación bananera en la zona atlántica de Costa Rica*. Universidad de Costa Rica.
- Ruepert, C., Bravo-Durán, V., Fallas, J., Solano-Díaz, K., & Castillo, L. E. (2005). *Vulnerabilidad de agua subterránea a la contaminación por plaguicidas en Costa Rica. Estudio preliminar*. Heredia.
- Salas-Porras, L. (2012). *Uso de la tierra, e identificación de fuentes potenciales de contaminación en la subcuenca del río Grande 2005 – 2012*. Universidad Nacional de Costa Rica, Heredia.
- Senesi, N. (1992). Binding mechanisms of pesticides to soil humic substances. *Science of the Total Environment*, 123/124, 63–76.
- Tindall, J. A., Kunkel, J. R., & Anderson, D. E. (1999). *Unsaturated zone hydrology for scientist and engineers*.

- University of Hertfordshire. (2016). PPDB: Pesticide Properties DataBase. Recuperado el 3 de agosto de 2016, a partir de <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/footprint/es/atoz.htm>
- Van Eerd, L. L., Hoagland, R. E., Zablotowicz, R. M., & Hall, J. C. (2003). Pesticide metabolism in plants and microorganisms. *Weed Science*, 2003; *Weed Science*, 51(4), 472–495.
- Vargas-Azofeifa, I. (2010). *Estudio técnico sobre la existencia o no de contaminación de las aguas con plaguicidas, finca Agro Industrial Tico Verde S. A.. Informe solicitado por la Sala Constitucional sobre esa finca en La Perla, Guácimo, Limón*. Ciudad Universitaria Rodrigo Facio, Costa Rica.
- Vargas-Azofeifa, I. (2012). Décimo octavo informe Estado de la Nación en desarrollo humano sostenible. Informe final. Recurso hídrico y saneamiento. *Estado de la Nación*, 1, 34.
- Vargas-Azofeifa, I. (2017). *Propuesta del modelo hidrogeológico conceptual para la estimación de la disponibilidad del agua subterránea y análisis de la vulnerabilidad de los acuíferos en la zona oeste del Valle Central cueca del río Grande, Alajuela. Informe final proyecto 113-B2-5*. Ciudad Universitaria Rodrigo Facio, Costa Rica.
- Vargas-Ch., M. J. (2013). *Evidencia de Fitotoxicidad con Glifosato al cultivo del café Beneficiadora Santa Eduviges*.
- Vázquez-Botello, V. A., Rojas, G. J. L., Benítez, A. J., & Zárate, L. D. (1996). *Golfo de México, Contaminación e Impacto Ambiental: Diagnóstico y Tendencias*. (A. V. Botello, J. L. Rojas Galaviz, J. A. Benítez, & D. Zárate Lomelí, Eds.). Campeche, México: EPOMEX Serie Científica. Universidad Autónoma de Campeche, México.
- Waite, D. T., Cessna, A. J., Grover, R., Kerr, L. A., & Snihura, A. D. (2002). Environmental concentrations of agricultural herbicides: 2,4-D and triallate. *Journal of Environmental Quality*, 31, 129–144.
- Wauchope, R. D., Yeh, S., Linders, J. B. H. J., Kloskowski, R., Tanaka, K., Rubin, B., ... Unsworth, J. B. (2002). Pesticide soil sorption parameters: Theory, measurement, uses, limitations and reliability. *Pest Management Science*, 58(5), 419–445. <https://doi.org/10.1002/ps.489>
- Zúñiga-Guzmán, O. E. (2006). *Determinación de áreas de recarga acuífera en el canton de Poás, mediante el uso del Sistema de Información Geográfica*. San José.

## Anexos

### Anexo I. Entrevista al Ing. Mariano Vargas Ch.

*El Ing. Vargas es el gerente de operaciones de la finca La Hilda.*

#### 1. Algunas generalidades acerca de la finca La Hilda:

- a. **Nombre:** Razón social SAC La Hilda S.A.
- b. **Ubicación:** San Pedro de Poás.
- c. **Área total:** 440 ha; 310 ha de café, 109 ha de conservación.
- d. **Ríos:** río Poás y río Mastate. Dos **nacientes**, una de ellas captada por la Municipalidad de Poás.
- e. **Dueños:** Pertenece a la familia Vargas Ruiz.

#### 2. ¿Cuál es la importancia histórica y cultural de la finca?

El origen es previo a 1890. Fue fundada y desarrollada por Rodolfo Traube, luego vendida a G. Kahle en la década de 1960. Siempre ha sido pionera en innovación y aplicación de tecnología en la agricultura. Tradicionalmente, fue finca de caña. Pionera en la producción hidroeléctrica.

#### 3. Programas de acción social de la finca. Participación en actividades deportivas. Apoyo a actividades científicas y de investigación, tanto internas como externas.

- a. Programa de donaciones a las escuelas cercanas a la finca, así como peticiones especiales como sede para carreras de campo traviesa o educación ambiental.
- b. Enlace con el Corredor biológico Garcimuñoz-MINAE (Ministerio de Ambiente y Energía).
- c. Relaciones con la Universidad Técnica Nacional (UTN) y con carreras afines a la actividad agrícola de la finca.
- d. Colaboración con la Estación Experimental Agrícola Fabio Baudrit Moreno de la Universidad de Costa Rica.
- e. Experimentos relacionados con adaptación del cultivo al cambio climático con el CIRAD de Francia.



4. **¿Cómo son los suelos de la finca?**  
Son andisoles con alto contenido organomineral, estables, buena estructura, buen drenaje, alta retención de humedad.
5. **¿Hay una estación meteorológica?**  
Tenemos dos estaciones, una a 1220 m s.n.m. y otra a 1470 m s.n.m.) con datos desde el año 2007.
6. **¿A qué se dedica la finca? ¿Qué se siembra? ¿Qué se produce? ¿Marcas? ¿Distribución? ¿Exportaciones?**  
A la producción de café. Se produce café arábigo y café oro bajo la marca "La Hilda Estate" y se distribuye con Exportadora La Fuente del Café, directamente.
7. **¿Cuáles certificaciones tiene la finca?**  
Actualmente, CAFÉ Practices de Starbucks y Rainforest Alliance.
8. **¿Cómo es el manejo de los residuos y desechos?**  
Existe un programa de manejo de desechos residuales domésticos, industriales, chatarras, envases vacíos de agroquímicos y aguas de vertidos, entre otros.
9. **¿Cuáles son las perspectivas de desarrollo agropecuario de la finca a largo plazo?**  
Indudablemente, el aumento de la productividad de manera sostenible.
10. **¿Cuáles son las políticas de la finca en cuanto al manejo de la biodiversidad y la protección del recurso hídrico?**  
Tenemos un programa que vela por la conservación de la biodiversidad, las áreas de rehabilitación, las áreas de conectividad, los esfuerzos en reforestación y se hacen inventarios de flora, fauna y avifauna.
11. **¿Cuál es el modelo empresarial de la finca? ¿Cuántos empleados tiene?**  
Agrícola/agroindustria con 32 empleados permanentes.
12. **Con respecto a la parcela experimental elegida (el corte frente a los nísperos), ¿Cuál es el tamaño?, ¿cuáles cultivos se han sembrado allí?**  
Ese corte tiene un área de 5,2 ha. Inicialmente, allí se sembró caña de azúcar. En 1993 se sembró cardamomo. Desde 1998 –hace diecinueve años– se siembra café, variedad CR-95.
13. **¿Se han realizado allí estudios de contaminación en suelos o en aguas?**  
En suelos no, pero si se han realizado estudios de contaminación en aguas.
14. **¿Cómo es el uso de plaguicidas?**  
Se hace un manejo inteligente y eficiente de los plaguicidas con el fin de reducir la carga contaminante (el volumen aplicado) y la frecuencia de aplicación. Por ejemplo, los que más usamos son el epoxiconazol, el oxifluorfén y el tebuconazol y los aplicamos solamente una vez al año.

*Esta entrevista se realizó en febrero del 2017.*

## Anexo II. Informe del Laboratorio de Geomecánica (LGM-ECG-UCR)

### ESCUELA CENTROAMERICANA DE GEOLOGÍA, UCR LABORATORIO DE GEOMECÁNICA DETERMINACIÓN DEL PESO UNITARIO

Muestra: **113 B2-515**  
Proyecto: La Hilda-1  
Lugar: Poás, Alajuela

PESO UNITARIO	
Peso del suelo húmedo [g]:	38.12
Peso del suelo + peso de parafina [g]:	41.72
Peso de parafina [g]:	3.60
Volumen de parafina [cm <sup>3</sup> ]:	4.00
Peso sumergido de parafina y suelo [g]:	10.35
Volumen de suelo + parafina [cm <sup>3</sup> ]:	31.37
Volumen de suelo [cm <sup>3</sup> ]:	27.37
<b>Peso unitario húmedo del suelo [kN/m<sup>3</sup>]</b>	<b>13.66</b>
<b>Peso unitario seco del suelo [kN/m<sup>3</sup>]</b>	<b>6.71</b>



Prof. [m]:  
Fecha: 01/09/2015  
Geól. Responsable: R. Mora & A. González

CONTENIDO DE HUMEDAD	
Peso del suelo húmedo + recipiente [g]:	63.1
Peso del suelo seco + recipiente [g]:	40.27
Peso del recipiente [g]:	18.20
<b>Contenido de humedad [%]</b>	<b>103.44</b>
GRAVEDAD ESPECÍFICA	
Picnómetro	1 T [°C]: 24
Densidad del agua [g/cm <sup>3</sup> ]:	0.99733
Peso del suelo seco [g]:	51.21
Volumen del suelo [cm <sup>3</sup> ]:	19.07
<b>Gravedad específica</b>	<b>2.68</b>

150824-S1



**UNIVERSIDAD DE COSTA RICA  
ESCUELA CENTROAMERICANA DE GEOLOGÍA  
LABORATORIO DE GEOMECÁNICA**



**PROPIEDADES FÍSICAS DE LOS SUELOS**

*Proyecto:* 113 B2-515  
*Cliente:* Geól. Ingrid Vargas  
*Lugar:* Poás, Alajuela

*Fecha:* 01/09/2015  
*Geól. Responsable:* R. Mora & A. González

**DATOS:**

Muestra No.:	La Hilda-1
Gravedad específica:	2.68
Peso húmedo [g]	38.12
Volúmen [cm <sup>3</sup> ]	27.37
Contenido de humedad [%]	103.44

150824-S1

**PROPIEDADES:**

Peso unit. húmedo [kN/m <sup>3</sup> ]	13.66
Peso unit. seco [kN/m <sup>3</sup> ]	6.71
Peso unit. sat [kN/m <sup>3</sup> ]	14.02
Peso unit. sólidos [kN/m <sup>3</sup> ]	26.28
Relación de vacíos	2.91
Porosidad	74.45
Grado de saturación	95.11



*R. Mora & A. González*

**GRAIN SIZE DISTRIBUTION TEST DATA**

5/5/2017

**Client:** Geól. Ingrid Vargas  
**Project Number:** 113 B2-515  
**Location:** Póas, Alajuela  
**Sample Number:** La Hilda-1

150824-S1

**Material Description:** Limo orgánico (OE), de plasticidad extremadamente alta.  
**PL:** 94      **LL:** 122      **PI:** 28  
**USCS Classification:** MH      **AASHTO Classification:** A-7-5(43)

**Testing Remarks:** Muestra recolectada y suministrada por el cliente.  
 Los límites de Atterberg sugieren suelos con características expansivas.

**Tested By:** L. Meneses & J. Alvarado      **Test Date:** 01/09/2015  
**Checked By:** R. Mora & A. González  
**Sieve opening list:** Geotecnia-Geología-UCR

**Sieve Test Data**

**Post #200 Wash Test Weights (grams):** Dry Sample and Tare = 226.70  
 Tare Wt. = 0.00  
 Minus #200 from wash = 0.0%

Dry Sample and Tare (grams)	Tare (grams)	Sieve Opening Size	Weight Retained (grams)	Sieve Weight (grams)	Percent Finer
226.70	0.00	#4	0.00	0.00	100.0
		#10	1.76	0.00	99.2
		#20	2.13	0.00	98.3
		#40	4.74	0.00	96.2
		#60	7.69	0.00	92.8
		#100	10.86	0.00	88.0
		#200	6.35	0.00	85.2



Fractional Components											
Cobbles	Gravel			Sand				Fines			
	Coarse	Fine	Total	Coarse	Medium	Fine	Total	Silt	Clay	Total	
0.0	0.0	0.0	0.0	0.8	3.0	11.0	14.8			85.2	


D <sub>5</sub>	D <sub>10</sub>	D <sub>15</sub>	D <sub>20</sub>	D <sub>30</sub>	D <sub>40</sub>	D <sub>50</sub>	D <sub>60</sub>	D <sub>80</sub>	D <sub>85</sub>	D <sub>90</sub>	D <sub>95</sub>
										0.1873	0.3374


<b>Fineness Modulus</b>
0.22

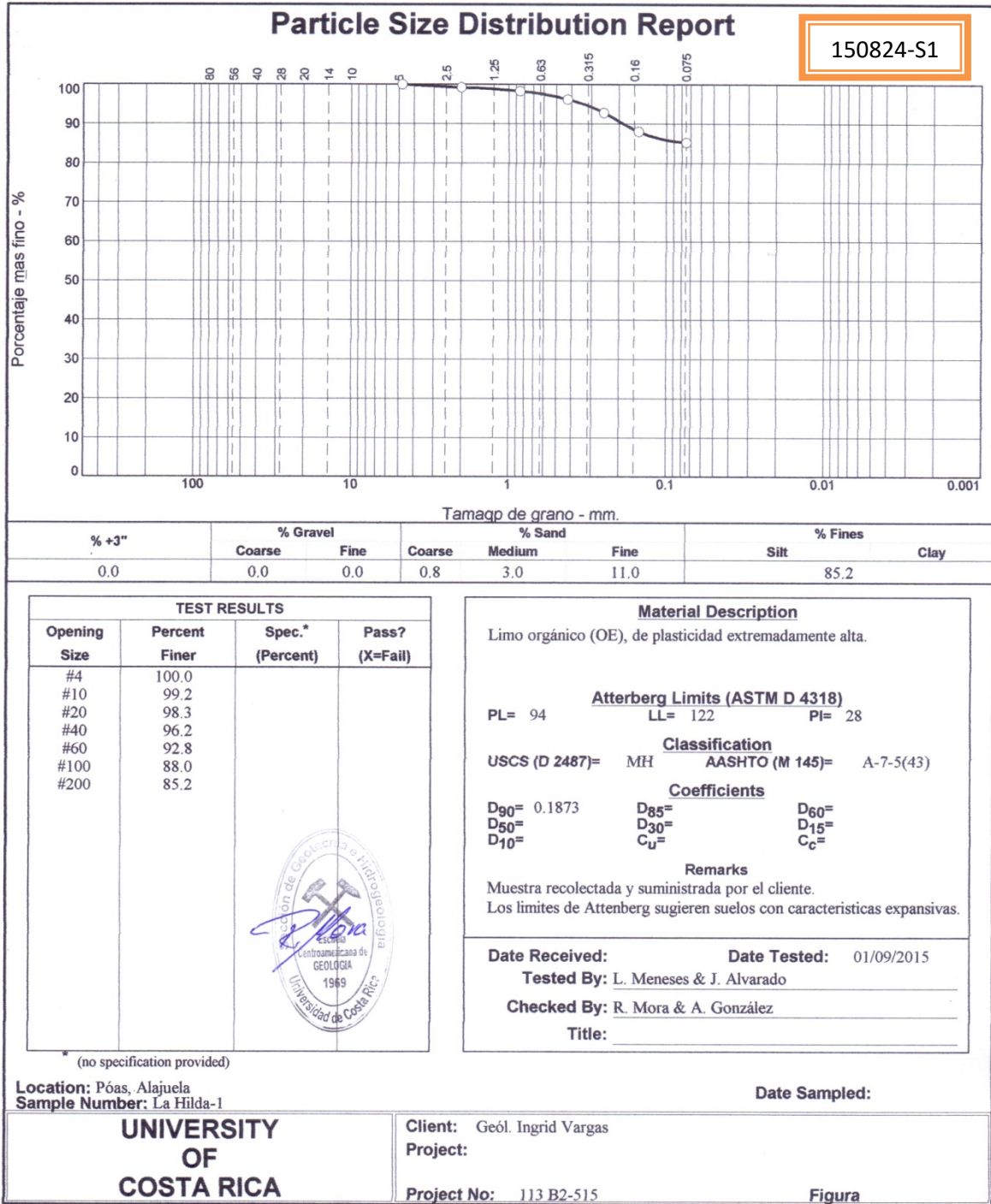
150824-S1

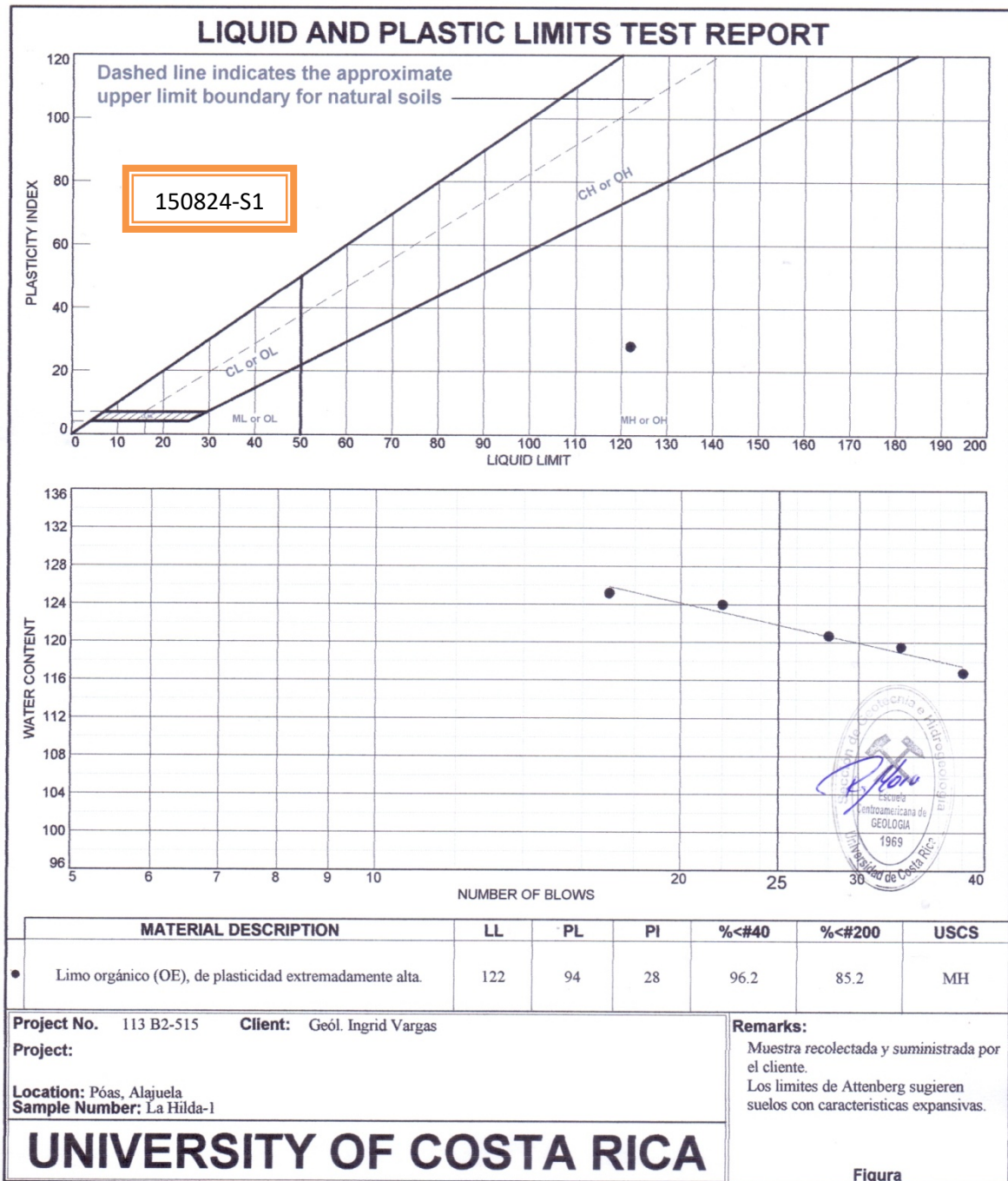
  


Natural Moisture Data			
Wet+Tare	Dry+Tare	Tare	Moisture
63.10	40.27	18.20	103.4

University of Costa Rica





Tested By: L. Meneses & J. Alvarado    Checked By: R. Mora & A. González

**LIQUID AND PLASTIC LIMIT TEST DATA**

5/5/2017

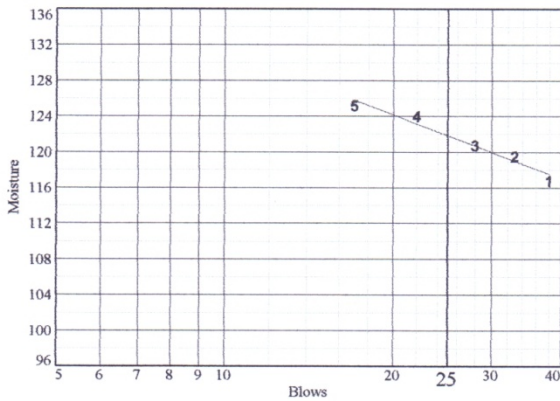
**Client:** Geól. Ingrid Vargas  
**Project Number:** 113 B2-515  
**Location:** Póas, Alajuela  
**Sample Number:** La Hilda-1

150824-S1

**Material Description:** Limo orgánico (OE), de plasticidad extremadamente alta.  
 %<#40: 96.2      %<#200: 85.2      **USCS:** MH      **AASHTO:** A-7-5(43)  
**Tested by:** L. Meneses & J. Alvarado      **Checked by:** R. Mora & A. González  
**Testing Remarks:** Muestra recolectada y suministrada por el cliente.  
 Los límites de Attenberg sugieren suelos con características expansivas.  
 Contenido de materia orgánica importante

**Liquid Limit Data**

Run No.	1	2	3	4	5	6
<b>Wet+Tare</b>	58.53	62.75	50.96	54.82	64.56	
<b>Dry+Tare</b>	40.66	43.04	33.54	33.06	38.40	
Tare	25.36	26.55	19.11	15.51	17.50	
<b># Blows</b>	38	33	28	22	17	
<b>Moisture</b>	116.8	119.5	120.7	124.0	125.2	



**Liquid Limit=** 122  
**Plastic Limit=** 94  
**Plasticity Index=** 28  
**Natural Moisture=** 103.4  
**Liquidity Index=** 0.3



**Plastic Limit Data**

Run No.	1	2	3	4
<b>Wet+Tare</b>	5.39	7.78	7.00	
<b>Dry+Tare</b>	3.85	6.08	5.68	
Tare	2.22	4.28	4.27	
<b>Moisture</b>	94.5	94.4	93.6	



Cálculos	1,0000 Densidad del agua (g/cm <sup>3</sup> )
Geotécnicos	0,001018 densidad del aire 25°C, 660 mmHg (87993 Pa) al 75% hum y 4 ppm CO <sub>2</sub>
Muestra 150824-S1	9,805 Aceleración de la gravedad (m/s <sup>2</sup> )

Peso unitario	
38,12 Masa del suelo húmedo (g)	
41,72 Masa del suelo + peso de parafina (g)	
3,60 Masa de parafina (g)	
10,35 Masa sumergida de parafina y suelo (g)	
6,75 Masa sumergida de suelo (g)	
4,00 Volumen de parafina (cm <sup>3</sup> )	
31,37 Volumen de suelo + parafina (cm <sup>3</sup> )	
27,37 Volumen de suelo húmedo (cm <sup>3</sup> )	
1,39 Densidad suelo húmedo (g/cm <sup>3</sup> )	
13,66 Peso unitario húmedo (kN/m <sup>3</sup> )	

Peso unitario	densidad (g/cm <sup>3</sup> )	
13,66 Peso unitario húmedo (kN/m <sup>3</sup> )	1,39	
6,71 Peso unitario seco (kN/m <sup>3</sup> )	0,68	
14,02 Peso unitario saturado (kN/m <sup>3</sup> )	1,43	
26,32 Peso unitario sólidos (kN/m <sup>3</sup> )	2,68	
2,92 Relación de vacío		
74,50 Porosidad		

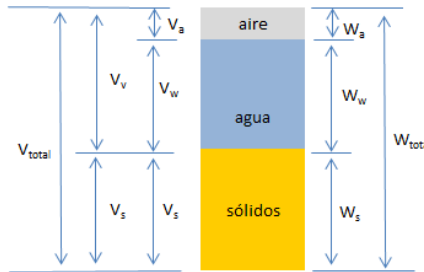
Volumen de cada fase		
cm <sup>3</sup>	%	
27,37	100,00	Volumen total
1,01	3,68	Volumen aire
19,38	70,82	Volumen agua
6,98	25,50	Volumen suelo
20,39	74,50	Volumen vacíos

Masa de cada fase		
g	%	
38,12	100,00	Masa total
0,001026	0,00	Masa aire
19,38	50,84	Masa agua
18,74	49,15	Masa suelo
20,39	53,49	Masa agua saturata
38,12		Masa suelo y agua
39,13		Masa suelo saturado con agua
95,05		Saturación

150824-S1

Contenido de humedad	
63,10 Masa del suelo húmedo + recipiente (g)	
40,27 Masa del suelo seco + recipiente (g)	
18,20 Masa del recipiente (g)	
22,07 Masa del suelo húmedo (g)	
22,83 Masa de agua (g)	
103,44 Contenido de humedad (%)	

Gravedad específica	
24,00 Temperatura (°C)	
0,99733 Densidad (g/cm <sup>3</sup> ) del agua a esa temperatura	
51,21 Masa del suelo seco (g)	
19,07 Volumen de suelo seco (cm <sup>3</sup> )	
2,68 Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	



Peso unitario	
41,72g - 38,12g = 3,60g	
3,60g / 10,90 g/cm <sup>3</sup> = 4,00 cm <sup>3</sup> parafina	
41,72g - 10,35g = 31,37g	
31,37g - 4,00 cm <sup>3</sup> = 27,37 cm <sup>3</sup>	
38,12g ÷ 27,37 cm <sup>3</sup> × 9,805 m/s <sup>2</sup>	
γ <sub>húmedo</sub> = 13,66 kN/m <sup>3</sup>	

Volúmenes, masas y pesos unitarios

$V_{suelo} = V_s = (41,72g - 10,35g - 4,00g) / 1,000g/cm^3 = 27,37 cm^3$

$m_s \Rightarrow 100 (38,12 - x) / x = 103,44 \Rightarrow 38,12 = (1,0344 + 1)x \Rightarrow x = 38,12 / 2,0344 = 18,74g$

$m_w = 38,12g - 18,74g = 19,38g$  agua

$m_a = 1,02 cm^3 \cdot 0,00108 g/cm^3 = 0,00108g$  aire

$V_s = 18,74g \div 2,68 g/cm^3 = 6,97 cm^3$  sólidos

$V_v = 27,37 cm^3 - 6,97 cm^3 = 20,40 cm^3$  vacíos

$V_a = 20,40 cm^3 - 19,38 cm^3 = 1,02 cm^3$  aire

$V_w = 19,38g \div 1,00g/cm^3 = 19,38 cm^3$  agua

Grado saturación =  $100 (20,40 cm^3 - 1,02 cm^3) / 20,40 cm^3 = 95,05\%$

Relación vacíos  $\Rightarrow e = V_v / V_s = 20,40 cm^3 / 6,97 cm^3 = 2,92 = e$

Porosidad  $\Rightarrow n = V_v / V_{total} = 20,40 cm^3 / 27,37 cm^3 = 74,5\% = n$

$\gamma'_{húmedo} = 38,12g \div 27,37 cm^3 \times 9,805 m/s^2 = 1,39 g/cm^3 \times 9,805 m/s^2 = 13,66 kN/m^3$

$\gamma'_{sólido} = 51,21g \div 19,07 cm^3 \times 9,805 m/s^2 = 2,68 g/cm^3 \times 9,805 m/s^2 = 26,28 kN/m^3$

$\gamma'_{saturado} = [(18,74g + 19,38g + 1,03g) / 27,37 cm^3] \times 9,805 = 1,43 \cdot 9,805 = 14,02 kN/m^3$

$\gamma'_{seco} = (18,74g / 27,37 cm^3) \times 9,805 m/s^2 = 0,68 g/cm^3 \times 9,805 m/s^2 = 6,72 kN/m^3$

## Anexo III. Informes del Laboratorio de Suelos y Foliare (LSF-CIA-UCR)



**CENTRO DE INVESTIGACIONES AGRONÓMICAS  
LABORATORIO DE SUELOS Y FOLIARES  
REPORTE DE ENSAYO**

SC12-L.SF-401-R01 (v9)

150824-S1 → S15-08198

**N° DE REPORTE:** 55203  
**USUARIO:** ESCUELA DE GEOLOGIA - UCR  
**SUBCLIENTE:** PROY.VI-113-B2-515 - FUNDEVI 2068-00  
**RESPONSABLE:** INGRID VARGAS AZOFEIFA  
**CORREO:** INGRID.VARGAS@ucr.ac.cr; piroxenos@gmail.com  
**TELÉFONO:** 2511-5769

**PROVINCIA:** ALAJUELA  
**CANTÓN:** POAS

**CULTIVO:** CAFE

**ANÁLISIS:** QC, CT, NT, C/N, Al, Cic+Base s  
**FECHA RECEPCIÓN:** 24/08/2015  
**EMISIÓN DE REPORTE:** 23/09/2015  
**N° DE MUESTRAS TOTAL:** 1  
**PÁGINA:** 1/2

**ANÁLISIS QUÍMICO DE SUELOS**

Solución Extractora:		pH	cmol(+)/L						%	mg/L				
KCI-Olsen Modificado		H <sub>2</sub> O	ACIDEZ	Al	Ca	Mg	K	CICE	SA	P	Zn	Cu	Fe	Mn
<b>ID USUARIO</b>	<b>ID LAB</b>	5,5	0,5	0,3	4	1	0,2	5		10	3	1	10	5
FINCA LA HILDA 1	S-15-08198	5,8	0,18	<0,18	1,49	0,47	0,20	2,34	8	2	0,8	7	123	4

Los valores debajo de cada elemento corresponden con los Niveles Críticos generales para la solución extractora usada

CICE=Capacidad de intercambio de Cationes Efectiva=Acidez+Ca+Mg+K

SA=Porcentaje de Saturación de Acidez=(Acidez/CICE)\*100

*Floria Bertsch H.*  
 Floria Bertsch H.  
 COORDINADORA

*Marianela Blanco M.*  
 Marianela Blanco M.  
 N.I. 2468

1. Las unidades están expresadas en base seca, en env. 2. Procedimiento: pH en agua 10:25. Acidez, Al, Ca y Mg con KCl 1M 1:10, P, K, Zn, Fe, Mn y Cu con Olsen Modificado pH 8,5; NaHCO<sub>3</sub>, C, N, EDTA 0,01M, Superfosf. 2% 1:10; S con Ca/H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>; H<sub>2</sub>O 0,002M 10:25. Acidez determinada por valoración con NaOH y Al con HC; P y S por Colorimetría con el Analizador de Inyección de Flujo (IFA) y el resto de los elementos por Espectrofotometría de Absorción Atómica. C y N totales por combustión seca en Autoanalizador y Conductividad Eléctrica (CE) en agua en relación 1:1. 3. El usuario es responsable del usuario. 4. Los resultados se refieren únicamente a las muestras ensayadas. 5. El tiempo de custodia de las muestras es de 45 días a partir del ingreso de la muestra. 6. El Reporte de Ensayo válido es el original firmado y sellado que se imprime a solicitud expresa del usuario; cuando el usuario solicita el envío del reporte por correo electrónico o fax libera al Laboratorio de resguardar la integridad y confidencialidad de sus resultados.

**CULTIVO:** CAFE

**PÁGINA:**

2/2

**ANÁLISIS QUÍMICO DE SUELOS**

ID USUARIO	ID LAB	mS/cm	%		Relación	BASES EN ACETATO DE AMONIO							
			CE	C		N	C/N	cmol(+)/kg				%	cmol(+)Kg
								Ca	Mg	K	Na		
FINCA LA HILDA 1	S-15-08198	0,1	2,58	0,19	13,6	2,22	0,61	0,36	0,13	3,32	6,42	51,68	

OBSERVACIÓN: El % C y N totales se determinaron con el Autoanalizador de C/N por combustión seca. Los valores de % C total correlacionan muy bien (R<sup>2</sup>=0,95) con el % de MO. Si quiere estimar el valor del % MO a partir del dato de % C total determinado con esta metodología, multiplique el % C total por 1,43.

150824-S1

*Floria Bertsch H.*  
 Floria Bertsch H.  
 COORDINADORA

*Marianela Blanco M.*  
 Marianela Blanco M.  
 N.I. 2468

1. El muestreo es responsabilidad del usuario. 2. Los resultados se refieren únicamente a las muestras ensayadas. 3. El tiempo de custodia de las muestras es de 45 días a partir del ingreso de la muestra. 4. El Reporte de Ensayo válido es el original firmado y sellado que se imprime a solicitud expresa del usuario; cuando el usuario solicita el envío del reporte por correo electrónico o fax libera al Laboratorio de resguardar la integridad y confidencialidad de sus resultados.

**N° DE REPORTE:** 56901  
**USUARIO:** ESCUELA DE GEOLOGIA - UCR  
**SUBCLIENTE:** PROY.VI-113-B2-515 - FUNDEVI 2068-00  
**RESPONSABLE:** INGRID VARGAS AZOFEIFA  
**CORREO:** jairo.garcia@ucr.ac.cr  
**TELÉFONO:** 2511-5769

160203-F3 -&gt; S16-01243

**PROVINCIA:** ALAJUELA  
**CANTÓN:** POAS  
**LOCALIDAD:** LA HILDA  
**CULTIVO:** SIN CULTIVO

**ANÁLISIS:** QC,CT,NT,C/N,Al,Cic+Bases  
**FECHA RECEPCIÓN:** 05/02/2016  
**EMISIÓN DE REPORTE:** 04/03/2016  
**N° DE MUESTRAS TOTAL:** 1  
**PÁGINA:** 1/2

**ANÁLISIS QUÍMICO DE SUELOS**

Solución Extractora:		pH	cmol(+)/L							%	mg/L				
KCI-Olsen Modificado		H <sub>2</sub> O	ACIDEZ	Al	Ca	Mg	K	CICE	SA	P	Zn	Cu	Fe	Mn	
ID USUARIO	ID LAB	5,5	0,5	0,3	4	1	0,2	5		10	3	1	10	5	
MUESTRA 3/02/2016 - 1.20 m.	S-16-01243	5,9	0,13	0,08	3,22	1,28	0,13	4,76	3	2	1,3	13	91	7	

Los valores debajo de cada elemento corresponden con los Niveles Críticos generales para la solución extractora usada

CICE=Capacidad de intercambio de Cationes Efectiva=Acidez+Ca+Mg+K

SA=Porcentaje de Saturación de Acidez=(Acidez/CICE)\*100

**N° DE REPORTE:** 56901  
**USUARIO:** ESCUELA DE GEOLOGIA - UCR  
**SUBCLIENTE:** PROY.VI-113-B2-515 - FUNDEVI 2068-00  
**RESPONSABLE:** INGRID VARGAS AZOFEIFA  
**CORREO:** jairo.garcia@ucr.ac.cr  
**TELÉFONO:** 2511-5769

160203-F3

**PROVINCIA:** ALAJUELA  
**CANTÓN:** POAS  
**LOCALIDAD:** LA HILDA  
**CULTIVO:** SIN CULTIVO

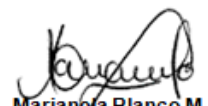
**ANÁLISIS:** QC,CT,NT,C/N,Al,Cic+Bases  
**FECHA RECEPCIÓN:** 05/02/2016  
**EMISIÓN DE REPORTE:** 04/03/2016  
**N° DE MUESTRAS TOTAL:** 1  
**PÁGINA:** 2/2

**ANÁLISIS QUÍMICO DE SUELOS**

ID USUARIO	ID LAB	mS/cm	%		Relación	BASES EN ACETATO DE AMONIO					cmol(+)/Kg		
			CE	C		N	C/N	cmol(+)/kg				%	
								Ca	Mg	K			Na
MUESTRA 3/02/2016 - 1.20	S-16-01243	0,1	3,73	0,33	11,3	4,43	1,92	0,34	0,08	6,77	12,25	55,27	

OBSERVACIÓN: El % C y N totales se determinaron con el Autoanalizador de C/N por combustión seca. Los valores de % C total correlacionan muy bien (R2≥0,95) con el % de MO. Si quiere estimar el valor del % MO a partir del dato de % C total determinado con esta metodología, multiplique el % C total por 1,43.

  
**Floria Bertsch H.**  
**COORDINADORA**

  
**Mariana Blanco M.**  
**N.I. 2468**

1. Las unidades están expresadas en base seca, en m/v. 2. Procedimiento: pH en agua 10:25; Acidez, Al, Ca y Mg con KCl 1M 1:10; P, K, Zn, Fe, Mn y Cu con Olsen Modificado pH 8,5 (NaHCO<sub>3</sub> 0,5 N, EDTA 0,01M, Superfloc 127) 1:10; S con Ca(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O 0,008M 10:25. Acidez determinada por valoración con NaOH y Al con HCl; P y S por Colorimetría con el Analizador de Inyección de Flujo (FIA) y el resto de los elementos por Espectrofotometría de Absorción Atómica. C y N totales por combustión seca en Autoanalizador y Conductividad Eléctrica (CE) en agua en relación 1:1. 3. El muestreo es responsabilidad del usuario. 4. Los resultados se refieren únicamente a las muestras ensayadas. 5. El tiempo de custodia de las muestras es de 45 días a partir del ingreso de la muestra. 6. El Reporte de Ensayo válido es el original firmado y sellado que se imprime a solicitud expresa del usuario; cuando el usuario solicita el envío del reporte por correo electrónico o fax libera al Laboratorio de resguardar la integridad y confidencialidad de sus resultados.

**N° DE REPORTE:** 59163  
**USUARIO:** JAIRO GARCIA CESPEDES  
**SUBCLIENTE:** TESIS MAESTRIA  
**RESPONSABLE:** JAIRO GARCIA  
**CORREO:** jairo.garcia@ucr.ac.cr  
**TELÉFONO:** 8882-4264

**PROVINCIA:** ALAJUELA  
**CANTÓN:** POAS  
**LOCALIDAD:** LA HILDA  
**CULTIVO:** SIN CULTIVO

**ANÁLISIS:** QC,CT,NT,C/N,Al  
**FECHA RECEPCIÓN:** 12/08/2016  
**EMISIÓN DE REPORTE:** 19/08/2016  
**N° DE MUESTRAS TOTAL:** 3  
**PÁGINA:** 1/2

160808-S1 → S-16-08155  
 160808-M1 → S-16-08156  
 160808-F1 → S-16-08157

### ANÁLISIS QUÍMICO DE SUELOS

Solución Extractora:		pH	cmol(+)/L							%	mg/L				
<b>KCl-Olsen Modificado</b>			H <sub>2</sub> O	ACIDEZ	Al	Ca	Mg	K	CICE		SA	P	Zn	Cu	Fe
ID USUARIO	ID LAB	5,5	0,5	0,3	4	1	0,2	5			10	3	1	10	5
SUPERIOR	S-16-08155	4,9	0,85	0,67	2,45	0,74	0,38	4,42	19	4	2,9	6	94	7	
MEDIA	S-16-08156	5,3	0,29	ND	3,55	0,89	0,31	5,04	6	2	1,0	7	89	6	
FONDO	S-16-08157	5,3	0,24	ND	2,60	0,93	0,26	4,03	6	2	0,7	8	82	4	

Los valores debajo de cada elemento corresponden con los Niveles Críticos generales para la solución extractora usada

CICE=Capacidad de intercambio de Cationes Efectiva=Acidez+Ca+Mg+K

SA=Porcentaje de Saturación de Acidez=(Acidez/CICE)\*100

ND= NO DETECTADO.

**N° DE REPORTE:** 59163  
**USUARIO:** JAIRO GARCIA CESPEDES  
**SUBCLIENTE:** TESIS MAESTRIA  
**RESPONSABLE:** JAIRO GARCIA  
**CORREO:** jairo.garcia@ucr.ac.cr  
**TELÉFONO:** 8882-4264

**PROVINCIA:** ALAJUELA  
**CANTÓN:** POAS  
**LOCALIDAD:** LA HILDA  
**CULTIVO:** SIN CULTIVO

**ANÁLISIS:** QC,CT,NT,C/N,Al  
**FECHA RECEPCIÓN:** 12/08/2016  
**EMISIÓN DE REPORTE:** 19/08/2016  
**N° DE MUESTRAS TOTAL:** 3  
**PÁGINA:** 2/2

160808-S1 → Superior  
 160808-M1 → Media  
 160808-F1 → Fondo

### ANÁLISIS QUÍMICO DE SUELOS

ID USUARIO	ID LAB	mS/cm	%		Relación
		CE	C	N	C/N
		1,5			
SUPERIOR	S-16-08155	0,3	8,17	0,75	10,9
MEDIA	S-16-08156	0,3	6,45	0,59	10,9
FONDO	S-16-08157	0,2	5,47	0,50	10,9

OBSERVACIÓN: El % C y N totales se determinaron con el Autoanalizador de C/N por combustión seca. Los valores de % C total correlacionan muy bien ( $R^2 \geq 0,95$ ) con el % de MO. Si quiere estimar el valor del % MO a partir del dato de % C total determinado con esta metodología, multiplique el % C total por 1,43.

  
 Floria Bertsch H.  
 COORDINADORA

  
 Mariana Blanco M.  
 N.I. 2468

1. Las unidades están expresadas en base seca, en m/v. 2. Procedimiento: pH en agua 10:25; Acidez, Al, Ca y Mg con KCl 1M 1:10; P,K,Zn,Fe,Mn y Cu con Olsen Modificado pH 8,5 (NaHCO<sub>3</sub> 0,5 N, EDTA 0,01M, Superfloc 127) 1:10; S con Ca(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O 0,008M 10:25. Acidez determinada por valoración con NaOH y Al con HCl; P y S por Colorimetría con el Analizador de Inyección de Flujo (FIA) y el resto de los elementos por Espectrofotometría de Absorción Atómica. C y N totales por combustión seca en Autoanalizador y Conductividad Eléctrica (CE) en agua en relación 1:1. 3. El muestreo es responsabilidad del usuario. 4. Los resultados se refieren únicamente a las muestras ensayadas. 5. El tiempo de custodia de las muestras es de 45 días a partir del ingreso de la muestra. 6. El Reporte de Ensayo válido es el original firmado y sellado que se imprime a solicitud expresa del usuario; cuando el usuario solicita el envío del reporte por correo electrónico o fax libera al Laboratorio de resguardar la integridad y confidencialidad de sus resultados.

N° DE REPORTE: **59696**  
 USUARIO: JAIRO GARCIA CESPEDES

160912-S1 → S16-09642

RESPONSABLE: JAIRO GARCIA  
 CORREO: jairo.garcia@ucr.ac.cr  
 TELÉFONO: 8882-4264

PROVINCIA: ALAJUELA  
 CANTÓN: POAS  
 LOCALIDAD: LA HILDA  
 CULTIVO: CAFE

ANÁLISIS: QC,CT,NT,C/N,Al  
 FECHA RECEPCIÓN: 21/09/2016  
 EMISIÓN DE REPORTE: 30/09/2016  
 N° DE MUESTRAS TOTAL: 1  
 PÁGINA: 1/2

### ANÁLISIS QUÍMICO DE SUELOS

Solución Extractora:		pH	cmol(+)/L					%	mg/L					
KCl-Olsen Modificado		H <sub>2</sub> O	ACIDEZ	Al	Ca	Mg	K	CICE	SA	P	Zn	Cu	Fe	Mn
ID USUARIO	ID LAB	5,5	0,5	0,3	4	1	0,2	5		10	3	1	10	5
16/09/12 - S	S-16-09642	5,2	0,66	0,54	3,76	1,03	0,34	5,79	11	5	4,8	11	109	11

Los valores debajo de cada elemento corresponden con los Niveles Críticos generales para la solución extractora usada

CICE=Capacidad de intercambio de Cationes Efectiva=Acidez+Ca+Mg+K

SA=Porcentaje de Saturación de Acidez=(Acidez/CICE)\*100

N° DE REPORTE: **59696**  
 USUARIO: JAIRO GARCIA CESPEDES

160912-S1

RESPONSABLE: JAIRO GARCIA  
 CORREO: jairo.garcia@ucr.ac.cr  
 TELÉFONO: 8882-4264

PROVINCIA: ALAJUELA  
 CANTÓN: POAS  
 LOCALIDAD: LA HILDA  
 CULTIVO: CAFE


ANÁLISIS: QC,CT,NT,C/N,Al  
 FECHA RECEPCIÓN: 21/09/2016  
 EMISIÓN DE REPORTE: 30/09/2016  
 N° DE MUESTRAS TOTAL: 1  
 PÁGINA: 2/2

### ANÁLISIS QUÍMICO DE SUELOS

ID USUARIO	ID LAB	mS/cm	%		Relación	
		CE	C	N	C/N	
16/09/12 - S	S-16-09642	1,5	0,2	8,33	0,76	11,0

OBSERVACIÓN: El % C y N totales se determinaron con el Autoanalizador de C/N por combustión seca. Los valores de % C total correlacionan muy bien (R<sup>2</sup>≥0,95) con el % de MO. Si quiere estimar el valor del % MO a partir del dato de % C total determinado con esta metodología, multiplique el % C total por 1,43.

  
 Floria Bertsch H.  
 COORDINADORA

  
 Mariana Blanco M.  
 N.I. 2468

1. Las unidades están expresadas en base seca, en m/v. 2. Procedimiento: pH en agua 10:25; Acidez, Al, Ca y Mg con KCl 1M 1:10; P, K, Zn, Fe, Mn y Cu con Olsen Modificado pH 8,5 (NaHCO<sub>3</sub> 0,5 N, EDTA 0,01M, Superfloc 127) 1:10; S con Ca(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O 0,008M 10:25. Acidez determinada por valoración con NaOH y Al con HCl; P y S por Colorimetría con el Analizador de Inyección de Flujo (FIA) y el resto de los elementos por Espectrofotometría de Absorción Atómica. C y N totales por combustión seca en Autoanalizador y Conductividad Eléctrica (CE) en agua en relación 1:1. 3. El muestreo es responsabilidad del usuario. 4. Los resultados se refieren únicamente a las muestras ensayadas. 5. El tiempo de custodia de las muestras es de 45 días a partir del ingreso de la muestra. 6. El Reporte de Ensayo válido es el original firmado y sellado que se imprime a solicitud expresa del usuario; cuando el usuario solicita el envío del reporte por correo electrónico o fax libera al Laboratorio de resguardar la integridad y confidencialidad de sus resultados.

N° DE REPORTE: **59747**

USUARIO: JAIRO GARCIA CESPEDES

160925-S1 → S16-09793

RESPONSABLE: JAIRO GARCIA  
CORREO: jairo.garcia@ucr.ac.cr  
TELÉFONO: 8882-4264PROVINCIA: ALAJUELA  
CANTÓN: POAS  
LOCALIDAD: HACIENDA LA HILDA  
CULTIVO: CAFEANÁLISIS: QC,CT,NT,C/N,Al  
FECHA RECEPCIÓN: 26/09/2016  
EMISIÓN DE REPORTE: 07/10/2016  
N° DE MUESTRAS TOTAL: 1  
PÁGINA: 1/2**ANÁLISIS QUÍMICO DE SUELOS**

Solución Extractora:		pH	cmol(+)/L							%	mg/L				
KCl-Olsen Modificado		H <sub>2</sub> O	ACIDEZ	Al	Ca	Mg	K	CICE	SA	P	Zn	Cu	Fe	Mn	
ID USUARIO	ID LAB	5,5	0,5	0,3	4	1	0,2	5		10	3	1	10	5	
S-160925 - SUP	S-16-09793	5,2	0,83	0,80	2,14	0,52	0,22	3,71	22	6	3,7	6	102	8	

Los valores debajo de cada elemento corresponden con los Niveles Críticos generales para la solución extractora usada

CICE=Capacidad de intercambio de Cationes Efectiva=Acidez+Ca+Mg+K

SA=Porcentaje de Saturación de Acidez=(Acidez/CICE)\*100

N° DE REPORTE: **59747**

USUARIO: JAIRO GARCIA CESPEDES

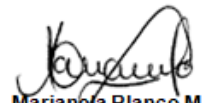
RESPONSABLE: JAIRO GARCIA  
CORREO: jairo.garcia@ucr.ac.cr  
TELÉFONO: 8882-4264PROVINCIA: ALAJUELA  
CANTÓN: POAS  
LOCALIDAD: HACIENDA LA HILDA  
CULTIVO: CAFEANÁLISIS: QC,CT,NT,C/N,Al  
FECHA RECEPCIÓN: 26/09/2016  
EMISIÓN DE REPORTE: 07/10/2016  
N° DE MUESTRAS TOTAL: 1  
PÁGINA: 2/2**ANÁLISIS QUÍMICO DE SUELOS**

ID USUARIO	ID LAB	mS/cm	%		Relación	
		CE	C	N	C/N	
S-160925 - SUP	S-16-09793	1,5	0,1	8,45	0,79	10,7

160925-S1

OBSERVACIÓN: El % C y N totales se determinaron con el Autoanalizador de C/N por combustión seca. Los valores de % C total correlacionan muy bien (R<sup>2</sup>≥0,95) con el % de MO. Si quiere estimar el valor del % MO a partir del dato de % C total determinado con esta metodología, multiplique el % C total por 1,43.


Floria Bertsch H.  
COORDINADORA



Mariana Blanco M.  
N.J. 2468

1. Las unidades están expresadas en base seca, en m/v. 2. Procedimiento: pH en agua 10:25; Acidez, Al, Ca y Mg con KCl 1M 1:10; P,K,Zn,Fe,Mn y Cu con Olsen Modificado pH 8,5 (NaHCO<sub>3</sub> 0,5 N, EDTA 0,01M, Superfloc 127) 1:10; S con Ca(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O 0,008M 10:25. Acidez determinada por valoración con NaOH y Al con HCl; P y S por Colorimetría con el Analizador de Inyección de Flujo (FIA) y el resto de los elementos por Espectrofotometría de Absorción Atómica. C y N totales por combustión seca en Autoanalizador y Conductividad Eléctrica (CE) en agua en relación 1:1. 3. El muestreo es responsabilidad del usuario. 4. Los resultados se refieren únicamente a las muestras ensayadas. 5. El tiempo de custodia de las muestras es de 45 días a partir del ingreso de la muestra. 6. El Reporte de Ensayo válido es el original firmado y sellado que se imprime a solicitud expresa del usuario; cuando el usuario solicita el envío del reporte por correo electrónico o fax libera al Laboratorio de resguardar la integridad y confidencialidad de sus resultados.

## Anexo IV. Informes del Laboratorio de Recursos Naturales (CIA-UCR)



UNIVERSIDAD DE  
COSTA RICA

CIA Centro de  
Investigaciones  
Agronómicas

### LABORATORIO DE RECURSOS NATURALES REPORTE DE ENSAYO

CIA-SC12-03-I01-R01 (v2)

N° DE REPORTE: **59697**

USUARIO: JAIRO GARCIA CESPEDES

SUBCLIENTE:

RESPONSABLE: JAIRO GARCIA CESPEDES

CORREO: [jairo.garcia@ucr.ac.cr](mailto:jairo.garcia@ucr.ac.cr)

TELÉFONO: 8882-4264

FAX:

PROVINCIA: ALAJUELA

CANTÓN: POAS

LOCALIDAD: LA HILDA

CULTIVO: CAFÉ

ANÁLISIS:

FECHA RECEPCIÓN: 21-09-2016

EMISIÓN DE REPORTE: 30-09-2016

N° DE MUESTRAS TOTAL: 1

PÁGINA: 1/1

160912-S1 -> RN-1267-16

#### ANÁLISIS DE TEXTURA EN SUELOS

ID USUARIO	ID LAB	%			Clase Textural
		ARENA	LIMO	ARCILLA	
16/09/12 - S	RN-1267-16	43	44	13	FRANCO

N° DE REPORTE: **59748**

USUARIO: JAIRO GARCIA CESPEDES

SUBCLIENTE:

RESPONSABLE: JAIRO GARCIA CESPEDES

CORREO: [jairo.garcia@ucr.ac.cr](mailto:jairo.garcia@ucr.ac.cr)

TELÉFONO: 8882-4264

FAX:

PROVINCIA: ALAJUELA

CANTÓN: POAS

LOCALIDAD: HACIENDA LA HILDA

CULTIVO: CAFÉ

ANÁLISIS:

FECHA RECEPCIÓN: 26-09-2016

EMISIÓN DE REPORTE: 30-09-2016

N° DE MUESTRAS TOTAL: 1

PÁGINA: 1/1

160925-S1 -> RN-1272-16



#### ANÁLISIS DE TEXTURA EN SUELOS

ID USUARIO	ID LAB	%			Clase Textural
		ARENA	LIMO	ARCILLA	
S-160925 - SUP	RN-1272-16	44	44	12	FRANCO

Ing. Agr. Rafael Mata Chinchilla M.Sc.  
COORDINADOR DEL LABORATORIO DE RECURSOS NATURALES

1. Resultados expresados como porcentajes. 2. Procedimiento de textura de acuerdo al CIA-SC09-03-P02 Determinación de Textura en Suelos por el Método del Hidrómetro de Bouyoucos. 3. El muestreo es responsabilidad del usuario. 4. Los resultados se refieren únicamente a las muestras ensayadas. 5. El tiempo de custodia es de 45 días a partir del ingreso de la muestra. 6. El Reporte de Ensayo válido es el original, firmado y sellado, cuando el usuario solicita el envío del reporte por correo electrónico o fax libera al Laboratorio de resguardar la integridad y confidencialidad e sus resultados.

## Anexo V. Informes de residuos de plaguicidas en suelos (Larep-IRET-UNA)

 <b>Universidad Nacional UNA</b> <b>Instituto Regional de Estudios en Sustancias Tóxicas IRET</b> Teléfono: +506 2277-3584 Fax: +506 2277-3624		 <b>IRET</b>					
<b>Laboratorio de Análisis de Residuos de Plaguicidas LAREP</b> Teléfono: 2277-3501							
<b>Anexo 1: Informe de análisis</b>							
<b>Resultados de los análisis de plaguicidas en muestra de suelo</b>							
<b>Servicio:</b>	UCR Atenuación contaminantes en suelos						
<b>Solicitado por:</b>	M. Q. I. Jairo García Céspedes						
<b>Fecha de ingreso:</b>	30 de octubre 2015*						
<b>Código del servicio:</b>	S15-24						
<b>Fecha del informe:</b>	09 dic 2015	actualizada 27-07-17 Cru					
<b>Nº Lab.</b>	15-475	15-476	15-477	15-478			
<b>Descripción</b>	151028	151028	151028	151028			
<b>Envase</b>	S1 -15-30 bolsa plástica	S2-30-45 bolsa plástica	S3-45-60 bolsa plástica	S4-60-75 bolsa plástica			
	<b>Unidades</b>	<b>Análisis</b>	<b>LC*</b>				
<b>Organoclorados</b>							
a-endosulfan	mg/kg p.s	GC-MS	<0,1	n.d	n.d	n.d	n.d
b-endosulfan	mg/kg p.s	GC-MS	<0,1	n.d	n.d	n.d	n.d
p,p-DDE	mg/kg p.s	GC-MS	<0,1	n.d	n.d	n.d	n.d
<b>Organofosforados</b>							
clorpirifos	mg/kg p.s	GC-MS	<0,1	n.d	n.d	n.d	n.d
diazinón	mg/kg p.s	GC-MS	<0,1	n.d	n.d	n.d	n.d
dimetoato	mg/kg p.s	GC-MS	<0,3	n.d	n.d	n.d	n.d
etoprofos	mg/kg p.s	GC-MS	<0,1	n.d	n.d	n.d	n.d
fenamifos	mg/kg p.s	GC-MS	<0,3	n.d	n.d	n.d	n.d
fention	mg/kg p.s	GC-MS	<0,1	n.d	n.d	n.d	n.d
forato	mg/kg p.s	GC-MS	<0,2	n.d	n.d	n.d	n.d
malation	mg/kg p.s	GC-MS	<0,1	n.d	n.d	n.d	n.d
paration-metil	mg/kg p.s	GC-MS	<0,2	n.d	n.d	n.d	n.d
terbufos	mg/kg p.s	GC-MS	<0,2	n.d	n.d	n.d	n.d
terbufos Sulfón	mg/kg p.s	GC-MS	<0,2	T	n.d	n.d	n.d
triazofos	mg/kg p.s	GC-MS	<0,2	n.d	n.d	n.d	n.d
<b>Piretroides</b>							
bifentrina	mg/kg p.s	GC-MS	<0,2	n.d	n.d	n.d	n.d
chlotrina	mg/kg p.s	GC-MS	<0,2	n.d	n.d	n.d	n.d
clpermetrina	mg/kg p.s	GC-MS	<0,2	n.d	n.d	n.d	n.d
deltametrina	mg/kg p.s	GC-MS	<0,2	n.d	n.d	n.d	n.d
permetrina	mg/kg p.s	GC-MS	<0,2	n.d	n.d	n.d	n.d
<b>Conazoles</b>							
difenoconazol	mg/kg p.s	GC-MS	<0,2	n.d	n.d	n.d	n.d
epoxiconazol	mg/kg p.s	GC-MS	<0,2	n.d	n.d	n.d	n.d
propiconazol	mg/kg p.s	GC-MS	<0,2	n.d	n.d	n.d	n.d
tebuconazol	mg/kg p.s	GC-MS	<0,2	n.d	n.d	n.d	n.d
<b>Triazinas</b>							
ametrina	mg/kg p.s	GC-MS	<0,2	n.d	n.d	n.d	n.d
terbutrina	mg/kg p.s	GC-MS	<0,2	n.d	n.d	n.d	n.d
<b>Otros</b>							
bromacil	mg/kg p.s	GC-MS	<0,4	n.d	n.d	n.d	n.d
bifertanol	mg/kg p.s	GC-MS	<0,3	n.d	n.d	n.d	n.d
butacloro	mg/kg p.s	GC-MS	<0,2	n.d	n.d	n.d	n.d
clomazona	mg/kg p.s	GC-MS	<0,2	n.d	n.d	n.d	n.d
clorotalonil	mg/kg p.s	GC-MS	<0,1	n.d	n.d	n.d	n.d
metaxil	mg/kg p.s	GC-MS	<0,1	n.d	n.d	n.d	n.d
oxifluorfen	mg/kg p.s	GC-MS	<0,1	n.d	n.d	n.d	n.d
pendimetalin	mg/kg p.s	GC-MS	<0,1	n.d	n.d	n.d	n.d
procloraz	mg/kg p.s	GC-MS	<0,2	n.d	n.d	n.d	n.d
propanil	mg/kg p.s	GC-MS	<0,4	n.d	n.d	n.d	n.d
triadimenol	mg/kg p.s	GC-MS	<0,4	n.d	n.d	n.d	n.d
triadimefon	mg/kg p.s	GC-MS	<0,2	n.d	n.d	n.d	n.d

LC= límite de cuantificación; n.d = no detectado

T: trazas, por debajo del límite de cuantificación

\* La recolección y transporte de la muestra no fue responsabilidad del personal del IRET

mg/kg p.s.: miligramos por kilo peso seco



 Responsable de laboratorio  
 Clemens Ruepert






### Anexo 1: Informe de análisis

#### Resultados de los análisis de plaguicidas en muestra de suelo

Servicio: UCR Atenuación contaminantes en suelos  
 Solicitado por: M. Q. I. Jairo García Céspedes  
 Fecha de ingreso: 03 febrero 2016\*  
 Código del servicio: S15-24  
 Fecha del informe: 30 mayo 2016 actualizada 27-07-17 Cru

Nº lab.	16-006			
Descripción	160203			
	F1-120			
	Unidades	Análisis	LC*	
<b>Organoclorados</b>				
a-endosulfan	mg/kg p.s	GC-MS	<0,1	n.d
b-endosulfan	mg/kg p.s	GC-MS	<0,1	n.d
p,p-DDE	mg/kg p.s	GC-MS	<0,1	n.d
<b>Organofosforados</b>				
clorpirifós	mg/kg p.s	GC-MS	<0,1	n.d
diazinón	mg/kg p.s	GC-MS	<0,1	n.d
dimetoato	mg/kg p.s	GC-MS	<0,3	n.d
etoprofos	mg/kg p.s	GC-MS	<0,1	n.d
fenamifos	mg/kg p.s	GC-MS	<0,3	n.d
fention	mg/kg p.s	GC-MS	<0,1	n.d
forato	mg/kg p.s	GC-MS	<0,2	n.d
malatión	mg/kg p.s	GC-MS	<0,1	n.d
paratión-metil	mg/kg p.s	GC-MS	<0,2	n.d
terbufos	mg/kg p.s	GC-MS	<0,2	n.d
terbufos Sulfón	mg/kg p.s	GC-MS	<0,2	n.d
triazofos	mg/kg p.s	GC-MS	<0,2	n.d
<b>Piretroides</b>				
bifentrina	mg/kg p.s	GC-MS	<0,2	n.d
clhalotrina	mg/kg p.s	GC-MS	<0,2	n.d
clpermetrina	mg/kg p.s	GC-MS	<0,2	n.d
deltametrina	mg/kg p.s	GC-MS	<0,2	n.d
permetrina	mg/kg p.s	GC-MS	<0,2	n.d
<b>Conazole</b>				
difenoconazol	mg/kg p.s	GC-MS	<0,2	n.d
epoxiconazol	mg/kg p.s	GC-MS	<0,2	n.d
propiconazol	mg/kg p.s	GC-MS	<0,2	n.d
tebuconazol	mg/kg p.s	GC-MS	<0,2	n.d
<b>Triazinas</b>				
ametrina	mg/kg p.s	GC-MS	<0,2	n.d
terbutrina	mg/kg p.s	GC-MS	<0,2	n.d
<b>Otros</b>				
bromacl	mg/kg p.s	GC-MS	<0,4	n.d
bitertanol	mg/kg p.s	GC-MS	<0,3	n.d
butacloro	mg/kg p.s	GC-MS	<0,2	n.d
clomazona	mg/kg p.s	GC-MS	<0,2	n.d
clorotalonil	mg/kg p.s	GC-MS	<0,1	n.d
metaxadi	mg/kg p.s	GC-MS	<0,1	n.d
oxifluorfen	mg/kg p.s	GC-MS	<0,1	n.d
pendimetalin	mg/kg p.s	GC-MS	<0,1	n.d
procloraz	mg/kg p.s	GC-MS	<0,2	n.d
propanil	mg/kg p.s	GC-MS	<0,4	n.d
tridimenol	mg/kg p.s	GC-MS	<0,4	n.d
tridimefon	mg/kg p.s	GC-MS	<0,2	n.d

160203-F1

-&gt; 16-006

LC= límite de cuantificación; n.d = no detectado

T: trazas, por debajo del límite de cuantificación

\* La recolección y transporte de la muestra no fue responsabilidad del personal del IRET  
 mg/kg p.s: miligramos por kilo peso seco



Responsable de laboratorio  
 Clemens Ruepert



Universidad Nacional UNA  
 Instituto Regional de Estudios en Sustancias Tóxicas IRET  
 Teléfono: +506 2277-3584 Fax: +506 2277-3624



Laboratorio de Análisis de Residuos de Plaguicidas LAREP  
 Teléfono: 2277-3501

### Anexo 1: Informe de analisis

#### Resultados de los análisis de residuos de plaguicidas en muestras de suelo

Servicio: UCR Atenuación contaminantes en suelos  
 Solicitado por: M. Q. I. Jairo García Céspedes  
 Fecha de ingreso: 08/08/16  
 Código del servicio: S15-24  
 Fecha del informe: 12/04/17 actualizada 27-07-17 Cru

160808-S2 -> 15-265

160808-F2 -> 15-266

Nºlab.				16-265 **	16-266
Descripción				160808	160808
				S2-05-20	F2-30-45
	Unidades	Análisis	LC		
peso seco (p.s)	%			60	57
<b>Organoclorados</b>					
a-endosulfan	mg/kg p.s	GC-MS	<0,1	n.d	n.d
b-endosulfan	mg/kg p.s	GC-MS	<0,1	n.d	n.d
p,p-DDE	mg/kg p.s	GC-MS	<0,1	n.d	n.d
<b>Organofosforados</b>					
clorpirifós	mg/kg p.s	GC-MS	<0,1	n.d	n.d
diazinón	mg/kg p.s	GC-MS	<0,1	n.d	n.d
dimetoato	mg/kg p.s	GC-MS	<0,3	n.d	n.d
etoprofos	mg/kg p.s	GC-MS	<0,1	n.d	n.d
fenamifos	mg/kg p.s	GC-MS	<0,3	n.d	n.d
fention	mg/kg p.s	GC-MS	<0,1	n.d	n.d
forato	mg/kg p.s	GC-MS	<0,2	n.d	n.d
malation	mg/kg p.s	GC-MS	<0,1	n.d	n.d
paration-metil	mg/kg p.s	GC-MS	<0,2	n.d	n.d
terbufós	mg/kg p.s	GC-MS	<0,2	n.d	n.d
terbufos sulfón	mg/kg p.s	GC-MS	<0,2	T	n.d
triazofos	mg/kg p.s	GC-MS	<0,2	n.d	n.d
<b>Piretroides</b>					
bifentrina	mg/kg p.s	GC-MS	<0,2	n.d	n.d
cihalotrina	mg/kg p.s	GC-MS	<0,2	n.d	n.d
cipmetrina	mg/kg p.s	GC-MS	<0,2	n.d	n.d
deltametrina	mg/kg p.s	GC-MS	<0,2	n.d	n.d
pemetrina	mg/kg p.s	GC-MS	<0,2	n.d	n.d
<b>Conazoles</b>					
difenoconazol	mg/kg p.s	GC-MS	<0,2	n.d	n.d
epoxiconazol	mg/kg p.s	GC-MS	<0,2	n.d	n.d
propiconazol	mg/kg p.s	GC-MS	<0,2	n.d	n.d
tebuconazol	mg/kg p.s	GC-MS	<0,2	n.d	n.d
<b>Triazinas</b>					
ametrina	mg/kg p.s	GC-MS	<0,2	n.d	n.d
terbutrina	mg/kg p.s	GC-MS	<0,2	n.d	n.d
<b>Otros</b>					
bromacil	mg/kg p.s	GC-MS	<0,4	n.d	n.d
bitertanol	mg/kg p.s	GC-MS	<0,3	n.d	n.d
butacloro	mg/kg p.s	GC-MS	<0,2	n.d	n.d
clomazona	mg/kg p.s	GC-MS	<0,2	n.d	n.d
clorotalonil	mg/kg p.s	GC-MS	<0,1	n.d	n.d
metalaxil	mg/kg p.s	GC-MS	<0,1	n.d	n.d
oxifluorfen	mg/kg p.s	GC-MS	<0,1	n.d	n.d
pendimetalin	mg/kg p.s	GC-MS	<0,1	n.d	n.d
propanil	mg/kg p.s	GC-MS	<0,4	n.d	n.d
triadimenol	mg/kg p.s	GC-MS	<0,4	n.d	n.d
triadimefon	mg/kg p.s	GC-MS	<0,2	n.d	n.d

LC= límite de cuantificación; n.d = no detectado

T: trazas, por debajo del límite de cuantificación

mg/kg p.s: miligramos por kilo peso seco

\* La recolección y transporte de las muestras no fue responsabilidad del personal del IRET

\*\* En la muestra 16-265 se detectó con el barrido en scan la presencia de TCPP (13674-84-5), un retardante de llama.



Responsable de laboratorio  
 Clemens Ruepert

## Anexo VI. Detalle del cálculo de las constantes de reparto por la técnica UPLC-MS

Sustancia	ametrina							
	Serie	extracto	$\mu\text{g i a}$	$\mu\text{g f a}$	$\mu\text{g f s}$	Ca f	Cs f	%Rnf
Nivel	ng/mL	$\mu\text{g}$	$\mu\text{g}$	$\mu\text{g}$	$\mu\text{g/mL}$	$\mu\text{g/g}$	%	mL/g
X08	n.d.	0,0	—	—	—	—	—	—
X01	2315	17,0	2,7	14,2	0,1	0,6	84,0	5,2
X02	2040	42,4	2,5	39,9	0,1	1,7	94,1	15,9
X03	5571	84,8	5,1	79,7	0,2	3,5	94,0	15,7
X04	11966	169,6	11,8	157,8	0,5	6,9	93,0	13,4
X05	27158	339,2	28,7	310,5	1,2	13,5	91,5	10,8
X06	86916	593,6	94,1	499,5	4,1	21,7	84,1	5,3
X07	147989	848,0	129,4	718,6	5,6	31,3	84,7	5,6
T14	n.d.	0,0	—	—	—	—	—	—
T01	3	17,0	0,0	17,0	0,0	0,3	100,0	7220,8
T02	736	42,4	0,7	41,7	0,0	0,8	98,5	63,5
T03	1152	59,4	1,0	58,3	0,0	1,2	98,3	56,1
T04	3300	84,8	2,9	81,9	0,1	1,6	96,5	27,8
T05	5424	169,6	4,4	165,2	0,1	3,3	97,4	37,9
T06	8335	254,4	7,3	247,1	0,1	4,9	97,1	33,9
T07	9845	424,0	8,5	415,5	0,2	8,3	98,0	48,9
T08	8446	508,8	8,1	500,7	0,2	10,0	98,4	61,9
T09	17631	593,6	14,8	578,8	0,3	11,5	97,5	39,0
T10	18469	678,4	16,3	662,1	0,3	13,2	97,6	40,5
T11	25723	763,2	22,1	741,1	0,4	14,8	97,1	33,5
T12	24481	848,0	21,3	826,7	0,4	16,5	97,5	38,6
T13	7146	339,2	6,9	332,3	0,1	6,6	98,0	47,8
R00	n.d.	0,0	—	—	—	—	—	—
R01	6591	169,6	6,1	163,5	0,6	16,1	96,4	26,2
R02	7502	254,4	6,4	248,0	0,6	24,4	97,5	37,9
R03	18663	339,2	17,0	322,2	1,7	31,8	95,0	18,7
R04	23777	424,0	19,5	404,5	1,9	39,8	95,4	20,5
R05	33388	508,8	25,7	483,1	2,6	47,7	94,9	18,5
R06	43475	593,6	39,5	554,1	4,0	54,5	93,3	13,8
R07	29125	678,4	24,2	654,2	2,4	64,3	96,4	26,6
R08	62105	763,2	56,2	707,0	5,6	70,3	92,6	12,5
R09	76636	848,0	66,0	782,0	6,6	78,1	92,2	11,8
R10	119647	932,8	109,5	823,3	10,9	82,1	88,3	7,5
R11	120373	1017,6	109,5	908,1	10,9	89,3	89,2	8,2
R12	91852	1102,4	82,3	1020,1	8,2	100,3	92,5	12,2
R13	49567	593,6	48,1	545,5	4,8	54,3	91,9	11,3

Sustancia	atrazina							
Serie	extracto	$\mu\text{g i a}$	$\mu\text{g f a}$	$\mu\text{g f s}$	Ca f	Cs f	%Rnf	$k_d$
Nivel	ng/mL	$\mu\text{g}$	$\mu\text{g}$	$\mu\text{g}$	$\mu\text{g/mL}$	$\mu\text{g/g}$	%	mL/g
X08	n.d.	0,0	—	—	—	—	—	—
X01	4058	14,5	4,8	9,7	0,2	0,4	67,1	2,0
X02	3892	36,2	4,8	31,4	0,2	1,4	86,8	6,5
X03	10310	72,4	9,4	63,0	0,4	2,7	87,0	6,7
X04	23783	144,8	23,5	121,3	1,0	5,3	83,8	5,2
X05	51183	289,6	54,1	235,5	2,4	10,2	81,3	4,3
X06	125788	506,8	136,3	370,5	5,9	16,1	73,1	2,7
X07	176977	724,0	154,7	569,3	6,7	24,8	78,6	3,7
T14	n.d.	0,0	—	—	—	—	—	—
T01	402	14,5	0,4	14,1	0,0	0,3	97,4	37,4
T02	2514	36,2	2,2	34,0	0,0	0,7	93,8	15,1
T03	3653	50,7	3,3	47,4	0,1	0,9	93,5	14,4
T04	8205	72,4	7,3	65,1	0,1	1,3	89,9	8,9
T05	14020	144,8	11,3	133,5	0,2	2,7	92,2	11,8
T06	21918	217,2	19,2	198,0	0,4	4,0	91,2	10,3
T07	23897	362,0	20,5	341,5	0,4	6,8	94,3	16,5
T08	16699	434,4	16,0	418,4	0,3	8,4	96,3	26,2
T09	31056	506,8	26,1	480,7	0,5	9,6	94,9	18,4
T10	33669	579,2	29,8	549,4	0,6	11,0	94,9	18,5
T11	55522	651,6	47,6	604,0	1,0	12,0	92,7	12,6
T12	45683	724,0	39,8	684,2	0,8	13,6	94,5	17,1
T13	15630	289,6	15,1	274,5	0,3	5,5	94,8	18,1
R00	n.d.	0,0	—	—	—	—	—	—
R01	13864	144,8	12,9	131,9	1,3	13,0	91,1	10,1
R02	13519	217,2	11,6	205,6	1,2	20,2	94,7	17,5
R03	36401	289,6	33,1	256,5	3,3	25,3	88,6	7,6
R04	37018	362,0	30,3	331,7	3,0	32,7	91,6	10,8
R05	49309	434,4	38,0	396,4	3,8	39,1	91,2	10,3
R06	57665	506,8	52,4	454,4	5,2	44,7	89,7	8,5
R07	15703	579,2	13,0	566,2	1,3	55,6	97,8	42,7
R08	25482	651,6	23,1	628,5	2,3	62,5	96,5	27,1
R09	53387	724,0	46,0	678,0	4,6	67,7	93,6	14,7
R10	72727	796,4	66,5	729,9	6,7	72,8	91,6	10,9
R11	57557	868,8	52,4	816,4	5,2	80,3	94,0	15,3
R12	65930	941,2	59,1	882,1	5,9	86,7	93,7	14,7
R13	56714	506,8	55,0	451,8	5,5	45,0	89,1	8,2

Sustancia	terbutrina							
Serie	extracto	$\mu\text{g i a}$	$\mu\text{g f a}$	$\mu\text{g f s}$	Ca f	Cs f	%Rnf	$k_d$
Nivel	ng/mL	$\mu\text{g}$	$\mu\text{g}$	$\mu\text{g}$	$\mu\text{g/mL}$	$\mu\text{g/g}$	%	mL/g
X08	n.d.	0,0	—	—	—	—	—	—
X01	2035	22,2	2,4	19,8	0,1	0,9	89,2	8,3
X02	1731	55,4	2,1	53,3	0,1	2,3	96,1	25,0
X03	4790	110,8	4,4	106,4	0,2	4,6	96,1	24,3
X04	10018	221,6	9,9	211,7	0,4	9,2	95,5	21,4
X05	21385	443,2	22,6	420,6	1,0	18,3	94,9	18,6
X06	74481	775,6	80,7	694,9	3,5	30,2	89,6	8,6
X07	125876	1108,0	110,1	997,9	4,8	43,4	90,1	9,1
T14	n.d.	0,0	—	—	—	—	—	—
T01	n.d.	22,2	n.d.	22,2		0,4	100,0	
T02	505	55,4	0,5	54,9	0,0	1,1	99,2	121,8
T03	776	77,6	0,7	76,9	0,0	1,5	99,1	109,7
T04	2438	110,8	2,2	108,6	0,0	2,2	98,0	50,0
T05	3852	221,6	3,1	218,5	0,1	4,4	98,6	70,5
T06	6483	332,4	5,7	326,7	0,1	6,5	98,3	57,6
T07	7488	554,0	6,4	547,6	0,1	10,9	98,8	84,7
T08	6276	664,8	6,0	658,8	0,1	13,2	99,1	109,6
T09	11902	775,6	10,0	765,6	0,2	15,3	98,7	76,4
T10	12384	886,4	10,9	875,5	0,2	17,5	98,8	79,9
T11	17474	997,2	15,0	982,2	0,3	19,6	98,5	65,3
T12	16221	1108,0	14,1	1093,9	0,3	21,8	98,7	77,1
T13	4408	443,2	4,3	438,9	0,1	8,7	99,0	102,4
R00	n.d.	0,0	—	—	—	—	—	—
R01	4699	221,6	4,4	217,2	0,4	21,4	98,0	48,9
R02	5047	332,4	4,3	328,1	0,4	32,2	98,7	74,6
R03	11779	443,2	10,7	432,5	1,1	42,7	97,6	39,8
R04	13486	554,0	11,0	543,0	1,1	53,5	98,0	48,4
R05	20373	664,8	15,7	649,1	1,6	64,1	97,6	40,8
R06	26344	775,6	23,9	751,7	2,4	74,0	96,9	30,9
R07	19793	886,4	16,4	870,0	1,6	85,5	98,1	52,1
R08	35185	997,2	31,8	965,4	3,2	95,9	96,8	30,1
R09	46648	1108,0	40,2	1067,8	4,0	106,7	96,4	26,5
R10	71648	1218,8	65,6	1153,2	6,6	115,1	94,6	17,6
R11	77026	1329,6	70,1	1259,5	7,0	123,9	94,7	17,7
R12	64176	1440,4	57,5	1382,9	5,8	136,0	96,0	23,6
R13	30907	775,6	30,0	745,6	3,0	74,2	96,1	24,8

Sustancia	carbaril							
Serie	extracto	$\mu\text{g i a}$	$\mu\text{g f a}$	$\mu\text{g f s}$	Ca f	Cs f	%Rnf	$k_d$
Nivel	ng/mL	$\mu\text{g}$	$\mu\text{g}$	$\mu\text{g}$	$\mu\text{g/mL}$	$\mu\text{g/g}$	%	mL/g
X08	n.d.	0,0	—	—	—	—	—	—
X01	1498	25,5	1,8	23,8	0,1	1,0	93,1	13,5
X02	1327	63,8	1,6	62,2	0,1	2,7	97,4	38,0
X03	4051	127,6	3,7	123,9	0,2	5,4	97,1	33,5
X04	7148	255,2	7,1	248,1	0,3	10,8	97,2	35,2
X05	15285	510,4	16,1	494,3	0,7	21,5	96,8	30,6
X06	65236	893,2	70,7	822,5	3,1	35,8	92,1	11,6
X07	93632	1276,0	81,9	1194,1	3,6	51,9	93,6	14,6
T14	n.d.	0,0	—	—	—	—	—	—
T01	4	25,5	0,0	25,5	0,0	0,5	100,0	6173,3
T02	698	63,8	0,6	63,2	0,0	1,3	99,0	101,3
T03	1036	89,3	0,9	88,4	0,0	1,8	99,0	94,6
T04	2743	127,6	2,4	125,2	0,0	2,5	98,1	51,2
T05	4650	255,2	3,7	251,5	0,1	5,0	98,5	67,2
T06	7311	382,8	6,4	376,4	0,1	7,5	98,3	58,9
T07	9347	638,0	8,0	630,0	0,2	12,5	98,7	78,1
T08	14601	765,6	14,0	751,6	0,3	15,0	98,2	53,8
T09	24526	893,2	20,6	872,6	0,4	17,4	97,7	42,3
T10	24524	1020,8	21,7	999,1	0,4	20,0	97,9	46,1
T11	31052	1148,4	26,6	1121,8	0,5	22,3	97,7	41,9
T12	32813	1276,0	28,6	1247,4	0,6	24,9	97,8	43,5
T13	12775	510,4	12,4	498,0	0,2	9,9	97,6	40,1
R00	n.d.	0,0	—	—	—	—	—	—
R01	5525	255,2	5,2	250,0	0,5	24,7	98,0	47,9
R02	6314	382,8	5,4	377,4	0,5	37,1	98,6	68,6
R03	19811	510,4	18,0	492,4	1,8	48,6	96,5	26,9
R04	37294	638,0	30,6	607,4	3,1	59,8	95,2	19,6
R05	40715	765,6	31,4	734,2	3,1	72,5	95,9	23,1
R06	53011	893,2	48,2	845,0	4,8	83,2	94,6	17,3
R07	55145	1020,8	45,7	975,1	4,6	95,8	95,5	20,9
R08	109217	1148,4	98,8	1049,6	9,9	104,3	91,4	10,6
R09	132954	1276,0	114,5	1161,5	11,5	116,0	91,0	10,1
R10	237772	1403,6	217,6	1186,0	21,8	118,3	84,5	5,4
R11	216139	1531,2	196,6	1334,6	19,7	131,3	87,2	6,7
R12	138299	1658,8	124,0	1534,8	12,4	150,9	92,5	12,2
R13	80127	893,2	77,7	815,5	7,8	81,2	91,3	10,4

Sustancia	diurón							
Serie	extracto	µg i a	µg f a	µg f s	Ca f	Cs f	%Rnf	k <sub>d</sub>
Nivel	ng/mL	µg	µg	µg	µg/mL	µg/g	%	mL/g
X08	n.d.	0,0	—	—	—	—	—	—
X01	895	13,7	1,0	12,6	0,0	0,5	92,3	12,0
X02	736	34,2	0,9	33,3	0,0	1,4	97,3	36,7
X03	2063	68,4	1,9	66,5	0,1	2,9	97,2	35,3
X04	4934	136,8	4,9	131,9	0,2	5,7	96,4	27,1
X05	7979	273,6	8,4	265,2	0,4	11,5	96,9	31,4
X06	34194	478,8	37,0	441,8	1,6	19,2	92,3	11,9
X07	63130	684,0	55,2	628,8	2,4	27,3	91,9	11,4
T14	n.d.	0,0	—	—	—	—	—	—
T01	n.d.	13,7	n.d.	13,7		0,3	100,0	
T02	196	34,2	0,2	34,0	0,0	0,7	99,5	194,0
T03	241	47,9	0,2	47,7	0,0	0,9	99,5	219,4
T04	410	68,4	0,4	68,0	0,0	1,4	99,5	186,0
T05	1865	136,8	1,5	135,3	0,0	2,7	98,9	90,2
T06	3242	205,2	2,8	202,4	0,1	4,0	98,6	71,4
T07	4060	342,0	3,5	338,5	0,1	6,7	99,0	96,6
T08	3435	410,4	3,3	407,1	0,1	8,1	99,2	123,8
T09	6053	478,8	5,1	473,7	0,1	9,4	98,9	92,9
T10	6707	547,2	5,9	541,3	0,1	10,8	98,9	91,3
T11	9005	615,6	7,7	607,9	0,2	12,1	98,7	78,4
T12	9636	684,0	8,4	675,6	0,2	13,5	98,8	80,2
T13	2275	273,6	2,2	271,4	0,0	5,4	99,2	122,7
R00	n.d.	0,0	—	—	—	—	—	—
R01	2530	136,8	2,4	134,4	0,2	13,3	98,3	56,2
R02	3233	205,2	2,8	202,4	0,3	19,9	98,7	71,9
R03	7687	273,6	7,0	266,6	0,7	26,3	97,4	37,6
R04	13179	342,0	10,8	331,2	1,1	32,6	96,8	30,2
R05	17560	410,4	13,5	396,9	1,4	39,2	96,7	28,9
R06	20267	478,8	18,4	460,4	1,8	45,3	96,2	24,6
R07	14193	547,2	11,8	535,4	1,2	52,6	97,8	44,7
R08	28621	615,6	25,9	589,7	2,6	58,6	95,8	22,6
R09	51944	684,0	44,7	639,3	4,5	63,9	93,5	14,3
R10	81365	752,4	74,4	678,0	7,4	67,6	90,1	9,1
R11	78915	820,8	71,8	749,0	7,2	73,7	91,3	10,3
R12	56555	889,2	50,7	838,5	5,1	82,5	94,3	16,3
R13	23058	478,8	22,4	456,4	2,2	45,4	95,3	20,3

Sustancia	linurón							
Serie	extracto	µg i a	µg f a	µg f s	Ca f	Cs f	%Rnf	k <sub>d</sub>
Nivel	ng/mL	µg	µg	µg	µg/mL	µg/g	%	mL/g
X08	n.d.	0,0	—	—	—	—	—	—
X01	376	8,8	0,4	8,4	0,0	0,4	95,0	18,9
X02	320	22,0	0,4	21,6	0,0	0,9	98,2	54,8
X03	1351	44,0	1,2	42,8	0,1	1,9	97,2	34,7
X04	3870	88,0	3,8	84,2	0,2	3,7	95,7	22,0
X05	6693	176,0	7,1	168,9	0,3	7,3	96,0	23,9
X06	26579	308,0	28,8	279,2	1,3	12,1	90,7	9,7
X07	46846	440,0	41,0	399,0	1,8	17,4	90,7	9,7
T14	n.d.	0,0	—	—	—	—	—	—
T01	2	8,8	0,0	8,8	0,0	0,2	100,0	4459,9
T02	84	22,0	0,1	21,9	0,0	0,4	99,7	291,4
T03	108	30,8	0,1	30,7	0,0	0,6	99,7	315,9
T04	387	44,0	0,3	43,7	0,0	0,9	99,2	126,4
T05	1037	88,0	0,8	87,2	0,0	1,7	99,1	104,5
T06	2045	132,0	1,8	130,2	0,0	2,6	98,6	72,8
T07	2567	220,0	2,2	217,8	0,0	4,3	99,0	98,3
T08	2410	264,0	2,3	261,7	0,0	5,2	99,1	113,4
T09	3715	308,0	3,1	304,9	0,1	6,1	99,0	97,5
T10	3697	352,0	3,3	348,7	0,1	7,0	99,1	106,7
T11	5555	396,0	4,8	391,2	0,1	7,8	98,8	81,8
T12	5347	440,0	4,7	435,3	0,1	8,7	98,9	93,1
T13	1751	176,0	1,7	174,3	0,0	3,5	99,0	102,4
R00	n.d.	0,0	—	—	—	—	—	—
R01	1532	88,0	1,4	86,6	0,1	8,5	98,4	59,8
R02	1839	132,0	1,6	130,4	0,2	12,8	98,8	81,4
R03	5034	176,0	4,6	171,4	0,5	16,9	97,4	36,9
R04	6044	220,0	5,0	215,0	0,5	21,2	97,7	42,8
R05	7972	264,0	6,1	257,9	0,6	25,5	97,7	41,4
R06	9018	308,0	8,2	299,8	0,8	29,5	97,3	36,0
R07	8605	352,0	7,1	344,9	0,7	33,9	98,0	47,5
R08	17587	396,0	15,9	380,1	1,6	37,8	96,0	23,7
R09	22458	440,0	19,3	420,7	1,9	42,0	95,6	21,7
R10	37354	484,0	34,2	449,8	3,4	44,9	92,9	13,1
R11	38999	528,0	35,5	492,5	3,5	48,5	93,3	13,7
R12	26991	572,0	24,2	547,8	2,4	53,9	95,8	22,3
R13	12631	308,0	12,2	295,8	1,2	29,4	96,0	24,0



Sustancia	bromacil							
Serie	extracto	µg i a	µg f a	µg f s	Ca f	Cs f	%Rnf	k <sub>d</sub>
Nivel	ng/mL	µg	µg	µg	µg/mL	µg/g	%	mL/g
X08	n.d.	0,0	—	—	—	—	—	—
X01	7261	16,2	8,5	7,7	0,4	0,3	47,6	0,9
X02	6772	40,6	8,3	32,3	0,4	1,4	79,4	3,9
X03	21636	81,2	19,7	61,5	0,9	2,7	75,7	3,1
X04	41427	162,4	40,9	121,5	1,8	5,3	74,8	3,0
X05	116866	324,8	123,5	201,3	5,4	8,7	62,0	1,6
X06	184078	568,4	199,4	369,0	8,7	16,0	64,9	1,9
X07	249192	812,0	217,9	594,1	9,5	25,8	73,2	2,7
T14	n.d.	0,0	—	—	—	—	—	—
T01	24	16,2	0,0	16,2	0,0	0,3	99,9	734,7
T02	8912	40,6	8,0	32,6	0,2	0,7	80,4	4,1
T03	11863	56,8	10,7	46,2	0,2	0,9	81,3	4,3
T04	32848	81,2	29,3	51,9	0,6	1,0	64,0	1,8
T05	44174	162,4	35,5	126,9	0,7	2,5	78,2	3,6
T06	63515	243,6	55,5	188,1	1,1	3,8	77,2	3,4
T07	79386	406,0	68,2	337,8	1,4	6,7	83,2	4,9
T08	59361	487,2	56,8	430,4	1,1	8,6	88,3	7,6
T09	101257	568,4	85,0	483,4	1,7	9,6	85,1	5,7
T10	99405	649,6	87,8	561,8	1,8	11,2	86,5	6,4
T11	156797	730,8	134,5	596,3	2,7	11,9	81,6	4,4
T12	157138	812,0	136,9	675,1	2,7	13,4	83,1	4,9
T13	49769	324,8	48,2	276,6	1,0	5,5	85,2	5,7
R00	n.d.	0,0	—	—	—	—	—	—
R01	40231	162,4	37,5	124,9	3,8	12,3	76,9	3,3
R02	30844	243,6	26,4	217,2	2,6	21,3	89,2	8,1
R03	58113	324,8	52,9	271,9	5,3	26,8	83,7	5,1
R04	55081	406,0	45,1	360,9	4,5	35,5	88,9	7,9
R05	93764	487,2	72,3	414,9	7,2	41,0	85,2	5,7
R06	120503	568,4	109,5	458,9	11,0	45,2	80,7	4,1
R07	140295	649,6	116,4	533,2	11,6	52,4	82,1	4,5
R08	254870	730,8	230,6	500,2	23,1	49,7	68,4	2,2
R09	164609	812,0	141,8	670,2	14,2	67,0	82,5	4,7
R10	267957	893,2	245,2	648,0	24,5	64,7	72,6	2,6
R11	675003	974,4	614,0	360,4	61,4	35,5	37,0	0,6
R12	198028	1055,6	177,5	878,1	17,7	86,4	83,2	4,9
R13	146522	568,4	142,1	426,3	14,2	42,4	75,0	3,0

Sust.	hexazinona							
Serie	extracto	$\mu\text{g i a}$	$\mu\text{g f a}$	$\mu\text{g f s}$	Ca f	Cs f	%Rnf	$k_d$
Nivel	ng/mL	$\mu\text{g}$	$\mu\text{g}$	$\mu\text{g}$	$\mu\text{g/mL}$	$\mu\text{g/g}$	%	mL/g
X08	n.d.	0,0	—	—	—	—	—	—
X01	4739	10,4	5,6	4,8	0,2	0,2	46,5	0,9
X02	4607	26,0	5,7	20,3	0,2	0,9	78,2	3,6
X03	13906	52,0	12,7	39,3	0,6	1,7	75,6	3,1
X04	28612	104,0	28,2	75,8	1,2	3,3	72,8	2,7
X05	65202	208,0	68,9	139,1	3,0	6,0	66,9	2,0
X06	130551	364,0	141,4	222,6	6,1	9,7	61,2	1,6
X07	208507	520,0	182,3	337,7	7,9	14,7	64,9	1,9
T14	n.d.	0,0	—	—	—	—	—	—
T01	31	10,4	0,0	10,4	0,0	0,2	99,7	360,8
T02	7955	26,0	7,1	18,9	0,1	0,4	72,7	2,7
T03	10028	36,4	9,0	27,4	0,2	0,5	75,3	3,0
T04	12599	52,0	11,2	40,8	0,2	0,8	78,4	3,6
T05	40195	104,0	32,3	71,7	0,6	1,4	69,0	2,2
T06	51897	156,0	45,4	110,6	0,9	2,2	70,9	2,4
T07	63123	260,0	54,2	205,8	1,1	4,1	79,1	3,8
T08	56532	312,0	54,1	257,9	1,1	5,2	82,7	4,8
T09	88755	364,0	74,5	289,5	1,5	5,8	79,5	3,9
T10	98434	416,0	87,0	329,0	1,7	6,6	79,1	3,8
T11	146408	468,0	125,6	342,4	2,5	6,8	73,2	2,7
T12	120298	520,0	104,8	415,2	2,1	8,3	79,8	3,9
T13	48191	208,0	46,7	161,3	0,9	3,2	77,6	3,4
R00	n.d.	0,0	—	—	—	—	—	—
R01	28936	104,0	27,0	77,0	2,7	7,6	74,1	2,8
R02	32824	156,0	28,1	127,9	2,8	12,6	82,0	4,5
R03	67321	208,0	61,3	146,7	6,1	14,5	70,5	2,4
R04	83805	260,0	68,7	191,3	6,9	18,8	73,6	2,7
R05	97258	312,0	75,0	237,0	7,5	23,4	76,0	3,1
R06	119145	364,0	108,3	255,7	10,8	25,2	70,2	2,3
R07	89896	416,0	74,6	341,4	7,5	33,6	82,1	4,5
R08	152384	468,0	137,9	330,1	13,8	32,8	70,5	2,4
R09	171718	520,0	147,9	372,1	14,8	37,2	71,6	2,5
R10	299586	572,0	274,1	297,9	27,4	29,7	52,1	1,1
R11	289430	624,0	263,3	360,7	26,3	35,5	57,8	1,3
R12	198028	676,0	177,5	498,5	17,7	49,0	73,7	2,8
R13	129099	364,0	125,2	238,8	12,5	23,8	65,6	1,9

Sustancia	terbutilazina-2-hidroxi							
Serie	extracto	$\mu\text{g i a}$	$\mu\text{g f a}$	$\mu\text{g f s}$	Ca f	Cs f	%Rnf	$k_d$
Nivel	ng/mL	$\mu\text{g}$	$\mu\text{g}$	$\mu\text{g}$	$\mu\text{g/mL}$	$\mu\text{g/g}$	%	mL/g
X08	n.d.	0,0	—	—	—	—	—	—
X01	5	8,3	0,0	8,3	0,0	0,4	99,9	1475,5
X02	5	20,8	0,0	20,8	0,0	0,9	100,0	3668,2
X03	12	41,6	0,0	41,6	0,0	1,8	100,0	3859,9
X04	31	83,2	0,0	83,2	0,0	3,6	100,0	2762,9
X05	58	166,4	0,1	166,3	0,0	7,2	100,0	2720,3
X06	171	291,2	0,2	291,0	0,0	12,7	99,9	1568,3
X07	269	416,0	0,2	415,8	0,0	18,1	99,9	1766,9
T14	n.d.	0,0	—	—	—	—	—	—
T01	n.d.	8,3	n.d.	8,3	—	0,2	100,0	—
T02	n.d.	20,8	n.d.	20,8	—	0,4	100,0	—
T03	n.d.	29,1	n.d.	29,1	—	0,6	100,0	—
T04	12	41,6	0,0	41,6	0,0	0,8	100,0	3986,8
T05	28	83,2	0,0	83,2	0,0	1,7	100,0	3719,9
T06	42	124,8	0,0	124,8	0,0	2,5	100,0	3388,2
T07	42	208,0	0,0	208,0	0,0	4,1	100,0	5803,4
T08	n.d.	249,6	n.d.	249,6	—	5,0	100,0	—
T09	n.d.	291,2	n.d.	291,2	—	5,8	100,0	—
T10	n.d.	332,8	n.d.	332,8	—	6,7	100,0	—
T11	n.d.	374,4	n.d.	374,4	—	7,5	100,0	—
T12	n.d.	416,0	n.d.	416,0	—	8,3	100,0	—
T13	n.d.	166,4	n.d.	166,4	—	3,3	100,0	—
R00	n.d.	0,0	—	—	—	—	—	—
R01	22	83,2	0,0	83,2	0,0	8,2	100,0	4092,7
R02	24	124,8	0,0	124,8	0,0	12,3	100,0	5918,9
R03	51	166,4	0,0	166,4	0,0	16,4	100,0	3509,5
R04	68	208,0	0,1	207,9	0,0	20,5	100,0	3692,2
R05	84	249,6	0,1	249,5	0,0	24,6	100,0	3825,4
R06	118	291,2	0,1	291,1	0,0	28,6	100,0	2666,8
R07	x	332,8	x	—	—	—	—	—
R08	x	374,4	x	—	—	—	—	—
R09	x	416,0	x	—	—	—	—	—
R10	x	457,6	x	—	—	—	—	—
R11	x	499,2	x	—	—	—	—	—
R12	x	540,8	x	—	—	—	—	—
R13	x	291,2	x	—	—	—	—	—

		Va	m suelo	Volumen agregado	Tubo + extracto	Tubo seco	extracto	Vex
Nivel	Larep	(mL)	(g)	(mL)	(g)	(g)	(g)	(mL)
X08	16-MX8	23,00	23,0257	0,000	32,8561	31,7362	1,1199	1,19
X01	16-MX1	23,00	23,0168	0,020	24,6420	23,5394	1,1027	1,17
X02	16-MX2	23,00	23,0013	0,050	24,9664	23,8081	1,1583	1,23
X03	16-MX3	23,00	23,0267	0,100	24,7306	23,8732	0,8573	0,91
X04	16-MX4	23,00	23,0008	0,200	24,4657	23,5380	0,9277	0,99
X05	16-MX5	23,00	23,0297	0,400	25,1783	24,1851	0,9932	1,06
X06	16-MX6	23,00	23,0017	0,700	33,6669	32,6487	1,0182	1,08
X07	16-MX7	23,00	22,9934	1,000	34,5670	33,7451	0,8219	0,87
T14	16-374	50,00	50,1575	0,000	22,3782	21,4887	0,8895	0,91
T01	16-361	50,00	50,2319	0,020	30,6935	29,7765	0,9170	0,94
T02	16-362	50,00	50,0123	0,050	28,0739	27,1979	0,8760	0,89
T03	16-363	50,00	50,2584	0,070	33,3881	32,5075	0,8806	0,90
T04	16-364	50,00	50,0407	0,100	30,7617	29,8880	0,8737	0,89
T05	16-365	50,00	50,0888	0,200	29,8204	29,0330	0,7874	0,80
T06	16-366	50,00	50,0270	0,300	28,6923	27,8350	0,8573	0,87
T07	16-367	50,00	50,2511	0,500	30,8510	30,0084	0,8426	0,86
T08	16-368	50,00	50,0629	0,600	31,5065	30,5685	0,9380	0,96
T09	16-369	50,00	50,1832	0,700	30,4994	29,6766	0,8228	0,84
T10	16-370	50,00	50,0389	0,800	30,9006	30,0340	0,8666	0,88
T11	16-371	50,00	50,1955	0,900	31,2543	30,4130	0,8413	0,86
T12	16-372	50,00	50,1923	1,000	29,4802	28,6257	0,8545	0,87
T13	16-373	50,00	50,1894	0,400	17,4957	16,5456	0,9501	0,97
R00	16-402	10,00	10,0770	0,000	33,8500	32,8802	0,9698	0,99
R01	16-403	10,00	10,1395	0,200	17,5217	16,6074	0,9143	0,93
R02	16-404	10,00	10,1741	0,300	15,0271	14,1874	0,8397	0,86
R03	16-405	10,00	10,1321	0,400	17,6338	16,7412	0,8926	0,91
R04	16-406	10,00	10,1549	0,500	16,7995	15,9961	0,8034	0,82
R05	16-407	10,00	10,1291	0,600	17,4513	16,6951	0,7562	0,77
R06	16-408	10,00	10,1604	0,700	21,9819	21,0904	0,8915	0,91
R07	16-409	10,00	10,1745	0,800	31,2540	30,4404	0,8136	0,83
R08	16-410	10,00	10,0621	0,900	17,8889	17,0014	0,8875	0,90
R09	16-411	10,00	10,0092	1,000	17,5253	16,6805	0,8448	0,86
R10	16-412	10,00	10,0226	1,100	17,4265	16,5292	0,8973	0,91
R11	16-413	10,00	10,1644	1,200	15,6260	14,7339	0,8921	0,91
R12	16-414	10,00	10,1687	1,300	14,6576	13,7786	0,8790	0,90
R13	16-415	10,00	10,0493	0,700	15,4218	14,4709	0,9509	0,97

### Anexo VII. Detalle del cálculo de las constantes de reparto por la técnica HPLC-PDA

ametrina	µg/mL	µg	µg	µg	µg/mL	µg/g	%	mL/g
Nivel	Cex	µg i a	µg f a	µg f s	Ca f	Cs f	%Rnf	$k_d$
A08	n.d.	0,000	—	—	—	—	—	—
A01	-16,808	13,120	-12,92	26,040	-0,99	2,00	198,48	-2,01
A02	-16,717	32,800	-14,9568	47,757	-1,15	3,67	145,60	-3,19
A03	-16,582	65,600	-13,2632	78,863	-1,02	6,06	120,22	-5,94
A04	-15,701	131,200	-12,1763	143,376	-0,94	11,03	109,28	-11,77
A05	-11,751	262,400	-8,98865	271,389	-0,69	20,84	103,43	-30,14
A06	-6,785	459,200	-5,22042	464,420	-0,40	35,61	101,14	-88,68
A07	4,780	656,000	3,636703	652,363	0,28	50,20	99,45	179,46

Nivel	Cex	µg i a	µg f a	µg f s	Ca f	Cs f	%Rnf	$k_d$
Z08	n.d.	0,000	—	—	—	—	—	—
Z01	n.d.	13,120	—	—	—	—	—	—
Z02	-16,882	32,800	-34,2878	67,088	-2,64	5,09	204,54	-1,93
Z03	-16,733	65,600	-34,6684	100,268	-2,67	7,48	152,85	-2,80
Z04	-16,160	131,200	-36,4849	167,685	-2,81	12,36	127,81	-4,40
Z05	-12,836	262,400	-25,9829	288,383	-2,00	21,58	109,90	-10,80
Z06	-7,446	459,200	-15,1459	474,346	-1,17	35,35	103,30	-30,34
Z07	3,386	656,000	6,864622	649,135	0,53	53,20	98,95	100,75

Nivel	Cex	µg i a	µg f a	µg f s	Ca f	Cs f	%Rnf	$k_d$
F00	n.d.	0,000	—	—	—	—	—	—
F01	-12,520	262,400	-25,616	288,016	-2,56	28,38	109,76	-11,08
F02	-6,119	393,600	-12,571	406,171	-1,26	40,11	103,19	-31,90
F03	-1,521	524,800	-3,264	528,064	-0,33	52,80	100,62	-161,77
F04	5,871	656,000	12,511	643,489	1,25	64,22	98,09	51,33
F05	5,538	656,000	11,325	644,675	1,13	64,33	98,27	56,81
F06	10,292	787,200	21,014	766,186	2,10	75,89	97,33	36,12
F07	26,495	918,400	53,910	864,490	5,39	85,92	94,13	15,94
F08	19,923	918,400	42,490	875,910	4,25	87,58	95,37	20,61
F09	36,495	1049,600	77,690	971,910	7,77	96,43	92,60	12,41
F10	49,211	1180,800	100,193	1080,607	10,02	107,98	91,51	10,78
F11	68,728	1312,000	142,698	1169,302	14,27	116,85	89,12	8,19

<b>atrazina</b>	$\mu\text{g/mL}$	$\mu\text{g}$	$\mu\text{g}$	$\mu\text{g}$	$\mu\text{g/mL}$	$\mu\text{g/g}$	%	$\text{mL/g}$
<b>Nivel</b>	<b>Cex</b>	$\mu\text{g i a}$	$\mu\text{g f a}$	$\mu\text{g f s}$	<b>Ca f</b>	<b>Cs f</b>	<b>%Rnf</b>	$k_d$
<b>A08</b>	n.d.	0,000	—	—	—	—	—	—
<b>A01</b>	-13,864	15,040	-10,657	25,697	-0,82	1,97	170,86	-2,41
<b>A02</b>	-13,266	37,600	-11,869	49,469	-0,91	3,80	131,57	-4,17
<b>A03</b>	-13,042	75,200	-10,432	85,632	-0,80	6,59	113,87	-8,21
<b>A04</b>	-8,739	150,400	-6,777	157,177	-0,52	12,09	104,51	-23,19
<b>A05</b>	2,548	300,800	1,949	298,851	0,15	22,95	99,35	153,10
<b>A06</b>	16,510	526,400	12,703	513,697	0,98	39,39	97,59	40,31
<b>A07</b>	41,068	752,000	31,247	720,753	2,40	55,47	95,84	23,08

<b>Nivel</b>	<b>Cex</b>	$\mu\text{g i a}$	$\mu\text{g f a}$	$\mu\text{g f s}$	<b>Ca f</b>	<b>Cs f</b>	<b>%Rnf</b>	$k_d$
<b>Z08</b>	n.d.	0,0	—	—	—	—	—	—
<b>Z01</b>	-13,107	15,0	-27,295	42,335	3,25	-2,10	281,48	-1,55
<b>Z02</b>	-13,793	37,6	-28,015	65,615	-2,15	4,98	174,51	-2,31
<b>Z03</b>	-12,588	75,2	-26,081	101,281	-2,01	7,55	134,68	-3,76
<b>Z04</b>	-10,379	150,4	-23,434	173,834	-1,80	12,82	115,58	-7,11
<b>Z05</b>	3,407	300,8	6,898	293,902	0,53	21,99	97,71	41,45
<b>Z06</b>	21,011	526,4	42,742	483,658	3,29	36,04	91,88	10,96
<b>Z07</b>	52,259	752,0	105,937	646,063	8,15	52,95	85,91	6,50

<b>Nivel</b>	<b>Cex</b>	$\mu\text{g i a}$	$\mu\text{g f a}$	$\mu\text{g f s}$	<b>Ca f</b>	<b>Cs f</b>	<b>%Rnf</b>	$k_d$
<b>F00</b>	n.d.	0,0	—	—	—	—	—	—
<b>F01</b>	4,204	300,8	8,600	292,200	0,86	28,79	97,14	33,48
<b>F02</b>	21,261	451,2	43,676	407,524	4,37	40,24	90,32	9,21
<b>F03</b>	33,554	601,6	71,998	529,602	7,20	52,95	88,03	7,35
<b>F04</b>	47,495	752,0	101,214	650,786	10,12	64,94	86,54	6,42
<b>F05</b>	47,558	752,0	97,253	654,747	9,73	65,34	87,07	6,72
<b>F06</b>	58,797	902,4	120,043	782,357	12,00	77,49	86,70	6,46
<b>F07</b>	94,176	1052,8	191,623	861,177	19,16	85,59	81,80	4,47
<b>F08</b>	69,396	1052,8	148,0	904,8	14,80	90,47	85,94	6,11
<b>F09</b>	99,956	1203,2	212,8	990,4	21,28	98,27	82,32	4,62
<b>F10</b>	121,802	1353,6	248,0	1105,6	24,80	110,47	81,68	4,45
<b>F11</b>	149,243	1504,0	309,9	1194,1	30,99	119,33	79,40	3,85

simazina	$\mu\text{g/mL}$	$\mu\text{g}$	$\mu\text{g}$	$\mu\text{g}$	$\mu\text{g/mL}$	$\mu\text{g/g}$	%	mL/g
Nivel	Cex	$\mu\text{g i a}$	$\mu\text{g f a}$	$\mu\text{g f s}$	Ca f	Cs f	%Rnf	$k_d$
A08	n.d.	0,0	—	—	—	—	—	—
A01	-5,314	9,4	-4,085	13,444	-0,31	1,03	143,64	-3,29
A02	-4,357	23,4	-3,898	27,298	-0,30	2,10	116,66	-7,00
A03	-4,164	46,8	-3,331	50,131	-0,26	3,86	107,12	-15,05
A04	2,316	93,6	1,796	91,804	0,14	7,06	98,08	51,12
A05	19,128	187,2	14,631	172,569	1,13	13,25	92,18	11,77
A06	46,788	327,6	36,001	291,599	2,77	22,36	89,01	8,07
A07	84,207	468,0	64,070	403,930	4,93	31,09	86,31	6,31

Nivel	Cex	$\mu\text{g i a}$	$\mu\text{g f a}$	$\mu\text{g f s}$	Ca f	Cs f	%Rnf	$k_d$
Z08	n.d.	0,0	—	—	—	—	—	—
Z01	n.d.	15,0	—	—	—	—	—	—
Z02	-4,971	23,4	-10,097	33,497	-0,78	2,54	143,15	-3,27
Z03	-3,654	46,8	-7,570	54,370	-0,58	4,05	116,18	-6,96
Z04	-0,438	93,6	-0,988	94,588	-0,08	6,97	101,06	-91,73
Z05	24,197	187,2	48,980	138,220	3,77	10,34	73,84	2,75
Z06	52,635	327,6	107,071	220,529	8,24	16,43	67,32	2,00
Z07	101,832	468,0	206,428	261,572	15,88	21,44	55,89	1,35

Nivel	Cex	$\mu\text{g i a}$	$\mu\text{g f a}$	$\mu\text{g f s}$	Ca f	Cs f	%Rnf	$k_d$
F00	n.d.	0,0	—	—	—	—	—	—
F01	26,068	187,2	53,335	133,865	5,33	13,19	71,51	2,47
F02	56,527	280,8	116,124	164,676	11,61	16,26	58,65	1,40
F03	79,542	374,4	170,674	203,726	17,07	20,37	54,41	1,19
F04	105,695	468,0	225,243	242,757	22,52	24,23	51,87	1,08
F05	104,586	468,0	213,873	254,127	21,39	25,36	54,30	1,19
F06	125,196	561,6	255,608	305,992	25,56	30,31	54,49	1,19
F07	183,887	655,2	374,160	281,040	37,42	27,93	42,89	0,75
F08	136,058	655,2	290,171	365,029	29,02	36,50	55,71	1,26
F09	186,635	748,8	397,307	351,493	39,73	34,88	46,94	0,88
F10	230,067	842,4	468,414	373,986	46,84	37,37	44,40	0,80
F11	257,272	936,0	534,164	401,836	53,42	40,16	42,93	0,75

<b>bromacil</b>	$\mu\text{g/mL}$	$\mu\text{g}$	$\mu\text{g}$	$\mu\text{g}$	$\mu\text{g/mL}$	$\mu\text{g/g}$	%	$\text{mL/g}$
<b>Nivel</b>	<b>Cex</b>	<b><math>\mu\text{g i a}</math></b>	<b><math>\mu\text{g f a}</math></b>	<b><math>\mu\text{g f s}</math></b>	<b>Ca f</b>	<b>Cs f</b>	<b>%Rnf</b>	<b><math>k_d</math></b>
B08	n.d.	0,0	—	—	—	—	—	—
B01	n.d.	17,4	—	—	—	—	—	—
B02	16,013	43,4	34,647	8,753	2,67	0,67	20,17	0,25
B03	10,590	86,8	22,824	63,976	1,76	4,90	73,71	2,79
B04	22,256	173,6	47,722	125,878	3,67	9,66	72,51	2,63
B05	46,324	347,2	98,778	248,422	7,60	19,09	71,55	2,51
B06	88,844	607,6	191,038	416,562	14,70	32,03	68,56	2,18
B07	136,489	868,0	306,772	561,228	23,60	43,14	64,66	1,83
<b>Nivel</b>	<b>Cex</b>	<b><math>\mu\text{g i a}</math></b>	<b><math>\mu\text{g f a}</math></b>	<b><math>\mu\text{g f s}</math></b>	<b>Ca f</b>	<b>Cs f</b>	<b>%Rnf</b>	<b><math>k_d</math></b>
M00	n.d.	0,0	—	—	—	—	—	—
M01	53,424	347,2	117,797	229,403	11,78	22,84	66,07	1,94
M02	88,064	520,8	183,779	337,021	18,38	33,60	64,71	1,83
M03	89,472	607,6	185,621	421,979	18,56	41,84	69,45	2,25
M04	129,787	694,4	278,583	415,817	27,86	41,08	59,88	1,47
M05	171,758	868,0	364,813	503,187	36,48	50,29	57,97	1,38
M06	257,393	1041,6	540,818	500,782	54,08	49,53	48,08	0,92
M07	313,891	1215,2	645,934	569,266	64,59	56,89	46,85	0,88

<b>terbutrina</b>	$\mu\text{g/mL}$	$\mu\text{g}$	$\mu\text{g}$	$\mu\text{g}$	$\mu\text{g/mL}$	$\mu\text{g/g}$	%	$\text{mL/g}$
<b>Nivel</b>	<b>Cex</b>	<b><math>\mu\text{g i a}</math></b>	<b><math>\mu\text{g f a}</math></b>	<b><math>\mu\text{g f s}</math></b>	<b>Ca f</b>	<b>Cs f</b>	<b>%Rnf</b>	<b><math>k_d</math></b>
B08	n.d.	0,0	—	—	—	—	—	—
B01	n.d.	20,2	—	—	—	—	—	—
B02	n.d.	50,4	—	—	—	—	—	—
B03	-3,725	100,8	-8,027	108,827	-0,62	8,33	107,96	-13,50
B04	-1,264	201,6	-2,711	204,311	-0,21	15,68	101,34	-75,21
B05	0,907	403,2	1,934	401,266	0,15	30,83	99,52	207,24
B06	16,364	705,6	35,187	670,413	2,71	51,55	95,01	19,04
B07	28,461	1008,0	63,969	944,031	4,92	72,56	93,65	14,75
<b>Nivel</b>	<b>Cex</b>	<b><math>\mu\text{g i a}</math></b>	<b><math>\mu\text{g f a}</math></b>	<b><math>\mu\text{g f s}</math></b>	<b>Ca f</b>	<b>Cs f</b>	<b>%Rnf</b>	<b><math>k_d</math></b>
M00	n.d.	0,0	—	—	—	—	—	—
M01	0,050	403,2	0,110	403,090	0,01	40,13	99,97	3644,75
M02	4,895	604,8	10,215	594,585	1,02	59,28	98,31	58,03
M03	5,842	705,6	12,120	693,480	1,21	68,76	98,28	56,73
M04	13,319	806,4	28,589	777,811	2,86	76,83	96,45	26,88
M05	20,482	1008,0	43,503	964,497	4,35	96,39	95,68	22,16
M06	33,267	1209,6	69,900	1139,700	6,99	112,71	94,22	16,12
M07	49,938	1411,2	102,765	1308,435	10,28	130,77	92,72	12,73



<b>carbaril</b>								
	µg/mL	µg	µg	µg	µg/mL	µg/g	%	mL/g
<b>Nivel</b>	<b>Cex</b>	<b>µg i a</b>	<b>µg f a</b>	<b>µg f s</b>	<b>Ca f</b>	<b>Cs f</b>	<b>%Rnf</b>	<b>k<sub>d</sub></b>
<b>B08</b>	n.d.	0,0	—	—	—	—	—	—
<b>B01</b>	n.d.	18,4	—	—	—	—	—	—
<b>B02</b>	8,566	46,0	18,534	27,466	1,43	2,11	59,71	1,48
<b>B03</b>	31,906	92,0	68,762	23,238	5,29	1,78	25,26	0,34
<b>B04</b>	n.d.	173,6	—	—	—	—	—	—
<b>B05</b>	5,228	368,0	11,147	356,853	0,86	27,42	96,97	31,98
<b>B06</b>	28,255	644,0	60,756	583,244	4,67	44,85	90,57	9,60
<b>B07</b>	23,360	920,0	52,504	867,496	4,04	66,68	94,29	16,51
<b>Nivel</b>	<b>Cex</b>	<b>µg i a</b>	<b>µg f a</b>	<b>µg f s</b>	<b>Ca f</b>	<b>Cs f</b>	<b>%Rnf</b>	<b>k<sub>d</sub></b>
<b>M00</b>	n.d.	0,0	—	—	—	—	—	—
<b>M01</b>	7,347	368,0	16,199	351,801	1,62	35,03	95,60	21,62
<b>M02</b>	13,674	552,0	28,535	523,465	2,85	52,19	94,83	18,29
<b>M03</b>	14,602	644,0	30,294	613,706	3,03	60,85	95,30	20,09
<b>M04</b>	24,542	736,0	52,679	683,321	5,27	67,50	92,84	12,81
<b>M05</b>	32,506	920,0	69,042	850,958	6,90	85,04	92,50	12,32
<b>M06</b>	85,749	1104,0	180,169	923,831	18,02	91,36	83,68	5,07
<b>M07</b>	126,683	1288,0	260,691	1027,309	26,07	102,67	79,76	3,94

<b>clorotalonil</b>								
	µg/mL	µg	µg	µg	µg/mL	µg/g	%	mL/g
<b>Nivel</b>	<b>Cex</b>	<b>µg i a</b>	<b>µg f a</b>	<b>µg f s</b>	<b>Ca f</b>	<b>Cs f</b>	<b>%Rnf</b>	<b>k<sub>d</sub></b>
<b>B08</b>	n.d.	0,0	—	—	—	—	—	—
<b>B01</b>	n.d.	21,8	—	—	—	—	—	—
<b>B02</b>	n.d.	54,4	—	—	—	—	—	—
<b>B03</b>	-2,739	108,8	-5,904	114,704	-0,45	8,78	105,43	-19,34
<b>B04</b>	6,156	217,6	13,199	204,401	1,02	15,69	93,93	15,45
<b>B05</b>	4,805	435,2	10,245	424,955	0,79	32,65	97,65	41,43
<b>B06</b>	15,158	761,6	32,594	729,006	2,51	56,05	95,72	22,36
<b>B07</b>	14,516	1088,0	32,625	1055,375	2,51	81,12	97,00	32,32
<b>Nivel</b>	<b>Cex</b>	<b>µg i a</b>	<b>µg f a</b>	<b>µg f s</b>	<b>Ca f</b>	<b>Cs f</b>	<b>%Rnf</b>	<b>k<sub>d</sub></b>
<b>M00</b>	n.d.	0,0	—	—	—	—	—	—
<b>M01</b>	11,317	435,2	24,953	410,247	2,50	40,84	94,27	16,37
<b>M02</b>	10,378	652,8	21,658	631,142	2,17	62,92	96,68	29,05
<b>M03</b>	15,361	761,6	31,868	729,732	3,19	72,35	95,82	22,70
<b>M04</b>	10,102	870,4	21,683	848,717	2,17	83,84	97,51	38,67
<b>M05</b>	23,138	1088,0	49,145	1038,855	4,91	103,82	95,48	21,13
<b>M06</b>	21,505	1305,6	45,186	1260,414	4,52	124,65	96,54	27,59
<b>M07</b>	38,910	1523,2	80,070	1443,130	8,01	144,23	94,74	18,01

Nivel	$\mu\text{g/mL}$	$\mu\text{g}$	$\mu\text{g}$	$\mu\text{g}$	$\mu\text{g/mL}$	$\mu\text{g/g}$	%	mL/g
diurón	Cex	$\mu\text{g i a}$	$\mu\text{g f a}$	$\mu\text{g f s}$	Ca f	Cs f	%Rnf	$k_d$
H08	n.d.	0,0	—	—	—	—	—	—
H01	-48,676	16,3	-101,341	117,581	-7,80	9,03	724,02	-1,16
H02	-47,871	40,6	-96,388	136,988	-7,41	10,52	337,41	-1,42
H03	-46,336	81,2	-96,195	177,395	-7,40	13,63	218,47	-1,84
H04	-45,908	162,4	-96,023	258,423	-7,39	19,81	159,13	-2,68
H05	-40,893	324,8	-92,613	417,413	-7,12	32,09	128,51	-4,51
H06	-31,517	568,4	-74,168	642,568	-5,71	49,43	113,05	-8,66
H07	-17,215	812,0	-42,188	854,188	-3,25	65,57	105,20	-20,21

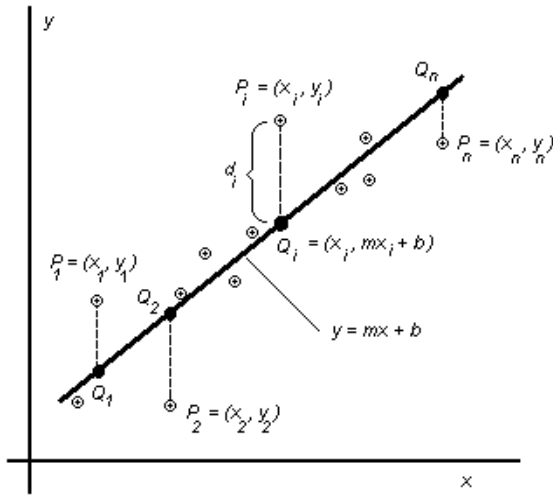
linurón	Cex	$\mu\text{g i a}$	$\mu\text{g f a}$	$\mu\text{g f s}$	Ca f	Cs f	%Rnf	$k_d$
H08	n.d.	0,0	—	—	—	—	—	—
H01	-20,059	9,0	-41,762	50,722	-3,21	3,89	566,09	-1,21
H02	-20,332	22,4	-40,938	63,338	-3,15	4,86	282,76	-1,54
H03	-19,532	44,8	-40,548	85,348	-3,12	6,56	190,51	-2,10
H04	-19,546	89,6	-40,885	130,485	-3,14	10,00	145,63	-3,18
H05	-18,663	179,2	-42,267	221,467	-3,25	17,03	123,59	-5,24
H06	-16,643	313,6	-39,166	352,766	-3,01	27,14	112,49	-9,01
H07	-13,398	448,0	-32,834	480,834	-2,53	36,91	107,33	-14,61

hexazinona	Cex	$\mu\text{g i a}$	$\mu\text{g f a}$	$\mu\text{g f s}$	Ca f	Cs f	%Rnf	$k_d$
H08	n.d.	0,0	—	—	—	—	—	—
H01	1,996	11,4	4,155	7,205	0,32	0,55	63,43	1,73
H02	2,890	28,4	5,818	22,582	0,45	1,73	79,51	3,87
H03	6,634	56,8	13,773	43,027	1,06	3,31	75,75	3,12
H04	14,492	113,6	30,313	83,287	2,33	6,38	73,32	2,74
H05	32,952	227,2	74,629	152,571	5,74	11,73	67,15	2,04
H06	61,598	397,6	144,959	252,641	11,15	19,43	63,54	1,74
H07	88,116	568,0	215,941	352,059	16,61	27,03	61,98	1,63

terbutilazina	Cex	$\mu\text{g i a}$	$\mu\text{g f a}$	$\mu\text{g f s}$	Ca f	Cs f	%Rnf	$k_d$
H08	n.d.	0,0	—	—	—	—	—	—
H01	10,233	9,0	21,304	-12,344	1,64	-0,95	-137,77	-0,58
H02	6,719	22,4	13,528	8,872	1,04	0,68	39,61	0,65
H03	14,176	44,8	29,430	15,370	2,26	1,18	34,31	0,52
H04	28,492	89,6	59,596	30,004	4,58	2,30	33,49	0,50
H05	46,247	179,2	104,739	74,461	8,06	5,73	41,55	0,71
H06	62,384	313,6	146,808	166,792	11,29	12,83	53,19	1,14
H07	106,553	448,0	261,122	186,878	20,09	14,35	41,71	0,71

### Anexo VIII. Curvas de mejor ajuste por el método de mínimos cuadrados.

En esta breve exposición se muestra el método de cálculo usado para ajustar el conjunto de los datos experimentales  $[P_1(x_1, y_1); P_2(x_2, y_2); \dots; P_i(x_i, y_i); \dots; P_n(x_n, y_n)]$  a una expresión analítica lineal del tipo  $y = mx + b$  según se describe en (Meier & Zünd, 2001), tal y como se observa en la figura



Ajuste de la mejor línea recta de los puntos  $P_i(x_i, y_i)$ , para  $1 \leq i \leq n$

cuadrados de las desviaciones  $f(m, b) = d_1^2 + d_2^2 + \dots + d_i^2 + \dots + d_n^2 = \sum d_i^2$

$$f(m, b) = \sum_{i=1}^n d_i^2 = \sum_{i=1}^n [y_i - (mx_i + b)]^2$$

Como  $x_i$  e  $y_i$  son constantes, las variables son  $m$  y  $b$ . Las derivadas parciales de  $f$  son:

$$\frac{\partial f}{\partial m} = \sum_{i=1}^n 2[y_i - (mx_i + b)] \cdot (-x_i) ; \quad \frac{\partial f}{\partial b} = \sum_{i=1}^n 2[y_i - (mx_i + b)] \cdot (-1)$$

Estas expresiones se igualan a cero y se resuelve el sistema resultante para obtener un mínimo:

$$\frac{\partial f}{\partial m} = 0 = \frac{\partial f}{\partial b}$$

$$m = \frac{n \sum_{i=1}^n x_i y_i - \sum_{i=1}^n x_i \sum_{i=1}^n y_i}{n \sum_{i=1}^n x_i^2 - (\sum_{i=1}^n x_i)^2} = \frac{S_{xy}}{S_{xx}} ; \quad b = y_{prom} - mx_{prom} = \frac{\sum_{i=1}^n y_i}{n} - m \cdot \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}$$

adyacente. Los parámetros  $m$  y  $b$  se obtienen de la minimización de la distancia vertical entre los puntos  $P_i$  y la recta. En concreto, sea  $Q_i(x_i, mx_i + b)$  el punto de la recta  $y = mx + b$  que se encuentra directamente arriba o abajo del  $i$ -ésimo punto  $P_i(x_i, y_i)$ , la desviación entre el  $i$ -ésimo punto y la recta viene dada por la expresión  $d_i = y_i - (mx_i + b)$  para  $1 \leq i \leq n$ .

Como la suma  $\sum d_i$  es un valor muy cercano a cero se debe minimizar la suma de los

Las ecuaciones siguientes definen otras cantidades:

- $n$  número de datos
- $\sum x_i$  sumatoria de  $x_i$
- $\sum y_i$  sumatoria de  $y_i$
- $\sum x_i^2$  sumatoria de los cuadrados de  $x_i$
- $\sum y_i^2$  sumatoria de los cuadrados de  $y_i$
- $\sum x_i y_i$  sumatoria del producto  $x_i y_i$
- $x_{\text{prom}} = \sum x_i / n$  promedio de  $x_i$
- $y_{\text{prom}} = \sum y_i / n$  promedio de  $y_i$

Los límites de las sumatorias van desde  $i = 1$ , hasta  $i = n$ . Si  $\nu$  es el número de grados de libertad (gl), para una línea recta con dos parámetros, se tiene que:  $\nu = n - 2$  y para un nivel de confianza (NC) del 95% ( $\alpha = 0,05$ ), la *t-student* con  $n-2$  grados de libertad es:  $t_{\nu}^{95\%} = t_{n-2}^{95\%}$ .

Las definiciones siguientes simplifican los cálculos:

$$\begin{aligned}
 \bullet \quad S_{xx} &= \sum_{i=1}^n x_i^2 - \frac{(\sum_{i=1}^n x_i)^2}{n} & \bullet \quad S_{xy} &= \sum_{i=1}^n x_i y_i - \frac{(\sum_{i=1}^n x_i)(\sum_{i=1}^n y_i)}{n} \\
 \bullet \quad S_{yy} &= \sum_{i=1}^n y_i^2 - \frac{(\sum_{i=1}^n y_i)^2}{n} & \bullet \quad S_{x,y} &= \sqrt{\frac{S_{yy} - m^2 S_{xx}}{n-2}}
 \end{aligned}$$

pues gracias a ellas se pueden encontrar los siguientes valores:

- Coeficiente de Correlación:  $r^2 = \frac{S_{xy}^2}{S_{xx} S_{yy}}$
- Pendiente:  $m = \frac{S_{xy}}{S_{xx}}$
- Desviación estándar de la pendiente:  $S_m = \frac{S_{y,x}}{\sqrt{S_{xx}}}$
- Intervalo de confianza para la pendiente:  $IC_m = m \pm t_{n-2}^{95\%} \cdot S_m$
- Intercepto:  $b = y_{\text{prom}} - m x_{\text{prom}}$
- Desviación estándar del intercepto:  $S_b = S_b = S_{y,x} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n x_i^2}{n S_{xx}}}$
- Intervalo de confianza para el intercepto:  $IC_b = b \pm t_{n-2}^{95\%} \cdot S_b$

- Límite de detección:

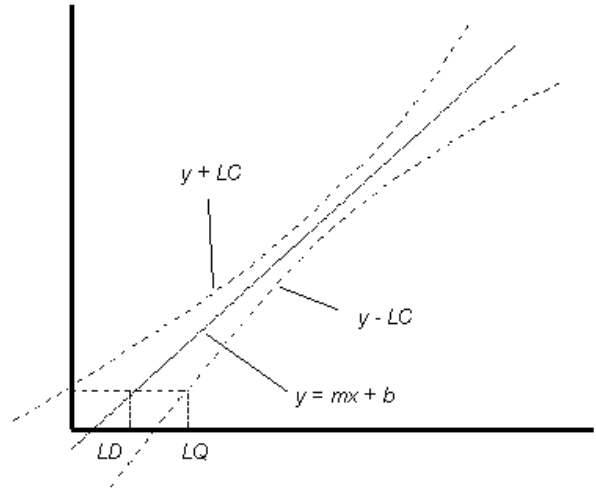
$$LD = \frac{t_{n-2}^{95\%} \cdot S_{y.x}}{m} \sqrt{\frac{\sum x_i^2}{nS_{xx}}} = \frac{t_{n-2}^{95\%} \cdot S_b}{m}$$

- Límite de cuantificación:

$$LQ = LD + \frac{t_{n-2}^{95\%} \cdot S_{y.x}}{m} \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{(LD - x_{prom})^2}{S_{xx}}}$$

- Límites de confianza

$$LC = S_{y.x} \cdot t_{n-2}^{95\%} \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{(x_i - x_{prom})^2}{S_{xx}}}$$



Definición del límite de detección y el de cuantificación

Para interpolar valores en la curva de calibración, se definen:

- $y_{pi}$  valores y por interpolar
- $y_p$  mediana de los valores  $y_{pi}$
- $\tilde{n}$  número de réplicas  $y_{pi}$

El resultado de la interpolación en el eje equis es:  $x_p = \frac{y_p - b}{m}$

Y la incertidumbre es:  $\frac{t_{n-2}^{95\%} \cdot S_{y.x}}{m} \cdot \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{1}{\tilde{n}} + \frac{(y_p - y_{prom})^2}{m^2 \cdot S_{xx}}}$

Es decir, el resultado de la interpolación de  $y_p$  en la curva de calibración es:

$$\frac{\bar{y}_p - b}{m} \pm \frac{t_{n-2}^{95\%} \cdot S_{y.x}}{m} \cdot \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{1}{\tilde{n}} + \frac{(y_p - y_{prom})^2}{m^2 \cdot S_{xx}}}$$

- Nota: este apéndice está basado en texto inédito realizado por este mismo autor, en 2001, para el Laboratorio de Oceanografía Química del Centro de Investigación en Ciencias del Mar y Limnología (CIMAR) de la Universidad de Costa Rica. En este trabajo se revisó de la fuente original (Meier & Zünd, 2001) y se usó para calcular todas las curvas de mejor ajuste.

## Anexo IX. Detalle del cálculo de las curvas de mejor ajuste para la isoterma de Freundlich

Según (Meier & Zünd, 2001) descrito en el Anexo VIII sobre los datos del Anexo VI y del Anexo VII.

Sustancia	ametrina			atrazina			terbutrina		
	X	T	R	X	T	R	X	T	R
Serie									
r <sup>2</sup>	0,9824	0,9508	0,8994	0,9847	0,9241	0,7956	0,9763	0,9428	0,9248
m	0,697142	0,894966	0,534517	0,786266	1,067449	0,916915	0,721783	0,894563	0,494765
b	2,259875	3,537332	3,303758	1,593521	2,795382	2,530877	2,682006	4,136434	3,924059
LD	0,269628	0,376056	0,335069	0,231904	0,30934	0,540551	0,32034	0,463026	0,237749
LQ	0,549643	0,806542	0,614923	0,456707	0,671089	0,901319	0,66359	1,000558	0,44384
Sy.x	0,164665	0,240622	0,179037	0,155298	0,301688	0,290529	0,198315	0,259505	0,12709
Sm	0,046637	0,064395	0,053904	0,048977	0,096742	0,154914	0,056249	0,069663	0,044614
Sb	0,067701	0,151049	0,081373	0,065673	0,148197	0,2191	0,083278	0,185898	0,052793
n <sub>x</sub>	6	12	13	6	12	11	6	12	12
n <sub>y</sub>	6	12	13	6	12	11	6	12	12
Σx	-1,0	-25,0	15,5	2,1	-14,9	14,3	-2,1	-29,3	10,2
Σy	12,8	20,1	51,3	11,2	17,7	40,9	14,6	23,4	52,1
Σx <sup>2</sup>	12,64414	66,02462	29,62532	10,78793	28,16011	22,00377	13,15141	85,45162	16,80278
Σy <sup>2</sup>	33,6429	45,35755	205,6195	27,25971	38,00396	155,9019	42,11377	57,48699	228,7013
Σxy	6,481723	-29,3255	67,19942	11,82592	-11,5177	56,26628	3,913235	-44,7847	48,38066
ts	2,776445	2,228139	2,200985	2,776445	2,228139	2,262157	2,776445	2,228139	2,228139
x <sub>prom</sub>	-0,17206	-2,08291	1,195938	0,349722	-1,23946	1,296378	-0,34671	-2,44225	0,850888
y <sub>prom</sub>	2,139924	1,673198	3,943008	1,868495	1,472321	3,719545	2,431759	1,951687	4,345049
Sxx	12,46651	13,96248	11,03183	10,0541	9,724939	3,51722	12,43017	13,87654	8,114647
Syy	6,167261	11,76245	3,504484	6,312057	11,99121	3,716707	6,633071	11,77803	2,147923
Sxy	8,690921	12,49595	5,896701	7,905197	10,38087	3,22499	8,971888	12,41344	4,014845
NC %	95	95	95	95	95	95	95	95	95
α	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
r	0,991168	0,975078	0,94836	0,992329	0,9613	0,891968	0,98807	0,970991	0,961667
±IC <sub>m</sub>	0,129484	0,143482	0,118641	0,135983	0,215554	0,35044	0,156173	0,15522	0,099407
±IC <sub>b</sub>	0,187969	0,336557	0,1791	0,182338	0,330204	0,495639	0,231216	0,414206	0,11763
gl	10	22	24	10	22	20	10	22	22

Sustancia	hexazinona			bromacil			terbutilazina -2-OH		
	X	T	R	X	T	R	X	T	R
Serie									
r <sup>2</sup>	0,9940	0,9573	0,7319	0,9666	0,9506	0,7759	0,9877	0,8842	0,9093
m	0,791042	1,071627	0,603272	0,82469	1,089707	0,441096	0,780102	1,083865	0,671567
b	0,95804	1,204805	1,81854	1,093838	1,58238	2,74556	6,450855	8,969228	6,472382
LD	0,146722	0,142823	0,946679	0,393032	0,15196	1,035054	1,004277	8,455087	2,391138

Sustancia	hexazinona			bromacil			terbutilazina -2-OH		
	X	T	R	X	T	R	X	T	R
LQ	0,288023	0,292575	1,541155	0,734831	0,306493	1,650233	2,161329	26,20949	5,825909
Sy.x	0,094258	0,229796	0,278274	0,228478	0,242759	0,181277	0,146515	0,282646	0,1567
Sm	0,030677	0,071558	0,110101	0,076627	0,082774	0,083803	0,043601	0,27735	0,106023
Sb	0,041803	0,068691	0,259477	0,116743	0,073201	0,197987	0,282173	2,129889	0,578369
n <sub>x</sub>	6	12	13	6	11	10	6	4	6
n <sub>y</sub>	6	12	13	6	11	10	6	4	6
Σx	3,2	-3,0	29,3	5,5	-0,1	22,6	-37,9	-30,7	-32,5
Σy	8,3	11,3	41,3	11,1	17,3	37,4	9,1	2,7	17,0
Σx <sup>2</sup>	11,14164	11,05765	72,20397	13,92681	8,60286	55,8147	251,2933	235,8951	178,5496
Σy <sup>2</sup>	17,35601	22,92383	134,3022	26,77696	37,83872	141,2751	20,76605	3,143933	49,1839
Σxy	11,87376	8,247058	96,75232	17,49814	9,167927	86,70547	-48,7592	-19,2289	-90,6376
ts	2,776445	2,228139	2,200985	2,776445	2,262157	2,306004	2,776445	4,302653	2,776445
x <sub>prom</sub>	0,53238	-0,24918	2,250059	0,916168	-0,01187	2,261319	-6,32458	-7,66251	-5,42164
y <sub>prom</sub>	1,379175	0,937772	3,175937	1,849392	1,569441	3,743018	1,517043	0,664096	2,831387
Sxx	9,441068	10,31254	6,388023	8,890628	8,601309	4,67908	11,29172	1,03856	2,184413
Syy	5,943264	12,37083	3,176639	6,255443	10,74411	1,173277	6,957539	1,37984	1,083394
Sxy	7,468282	11,0512	3,853714	7,33201	9,372906	2,063922	8,808688	1,125659	1,466979
NC %	95	95	95	95	95	95	95	95	95
α	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
r	0,997006	0,978424	0,855485	0,983168	0,975005	0,880872	0,99381	0,940322	0,953594
±IC <sub>m</sub>	0,085172	0,159442	0,24233	0,212749	0,187247	0,193251	0,121057	1,193339	0,294368
±IC <sub>b</sub>	0,116064	0,153053	0,571105	0,324129	0,165592	0,456558	0,783438	9,164173	1,605809
gl	10	22	24	10	20	18	10	6	10

Sustancia	carbaril			diurón			linurón		
	X	T	R	X	T	R	X	T	R
r <sup>2</sup>	0,9644	0,9738	0,9105	0,9667	0,9736	0,9055	0,9867	0,9625	0,9091
m	0,719558	0,785579	0,414232	0,702938	0,747188	0,460686	0,635776	0,709558	0,498924
b	3,027852	3,622686	3,710217	2,780077	3,899235	3,504228	2,49013	3,690189	3,38413
LD	0,418053	0,267583	0,402236	0,483423	0,406398	0,25725	0,361022	0,554641	0,213003
LQ	0,890375	0,561752	0,741613	1,052119	0,856918	0,495199	0,763995	1,182301	0,436198
Sy.x	0,24497	0,17511	0,165035	0,236071	0,176101	0,173955	0,148081	0,209744	0,172645
Sm	0,069154	0,040759	0,039153	0,065216	0,038934	0,044883	0,036913	0,044287	0,047567
Sb	0,108345	0,094342	0,075702	0,122393	0,136282	0,053845	0,08267	0,176627	0,048284
n <sub>x</sub>	6	12	13	6	12	13	6	12	13
n <sub>y</sub>	6	12	13	6	12	13	6	12	13
Σx	-3,6	-23,5	20,0	-6,9	-39,0	6,9	-9,2	-45,0	-1,7
Σy	15,6	25,0	56,5	11,8	17,7	48,7	9,1	12,4	43,1

Sustancia	carbaril			diurón			linurón		
	X	T	R	X	T	R	X	T	R
Serie									
$\Sigma x^2$	14,72756	64,29186	48,59859	21,13285	147,0281	18,70967	30,09396	190,8694	13,39478
$\Sigma y^2$	47,11676	63,98394	249,1304	29,90971	37,75417	186,2957	20,43525	24,50755	146,8132
$\Sigma xy$	-0,35105	-34,4536	94,41033	-4,44133	-42,1046	32,88427	-3,69051	-30,473	0,941253
ts	2,776445	2,228139	2,200985	2,776445	2,228139	2,200985	2,776445	2,228139	2,200985
$x_{prom}$	-0,60265	-1,95435	1,540015	-1,15683	-3,24769	0,532653	-1,5276	-3,74655	-0,13051
$y_{prom}$	2,594211	2,087387	4,34814	1,966898	1,472599	3,749614	1,518921	1,031789	3,319014
Sxx	12,54845	18,45799	17,76721	13,10335	20,45798	15,02133	16,09263	22,4293	13,17335
Syy	6,737178	11,69771	3,348248	6,697571	11,73159	3,520868	6,592521	11,73248	3,607042
Sxy	9,029341	14,50022	7,359749	9,210844	15,28595	6,920119	10,2313	15,9149	6,572495
NC %	95	95	95	95	95	95	95	95	95
$\alpha$	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
r	0,982024	0,986806	0,954211	0,983217	0,986694	0,951556	0,993325	0,981073	0,953469
$\pm IC_m$	0,192003	0,090816	0,086176	0,181068	0,08675	0,098787	0,102488	0,098679	0,104694
$\pm IC_b$	0,300813	0,210208	0,166619	0,339816	0,303655	0,118512	0,229529	0,39355	0,106272
gl	10	22	24	10	22	24	10	22	24

Sustancia	ametrina			atrazina			simazina		
	A	Z	F	A	Z	F	A	Z	F
Serie									
$r^2$	0,317969	0,269186	0,979002	0,994925	0,985742	0,973299	0,969699	0,989121	0,906362
m	-1,39865	-2,8851	0,230371	0,313508	0,3143	0,555393	0,406715	0,509304	0,510438
b	2,134404	2,131718	4,125616	3,716631	3,27013	2,90271	2,694204	1,681004	1,65485
LD	-0,81065	-	0,24331	1,095476	-0,06131	0,357805	0,737113	0,206142	0,783984
LQ	-2,1082	-	0,457413	2,773678	-0,12427	0,668605	1,524696	0,393341	1,382887
Sy.x	1,080405	1,256859	0,034706	0,044829	0,074371	0,058802	0,138035	0,0544	0,116021
Sm	0,916082	2,125948	0,013773	0,022392	0,0378	0,032523	0,050838	0,053413	0,054689
Sb	0,441074	0,513111	0,022907	0,027029	0,054427	0,086176	0,069677	0,114768	0,1769
$n_x$	1	1	8	3	3	10	4	3	11
$n_y$	7	7	8	3	3	10	4	3	11
$\Sigma x$	-1,27387	-0,63857	11,23522	-1,04396	2,654349	25,87254	0,752373	6,200017	34,87869
$\Sigma y$	16,72253	16,76436	35,59319	10,8226	10,64465	43,39651	11,08282	8,200709	36,00674
$\Sigma x^2$	1,622749	0,40777	22,12793	4,371333	6,219488	70,20769	7,513807	13,85072	115,0937
$\Sigma y^2$	48,50636	50,95687	158,7036	39,43887	38,15745	189,3617	31,96481	22,68924	119,1561
$\Sigma xy$	-4,98862	-2,5377	51,44983	-2,50955	10,63485	114,0933	5,083022	17,47649	116,4672
ts	2,570582	-	2,446912	12,7062	-0,35408	2,306004	4,302653	0,914794	2,262157
$x_{prom}$	-0,18198	-0,09122	1,404402	-0,34799	0,884783	2,587254	0,188093	2,066672	3,17079
$y_{prom}$	2,388933	2,394908	4,449149	3,607535	3,548217	4,339651	2,770704	2,73357	3,27334
Sxx	1,390928	0,349517	6,34916	4,008051	3,870965	3,268872	7,372291	1,037317	4,500695
Syy	8,557345	10,80778	0,344181	0,395951	0,387921	1,035981	1,257608	0,27203	1,293789



Sustancia	ametrina			atrazina			simazina		
	A	Z	F	A	Z	F	A	Z	F
Sxy	-1,94542	-1,00839	1,46266	1,256557	1,216643	1,815507	2,998418	0,52831	2,297324
NC %	95	95	95	95	95	95	95	95	95
$\alpha$	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
r	-0,56389	-0,51883	0,989446	0,997459	0,992845	0,986559	0,984733	0,994546	0,95203
$\pm IC_m$	2,354864	-	0,033703	0,284515	-0,01338	0,074999	0,218738	0,048862	0,123715
$\pm IC_b$	1,133816	-	0,056052	0,343441	-0,01927	0,198722	0,299795	0,104989	0,400175
gl	6	6	14	4	4	18	6	4	20

Sust.	bromacil		carbaril		clorotalonil		terbutrina		hexazinona	Terbutil-azina-2OH
	B	M	B	M	B	M	B	M	H	H
$r^2$	0,995663	0,926171	0,736134	0,869532	0,637364	0,789021	0,939914	0,96748	0,999349	0,959426
m	0,847216	0,5005	0,406467	0,342535	0,943088	0,556945	0,223179	0,321309	0,754449	1,1359
b	1,157138	1,996604	3,394218	3,596957	3,284184	3,816605	3,834272	4,094881	1,165354	-0,60985
LD	0,227785	1,356438	1,454023	0,891352	0,446978	1,001439	2,834651	0,367531	0,087742	0,283828
LQ	0,434176	2,193952	2,577327	1,462848	0,801932	1,40525	8,378471	0,664534	0,172544	0,532735
Sy.x	0,067434	0,102212	0,323402	0,146961	0,526433	0,164871	0,14935	0,061256	0,030136	0,284062
Sm	0,032284	0,070655	0,243354	0,059337	0,503012	0,143998	0,056428	0,029454	0,009626	0,116796
Sb	0,069746	0,24452	0,293029	0,118774	0,332568	0,200885	0,087181	0,042533	0,016733	0,224753
$n_x$	5	6	3	7	4	6	3	6	6	6
$n_y$	5	6	3	7	4	6	3	6	6	6
$\Sigma x$	9,739898	20,46	2,784086	12,38508	1,616415	7,886479	0,683814	7,008474	7,069587	9,890239
$\Sigma y$	14,03748	22,21988	11,31429	29,42102	14,66116	27,29196	11,65543	26,82117	12,32577	7,575252
$\Sigma x^2$	23,33612	71,86177	4,349789	28,04691	1,748487	11,677	7,160975	12,51164	18,13217	22,21804
$\Sigma y^2$	42,55548	82,85318	43,06745	124,4843	55,26581	124,6572	45,65424	120,3574	30,90381	17,51908
$\Sigma xy$	31,04113	76,81743	11,21784	54,15564	6,957579	36,60302	4,220109	32,71897	21,91837	19,20595
ts	2,766952	2,776445	2,016904	2,570582	1,26753	2,776445	7,256551	2,776445	3,956039	1,434467
$x_{prom}$	1,94798	3,41001	0,928029	1,769297	0,404104	1,314413	0,227938	1,168079	1,178264	1,648373
$y_{prom}$	2,807497	3,703313	3,771431	4,203003	3,665289	4,54866	3,885143	4,470196	2,054295	1,262542
Sxx	4,363	2,092755	1,766077	6,134018	1,095288	1,310912	7,005108	4,325186	9,802323	5,91523
Syy	3,145293	0,566024	0,396372	0,827692	1,528427	0,515358	0,371223	0,461539	5,583048	7,955004
Sxy	3,696403	1,047423	0,717852	2,101114	1,032952	0,730106	1,563395	1,389721	7,395352	6,719111
NC %	95	95	95	95	95	95	95	95	95	95
$\alpha$	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
r	0,997829	0,962378	0,857983	0,932487	0,798351	0,888269	0,969491	0,983606	0,999675	0,979503
$\pm IC_m$	0,089329	0,196169	0,490821	0,152532	0,637583	0,399803	0,409475	0,081778	0,038079	0,16754
$\pm IC_b$	0,192983	0,678897	0,591012	0,305319	0,421539	0,557746	0,632635	0,118091	0,066197	0,3224
gl	8	10	4	12	6	10	4	10	10	10

