



COLEGIO DE POSTGRADUADOS

INSTITUCION DE ENSEÑANZA E INVESTIGACION EN CIENCIAS AGRICOLAS

CAMPUS MONTECILLO

POSTGRADO DE HIDROCIENCIAS

**LIXIVIACIÓN DE ATRAZINA EN UN VERTISOL DEL
BAJIO DE GUANAJUATO, MÉXICO.**

JUAN HERNÁNDEZ VARGAS

TESIS

PRESENTADA COMO REQUISITO PARCIAL
PARA OBTENER EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

MONTECILLO, TEXCOCO, ESTADO DE MÉXICO

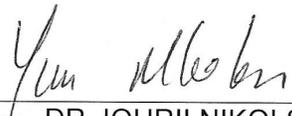
2008

La presente tesis, titulada: “**Lixiviación de atrazina en un Vertisol del bajo de Guanajuato, México**”, realizada por el alumno: **Juan Hernández Vargas**, bajo la dirección del Consejo Particular indicado, ha sido aprobada por el mismo y aceptada como requisito parcial para obtener el grado de:

MAESTRO EN CIENCIAS

HIDROCIENCIAS

CONSEJO PARTICULAR

CONSEJERO: 
DR. IOURII NIKOLSKII GAVRILOV

ASESOR: 
DR. FRANCISCO GAVI REYES

ASESOR: 
DR. ELÍAS RAYMUNDO RAYMUNDO

Montecillo; Texcoco, Estado de México, Octubre de 2008.

AGRADECIMIENTOS

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, CONACYT por haberme otorgado el apoyo económico para la realización de mis estudios de maestría.

Al Fondo Mixto SEP-CONACYT por el apoyo financiero para la realización de la fase de investigación del presente trabajo.

Al Colegio de Postgraduados, Programas de Hidrociencias y Edafología, a todas y a cada una de las personas que lo conforman por el apoyo académico, material y moral brindado a mi persona durante el desarrollo de la presente investigación.

Al Dr. Iouri Nikolskii Gravrilov y esposa MC. Oktiabrina de Nikolskii por sus sabios consejos, apoyo, motivación, amistad, dirección y acertadas correcciones brindadas durante la realización del presente escrito.

A mis asesores Dr. Francisco Gavi Reyes y Dr. Elias Raymundo Raymundo por su participación y apoyo incondicional en el desarrollo de la presente tesis.

A todos los que participaron directa e indirectamente en la realización del proyecto SEP CONACYT 2004-CO147293.

A los profesores Dr. Víctor Ordaz, Dr. Benjamín Figueroa, Dra. Carmen Gutiérrez y MC. Francisco Landeros por su apoyo incondicional brindados a mi persona.

A todos aquellos que me hayan faltado mencionar y que de alguna forma contribuyeron en mi formación, ya sea directa o indirectamente... Gracias.

Juan.

DEDICATORIA

A mis padres: José Gabriel Hernández Martínez y Lidia Vargas Hernández por haberme dado la vida y guiarme por el camino del bien, por enseñarme a valorar las cosas de la vida y por su apoyo incondicional en todo momento.

A mis hermanas Maribel y Gabriela por su apoyo incondicional, por brindarme su amistad y por enseñarme con el ejemplo.

A mi hermanos de carrera: Felix Hernández (gato), José Luís Huerta (sabio), Mulmaro Narváez (Tunas), Magali Olivera (Magas) y Gerardo Bautista (Yerri) por su gran amistad.

A mi compañero Ing. Jorge López Ortiz por participar junto conmigo en el proyecto SEP CONACyT 2004-CO147293.

A mis compañeros y amigos: Maria Concepción López, Adela Zaragoza, Ramón Canaca, Claudia Torres, Odettee I. Cadena, Raúl Manzilla, Jesús Huerta, Ramiro Morales, Patricia Soberanis, Diana, Alejandra y a todos los que me falten por mencionar.

A Marlene de lo Santos y familia por brindarme su apoyo, cariño y amistad sincera.

A mis cuaderos Mayra Venegas y a su pareja Noe por brindarme una gran amistad y apoyo incondicional en todo momento.

A la compañera de mi vida. A ti en especial.

Sinceramente

Juan.

LIXIVIACIÓN DE ATRAZINA EN UN VERTISOL DEL BAJIO DE GUANAJUATO, MÉXICO

Juan Hernández Vargas, M.C.
Colegio de Postgraduados, 2008

RESUMEN

La aplicación de plaguicidas en las áreas agrícolas puede causar contaminación ambiental. Por lo general los estudios sobre migración de plaguicidas en los terrenos agrícolas se realizan a través del muestreo periódico del suelo, agua y plantas. Tal enfoque es caro (150.00 USD solamente por análisis de un grupo químico de plaguicidas) y frecuentemente no permite pronosticar el nivel de contaminación potencial a futuro. Existen métodos para minimizar el costo de las investigaciones en campo a través de simulación matemática de los procesos de migración de plaguicidas ante todo en el suelo. Para aplicar estos métodos es necesario conocer algunos parámetros de transporte de plaguicidas en perfil del suelo. En el presente trabajo se realizaron experimentos sobre lixiviación de atrazina en cuatro columnas inalteradas de suelo Vertisol provenientes del estrato 25-40 cm de profundidad de un sitio ubicado en Providencia de Negrete, Pénjamo, Edo. Guanajuato, México. En los experimentos se aplicaron diferentes dosis de atrazina y flujo insaturado de agua en régimen permanente. Para comprar los procesos de movimiento del atrazina y agua, se estudió la dinámica de elusión simultánea de atrazina y de trazadores del agua ^{18}O y/o de Br^- . Se obtuvieron gráficas de elusión de estas sustancias y su respectivo balance de masa. Como resultado de la investigación se concluyó que: - el tiempo de degradación media de la atrazina en Vertisol es del orden de 28 días; - la velocidad de movimiento de atrazina es 1.7 a 3.4 veces menor a la del agua. Sin embargo, esta sustancia puede causar la contaminación de las aguas superficiales y posiblemente de las aguas freáticas en caso de encontrarse cerca de la superficie del terreno.

Palabras clave: herbicida, dispersividad, velocidad, degradación, contaminación.

ATRAZINE LEACHING IN A VERTISOL OF BAJÍO OF GUANJUATO, MÉXICO

Juan Hernández Vargas, M.C.
Colegio de Postgraduados, 2008

ABSTRACT

The plaguicidas application in the agricultural areas can cause environmental contamination. In general the studies have more than enough plaguicidas migration in the agricultural lands they are carried out through the periodic sampling of the floor, it dilutes and plants. Such a focus is expensive (150.00 USD only for analysis of a chemical group of plaguicidas) and frequently it doesn't allow to predict the level of potential contamination to future. Methods exist above all to minimize the cost of the investigations in field through mathematical simulation of the processes of plaguicidas migration in the floor. To apply these methods it is necessary to know some parameters of plaguicidas transport in profile of the floor. Presently work was carried out experiments it has more than enough atrazina lixiviación in four unaffected columns of floor Vertisol coming from the stratum 25-40 cm of depth of a place located in Providence of Negrete, Pénjamo, Edo. Guanajuato, Mexico. In the experiments different atrazina dose and flow insaturado of water were applied in permanent régime. To buy the processes of movement of the atrazina and water, the dynamics of simultaneous elusión of atrazina was studied and of tracer of the water ^{18}O and/or of Br^- . They were obtained graphic of elusión of these substances and their respective balance of mass. As a result of the investigation you concluded that: - the time of half degradation of the atrazina in Vertisol is of the order of 28 days; - the speed of atrazina movement is 1.7 to 3.4 times minor to that of the water. However, this substance can cause the contamination of the superficial waters and possibly of the phreatic waters in the event of being near the surface of the land.

Key words: *herbicide, dispersivity, velocity, degradation, contamination.*

CONTENIDO

	Página
CONTENIDO.....	v
ÍNDICE DE CUADROS.....	vii
INDICE DE FIGURAS.....	viii
INDICE DE ANEXOS.....	ix
1. INTRODUCCIÓN.....	1
2. OBJETIVOS E HIPÓTESIS.....	4
2.1. Objetivo general.....	4
2.2. Objetivos particulares.....	4
2.3. Hipótesis.....	4
3. REVISIÓN DE LITERATURA.....	5
3.1. El estudios del proceso de migración de plaguicidas.....	5
3.1.1. Tipos de experimentos más comunes	5
3.1.2. Bases teóricas para el estudio de migración de plaguicidas.....	8
3.2. Estudios de migración de atrazina en el suelo.....	18
4. METODOLOGÍA.....	24
4.1. Descripción del sitio de muestreo.....	24
4.1.1. Clima, topografía, perfil del suelo, condiciones hidrogeológicas y aplicación de riegos.....	25
4.1.2. Aplicación de herbicidas.....	28
4.2. Información general sobre el suelo Vertisol.....	28
4.3. Obtención de columnas intactas del suelo.....	29
4.4. Estudio del proceso de lixiviación de atrazina en las columnas de suelo.....	38
4.5. Tratamiento de los datos experimentales.....	38

CONTENIDO

	Página
4.5.1. Determinación del tiempo de degradación media de la atrazina en el suelo.....	38
4.5.2. Determinación de los parámetros de transporte de atrazina con el método de momentos a partir de las gráficas de elusión.....	40
4.5.3. Estimación del riesgo de contaminación del acuífero con atrazina en el sitio de estudio.....	42
4.5.4. Estimación del riesgo de contaminación de las aguas superficiales con atrazina en el sitio de estudio.....	46
5. ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	48
5.1. Tiempo de la degradación media de la atrazina en el Vertisol.....	48
5.2. Análisis de las gráficas de elusión de atrazina y determinación de los parámetros de su transporte.....	50
5.3. Estimación del riesgo de contaminación del medio ambiente con atrazina en el sitio de estudio.....	55
5.3.1. Estimación de riesgo de contaminación del acuífero en el sitio de estudio.....	55
5.3.2. Estimación de riesgo de contaminación de las aguas superficiales.....	57
6. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	59
6.1. Conclusiones.....	59
6.2. Recomendaciones.....	60
7. LITERATURA CITADA.....	61
8. ANEXOS.....	67

INDICE DE CUADROS

	Página
Cuadro 1. Persistencia de algunos plaguicidas.....	8
Cuadro 2. Propiedades físicas del estrato superior AB del suelo Vertisol.....	26
Cuadro 3. Algunas propiedades químicas del estrato superior AB del suelo Vertisol.....	27
Cuadro 4. Clase textural para estratos inferiores.....	27
Cuadro 5. Condiciones experimentales de las columnas intactas de suelo Vertisol (25-40 cm).....	37
Cuadro 6. Balance de masa de atrazina, ^{18}O y/o K^- , y tiempo de degradación media de atrazina $T_{0.5}$	48
Cuadro 7. Algunas características de los experimentos y de las gráficas en la Figura 9.....	53
Cuadro 8. Parámetros de transporte de atrazina en columnas intactas de suelo Vertisol AB (25-40 cm).....	54
Cuadro 9. Determinaciones iniciales en la metodología de extracción de atrazina en la fase sólida. (Columna inalterada 3 de suelo Vertisol).....	74
Cuadro 10. Ejemplo del llenado de viales con un 0.5 ml de agua y 0.5 ml de metanol.....	75

INDICE DE FIGURAS

	Página
Figura 1. Estructura química de la atrazina. (SSSA, 1966).....	3
Figura 2. Localización general del municipio de Pénjamo Guanajuato.....	25
Figura 3. Construcción de anillo muestreador y de la columnas inalterada de suelo.....	30
Figura 4. Dispositivo experimental del estudio del proceso de migración de atrazina.....	32
Figura 5. Tensiómetro usado en las columnas experimentales.....	33
Figura 6. Componentes de la base de la columna.....	34
Figura 7. Columna experimental armada.....	34
Figura 8. Ejemplo de la aplicación del método de momentos temporales a las graficas de elusión de atrazina y agua.....	41
Figura 9. Gráfica de la dinámica de elusión de atrazina, ^{18}O y/o Br^- en la columnas 1 a 4.....	51
Figura 10. Proceso de concentración del sobrenadante en los cartuchos acondicionados en la caja de vacío C18.....	74

INDICE DE ANEXOS

	Página
Anexo A. Lisimetro de succión y muestreo de solución en suelo.....	67
Anexo B. Esquema de dos dispositivos en columna empleados en el estudio del transporte de plaguicidas.....	67
Anexo C. Croquis general del sitio de muestreo.....	68
Anexo D. Plano de la parcela de estudio.....	69
Anexo E. Climograma de la zona de estudio.....	70
Anexo F. Perfil de un suelo Vertisol.....	70
Anexo G. Verificación de la penetración lateral de parafina en las columnas inalteradas.....	71
Anexo H. Toma de muestras inalteradas en el sitio de estudio.....	72
Anexo I. Monitoreo de la humedad en la columna 3. Desde el inicio del flujo hasta el régimen permanente.....	72
Anexo J. Metodología de extracción de atrazina en fase sólida.....	73
Anexo K. Condiciones experimentales, balance de masa de las sustancias y tiempo estimado de degradación media de atrazina.....	76

1. INTRODUCCIÓN

El uso de agroquímicos forma parte de las prácticas comunes en la agricultura moderna (incluyendo áreas bajo riego) y ha contribuido significativamente al incremento de la productividad durante los últimos 50 años. En los campos agrícolas anualmente se aplican hasta 500 kg/ha de los fertilizantes minerales (nitrógeno, fósforo y potasio) y hasta 100 kg/ha de diferentes plaguicidas: herbicidas para controlar malezas, fungicidas para controlar los hongos patógenos de plantas e insecticidas para controlar los insectos nocivos (Himel *et al*, 1990). Los plaguicidas son muy tóxicos para la salud humana. Su contenido permisible en las aguas potables varía entre 10^{-6} y 10^{-8} g/L en función de su fórmula química, mientras que la concentración permisible de los fertilizantes minerales varía entre 10^{-1} y 10^{-3} g/L (Modificación de la Norma Oficial Mexicana, 1993). A veces los productos de degradación de plaguicidas son más tóxicos que el producto original (Himel *et al*, 1990). En las áreas urbanas también se aplican regularmente grandes cantidades de plaguicidas en superficies relativamente pequeñas como prados, jardines, banquetas y campos de golf, exponiendo al hombre y otros organismos vivos a un elevado riesgo (OECD, 2002).

La aplicación de plaguicidas puede tener los efectos laterales como: acumulación de sus residuos en el suelo, contaminación de los productos agrícolas, deterioro de la calidad de las aguas superficiales y subterráneas, reducción de la biodiversidad de ecosistemas, etc.

Estos efectos negativos alternos podrían tener, en el largo plazo, un impacto económico y ambiental considerable. Por esta razón, es importante entender cuantitativamente el comportamiento de los plaguicidas en el suelo, tanto por el constante incremento de la demanda por uso de la tierra, como por la creciente preocupación de los seres humanos por conservar la calidad del ambiente.

Un aspecto que comienza a tornarse crítico es el empeoramiento gradual del agua potable debido a su contaminación. Se sabe que prácticamente no se pueden limpiar las aguas subterráneas (una de las fuentes principales de las aguas potables) ya contaminadas. Según pronósticos del International Water Management Institute para el año 2025 se espera que alrededor de 85% de la población mundial (e incluyendo de México) va a consumir agua potable de mala calidad con los impactos negativos

correspondientes sobre la salud humana (Seckler *et al.*, 1998). Esto se explica por el alto costo de purificación del agua: mas de 100 USD por 1 m³, mientras el tratamiento de las aguas negras en las plantas cuesta de oren de 1 USD por 1 m³.

En México se han realizado algunos estudios para medir el contenido de los plaguicidas en agua, suelo y plantas (Arévila *et al*, 1997, Jiménez, 2001, Madrigal *et al*, 2007 y INE, 2000). El número de estudios sobre nivel de contaminación del medio ambiente con plaguicidas en México es muy limitado (en comparación con otros tipos de contaminantes) debido a:

1. Alto costo de los análisis de contenido de plaguicidas (hasta 150 USD solamente por análisis de una muestra de un grupo químico de plaguicidas entre tres grupos: organofosforado, organoclorado y carbamado; mientras que para monitoreo de los procesos de contaminación es necesario tomar por lo menos algunas decenas de muestras, en cada sitio de referencia, anualmente por varios años.
2. Comportamiento complicado de los plaguicidas en el suelo: adsorción por las partículas del suelo, degradación, volatilización, etc.

Existe la posibilidad de reducir el costo de tales investigaciones en campo y aumentar su eficiencia a través de “experimentos numéricos” basados en el uso de modelos matemáticos de migración de plaguicidas en los campos agrícolas (Himel *et al*, 1990). Durante los últimos 30-40 años en el mundo se ha desarrollado el método teórico basado en la simulación matemática, el cual permite minimizar el número y costo de las investigaciones posteriores del campo. En México, como en el resto de América Latina, la aplicación de este enfoque ha sido escasa.(Fuentes *et al.*, 2003 y Himel *et al*, 1990)

Para realizar la simulación matemática se necesita conocer los parámetros de transporte de plaguicida, tres de los más importantes son:

1. El tiempo de degradación media.
2. La relación entre velocidades del plaguicida y agua en el suelo.
3. La dispersividad del suelo.

La atrazina, un herbicida creado por la agroindustria, es un polvo blanco sin olor, no muy volátil, reactivo o inflamable y soluble en agua. En la actualidad, la *EPA*

(Environmental Protection Agency of the USA) limita la forma en que la atrazina se puede usar y aplicar (USDA-NRCS, 2008). La EPA ha establecido un límite de 0.003mg de atrazina por litro de agua potable. Fuentes *et al.*, (2003) menciona que en varias países del mundo, se prohíbe su venta desde 2002 y su uso desde 2003.

La atrazina es un herbicida selectivo de grupo organoclorado, tiene gran importancia para la agricultura mexicana al ser el tercer herbicida mas utilizado (Instituto Nacional de Ecología, 2000). La formula química de la atrazina es $C_8H_{14}ClN_5$; presenta una masa molecular de 215.7, su estructura se presenta en la Figura 1 (SSSA, 1966).

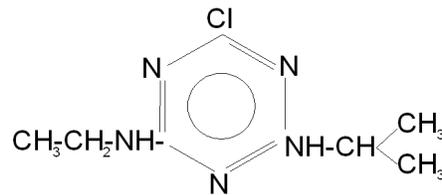


Figura 1. Estructura química de la atrazina. (SSSA, 1966)

De acuerdo con la Norma Oficial Mexicana (2007), la concentración permisible de atrazina en el agua potable es de $2 \cdot 10^{-6} \text{ gL}^{-1}$. La atrazina se aplica continuamente en áreas bajo riego del Municipio de Pénjamo Guanajuato, México y existe riesgo de contaminación de las aguas superficiales y el subsuelo por su migración en los campos agrícolas. Por tal motivo se decidió realizar un estudio del proceso de lixiviación de la atrazina en un suelo Vertisol representativo de las áreas agrícolas bajo riego de Providencia de Negrete; Pénjamo, Guanajuato.

2. OBJETIVOS E HIPOTESIS

2.1. Objetivo general

Observar de manera directa la dinámica de lixiviación de atrazina a través de la columna inalterada del estrato superior (25-40cm) del suelo Vertisol en función de la intensidad de flujo del agua, dosis de aplicación de este herbicida y comparar cuantitativamente las velocidades de movimiento de agua y de atrazina.

2.2. Objetivos particulares

- I. Determinar el tiempo de degradación media de atrazina en el suelo Vertisol.
- II. Determinar algunos parámetros de transporte de atrazina en el suelo Vertisol.
- III. Estimar riesgo de contaminación con atrazina de las aguas superficiales y del acuífero en el sitio de referencia

2.3. Hipótesis

- I. El tiempo de degradación media de la atrazina fluctúa entre 12 y 60 días.
- II. La velocidad de migración de atrazina en el suelo Vertisol es más lenta que la del agua.
- III. El riesgo de contaminación con atrazina es mayor en las aguas superficiales que en las aguas subterráneas.

3. REVISIÓN DE LA LITERATURA

3.1. El Estudio del proceso de migración de plaguicidas.

En la actualidad existen estudios dedicados a investigar la presencia, influencia y efectos de los plaguicidas sobre la salud humana y el ambiente, dado su uso indiscriminado directa o indirectamente al suelo y a los cultivos (Himel *et al*, 1990). Con la finalidad de poder estudiar a los plaguicidas aplicados en un suelo, los investigadores han propuesto metodologías de análisis en campo y laboratorio. Desde 1965, en diferentes países (EE.UU., Canada, Gran Bretaña, Francia, URSS, etc.) se han realizado estudios experimentales y teóricos relacionados con la migración de plaguicidas en las áreas agrícolas y áreas circundantes; los datos son consistentes, aunque difieren en metodologías, protocolos de prueba y condiciones de campo (Himel *et al*, 1990).

3.1.1. Tipos de experimentos más comunes.

Los tipos de experimentos más comunes se clasifican de la siguiente manera:

- Las directas, con lisímetros en campo
- Las indirectas, con dispositivos en laboratorio.

El uso de lisímetros en campo (con profundidades de 2 m o mas y con tamaño transversal de 1 m o mas) rellenos con suelo intacto o empacado permite realizar las investigaciones conservando al máximo las condiciones naturales de migración de plaguicidas a lo largo de perfil del suelo y además obtener de manera sencilla muestras de solución de suelo para detectar la presencia de plaguicidas (Anexo A). La implementación de lisímetros es muy cara, técnicamente complicada y frecuentemente no permite realizar el número suficiente de tratamientos bajo diferentes escenarios potenciales de migración de plaguicidas: diferentes dosis de aplicación de plaguicida, intensidades de lluvia, etc. (Himel *et al*, 1990).

El uso de columnas de suelo (inalteradas o empacadas) con alturas de hasta 50 cm o mas y diámetros de hasta 20 cm, ha permitido estudiar el proceso de lixiviación de plaguicidas y su distribución a lo largo de perfil del suelo, así como la determinación de

ciertas propiedades físicas y químicas del suelo y del plaguicida, y de los parámetros de su transporte (Himel *et al*, 1990). La aplicación de las columnas de suelo es relativamente barata y permite realizar los experimentos bajo diferentes escenarios de migración de plaguicidas. Lamentablemente los pequeños diámetros y altura de las columnas causa relativamente poca representatividad de cada experimento debido a gran variabilidad geoestadística de propiedades del suelo y otras condiciones naturales del sitio de referencia (Himel *et al*, 1990).

Las columnas inalteradas de suelo son extraídas cuidadosamente para conservar la estructura interna. En las columnas empacadas se emplea suelo disturbado donde propiedades físicas como la densidad aparente y la humedad se asemejan a las condiciones de campo.

Kamra *et al.*, (2001) así como Bejat *et al.*, (2000), Sonon y Schwab, (2004), Jacobsen *et al.*, (1997), Logsdon *et al.*, (2002) y Prado, (2006) trabajaron con columnas de suelo con diámetros de 5 a 30 cm y alturas de hasta 40 cm. Los dispositivos utilizados en estos estudios fueron muy similares (Anexo B). En su parte superior de las columnas se estableció un simulador de lluvia, el cual se controló con una bomba de gasto. En la parte inferior de las columnas se extrajo y recolectó la fracción del lixiviado. Después de este proceso, las muestras se trataron para hacer las determinaciones químicas correspondientes a cada investigación.

Los métodos analíticos que se han utilizado para determinar las concentraciones de plaguicidas incluyen la cromatografía de gas-líquido (GLC), la cromatografía líquida de alto rendimiento (HPLC), espectrometría de GC/masa, espectrometría de HPLC/masa y conteo de centelleo líquido (en caso de aplicación de las sustancias radio-marcadas).

Los estudios de migración de solutos necesariamente implican el uso de trazadores con la finalidad de saber cómo se mueve el agua en el suelo. Los trazadores son unas buenas herramientas que proveen información sobre la distribución de la cantidad y velocidad de migración del agua a lo largo de perfil del suelo en diferentes momentos

de tiempo. Los trazadores del agua pueden ser aniónicos o isotópicos y estos a la vez pueden ser radioactivos o estables (Sparks, 1995).

Custodio (1975) señala que un trazador de agua debe de cumplir con las siguientes condiciones:

- a) Velocidad igual a la del agua
- b) No debe separarse del agua, ni precipitarse, ni retenerse por el suelo.
- c) No debe interaccionar con el suelo en los procesos de adsorción - desorción.
- d) Debe ser estable químicamente y biológicamente.
- e) No debe alterar ni a la permeabilidad, ni a la porosidad del suelo.
- f) Que se requiera de pequeñas cantidades para su detección en forma cuantitativa
- g) Fácil de manejar, barato y no toxico.
- h) Que no exista en el agua natural y que el suelo no lo aporte naturalmente.

De los trazadores de agua el más comúnmente utilizado en los estudios de la migración de solutos es el isótopo estable de ^{18}O (Sparks, 1995).

Seoáñez (1999) menciona que en los estudios de migración de plaguicidas se debe contemplar el comportamiento de la sustancia aplicada en el suelo, debido a que parte de está se absorbe por las plantas, otra parte se adsorberse al mismo suelo y otra fracción se encuentra en solución moviéndose a través de los poros del suelo. La sustancia que se encuentra en la última fracción puede llegar hasta el acuífero y contaminarlo. Además, la parte del plaguicida que se encuentra en la forma adsorbida y disuelta en el estrato superior del suelo (hasta unos centímetros de profundidad) puede ser arrastrada por el flujo del agua escurrido superficialmente en el proceso de irrigación o de caída de la lluvia. Este proceso puede causar la contaminación de las aguas superficiales.

La movilidad de un plaguicida en el suelo de acuerdo a Himel *et al.*, (1990) depende principalmente del grado de su adsorción por el suelo, de su volatilidad y del proceso de su degradación.

La persistencia de un plaguicida se le conoce también como “tiempo de degradación media ($T_{0.5}$)” que es el tiempo que le toma a un plaguicida para degradarse al 50% de su concentración original (Ruiz, 1991). El proceso de degradación tiene naturaleza microbiológica y química (Himel *et al.*, 1990). Según los datos bibliográficos la intensidad de degradación del mismo plaguicida es significativamente menor en los estratos inferiores del suelo que en los estratos superiores. Además la intensidad de degradación de plaguicidas en el agua es menor que en suelo. Esto significa que el mecanismo de degradación relacionado con la actividad microbiológica tiene mayor aportación que el mecanismo químico (Himel *et al.*, 1990).

En el Cuadro 1 se presentan las estimaciones de persistencia de algunos plaguicidas utilizados ampliamente en los campos agrícolas.

Cuadro 1. Persistencia de algunos plaguicidas (Mohammad *et al.*, 2005)

Baja ($T_{0.5} \leq 30$ días)	Moderada ($30 < T_{0.5} \leq 100$ días)	Alta ($T_{0.5} > 100$ días)
Aldicarb	Aldrin	TCA
Captan	Atrazina	Picloram
Dalapon	Carbaryl	Bromacil
Dicamba	Carbofuran	Trifluralin
Malathion	Diazinon	Chlordane
Methyl Parathion	Endrin	Paraquat
Oxamyl	Fonofos	Lindano

Como se ve, la atrazina tiene persistencia media con el tiempo de degradación media $T_{0.5}$ entre 30 y 100 días.

3.1.2. Bases teóricas para el estudio de migración de plaguicidas

Los agroquímicos se mueven en el suelo (y sobre su superficie) junto con el agua (Rubin *et al.*, 1998, Sparks, 1995).

Un aspecto importante a considerar en los estudios de migración de plaguicidas es la velocidad de infiltración profunda del agua, la cual depende de factores como (Ritzema, 1994):

- Intensidad de lluvia.
- Humedad del suelo inicial al proceso de infiltración.
- Textura del suelo y estratificación de su perfil.

Migración del agua

La velocidad máxima de movimiento del agua en el suelo se caracteriza a través de una constante llamada conductividad hidráulica a saturación (K_S) y dicho valor dependerá de la clase textural del suelo.

Los suelos Vertisol tienen textura arcillosa (presentan grietas en seco) o franco arcillosa. Estos suelos, como regla, son expandibles durante proceso de su humedecimiento y comprimibles (y por esto forman grietas) durante su secamiento. Los valores de K_S típicos para estos suelos están en rango de 0.02 a 2 m día⁻¹ (Martínez, 1986).

La velocidad de percolación profunda del agua (q_a) a través de perfil del suelo saturado o insaturado se determina aplicando la ley de Darcy (Ritzema, 1994):

$$q_a = -K(\theta) \left[\frac{\partial h(\theta)}{\partial Z} - 1 \right] \quad (1)$$

Donde:

q_a = velocidad de percolación profunda (LT⁻¹),

$K(\theta)$ = dependencia de la conductividad hidráulica del suelo insaturado K (L/T) en función de la humedad volumétrica del suelo θ (L³L⁻³),

$h(\theta)$ = dependencia del potencial matricial del agua en suelo h (L) en función de la humedad volumétrica θ , y

Z = la profundidad del suelo medida de su superficie (L).

La ecuación de continuidad o de conservación de la masa se tiene (Ritzema, 1994):

$$\frac{\partial \theta}{\partial T} = - \frac{\partial q}{\partial Z} \quad (2)$$

Sustituyendo la ecuación (1) en la (2) se obtiene la ecuación diferencial de flujo insaturado del agua a través de perfil del suelo y subsuelo (Ritzema, 1994):

$$\delta(h) \frac{\partial h}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial Z} \left[K(h) \left(\frac{\partial h}{\partial Z} - 1 \right) \right] - \phi_1 \quad (3)$$

Donde:

$C(h) = \partial\theta(h)/\partial h$ es la capacidad específica de agua en el suelo (L^{-1}),

T = es el tiempo (T),

ϕ_1 = absorción del agua por las raíces de las plantas.

Los valores θ , $h(\theta)$ o $\theta(h)$ y $K(\theta)$ son propiedades hidrofísicas del suelo; ϕ es la propiedad biológica del suelo.

Migración de sustancias químicas

Kim (1994) menciona que las sustancias químicas minerales se mueven de forma conjunta con el agua y a la vez pueden ser adsorbidas por partículas del suelo.

Algunas de estas sustancias químicas típicas para los campos agrícolas son:

- Sales tóxicas (cloruros, sulfatos e hidrocarbonatos).
- Metales pesados.
- Fertilizantes minerales (N, P, K).
- Plaguicidas (herbicidas, arboricidas, fungicidas, insecticidas, etc.).

El estudio de la migración del nitrógeno mineral (N) es más complejo (Graham, 2000). Por otra parte, se sabe que la velocidad de lixiviación de aniones de cloro (Cl^-), bromo (Br^-) y nitratos (NO_3^-) es aproximadamente igual a la velocidad de infiltración profunda del agua debido a que estos aniones casi no se adsorben por partículas del suelo (FAO_UNESCO, 2003; Groot, 1991; Prado, 2006).

Leij y van Genuchten, (1999) dicen que el movimiento de las sustancias químicas reactivas y no conservativas (como los plaguicidas) a lo largo de perfil del suelo, está determinado por los siguiente procesos:

- Movimiento pasivo de la sustancia disuelta en el agua del suelo conjuntamente con agua en forma del transporte convectivo.
- Movimiento activo de iones y moléculas disueltas por la existencia de gradientes de concentración y de disipación producto de la geometría de los poros del suelo en la velocidad del fluido (transporte dispersivo).

- Procesos de adsorción-desorción de la sustancia en el suelo, pueden ser de dos tipos: instantáneo y relativamente lento, esto se debe a razones químicas o a la heterogeneidad del espacio poroso.
- Proceso de degradación por actividad biológica o por reacciones químicas.

El proceso de adsorción es la acumulación de la sustancia en la interfase que se da entre una fase sólida y una fase acuosa. Es un proceso dinámico que expresa la fijación reversible o no de un compuesto proveniente de la fase líquida sobre la superficie sólida.

Los mecanismos de adsorción dependen de la composición química del plaguicida y de algunas propiedades físico-químicas del suelo. En base a esto pueden ocurrir uno o varios al mismo tiempo de los siguientes mecanismos:

- Fuerzas de Van der Waals (cargas débiles). Estas fuerzas son de un rango de acción muy corto y disminuyen rápidamente con la distancia de la superficie de la arcilla.
- Enlaces hidrofóbicos se presentan en los plaguicidas o compuestos cuyas moléculas cuentan con regiones no polares de tamaño importante en comparación a las regiones polares, son adsorbidos dentro de las regiones hidrofóbicas de la materia orgánica.
- Enlaces de hidrógeno se originan por átomos de hidrógeno que funcionan como puente entre dos átomos electronegativos.
- Transferencia de cargas se propicia cuando los electrones son transferidos de un donador fuerte a un aceptador fuerte.
- Intercambio iónico se presenta en algunos plaguicidas con carga positiva o que se cargaron positivamente a través de la protonación.

Los estudios de migración de sustancias químicas en el suelo consideran al proceso de adsorción casi instantáneo y dinámico.

- 1) Casi instantáneo: cuando el tiempo de adsorción es muy corto logrando el equilibrio químico entre la cantidad adsorbida S_s y la cantidad disuelta en el agua de los poros del suelo C_r . En este caso se utiliza isoterma de adsorción;
- 2) Dinámico: cuando el proceso de adsorción es relativamente lento y se tiene la posibilidad de acumulación y detención de la sustancia química en los poros pequeños cerrados.

El primer caso se describe a través de las “isotermas de adsorción”, las cuales describen la relación equilibrada entre la cantidad adsorbida C_1 y cantidad diluida en el agua C (Leij y van Genuchten, 1999):

$$C_1 = F(C) \quad (4)$$

Donde F es el símbolo de función.

En los casos en que las concentraciones C son pequeñas en comparación con la cantidad potencialmente adsorbible C_1 se utiliza la relación (4) lineal de tipo:

$$C_1 = aC \quad (5)$$

Donde a es constante.

Las ecuaciones (4) y (5) consideran que la adsorción se realiza muy rápido (casi instantáneamente) en comparación con la duración del proceso de lixiviación de la sustancia a través de perfil del suelo.

Cuando la adsorción se realiza lentamente, la duración puede tener importancia en el cálculo del proceso de lixiviación de la sustancia, para esto se utilizan las expresiones llamadas ecuaciones de cinética de adsorción (Leij y Van Genuchten, 1999):

$$C_1 = F_2(C, T) \quad (6)$$

Donde T es el tiempo.

La degradación del plaguicida se realiza en forma similar a la de sustancias radioactivas en un tiempo $T_{0.5}$ (tiempo de degradación media) donde la concentración de plaguicida en un soluto C (o en la fase adsorbida C_1) se reduce dos veces (Himel *et*

al, 1990). La ecuación matemática del proceso de degradación se presenta frecuentemente en la forma siguiente (Himel *et al*, 1990):

$$C = C_{inic} e^{-0.693 \frac{T}{T_{0.5}}} = C_{inic} e^{-\mu T} \quad (7)$$

Donde: C_{inic} es la concentración inicial del plaguicida ($T = 0$)

C es la concentración en el tiempo T

$\mu = 0.693/T_{0.5}$ es el coeficiente que expresa la velocidad de degradación del plaguicida.

De acuerdo a Leij y van Genuchten (1999) el proceso de lixiviación de cualquier sustancia química en el suelo se representa con la siguiente ecuación:

$$q_s = q_a C - D_s \theta \frac{\partial C}{\partial Z} \quad (8)$$

Donde:

q_s y q_a = velocidades de percolación de la sustancia química y agua a través de perfil del suelo respectivamente. Estas velocidades están relacionadas con toda sección transversal del suelo (incluyendo los poros y partículas del suelo).

C = concentración de la sustancia química en el agua del suelo.

D_s = coeficiente de la dispersión hidrodinámica en la sustancia química en el suelo.

θ = humedad volumétrica del suelo.

$\frac{\partial C}{\partial Z}$ = gradiente de concentración de la sustancia en el agua del suelo a lo largo de su perfil.

La parte $q_a C$ representa al proceso convectivo de migración de la sustancia conjuntamente con el agua. El término $D_s \theta \frac{\partial C}{\partial Z}$ representa al proceso difusivo o dispersivo bajo el gradiente de la concentración. El coeficiente D_s se calcula así (Leij y van Genuchten, 1999, Shukla *et al.*, 2003, y Bromyl *et al.*, 2007):

$$D_s = D_m + \lambda v \cong \lambda v \quad (9)$$

Donde:

D_m = coeficiente de difusión molecular, a menudo se ignora este factor por su pequeño valor comparado con λv .

λ = coeficiente de dispersividad.

v = velocidad del agua en los poros del suelo: $v = q_a/\theta$.

La ecuación de continuidad para la migración de la sustancia química en el suelo se expresa como (Himmel *et al*, 1990):

$$\frac{\partial M}{\partial T} = -\frac{\partial q_s}{\partial Z} + \phi_2 \quad (10)$$

Donde:

M = masa total de la sustancia en forma diluida y adsorbida.

ϕ_2 = posible absorción de la sustancia por las raíces de las plantas o microorganismos del suelo.

La ecuación diferencial de la lixiviación del plaguicida a través de perfil del suelo cuando el flujo del agua está en régimen permanente ($\frac{\partial \theta}{\partial T} = 0$) tiene la siguiente representación adimensional: (Leij y van Genuchten, 1999):

$$\beta R \frac{\partial c}{\partial t} + (1 - \beta) R \frac{\partial c_1}{\partial t} = \frac{1}{P} \frac{\partial^2 c}{\partial Z^2} - \frac{\partial c}{\partial Z} - m_1 c \quad (11)$$

$$(1 - \beta) R \frac{\partial c_1}{\partial t} = \omega(c - c_1) - m_2 c_1 \quad (12)$$

Donde:

$c = C/C_0$ es la concentración del plaguicida (u otra sustancia química) en el agua del suelo en la profundidad Z en el momento de tiempo T , expresada en forma adimensional como fracción de la concentración C_0 aplicada en la superficie del suelo. C es la concentración absoluta en $G L^{-1}$ o $Mg L^{-1}$ o ppm u otra dimensión.

$c_1 = C_1/C_0$ es la concentración adimensional del plaguicida (u otra sustancia química) adsorbida por el suelo en la profundidad Z en el momento de tiempo T , expresada como fracción de la concentración C_0 . C_1 es la concentración absoluta expresada en las unidades de la concentración en el agua del suelo. Para esto la concentración de la sustancia adsorbida expresada inicialmente en unidades de masa de la sustancia por la unidad del la masa del suelo seco se multiplica por la densidad aparente de suelo ($G L^{-1}$) y se divide por la humedad volumétrica del mismo θ (adimensional).

$z = Z/L$, profundidad del estrato del suelo Z como fracción de la profundidad máxima de referencia.

$t = vT/L$, tiempo adimensional.

T = tiempo absoluto

$v = q_a/\theta$, velocidad media del agua en los poros en el perfil del suelo con longitud L ;

P = parámetro de Peclet:

$$P = vL/D_s = L / \lambda \quad (13)$$

Donde:

λ = dispersividad del suelo la cual es una propiedad físico-química muy importante.

R es el parámetro de retardo de los transportes dispersivo y convectivo del plaguicida:

$$R = 1 + \frac{\rho}{\theta} K_d \quad (14)$$

Donde:

K_d = coeficiente de distribución del soluto entre la fase líquida y la fase sólida (adsorbida) o coeficiente de isoterma de adsorción.

ρ = densidad aparente del suelo.

β es un parámetro que describe la proporción entre las partes de plaguicida absorbibles instantáneamente y paulatinamente por el suelo y se define por la expresión:

$$\beta = \frac{\theta + f\rho K_d}{\theta + \rho K_d} \quad (15)$$

Donde:

f = superficie de las partículas del suelo donde se realiza la adsorción instantánea
(fracción de toda la superficie de las partículas del suelo donde ocurre adsorción).

ω se define por la siguiente expresión:

$$\omega = \frac{\alpha(1-\beta)RL}{v} \quad (16)$$

Donde:

α = coeficiente de cinética de adsorción.

m_1 y m_2 se expresan como:

$$m_1 = \frac{L\mu_1(\theta + f\rho K_d)}{\theta v} \text{ y } m_2 = \frac{L(1-f)\rho K_d\mu_2}{\theta v} \quad (17)$$

Donde:

μ_1 y μ_2 = coeficientes de la degradación del plaguicida en la fase líquida y adsorbida respectivamente.

En el presente trabajo se asume que la dinámica de degradación del plaguicida en las fases adsorbida y líquida son iguales es decir que $\mu_1 = \mu_2$. Este mismo concepto se asume en varias publicaciones (Toride *et al.*, 1999; Leij y van Genuchten, 1999; Kamra, *et al.*, 2001).

Cuando la sustancia o el trazador no se adsorbe o se adsorbe instantáneamente se dice que se presenta la condición de equilibrio, lo cual hace referencia a que existe igualdad entre la concentración de la sustancia disuelta en el agua del suelo y la concentración de la sustancia adsorbida. En este caso $f = 1$ y $\beta = 1$.

Cuando la sustancia que se mueve en el suelo es no degradable, $m_1 = m_2 = 0$, con lo cual el sistema de ecuaciones (1) y (2) se convierte a la ecuación siguiente:

$$R \frac{\partial c}{\partial t} = \frac{1}{P} \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} - v \frac{\partial c}{\partial z} \quad (18)$$

Los parámetros adimensionales R y P son más importantes para describir transporte de plaguicidas no degradables (u otras sustancias) en el suelo. Con estos parámetros

se puede determinar las propiedades importantes de flujo de plaguicida tales como la relación entre velocidades de transporte de plaguicida (q_s o v_s) y agua (q_a o v), así como la dispersividad del suelo λ (Leij y van Genuchten, 1999; Kamra, *et al.*, 2001):

$$q_s/q_a = v_s/v = 1/R \quad (19)$$

De acuerdo con la ecuación (13) el valor λ se calcula así:

$$\lambda = L/P \quad (20)$$

Donde:

L es la longitud conocida de la columna del suelo.

En caso de la sustancia degradable el factor del tiempo de degradación media ($T_{0.5}$) también tiene gran importancia.

Van Genuchten (1989) y Toride *et al.*, (1999) en sus publicaciones presentan soluciones analíticas del sistema de ecuaciones (11) y (12) y de la ecuación (18) en forma de la dinámica de elusión del plaguicida o de un trazador del agua en la parte inferior de la columna $c(L, t)$ para diferentes condiciones iniciales y de las fronteras. Estos mismos autores desarrollaron el software CXTFIT 2.1, el cual permite encontrar los parámetros de transporte del plaguicida a través del análisis de las gráficas de elusión del plaguicida y del agua. En las publicaciones de Kamra *et al.*, (2001) y Pang *et al.*, (2003) se describe el método de momentos temporales para obtener los parámetros de transporte de la sustancia química y trazador del agua a través del análisis de las curvas de elusión de las columnas del suelo. Este método no está basado en el uso del software CXTFIT 2.1 pero, permite simplificar el análisis de las curvas de elusión y obtener los parámetros de transporte. Este enfoque se pretende de utilizar en el presente trabajo.

Para obtener en laboratorio las curvas de elusión de las columnas del suelo y posteriormente la determinación de los parámetros de transporte se recomienda realizar las siguientes cuatro etapas:

1. Establecimiento del flujo permanente del agua en la columna.

2. Aplicación simultánea del pulso de un trazador del agua y plaguicida.
3. Monitoreo de las concentraciones del trazador del agua y del plaguicida en el lixiviado de la columna.
4. Análisis de la gráfica de la dinámica de elusión del trazador del agua y del plaguicida, así como la obtención de los parámetros de transporte del plaguicida.

Estudios de migración de atrazina en el suelo.

La atrazina es uno de los herbicidas más estudiados en el tema de transporte a lo largo del perfil del suelo. Esto se debe a que es el utilizado en el mundo, está asociado a riesgos de cáncer en humanos, y la metodología de cuantificación está bastante desarrollada. A continuación se mencionan algunos estudios:

Gamerding *et al.* (1990) demostraron la aplicación potencial de los modelos de dos sitios y dos regiones para predecir las tasas de degradación de atrazina bajo condiciones de transporte en no equilibrio físico o químico, en experimentos de desplazamiento con columnas empacadas de un suelo franco limoso. Si bien estos autores reconocieron la limitación que ofrecen estos modelos al ser aplicados a condiciones de campo, dada la dificultad en la obtención de los parámetros involucrados, remarcaron su ventaja en cuanto a que permiten estudiar cuidadosamente, bajo condiciones controladas de laboratorio, procesos relevantes que afectan el transporte y la transformación de los plaguicidas.

Gamerding *et al.* (1991) utilizaron desplazamiento miscible en columnas empacadas, de suelos franco limoso y franco arcillo limoso, para estudiar la sorción en no equilibrio y la degradación de atrazina, simazina y cinazina durante el transporte. También utilizaron experimentos en batch y experimentos en incubación para medir independientemente el coeficiente de distribución y la tasa de degradación, respectivamente. Encontraron una correlación inversa entre los valores del coeficiente de sorción ajustados con el modelo con sorción en no equilibrio y los valores del coeficiente de distribución obtenido de los experimentos de batch. Hallaron que los

valores del coeficiente de sorción ajustados con el modelo de sorción en no equilibrio fueron dependientes de la concentración y de la velocidad de agua en los poros. Las estimaciones de la tasa de degradación de atrazina fueron del mismo orden tanto en los experimentos de transporte como en los experimentos de batch, pero la tasa de degradación de atrazina fue más lenta cuando se midió en las columnas ($T_{0.5} = 29$ días) que cuando se midió en batch ($T_{0.5} = 15$ días).

Por su parte, Gaber *et al.* (1995) utilizaron experimentos de desplazamiento con columnas intactas de suelo franco limoso, de 15.2 cm de diámetro y 30 cm de largo, para evaluar los procesos de no equilibrio físico o químico en el transporte de atrazina. Agua con tritio ($^3\text{H}_2\text{O}$) se utilizó para diferenciar entre transporte en no equilibrio físico y transporte en no equilibrio químico. A velocidades de agua en los poros de 0.74 cm h⁻¹ ($\theta = 0.44$) y 2.16 cm h⁻¹ ($\theta = 0.39$), la forma asimétrica y el coleo a la derecha de las curvas de elusión de $^3\text{H}_2\text{O}$ indicaron que el agua estuvo sujeta a transporte en no equilibrio físico. A las velocidades ya señaladas, y además a velocidades de agua en los poros 0.12 y 0.69 cm h⁻¹, las curvas de elusión de atrazina mostraron forma simétrica y un coleo prolongado. Estos autores interpretaron que el transporte de atrazina a las dos últimas velocidades estuvo influenciado por el no equilibrio químico. En tanto que el transporte de atrazina a las dos primeras velocidades, estuvo influenciado tanto por el no equilibrio físico como por el no equilibrio químico. Puntualizaron que si bien los modelos de no equilibrio físico o químico proporcionan un excelente ajuste a las curvas de elusión de atrazina, los ajustes al modelo no se pueden utilizar para diferenciar entre el transporte con no equilibrio físico del transporte con no equilibrio químico.

Singh *et al.* (1996) estudiaron el transporte de prometón y atrazina en experimentos de desplazamiento con columnas empacadas de suelo arenoso. Utilizando Cl^- como trazador del agua, y a dos velocidades de agua en los poros, 53.8 y 175.3 cm h⁻¹, analizaron las curvas de elusión de los plaguicidas con el modelo de transporte en equilibrio y con el modelo de transporte en no equilibrio de dos regiones. Encontraron un mejor ajuste de la solución analítica a las curvas experimentales de los plaguicidas

con el modelo de no equilibrio de dos regiones; y que los factores de retardo del transporte de atrazina y prometon calculados de coeficientes de sorción obtenidos con experimentos en batch, fueron semejantes a los estimados de las curvas de elusión con el modelo de no equilibrio de dos regiones.

En otro estudio, Chen and Wagenet (1997) utilizaron tres modelos de sorción para investigar el efecto de la heterogeneidad de las tasas de sorción sobre el transporte de atrazina a diferentes escalas de tiempo. Un modelo de sitios con distribución gama, un modelo con dos sitios de sorción de primer orden y un modelo de dos sitios con difusión esférica. Estos modelos analizaron las curvas de elusión obtenidas de columnas de lixiviación y las isotermas de sorción obtenidas de experimentos en batch. Encontraron que el modelo de sitios con distribución gama mostró mayor flexibilidad para extrapolar el comportamiento del transporte y de la sorción de los plaguicidas a diferentes escalas de tiempo. Los autores interpretaron que la débil dependencia de este modelo a las escalas de tiempo, son indicativas de un amplio rango de sitios de sorción heterogéneos que se involucraron al proceso de sorción global, y que un indeseable efecto de escala de tiempo se puede esperar si se utiliza un modelo que contiene una simple tasa de sorción para describir un proceso de sorción altamente heterógeno.

También Ma and Selim (1997) evaluaron varios modelos de no equilibrio físico y químico para conocer su capacidad predictiva del transporte de atrazina en columnas de suelo. De acuerdo con sus resultados, la consideración del no equilibrio físico es necesaria para la modelación del transporte de atrazina especialmente cuando están presentes grandes agregados del suelo. Sus resultados sugirieron además que un modelo de sitios de múltiple reacción es necesario para describir el transporte de atrazina en algunos suelos agregados.

Mersie *et al.* (1999) encontraron que la presencia de raíces contribuyó al movimiento preferencial tanto de Br^- como de atrazina en dos tipos de suelos, pero las raíces no mostraron efecto sobre la adsorción o la mineralización de atrazina, y lo explicaron

como una consecuencia de una descomposición insuficiente de las raíces con lo cual no hay humus adicional para afectar los enlaces o la degradación de atrazina.

Stolpe and Kuzila (2002) estudiaron la movilidad relativa de atrazina, 2,4-D y dicamba en suelos volcánicos del sur Central de Chile utilizando cromatografía de capa delgada y determinando la posición de los herbicidas en el suelo utilizando plantas indicadoras. Estos investigadores concluyeron que la atrazina tiene una movilidad más grande en suelos volcánicos que contienen arcillas alofana, alto contenido de materia orgánica y baja densidad aparente respecto a la movilidad que presenta en suelos de otro tipo que contienen contenidos de carbono orgánico y valores de pH similares, y respecto a la movilidad de 2,4-D y dicamba en los mismos suelos.

Müller *et al.* (2003) estudiaron la variabilidad espacial de la disipación de atrazina en un suelo alofánico franco limoso. La alta variabilidad horizontal en las concentraciones de atrazina y el contenido de agua del suelo no les permitieron encontrar patrones en la concentración de atrazina a lo largo de 15.5 m de transeptos. Con una resolución de muestreo vertical de 0.02 a 0.2 m, estos investigadores encontraron que el 70 % de la atrazina aplicada persistió en los primeros 0.02 m de la capa superficial del suelo durante 12 días. Después de 55 días y de 410 mm de lluvia, el grueso de la masa del plaguicida estaba a 0.021 m de profundidad. Determinaron que el contenido de carbono orgánico y de arcillas alofánicas tuvieron una fuerte influencia sobre la sorción y movilidad de atrazina. Determinaron tiempos de vida media para atrazina de 9 y 12 días para profundidades de 2 cm y 2 cm y 4 cm en condiciones de campo con contenidos de carbono orgánico y de arcilla de 8.7 % y 25 %, respectivamente. Concluyeron que es cuestionable que la degradación de atrazina en los suelos bajo condiciones de campo pueda ser caracterizado por experimentos de laboratorio bajo condiciones controladas, debido a que la degradación en el campo es espacialmente variable y dependiente del transporte.

Close *et al.* (2003) estudiaron en condiciones de campo la lixiviación de 2,4-D, atrazina, hexazinona, picloram, procimidona, terbutilazina y triclopir en un suelo

alofánico franco limoso. El movimiento del agua fue seguido con Br^- y deuterio ($^3\text{H}_2\text{O}$). La movilidad y la persistencia de estos plaguicidas fue monitoreado durante más de un año utilizando muestreo de suelos hasta un metro de profundidad y tasas de succión localizadas a 0.2 y 2.5 m de la superficie. Los investigadores encontraron una rápida lixiviación de los trazadores así como de hexazinona, picloram y, con menor magnitud, triclopir. Procimidona fue mucho menos móvil pero más persistente. En tanto que atrazina, terbutilazina y 2,4-D mostraron baja movilidad y baja persistencia. En el caso de atrazina, 43 días después de su aplicación, a 0.15 m de profundidad, se recuperó una masa de 23.2 %; 149 días después de su aplicación, a 0.5 m de profundidad, se recuperó una masa de 1.6 %; 267 días después, a 0.6 m de profundidad, se recuperó una masa de 1.2 %; 388 días después, a 1.0 m de profundidad, solamente se recuperó una masa de 0.2 %; y mediciones hechas a 1.0 m de profundidad a 503 y 632 días después de su aplicación, no se recuperó atrazina de las muestras de suelo.

Delphin and Chapot (2006) estudiaron la lixiviación de atrazina, metolachlor y diuron en condiciones de campo de un Cambisol cálcrico, inyectando estos herbicidas a 30 cm de profundidad y a 80 cm de profundidad. Muestrearon la solución del suelo el perfil del suelo instalando seis tasas porosas a 50 cm y a 150 cm de profundidad y con estos datos evaluaron la lixiviación de los herbicidas relacionando el contenido de cada herbicida al flujo del drenaje de agua utilizando el módulo de balance de agua del modelo de simulación multidisciplinaria para cultivos estándares. De los herbicidas inyectados a 30 cm, metolachlor y diuron presentaron fuerte retención y no fueron detectados ni a 50 cm ni a 150 cm, en tanto que atrazina presentó una menor retención; a 30 cm de profundidad, el contenido de carbono fue de 1.2 % y el de arcillas de 26.4 %. Los tres herbicidas presentaron menor retención cuando se inyectaron a 80 cm de profundidad donde el contenido de carbono orgánico fue de 0.3 % y el de arcillas de 17.8 %; la retención de atrazina fue relativamente menor a metolachlor y diuron, y su concentración en la solución fue 33 veces mayor que la concentración del diuron y 10 veces mayor a la concentración de metolachlor.

Montoya *et al.* (2006) utilizaron columnas intactas provenientes de suelos franco arcillo limoso, franco arcilloso y franco, con labranza convencional y sin labranza, e investigaron los efectos del tipo de suelo y la práctica de la labranza sobre el transporte de atrazina. Utilizaron los programas de cómputo CXTFIT y SMART para analizar las curvas de elusión experimentales y ajustar la solución analítica. Encontraron que las propiedades intrínsecas de los suelos fueron más relevantes para el transporte de atrazina que las características asociadas a las prácticas de labranza. La atrazina lixivió más temprano en los efluentes de los suelos no labrados y hubo una mayor lixiviación de atrazina en los suelos de textura gruesa y con bajos contenidos de materia orgánica. Sin embargo, encontraron mayor concentración de atrazina en los lixiviados de los suelos con altos niveles de materia orgánica que en los suelos con menor contenido de materia orgánica. El transporte de atrazina en los tres suelos se dio en condiciones de no equilibrio químico, hecho que atribuyeron a la difusión intrapartícula e intra materia orgánica lo cual produjo una sorción lenta y en consecuencia una mayor cantidad de atrazina disponible para lixiviación.

Weber *et al.* (2006) estudiaron la influencia de las propiedades del suelo en la movilidad de atrazina, metolaclor y primisulfuron-metil, utilizando lísímetros de campo de 20 cm de diámetro y 96 cm de profundidad en cuatro suelos de textura franca. La lixiviación de los herbicidas de la superficie del suelo, después de 128 días, fue acompañada por un incremento en el herbicida y sus metabolitos detectados en el subsuelo y en el lixiviado. Este incremento se relacionó directamente a la longevidad del herbicida; y se relacionó inversamente al coeficiente de distribución (K_d) herbicida/suelo; La movilidad de los herbicidas se relacionó a su solubilidad en agua, a la cantidad de entrada de agua, y a la longevidad del herbicida. Las cantidades de los herbicidas que permanecieron en la superficie del suelo después de 128 días se relacionaron al porcentaje medio de contenido de materia húmica.

Correia *et al.* (2007) estudiaron la sorción y la movilidad de atrazina en experimentos de campo y de laboratorio en un suelo Oxisol arcillo arenoso, utilizando atrazina marcada con ^{14}C . En laboratorio, encontraron que 0.33 % de atrazina se volatilizó,

0.25 % se mineralizó y 6.89 % salió en los lixiviados. Después de 60 días, el 75 % del ¹⁴C permaneció en los 5 cm de la capa superior del suelo, indicando que la atrazina o sus metabolitos permanecieron cerca de la superficie del suelo. En los experimentos de campo, después de 60 días solamente el 5 % de la atrazina aplicada se recuperó de la capa superior del suelo. En los mismos experimentos de campo, y al mismo período, la atrazina fue detectada a 50 cm de profundidad. Estos investigadores también evaluaron las pérdidas de atrazina con la escorrentía superficial simulando condiciones de lluvia en los experimentos de campo. Encontraron pérdidas de 2.1 % de atrazina en la escorrentía de la cual 0.5 % estaba adsorbido a las partículas del suelo arrastradas con la escorrentía y el 1.6 % estaba en solución. Estas pérdidas de atrazina por escorrentía fueron mayores a los 2 días disminuyendo en 10 veces a los 15 días.

4. METODOLOGIA

4.1. Descripción del sitio de muestreo.

El sitio de muestreo se ubica en el municipio de Pénjamo del estado de Guanajuato. Al sur de Pénjamo se encuentra una gran sierra asociada con lomeríos y llanos que se extiende al suroeste del Valle de Santiago y un pequeño conjunto de cráteres, sobre este paisaje los suelos que dominan son de tipo Vertisol (Anexos C y D).

Las muestras del suelo se tomaron el 8 de noviembre de 2006 en una parcela ejidal de la comunidad de Providencia de Negrete con las coordenadas: latitud norte 20° 18' 58.7", latitud oeste 101° 46' 59.9" y altitud de 1706 m (Figura 2).

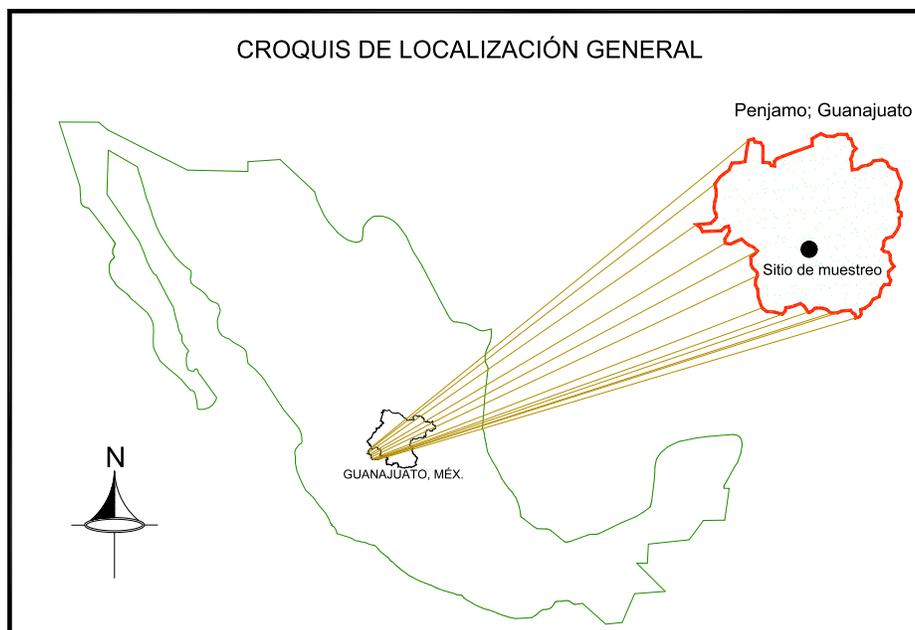


Figura 2. Localización general del sitio de muestréo del suelo Vertisol.

4.1.1. Clima, topografía, perfil del suelo, condiciones hidrogeológicas y aplicación de riegos.

El clima de esta región es semiárido de tipo BS1 (S.M.N., 1982) con las láminas promedio anuales de precipitación $Pr = 621$ mm y evaporación de la superficie de agua (como medida de estimación de la taza de la evapotranspiración potencial de los cultivos agrícolas) $E_0 = 1794$ mm. Es decir que el déficit anual de agua es igual a $E_0 - Pr = 1173$ mm. La temperatura media anual es de 18.1°C , la temperatura mínima y máxima anual es de 9.1 y 27.4°C respectivamente.

El período más seco es de noviembre hasta abril cuando la precipitación como regla no supera 10 mm mes^{-1} . Durante estación del cultivo de trigo (diciembre – abril) la lámina promedio de $Pr = 33.6$ mm y $E_0 = 721.2$ mm con el déficit del agua de $E_0 - Pr = 687.6$ mm. Durante estación del cultivo de sorgo (julio – octubre) $Pr = 435.2$ mm, $E_0 = 562.8$ mm y $E_0 - Pr = 127.6$ mm. Los meses de julio y agosto son húmedos, cuando la precipitación Pr supera la evaporación E_0 (S.M.N., 1982). Los datos meteorológicos mas detallados se presentan en el Anexo E.

El déficit de agua durante el ciclo agrícola se cubre con los riegos por surcos y melgas. La fuente de agua de riego es el pozo No.1 de 150 m de profundidad, perforado a inicios de los 80's, ubicado a 650 m del sitio de muestreo del suelo (Anexos C y D). La profundidad del nivel estático en el año fluctúa entre 30 y 40m.

Según los datos de CNA (2002) la profundidad del nivel estático en la zona de ubicación del sitio de muestreo varía entre 10 y 50 m. El flujo subterráneo se mueve en tres direcciones: hacia el área de Pénjamo-Abasolo, al de Tacubaya y hacia los alrededores de Numarán (CNA, 2002).

El primer riego se aplica de cinco a diez días después de siembra de cada cultivo. La lámina de cada aplicación de riego es de 50 a 100 mm. Para trigo se aplican de 3 a 5 riegos con una lámina total promedio $L_r \cong 550$ mm, para sorgo se aplican 1 riego con una lámina total promedio $L_r \cong 100$ mm. Es decir que la lámina promedio anual de riego en este sitio es de $L_r \cong 650$ mm.

Como fue señalado anteriormente el suelo típico para esta región es Vertisol. Los estudios sobre la dinámica de migración de atrazina se han hecho en columnas inalteradas de Vertisol tomadas del estrato AB de 25 a 40 cm de profundidad (inmediatamente debajo de la capa arable). Este estrato es relativamente estable en transcurso del tiempo.

En los Cuadros 2 a 3 se presentan algunas propiedades físicas y químicas de este estrato.

Cuadro 2. Propiedades físicas del estrato superior AB del suelo Vertisol

Estrato	Profundidad (cm)	Propiedades Físicas								
		Textura			Clase	ρ (gcm ⁻³)	ρ_r (gcm ⁻³)	K_s (mdía ⁻¹)	f (cm ³ m ⁻³)	CC (cm ³ m ⁻³)
		Arena	Limo	Arcilla						
AB	25-40	32	26	42	Arcilloso	1.38	2.38	0.1 a 0.4	0.42	0.25

Nota: ρ = densidad aparente, ρ_r = densidad real, K_s = conductividad hidráulica a saturación, f = porosidad y CC = humedad del suelo volumétrica correspondiente a la capacidad de campo.

Cuadro 3. Algunas propiedades químicas del estrato superior AB del suelo Vertisol

Estrato	Profundidad (cm)	Propiedades Químicas		
		pH _{H2O}	CO (%)	CIC (Meq/100g)
AB	25-40	8.2	1.4	26.6

Nota: CO = Carbono orgánico, CIC = Capacidad de intercambio catiónico y pH_{H2O}.

Como se ve, aunque el suelo es “pesado” (contiene 42% de arcilla mas 26 % de limo) su conductividad hidráulica a saturación es bastante alta (hasta 0.4 m día⁻¹). Tal conductividad hidráulica es típica para los suelos arcillosos expandibles por razón de que las grietas formadas en el proceso de secado del suelo se rellenan posteriormente con material relativamente grueso: arena, limo, etc. (USDA-NRCS, 2008). El Vertisol del sitio de muestreo es también expandible. La arcilla consiste de los minerales de montmorillonita (comunicación personal con la Dra. Claudia Hidalgo Moreno). Según los datos del Cuadro 3, el suelo tiene alta capacidad de intercambio catiónico 26.6 Meq/100 g y el contenido de carbono orgánico es del 1.4%. El valor de pH = 8.2 señala que el suelo es alcalino.

En el sitio de muestreo se realizó una barrenación hasta casi 4 m de profundidad para verificar homogeneidad textural del perfil del suelo. Como se ve en el Cuadro 4, hasta esta profundidad el perfil del suelo es homogéneo en su textura. La cantidad de arcilla varía entre 42 y 57%. Solamente el estrato B₂ (90 a 105 cm) tiene relativamente poca cantidad de arcilla (31%).

Cuadro 4. Clase textural para estratos inferiores

Estrato	Profundidad (cm)	Textura			Clase
		Arena	Limo %	Arcilla	
B ₂	90 -105	46	23	31	Franco arcilloso
	105 -190	21	22	57	Franco arcillo arenoso
C	190 - 200	19	28	53	Franco limoso
	200 - 210	24	29	47	Franco
	210 - 370	20	25	54	Franco limoso

La pendiente superficial de la parcela es alrededor de 0.5% con dirección de noroeste a sureste (Anexos C y D).

Según la información de CNA (2002), la intensidad de recarga de acuífero en la región de ubicación del sitio de muestréo es $v_r = 66 \text{ mm año}^{-1}$ o $v_r/Pr = 66/621 \approx 0.11$. Es decir que la intensidad de recarga de acuífero es alrededor de 10% de la precipitación promedio anual, lo que corresponde principalmente a los terrenos de temporal. En los terrenos regados por gravedad según la misma fuente la intensidad de recarga de acuífero crece hasta 20% o mas de la suma anual $Pr + Lr$ lo que nos da para el sitio de muestréo valor medio de $v_r=0.2(621+650) = 254 \text{ mm año}^{-1}$. La CNA (2002) reporta que el valor promedio anual de escorrentía superficial de agua de los campos regados por gravedad en esta región es alrededor de 5 a 10% de la suma $(Pr + Lr)$ o $(0.05 \text{ a } 0.10)(621 + 650) = 60 \text{ a } 120 \text{ mm año}^{-1}$.

4.1.2 Aplicación de herbicidas

La aplicación de herbicidas en la parcela de estudio se realiza diez o quince días después de aplicación de primer riego. En sorgo se aplica Gesaprym (3 L en 200 L de agua por 1 ha) + Gramosol (3L / 200L de agua*ha) en primera fase de desarrollo del cultivo. O bien, Desyerbal Combi 20-20 o bien Gesaprym Combi calibre 90, cuyos ingredientes activos son atrazina y terbutrina; y se encuentran 250 g de cada uno por 1 litro de producto.

Según recomendaciones del CEntro de SANidad VEGetal del Estado de Guanajuato (CESAVEG) los agricultores hacen aplicaciones durante la primera fase de desarrollo de los cultivos de aproximadamente 0.75 Kg/ha/año de atrazina.

4.2. Información general sobre el suelo Vertisol.

En las clasificaciones de suelos de FAO y del Soil Taxonomy, un Vertisol contiene alto porcentaje de arcilla expansiva de montmorillonita que forma profundas grietas en las estaciones secas (USDA-NRCS, 2008). Las expansiones y contracciones alternativas causan auto-mulching, donde el material del suelo se mezcla consistentemente entre sí (Anexo F).

Los Vertisoles se forman típicamente de rocas altamente básicas tales como basalto en climas estacionalmente húmidos o sujetos a sequías erráticas y a inundación. Dependiendo del material parental y del clima, pueden tener el color gris, rojizo o negro. Para el caso de México los Vertisoles dominan en la parte norte del país.

Las tierras con Vertisoles se usan generalmente para pastoreo de ganado. Cuando irrigan, los cultivos como algodón, trigo, sorgo, arroz crecen bien. La agricultura de secano es muy difícil debido a que solo pueden trabajarse en un rango de humedad muy estrecho. Los suelos son extremadamente duros en seco, y demasiado plásticos en húmedo.

Algunos los llaman *Vertisoles Costrosos*, por una capa "fragipan" dura y fina en seco, que puede persistir por 2 a 3 años antes de aflojarse para permitir la siembra (USDA-NRCS, 2008).

4.3. Obtención de columnas intactas del suelo.

Para la toma de muestras se utilizó un instrumento que permitiera coleccionar la muestra inalterada (Figura 3). En diámetro interno del anillo – cortador de la columna inalterada de suelo es de 8.5 cm, mientras que el diámetro interno del tubo de acrílico – contenedor de la columna de suelo es de 9 cm. Para prevenir flujo de agua y de la sustancia disuelta en ella en el espacio entre el suelo y la pared interna del tubo – contenedor, este espacio fue relleno con parafina previamente fundida. Se utilizó parafina químicamente pura.

Las temperaturas de aplicación de la parafina fueron a 74°C y a 170°C dependientemente de la temperatura de fusión (Anexo G).

En la Figura 3 se muestra el esquema de:

- Construcción del anillo – cortador de la columna inalterada del suelo,
- Construcción de la columna inalterada del suelo
- Contenedor adicional de la columna para transportarla del campo al laboratorio.

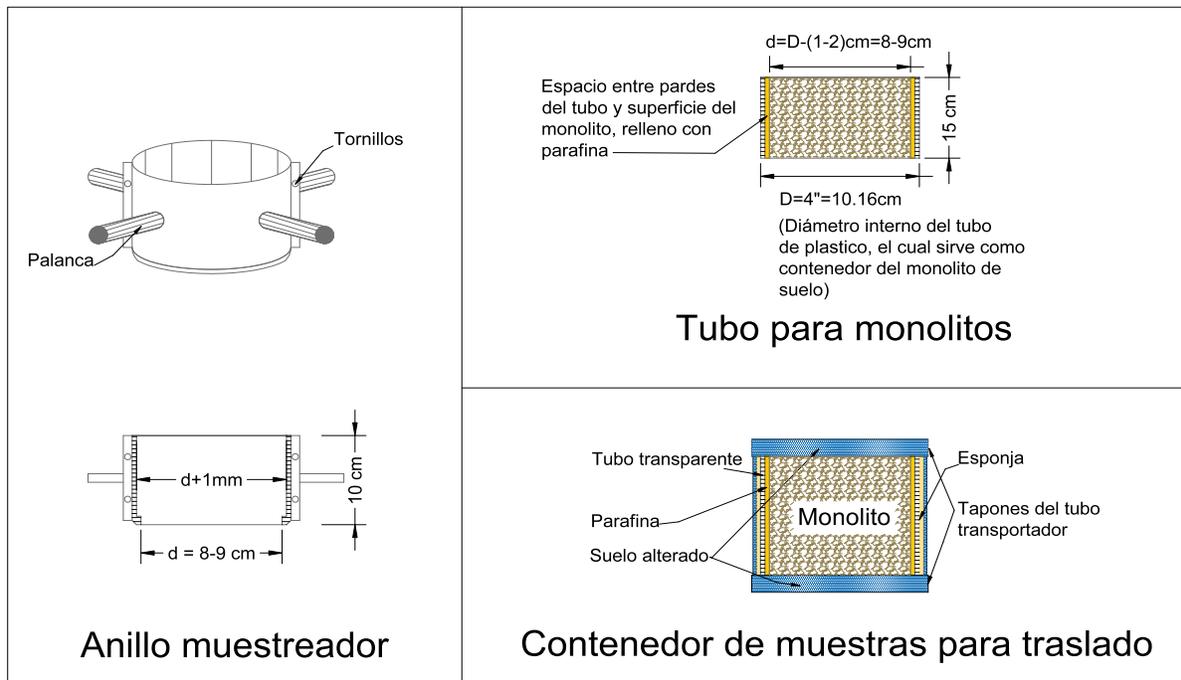


Figura 3. Construcción de anillo muestreador y de la columna inalterada del suelo.

Con el objetivo de verificar la posible penetración de parafina fundida al cuerpo de la columna del suelo, se realizaron algunas pruebas de relleno del espacio entre el tubo y cuerpo de la columna inalterada de suelo a diferentes temperaturas de parafina y preparación de los cortes de las columnas de prueba, las cuales se analizaron con el microscopio. Las pruebas de recubrimiento del espacio entre las paredes del contenedor y la columna inalterada de suelo se realizaron con parafina mezclada con colorante en suelo seco y húmedo (Anexo G).

Las observaciones indicaron que la parafina casi no penetra al suelo seco y húmedo (o más bien con penetración menor de 3 mm) cuando la temperatura de parafina está cercana al punto de su fusión. Por lo que se concluye aplicar la parafina a temperatura de 60°C mientras que el punto de su fusión fue de 55°C.

En algunos experimentos sobre estudio de migración de plaguicidas en columnas de suelo, se ha empleado parafina convencional (Smetnik y Guber, 1991). Para evitar la posibilidad de que la atrazina se adsorbiera en la parafina de las columnas, se ha utilizado parafina químicamente pura. Experimentos específicos señalaron que la

atrazina no se adsorbe en la parafina químicamente pura (Comunicación personal con el Ing. Jorge López).

La toma de muestras en el campo se realizó de la siguiente manera:

1. Se removió la capa superficial del suelo del barbecho agrícola hasta la profundidad un poco menor de 25 cm (Anexo H).
2. Se abrieron tres zanjas paralelas con el objetivo de tener suficiente superficie disponible entre ellas para la obtención de muestras y columnas inalteradas de suelo del estrato AB de 25 cm hasta 40cm de profundidad.
3. Sin ningún material alterado sobre la parte superior de las paredes de estas, se moldearon los cilindros sobre los lugares donde se realizarían la toma de las columnas (Anexo H).
4. Con mucho cuidado y empleando el anillo muestreador se obtuvieron las columnas inalteradas de 8.5 cm de diámetro.
5. Se colocaron los tubos de acrílico transparente de 9 cm y se selló el espacio existente entre las paredes de la columna de suelo y el tubo con parafina químicamente pura, la cual se fusionó a una temperatura de 60°C para su aplicación.

Una vez colectada la columna inalterada se enrolló con una esponja y se almacenó en un cilindro, donde las partes superior e inferior se cubrieron con suelo alterado, posteriormente se tapó el cilindro contenedor (Anexo H)

Cerca de las zanjas de muestreo se obtuvieron muestras de suelo de las capas posteriores a los 90 cm de profundidad con el objetivo de determinar la clase textural de dichas capas. A la distancia aproximadamente de 10 m del lugar de toma de las columnas inalteradas de suelo se perforó un pozo hasta 3.7 m de profundidad para determinar la clase textural de los estratos más profundos.

4.4. Estudio del proceso de lixiviación de atrazina en las columnas de suelo

El estudio del proceso de migración de atrazina se llevo a cabo en cuatro columnas inalteradas de suelo Vertisol, el dispositivo experimental de manera general se presenta en la Figura 4.

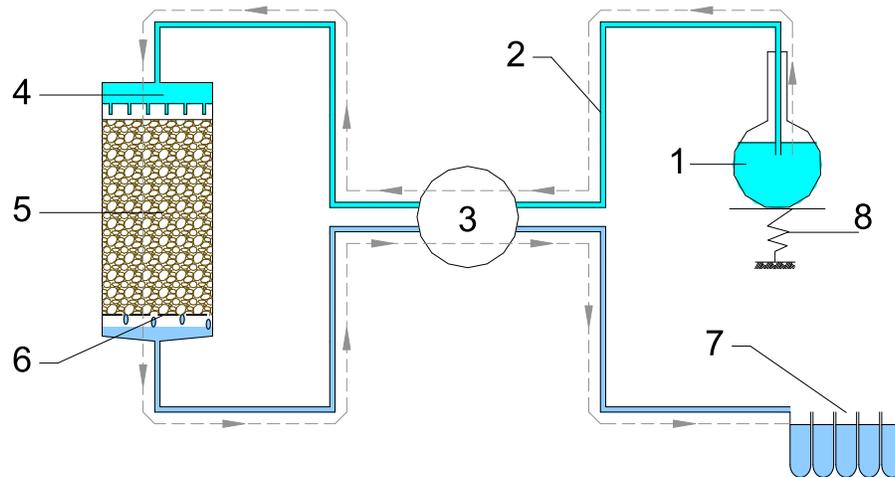


Figura 4. Dispositivo experimental del estudio del proceso de migración de atrazina. 1 - Solución reconstituyente, 2 - Tubo capilar, 3 - Bomba peristáltica, 4 - Simulador de lluvia, 5 - Columna de suelo inalterado, 6 - Filtro microporoso, 7 - Colector de fracciones y 8 - Balanza (resorte) para pesar solución reconstituyente.

El equipo y los materiales empleados en la presente investigación son los siguientes:

- 4 columnas de suelo Vertisol debidamente recubiertas de parafina y en su envase de tubo de acrílico transparente conservadas previamente a la temperatura no mayor de 4° C.
- Un simulador de lluvia.
- Una bomba peristáltica de tres arreglos, debidamente calibrada.
- Un colector de fracciones con toma de muestras de soluto lixiviado en un período de 10 min a 99 min.
- Un conductímetro para medir la conductividad eléctrica del soluto entrante y saliente de la columna del suelo.
- 6 tensiómetros adaptados al envase de la columna de suelo para medir el potencial matricial del agua en la columna.
- Un sensor de la tensión con data-logger diferenciable por tensiómetro para almacenar las lecturas de potencial matricial.

- Solución reconstituyente del agua filtrada a través de la columna del suelo.
- Una balanza de capacidad hasta 2.0 kg con exactitud no mayor de 0.5g para pesar la cantidad restante de la solución reconstituyente aplicada a la columna en forma de lluvia.
- Solución del trazador del agua ^{18}O y/o Br^-
- Solución de atrazina correspondiente a aplicación de la dosis simple de 1.125 kg ha^{-1} y dosis doble de 2.250 kg ha^{-1} .
- Tubos colectores de plástico y de vidrio.
- Fuente de energía alterna APC Smart-UPS 750 XL, 120V. 50/60 Hz 12A para el caso de corte de energía eléctrica en el laboratorio.
- HPLC, High Performance Liquid Chromatography (Waters 2695 separations module and Waters 2487 dual λ absorbance detector, provenientes de Milford, MA, USA) para medir la concentración de atrazina en el agua (o soluto) aplicada al suelo y lixiviada a través de la columna.

Para componer la columna del suelo Vertisol en el laboratorio se extrajo una columna del cuarto frío y se limpiaron los extremos. De cada extremo de la columna se obtuvieron muestras de suelo (5 a 10 g) para determinación de la humedad gravimétrica de esta. Posteriormente se pesó la columna inalterada en una balanza para estimar posteriormente la humedad gravimétrica y volumétrica del suelo en la columna antes de empezar el experimento.

Se continúa con la inserción de tensiómetros (Figura 5) en el área asignada. Previamente se preparó una pasta saturada de suelo Vertisol (para garantizar el sellado) con la cuál recubrió el extremo de la cerámica del tensiómetro y finalmente se insertaron en el lugar respectivo de la columna experimental.

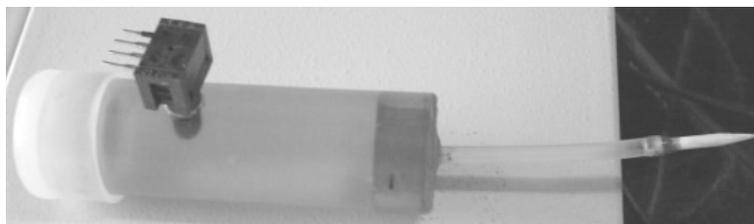


Figura 5. Tensiómetro usado en las columnas experimentales (elaborado por IRD, Francia).

La preparación de la base donde se colocó la columna de suelo (Figura 6) se conformó de las siguientes piezas:

- Una base redonda de poliuretano que funge como colector del flujo a la salida de la columna, sobre una trípode de aluminio
- Un capilar en el extremo inferior de la base para conducir el flujo.

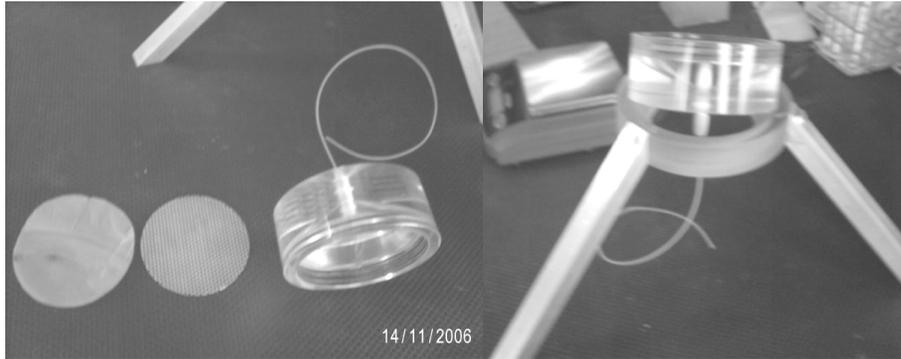


Figura 6. Componentes de la base de la columna (trípode, capilar, maya y filtro microporoso)

Sobre la base colectora se colocó un disco de malla metálico, seguida de una tela microporosa para filtrar la solución lixiviada y prevenir penetración del aire que se encuentra en los poros del suelo. Se conectaron los sensores de los tensiómetros al datalogger y se dejaron por lo menos durante una noche para lograr equilibrio y distribución de la tensión del suelo en los sensores (Figura 7). Se aplicó el flujo de la solución reconstituyente a la columna de suelo. (Anexo I)

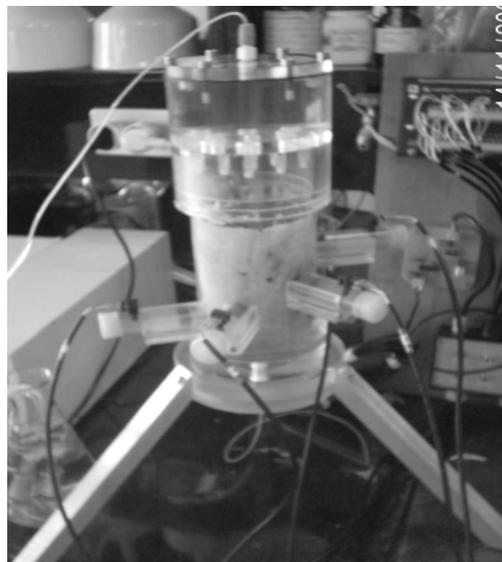


Figura 7. Columna experimental del suelo armada.

El desarrollo experimental consistió de las siguientes etapas:

1. La “solución reconstituyente” simula a la solución natural del suelo y mantiene las condiciones de pH y fuerza iónica en las columnas. Para su preparación se utiliza un matraz de aforo de 2 L al cual se le vierten 42 mL de cloruro de potasio (KCl), 52 mL de cloruro de calcio (CaCl_2), 29.0 mL de cloruro de magnesio (MgCl_2), 41.4 mL de cloruro de sodio (NaCl) y se afora con agua desionizada (0.00055 M de KCl, 0.00324 M de CaCl_2 , 0.00060 M de MgCl_2 y 0.00896 M de NaCl). Esta solución fue elaborada a partir del conocimiento de los iones mayores presentes en la solución del suelo (Na^+ , Ca^+ , K^+ , Mg^+ y Cl^-) mediante el análisis de iones intercambiables del extracto de saturación con equipo de adsorción atómica (Etchevers, 1992).
2. La aplicación de la solución sobre la superficie de la columna se realizó con una cierta intensidad mediante el uso de un simulador de lluvia, el cual tiene goteros distribuidos de manera homogénea sobre el área de aplicación. Los flujos que se aplicaron fueron:
 - 0.36 mL min⁻¹ en la columna 1
 - 0.088 mL min⁻¹ en la columna 2
 - 0.168 mL min⁻¹ en la columna 3
 - 0.092 a 0.061 mL min⁻¹ en la columna 4

El flujo aplicado en cada una de las columnas tuvo la finalidad de mantener la humedad del suelo mayor a la humedad de capacidad de campo. De esta manera se evitó también la posible penetración de las burbujas del aire del suelo a través del fondo de las columnas, lo que permitió mantener la tensión deseable del agua en los poros del suelo y lograr así un régimen permanente de movimiento del agua (del soluto) a través de la columna (Kamra *et al*, 2001; Sonon y Schwab 2004). Para conservar la velocidad permanente del soluto entrante y saliente de la columna se empleó una bomba peristáltica a la cual se conectaron los tubos de entrada (al simulador de lluvia) y salida (al colector de fracciones).

3. Una vez que el flujo de agua se llevó al régimen permanente, se prosiguió con la aplicación de los pulsos de atrazina y trazador de manera simultánea. Las cantidades de atrazina y trazadores aplicados, es como se muestra en el Cuadro 5.
4. Una vez que se presentó el lixiviado a la salida de la columna se procedió a coleccionar muestras de éste para su análisis químico. Los análisis de concentración de atrazina se realizaron con un cromatógrafo de líquidos de alta resolución HPLC (High Performance Liquid Chromatography) del laboratorio de fertilidad del Colegio de Postgraduados. Los análisis de concentración de ^{18}O se realizaron con un espectrómetro isotópico de masas en el Laboratorio de Geoquímica Isotópica del Instituto de Geología de la UNAM. La frecuencia de muestras para atrazina, oxígeno y Br^- fueron variables en cada uno de los cuatro experimentos.
5. Se desmontó la columna y se realizó un procedimiento de extracción de atrazina en muestras del suelo de la columna, para determinar la cantidad de atrazina retenida en el suelo de la columna.
6. A partir del conocimiento de las concentraciones de los pulsos (C_0) de atrazina y de trazadores del agua ^{18}O y Br^- (KBr^-) así como de los lixiviados (C) de las mismas sustancias en diferente tiempo, se prosiguió a la construcción de las gráficas de concentración relativa C/C_0 en función de volumen del soluto lixiviado expresado como fracción del volumen de poros de la columna.

Cuadro 5. Condiciones experimentales de las columnas intactas de suelo Vertisol (25-40 cm)

Columna	1	2	3	4	
Concentración (mgL ⁻¹)	Atrazina	8.280	126.000	59.300	86.438
	Trazador ¹⁸ O	425.000	-----	467.650	-----
	Trazador Br ⁻ (KBr)	-----	978.132	978.131	1469.850
Dosis (mg)	Atrazina	0.580	1.260	0.593	0.864
	Trazador ¹⁸ O	4.250	-----	4.677	
	Trazador Br ⁻ (KBr)	-----	9.781	9.781	14.699
Gasto de agua (mL min ⁻¹)		0.360	0.088	0.168	0.092
					a 0.061
Humedad volumétrica del suelo (cm ³ cm ⁻³)	0.355	0.405	0.357	0.250	
Velocidad de flujo de agua en los poros (cm min ⁻¹)	0.01787	0.004	0.0083	0.007	
				a 0.004	

El desarrollo experimental se diseñó de tal forma que al finalizar el muestreo de ¹⁸O y/o el Br⁻, éstos hubieran lixiviado completamente de la columna de suelo, considerando que estas sustancias no son adsorbidas por éste (Leij y van Genuchten, 1999). En el caso de atrazina el muestreo finalizó (cuándo?)

La determinación de la atrazina retenida en la columna del suelo se realizó una vez que finalizó el experimento de lixiviación (paso 5), se llevó a cabo de la siguiente manera:

1. Se extrajeron muestras de suelo húmedo de la parte superior e inferior de la columna. Se determinó la humedad gravimétrica θ_g de cada muestra. Se tomaron 50g de suelo seco de cada muestra y se colocaron en un matraz y se le añadió la cantidad necesaria de agua para obtener valor de la humedad gravimétrica $\theta_g = 0.6 \text{ g g}^{-1}$ (o 30 mL de agua en 50 g del suelo seco). Además, se le agregaron 70 ml de metanol (55.44 g) con el fin de remover la atrazina contenida en solución.

2. Después de lo anterior se realizó una serie de procedimientos en el laboratorio con el objetivo de medir la concentración de atrazina retenida en la columna de suelo (extracción en la fase sólida C_{ret} en mg L^{-1}), al finalizar el experimento de lixiviación (Anexo J).
3. La masa de atrazina retenida en la columna M_{ret} (en mg) se calculó con la siguientes expresión:

$$M_{ret} = C_{ret} \theta_g \frac{\rho}{\rho_a} V_c \quad (21)$$

Donde:

θ_g = humedad gravimétrica media entre las dos partes medidas (superior e inferior) de la columna (g g^{-1}).

ρ = 1.381 g cm^{-3} – densidad aparente del suelo.

ρ_a = 1.0 g cm^{-3} – densidad del agua.

V_c = volumen de la columna del suelo (cm^3).

4.5. Tratamiento de los datos experimentales

4.5.1. Determinación del tiempo de degradación media de atrazina

Con el objeto de verificar la precisión de los experimentos se aplicó el principio de conservación de masa a los datos de atrazina, ^{18}O y Br^- . El balance de masas de atrazina, ^{18}O y Br^- en la columna al final del experimento ($T = T_{fin}$), se representa de la siguiente manera:

$$M_{ent} = M_{sal} + M_{ret} + M_{degr} \quad (22)$$

Donde

M_{ent} = masa de la sustancia aplicada en la superficie de la columna en forma de pulso (mg).

M_{sal} = masa de la sustancia saliente de la columna durante todo el experimento (mg).

Esta masa fue obtenida a través de multiplicación de las concentraciones de lixiviado (mg cm^{-3}) por sus volúmenes (cm^3) representativos para cada concentración medida.

M_{ret} = masa de la sustancia retenida en la columna al final del experimento (mg). Esta masa está relacionada solamente con atrazina (la cual puede adsorberse en el

suelo) y fue estimada multiplicando la concentraciones de atrazina medida al final de cada experimento en la columna (mg de atrazina en 1 g del suelo seco) por la masa del suelo en la columna seca (g). La masa del suelo seco en cada columna fue medida al final del experimento y además estimada mediante multiplicación de la densidad aparente del suelo (g cm^{-3}) por el volumen de la columna (851.2 cm^3).

M_{degr} = masa de la sustancia degradada durante el experimento (mg). Cabe señalar que en los experimentos donde se aplicó ^{18}O o Br^- para cada de estas sustancias se consideró $M_{degr} = 0$.

Con el objeto de cumplir con el balance de masas (22) para atrazina, se consideró que el valor de de M_{degr} se puede determinar por diferencia, tal como se indica a continuación:

$$M_{degr} = M_{ent} - M_{sal} - M_{ret} \quad (23)$$

Donde se han medido los componentes M_{ent} , M_{sal} y M_{ret} al final del experimento con duración de T_{fin} días.

De acuerdo con la ecuación (7) y considerando las condiciones de los experimentos el proceso de degradación de plaguicida se puede describir así:

$$C_{fin} = C_{inic} e^{-0.693 \frac{T_{fin}}{T_{0.5}}} \quad (24)$$

Donde:

C_{inic} = concentración inicial del plaguicida (mg L^{-1}) en el tiempo $T = 0$.

C_{fin} = concentración (mg L^{-1}) al final del experimento al momento del tiempo T_{fin} .

$T_{0.5}$ = período de la degradación media de plaguicida (días).

Las concentraciones de atrazina C_{inic} y C_{fin} se determinaron así:

$$C_{inic} = M_{ent}/V_p \quad (25)$$

$$C_{fin} = (M_{ent} - M_{degr})/V_p \quad (26)$$

Donde:

$V_p = 0.8512 * \theta =$ volumen del agua en el suelo en la columna (L).

$\theta =$ humedad volumétrica medida del suelo ($\text{cm}^3 \text{ cm}^{-3}$).

De (24) se obtiene:

$$T_{0.5} = 0.693 T_{fin} \frac{1}{\ln \frac{C_{inic}}{C_{fin}}} \quad (27)$$

Donde T_{fin} = duración de cada experimento (días).

4.5.2. Determinación de los parámetros de transporte de atrazina con el método de momentos a partir de las gráficas de elusión.

En la Figura 8 se muestra en forma esquemática la gráfica de elusión de una sustancia de la columna del suelo cuando se aplica en forma de pulso al inicio del experimento y se mantiene el régimen permanente de flujo del agua. En el eje horizontal se muestran los volúmenes acumulados del soluto lixiviado (V/V_p) expresados en forma adimensional. V es el volumen absoluto de lixiviado (L), V_p es volumen de poros del suelo ocupados con agua (V_p). La relación V/V_p refleja en forma adimensional el tiempo t :

$$V/V_{poros} = (vTA\theta)/(LA\theta) = v_a T/L = t \quad (28)$$

Donde:

v = velocidad de flujo de agua en los poros de suelo (cm min^{-1}).

T = tiempo dimensional (min).

A = área transversal de la columna del suelo (56.7 cm^2).

θ = humedad volumétrica del suelo ($\text{cm}^3 \text{ cm}^{-3}$).

L = longitud de la columna del suelo (15 cm).

En el eje vertical se muestran las concentraciones relativas C_i/C_0 y C_{i+1}/C_0 correspondientes a estos momentos del tiempo o a los volúmenes relativos de lixiviado.

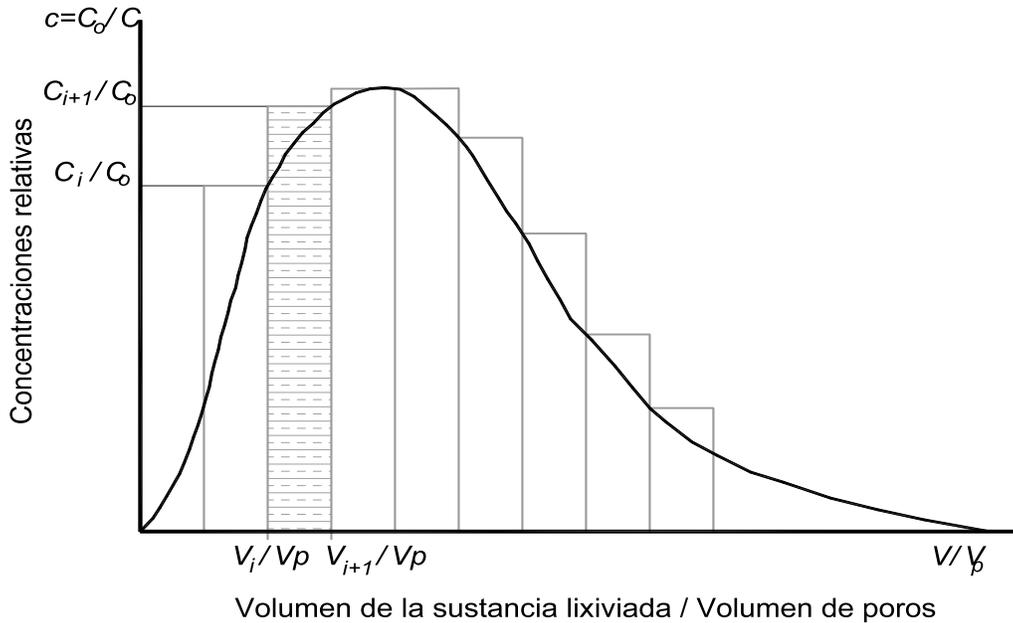


Figura 8. Ejemplo de la aplicación del método de momentos temporales a las graficas de elusión de atrazina y agua.

Las gráficas similares de elusión simultánea de atrazina, ^{18}O y/o Br^- se utilizaron para determinar dos parámetros del transporte de atrazina, los cuales se emplean en las ecuaciones (11) y (12): P (Peclet) y R (retardo del flujo de atrazina con respecto al agua). Para la determinación de estos parámetros se utilizó el método de momentos temporales (Kamra *et al.*, 2001):

$$R = \mu_1 - \frac{1}{2t_0} \quad (29)$$

Donde:

μ_1 es el primer momento normalizado (adimensional) correspondiente al medio tiempo de elusión (expresado a través de volumen adimensional de lixiviado V/V_p) en caso de obtención de la gráfica de elusión completa, es decir cuando la concentración final del lixiviado está igual a cero (adimensional).

$t_0 = vT_{pulso}/L$ es la duración adimensional de aplicación del pulso de atrazina.

T_{pulso} es la duración dimensional del pulso.

v es la velocidad medio de agua en los poros del suelo: $v = q_a/\theta$, donde q_a es la intensidad conocida de flujo de agua a través de columna del suelo; θ es la humedad volumétrica conocida del suelo en la columna.

$L = 15$ cm es la longitud de la columna.

$$P = \frac{2R^2}{\mu_2 - \frac{1}{12t_0}} \quad (30)$$

Donde:

μ_2 corresponde a la varianza de la gráfica de elusión completa, lo que es una medida de la extensión promedio de la gráfica de elusión con relación al tiempo medio de elusión.

R es retardo obtenido con la ecuación (29).

Los momentos μ_1 y μ_2 se obtienen analizando la forma geométrica de la gráfica de elusión $c(V/V_p)$.

Las formulas (29) y (30) corresponden al caso cuando la sustancia no es degradable (la Atrazina es degradable). Para aplicar las formulas (29) y (30) a las gráficas experimentales de elusión, las concentraciones C_T medidas en función del tiempo T después del inicio del experimento se multiplicaron por un coeficiente igual a $\exp(0.693T/T_{0.5})$.

Según las relaciones (19) y (20) los parámetros R y P permiten determinar las propiedades importantes de transporte del plaguicida v_s/v y λ .

4.5.3. Estimación del riesgo de contaminación del acuífero con atrazina en el sitio de estudio.

De acuerdo a CNA, (2002) en la zona de estudio, los niveles estáticos se encuentran en las profundidades de 10 a 50 m. Para evaluar el riesgo de contaminación del acuífero Pénjamo-Abasolo con atrazina, considerando que este herbicida es aplicado año con año, se pueden utilizar las siguientes metodologías:

1. Solución analítica $C(Z,T)$ a partir de las ecuaciones (11) y (12) bajo las condiciones de iniciales y de frontera correspondientes a las aplicaciones de atrazina en forma de pulso (Leij, F. J. and van Genuchten, M. Th. 1999).
2. Simplificada basada en la teoría de movimiento de los picos (máximos) de concentración en el suelo (Cheng, 1990; Lykov, 1968)

La aplicación de la primera requiere necesariamente de la obtención de cinco parámetros adimensionales provenientes de las ecuaciones (11) y (12), posteriormente los parámetros se introducen en un software que realiza el análisis de las graficas de elusión de atrazina. Al tener insuficiencia de datos experimentales, se prosiguió a aplicar el segundo enfoque en el cual se puede utilizar el dato sobre el tiempo de degradación media $T_{0.5}$ determinado a partir del balance de atrazina en las columnas. De acuerdo a Himel *et al.*, (1990) y Lykov (1968) cuando el pulso de plaguicida se aplica sobre la superficie, la distribución de la concentración de este plaguicida a lo largo del perfil del suelo $C(Z, T)$, tiene la forma de un onda (tipo gráfica de elusión). Aquí C es la concentración (mg en 1 L del agua del suelo o mg en 1 g del suelo seco), Z es la profundidad (m) y T el tiempo (días) después de la aplicación del plaguicida, La concentración máxima en esta onda C^{max} se mueve paulatinamente a lo largo del perfil del suelo reduciendo su valor debido a la dispersión del plaguicida. Desde el punto de vista de protección ambiental de las aguas subterráneas, es importante registrar ante todo las concentraciones máximas más peligrosas para la salud humana. La dependencia aproximada de C^{max} en función de la profundidad Z es la siguiente:

$$C_z^{max} = C_s^{max} e^{-az} \quad (31)$$

Donde:

C_s^{max} = concentración de esta sustancia en la superficie del suelo ($g L^{-1}$)

C_z^{max} = máxima concentración de esta sustancia ($g L^{-1}$) en la profundidad Z (m)

a = constante (m^{-1}).

Si se considerara al proceso de degradación de esta sustancia durante el transcurso de lixiviación, entonces la ecuación (31) se expresa de la siguiente forma:

$$C_z^{max} = C_s^{max} e^{-az} e^{-0.693 \frac{T}{T_{0.5}}} \quad (32)$$

Donde:

T = Duración del tiempo desde que aparece el plaguicida (días) en la profundidad Z con la concentración máxima C_z^{max}

$T_{0.5}$ = tiempo de degradación media del plaguicida en el suelo (días).

La constante a se puede calcular utilizando los datos experimentales sobre lixiviación de atrazina en columnas del suelo. Para esto se utilizan las concentraciones máximas

C_s^{max} ($g L^{-1}$) en la superficie de la columna al principio del experimento y C_L^{max} en la salida de la columna con longitud $L = 0.15$ m.

De la ecuación (32) se tiene:

$$a = \frac{1}{L} \ln \left(\frac{C_s^{max}}{C_L^{max}} e^{-0.693 \frac{T^{max}}{T_{0.5}}} \right) \quad (33)$$

Donde:

C_L^{max} = máxima concentración en la gráfica de elusión de atrazina ($g L^{-1}$)

T^{max} = tiempo cuando aparece la máxima concentración en la gráfica de elusión del plaguicida (en este caso de la atrazina) de la columna del suelo (días).

El tiempo T (días) de la fórmula (32) en el cual la atrazina después de ser aplicada a la superficie del suelo con concentración C_s^{max} alcanza al acuífero en la profundidad Z_a (m) es igual a:

$$T = \frac{Z_a}{\left(\frac{v_p v_r}{v \theta} \right)} \quad (34)$$

Donde:

v_p = velocidad conocida del movimiento de atrazina en los poros de la columna ($m día^{-1}$)

v = velocidad conocida del movimiento de agua en los poros de la columna ($m día^{-1}$)

v_r = intensidad promedio anual de recarga del acuífero ($m día^{-1}$)

θ = humedad media del suelo en la zona de aireación entre el acuífero y superficie del suelo promedio anual. Este valor se puede asumir igual a la capacidad de campo CC (Cuadro 2).

Por lo tanto, si se utilizan los datos experimentales para calcular la constante a con la formula (33) y con la fórmula (34) se calcula el tiempo T cuando aparece la concentración máxima C_L^{max} después de la aplicación de atrazina en la superficie del suelo, se puede determinar la concentración máxima de atrazina en la superficie del acuífero por medio de la ecuación (32).

Cabe señalar que este método considera como hipótesis que el perfil del suelo y subsuelo hasta el techo del acuífero es relativamente homogéneo en sus propiedades físicas. Los resultados del barrenado de este suelo en el sitio de referencia muestran que este perfil hasta por lo menos de 4 m de profundidad es relativamente homogéneo en su textura (Cuadros 2 y 3). En caso de que en los estratos inferiores se encuentren los subsuelos mas permeables que en la parte superior (hasta 4 m de profundidad) se puede esperar que la velocidad de percolación profunda del agua y sustancias químicas disueltas en ella puede ser mucho más alta que en el estrato superior.

Si se considera que el proceso de degradación de la atrazina es microbiológico y que en los estratos profundos (mayor a 0.5m. de profundidad) prácticamente no hay microorganismos, entonces con la ecuación (34) se puede calcular la concentración C_z^{max} para $Z = 0.5$ m y después calcular movimiento de la concentración C_z^{max} en los estratos más profundos (hasta el nivel de acuífero) con la ecuación (31) ignorando el proceso de degradación del plaguicida en estos estratos.

Con la finalidad de precisar los valores de C_s^{max} correspondientes a la superficie de las columnas experimentales y de los campos agrícolas, es necesario tomar en cuenta las siguientes consideraciones:

C_s^{max} corresponde al valor medio en la superficie del suelo. Para las columnas experimentales este valor se determina con la siguiente ecuación:

$$C_s^{max} = C_0 \left(\frac{d}{D} \right)^2 \quad (35)$$

Donde:

C_0 = concentración de atrazina en el pulso ($g L^{-1}$)

d = diámetro de mancha (cm) debajo de las goteras a través de las cuales se aplica atrazina en forma de un pulso

D = diámetro de la columna (8.5 cm).

Se observó que en algunos experimentos después de haber aplicado el pulso sobre la superficie de la columna, esta se cubrió con una lámina delgada de soluto de atrazina, por unos minutos. Por lo que se puede considerar $C_s^{max} = C_0$.

En campo donde se aplica un herbicida, el valor C_s^{max} debe calcularse considerando su concentración C_0 en el aspersor y la fracción de campo α cubierta con la maleza en la que se aplica dicho herbicida, es decir:

$$C_s = \alpha C_0 \quad (36)$$

Dado que una parte de atrazina aplicada a la maleza inevitablemente escurre hacia la superficie del suelo y otra es aplicada casualmente a algunas partes de la superficie desnuda, se puede asumir lo siguiente:

$$C_s^{max} \approx C_0 \quad (37)$$

4.5.4. Estimación de riesgo de contaminación de las aguas superficiales con atrazina en el sitio de estudio.

La concentración de un plaguicida no degradable C_{esc} ($g L^{-1}$) en el escurrimiento superficial se puede determinar de manera aproximada una vez que se sabe el contenido de plaguicida en la capa superficial del suelo al momento de formación del escurrimiento superficial (Himel *et al*, 1990):

$$C_{esc} = 0.05(C_{0-1})^{1.2} \quad (38)$$

Donde C_{0-1} = contenido de plaguicida (g de plaguicida en 1 kg del suelo seco) en el estrato superior de 1 cm de grosor al momento de formación del escurrimiento superficial. Varios días después de la aplicación del plaguicida a una concentración C_0 ($g L^{-1}$), la concentración C_{0-1} en el suelo puede paulatinamente reducirse debido a su degradación con la dinámica descrita en la fórmula (24) y además debido a la lixiviación profunda de una parte del plaguicida.

Si se expresa el valor C_{0-1} a través de la concentración del plaguicida en la solución del suelo, y si se considera que la concentración en este estrato $0-1$ cm es aproximadamente igual a la concentración aplicada C_0 ($g L^{-1}$), se puede estimar el contenido de plaguicida

C_{0-1} en el estrato superior de 1 cm de grosor al momento de formación del escurrimiento superficial con la siguiente ecuación:

$$C_{0-1} = \frac{C_0 \theta_{0-1}}{\rho_{0-1}} \zeta e^{-0.693 \frac{T}{T_{0.5}}} \quad (39)$$

Donde:

θ_{0-1} = humedad volumétrica ($\text{cm}^3 \text{cm}^{-3}$) del suelo en el estrato 0-1 cm en el momento de la aplicación del plaguicida.

ρ_{0-1} = densidad aparente del suelo (g cm^{-3}) en el estrato 0-1 cm en momento de aplicación del plaguicida.

ζ = fracción adimensional (de 0 a 1) de la concentración inicial del plaguicida (al momento de aplicación) que queda en el estrato 0-1 cm después de T días de aplicación del plaguicida (momento del escurrimiento superficial). Para el caso en donde no haya lluvia o riego, se puede considerar $\zeta = 1$, pues se desprecia la percolación profunda.

$T_{0.5}$ = período de degradación media del plaguicida (días).

Finalmente la fórmula para calcular la concentración C_{esc} del plaguicida en el agua del escurrimiento superficial (formado por la lluvia o riego en la parcela agrícola) se puede calcular con la fórmula siguiente:

$$C_{esc} = 0.05 \left(\frac{C_0 \theta_{0-1}}{\rho_{0-1}} \zeta e^{-0.693 \frac{T}{T_{0.5}}} \right)^{1.2} \quad (40)$$

Donde:

C_{esc} y C_0 se miden en g L^{-1} .

La cantidad de descarga de atrazina m_{sup} (kg ha^{-1}) en el escurrimiento superficial de volumen S (L ha^{-1}) entre toda área de la parcela agrícola se determina con la siguiente ecuación:

$$m_{sup} = C_{esc} * S \quad (41)$$

Donde:

C_{esc} en g L^{-1} y S se calcula con los métodos conocidos (Ritzema, 1994).

Conociendo los valores de C_{esc} , S y m_{sup} se puede estimar la concentración de plaguicida en el cuerpo del agua superficial a donde escurre el agua de la parcela agrícola.

5. ANÁLISIS DE RESULTADOS

5.1. Tiempo de la degradación media de la atrazina en el Vertisol.

Los balances de masa para atrazina y trazador del agua ^{18}O y Br^- , así como el tiempo de degradación media de atrazina $T_{0.5}$ en las cuatro columnas de Vertisol del estrato AB (25-40 cm) se presentan en el Cuadro 6. Información más precisa de estas cifras se presenta en el Anexo K.

Cuadro 6. Balance de masa de atrazina, ^{18}O y Br^- , y tiempo de degradación media de atrazina $T_{0.5}$

Col.	Sustancia	T_{fin} (h)	$v \cdot 10^{-2}$ (cm min^{-1})	C_0 (mg L^{-1})	T_0 (h)	M_{ent}	M_{sal}	M_{ret}	M_{degr}	δ	δ/M_{ent} (%)	$T_{0.5}$ (días)
						(mg)						
1	Atrazina	44.29	1.78	8.3	3.22	0.58	0.22	0.162	0.20	0	0	3.11
	^{18}O	19.61		1000.0	0.42	1.00	0.35	–	0.00	0.65	65.10	∞
2	Atrazina	638.41	0.38	126.0	1.96	1.26	0.57	0.374	0.32	0	0	63.22
	Br^-	95.23		978.1	1.96	9.78	8.76	–	0.00	1.02	10.43	∞
3	Atrazina	190.72	0.83	59.3	0.91	0.59	0.32	0.167	0.11	0	0	27.63
	^{18}O	66.38		1000.0	0.91	1.00	0.61	–	0.00	0.39	38.70	∞
4	Br^-	40.91	0.42	978.1	0.91	9.78	8.78	–	0.00	1.00	10.22	∞
	Atrazina	295.69		86.4	2.98	0.8	0.36	0.151	0.35	0	0	16.41
	Br^-	174.07		1469.9	2.98	14.70	12.41	–	0.000	2.29	15.57	∞

Nota: T_{fin} = duración del experimento sobre lixiviación de atrazina o trazador del agua ^{18}O y Br^- en la columna intacta de Vertisol de 15 cm de longitud (horas); v = velocidad media del agua en los poros del suelo. Para obtener el v es necesario multiplicar cada valor por 10^{-2} . Por ejemplo, $0.38 \cdot 10^{-2} = 0.0038 \text{ cm min}^{-1}$; C_0 = concentración de la sustancia en el pulso aplicado; M_{ent} = masa de la sustancia aplicada; M_{sal} = masa de la sustancia saliente; M_{ret} = masa de la sustancia retenida en la columna; M_{degr} = masa de la sustancia degradada durante el experimento; $\delta = M_{ent} - M_{sal} - M_{ret} - M_{degr}$ en caso de atrazina y $\delta = M_{ent} - M_{sal} - M_{degr}$ en caso de ^{18}O y Br^- , $T_{0.5}$ = tiempo de degradación media de atrazina, – significa ausencia de medición; ∞ se aplica considerando la sustancia no degradable.

Cabe señalar que en el Cuadro 6 la cantidad de atrazina degradada (M_{degr}) fue estimada como diferencia:

$$M_{degr} = M_{ent} - M_{sal} - M_{ret}$$

Se sabe que el isótopo ^{18}O ó anion de Br^- como trazadores del agua son estables y no se degradan. Por esto para ellos se considera que $M_{degr} = 0$. También se sabe que estas sustancias prácticamente no se adsorben en los suelos con carga superficial negativa de las partículas. Anteriormente se mencionó que la colecta de muestras de lixiviado con ^{18}O o Br^- se terminó después de haber transcurrido el primer volumen de poros, mientras que la colecta de lixiviados con atrazina se terminó después de haber transcurrido 5 ó 6 volúmenes de poros. Supuestamente esto debería significar para estas sustancias que $M_{ret} \cong 0$. En este trabajo no se midió la concentración retenida ^{18}O y Br^- en las columnas al final de los experimentos. Se midió solamente la concentración restante de atrazina.

Como se ve en el Cuadro 6 la cantidad de ^{18}O ó Br^- medida y finalmente saliente de las columnas siempre fue menor de la cantidad entrante. Esto significa que una parte de ^{18}O o Br^- se quedó todavía en forma temporal en las columnas de en forma diluida en el agua de poros del suelo. Es decir que se concluyeron los experimentos sin haberse logrado una sustitución completa del soluto. Se supone que de haberse continuado el proceso de lavado de las columnas, se habría llegado al balance: masa saliente = masa aplicada de ^{18}O o Br^- . Como puede verse en el Cuadro 6, la cantidad mínima de ^{18}O o Br^- retenida en el suelo al final del experimento (δ / M_{ent}), varió de 10 a 39% en las columnas 2 a 4. En estas columnas la duración del experimento con ^{18}O o Br^- fue de $T_{fin} = 41$ a 174 hrs, significamente mayor en comparación con la columna 1 donde $\delta / M_{ent} = 65.10\%$ y $T_{fin} = 20$ hrs. Esto significa que a la velocidad de flujo con la que se trabajó la columna 1, un tiempo de 20 hrs es insuficiente para lixiviar completamente el Br^- y que se debió haber considerado un tiempo de lixiviación por lo menos tres veces mayor. Por tal razón, los datos de lixiviación de los solutos obtenidas en estas columnas no son adecuados para profundizar en el análisis.

La cantidad de atrazina lixiviada en las columnas 1, 2, 3 y 4 fueron 38, 45, 53.8 y 42% de la dosis aplicada, en tanto que la cantidad de atrazina retenida en las columnas fue 28, 30, 28.2 y 17% y la cantidad degradada de 34, 25, 1.8, y 41%. (Cuadro 6)

En las columnas 2 a 4 el tiempo de degradación media $T_{0.5}$ de atrazina fue estimado en 16.41 a 63.22 días. La bibliografía reporta que el período de degradación media $T_{0.5}$ de atrazina en los suelos varía entre 12 y 60 días (Rowell, 1994; Hang y Nassetta, 2003) por lo que los valores obtenidos corresponden con la bibliografía.

Asumiendo que los experimentos de las columnas 2 a 4 son confiables, desde el punto de vista de los mismos rangos de valores δ / M_{ent} (de 10 a 39% con respecto a ^{18}O o Br^-) el tiempo de la degradación media de atrazina se determinó como valor medio entre los valores de $T_{0.5}$ obtenidos en cada una de estas columnas (2 a 4):

$$T_{0.5} = (63.22 + 27.63 + 16.41)/3 = 35.75 \cong 36 \text{ días.}$$

5.2. Análisis de las gráficas de elusión de atrazina y determinación de los parámetros de su transporte

En la Figura 9 se presentan las gráficas de elusión simultánea de atrazina y trazadores de agua ^{18}O y/o Br^- correspondientes a las cuatro columnas intactas de suelo Vertisol del horizonte AB (25-40 cm).

En estas graficas los ejes de las abscisas se presentan en volúmenes del soluto lixiviado expresado como fracción del volumen total de poros de cada columna ocupados con agua (soluto).

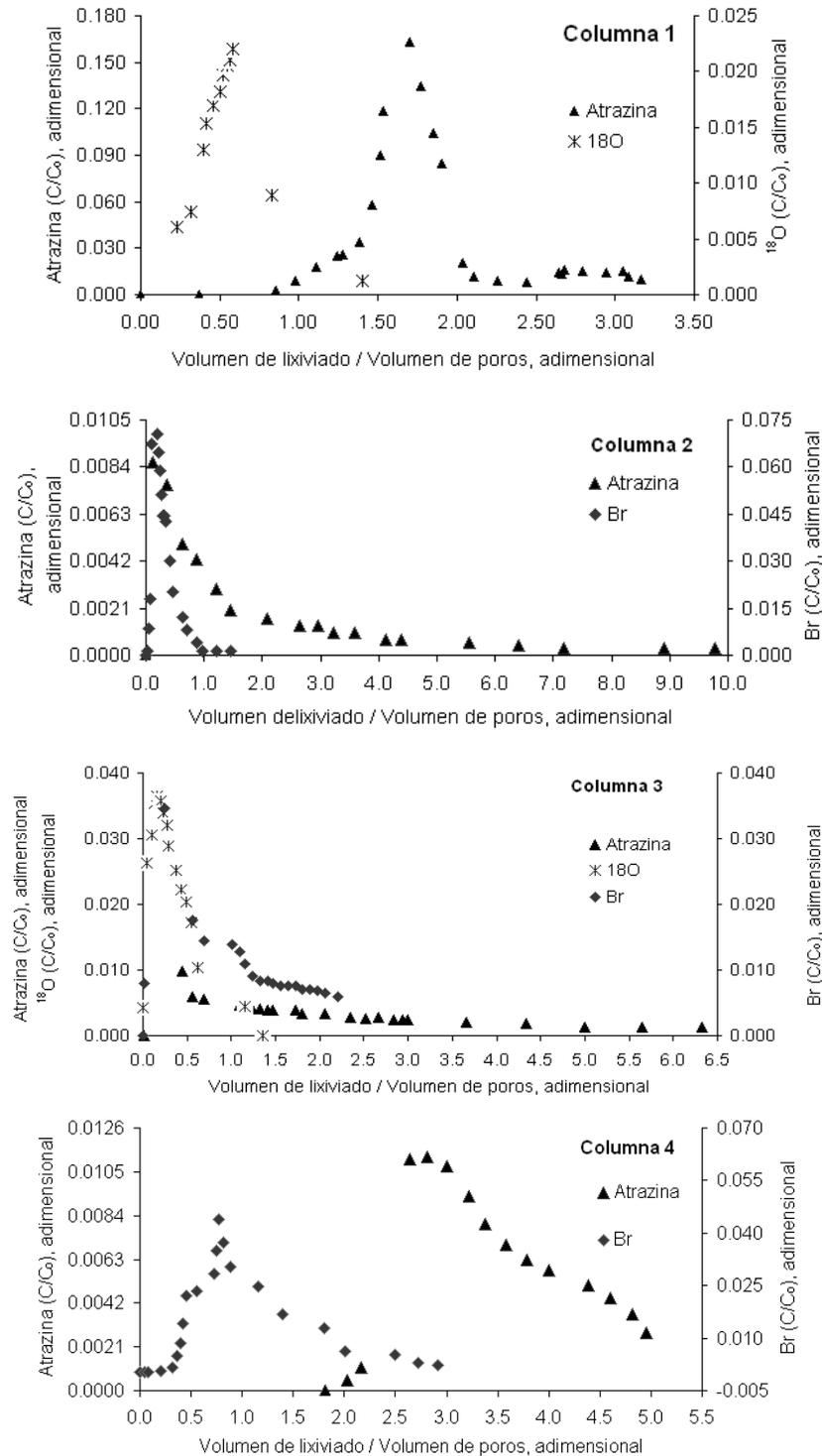


Figura 9. Gráfica de la dinámica de elusión de atrazina, ¹⁸O y/o Br⁻ en la columnas 1 a 4. C/C₀= concentraciones de atrazina, ¹⁸O y/o Br⁻ en el soluto lixiviado (C) como fracción de sus concentraciones C₀ en el pulso (C₀). Los datos sobre las concentraciones C₀, velocidades de flujo de agua, duración del pulso de aplicación de atrazina, ¹⁸O y/o Br⁻ y duración de observación del proceso de lixiviación de atrazina, ¹⁸O y/o Br⁻ se presentan en el Cuadro 6.

Los volúmenes de los poros ocupados con agua ($V_{poros} = \theta \cdot V_c$, donde θ = humedad volumétrica del suelo en la columna durante proceso de lixiviación; V_c = volumen de la columna) en diferentes columnas y duración de cambio de uno de estos volúmenes se presentan en el Cuadro 7.

Por lo general la forma de las graficas de la Figura 9 tiene un comportamiento similar. Durante el proceso de lavado de las columnas se observa crecimiento paulatino de la concentración saliente de atrazina o de un trazador de agua (^{18}O o Br^-) de 0 hasta un valor máximo C_{max} y reducción posterior de la concentración de la sustancia (atrazina, ^{18}O o Br^-). Las concentraciones máximas de cada sustancia C_{max} en el soluto saliente son muy variables y mucho menores de la concentración del soluto entrante C_0 (del pulso). La relación C_{max}/C_0 varía de 0.008 a 0.161 para atrazina y de 0.024 a 0.072 para ^{18}O o Br^- . Esto significa que en el proceso de lixiviación a través de columna de Vertisol de 15 cm de longitud la concentración de atrazina se disminuyó en 6 a 125 veces y la concentración de un trazador de agua (^{18}O o Br^-) se disminuyó en 14 a 42 veces. Tal gran disminución de la concentración de cada sustancia a lo largo de la columna posiblemente se explica por su disipación en el espacio poroso del suelo y en la solución del suelo (soluto) la cual rellena espacio poroso. Este efecto causa “estiramiento” de la gráfica de elusión de cada sustancia aplicada inicialmente en la superficie de la columna en forma de pulso prácticamente instantáneo: $T_0 = 0.4$ a 3.2 h en comparación con de $T_{fin} = 20$ a 638 h necesarias para casi terminar el proceso de lixiviación de la sustancia. El grado de “estiramiento” de la grafica imaginable rectangular del pulso $C_0(T)$ o $C_0[V(C_{max})/V_{poros}]$, el cual se observa en la gráfica de elusión, depende de la sustancia y de la propiedad fisico-química del suelo de cada columna (es decir, de cada repetición o mas bien de tratamiento del experimento). La relación entre la duración del experimento sobre lixiviación casi completa de cada sustancia (atrazina, ^{18}O o Br^-) y duración de aplicación de su pulso varía de 14 a 326 para atrazina y de 45 a 73 para ^{18}O o Br^- . Como regla la concentración máxima de un marcador de agua en el lixiviado aparece significativamente mas temprano que de atrazina. Si en lugar del tiempo utilizar el volumen de lixiviado, los máximos de concentración C_{max}/C_0 de los marcadores de agua aparecen en las gráficas de elusión

en 0.15 a 0.78 de volúmenes de poros rellenos con agua V_{poros} , mientras que la concentración máxima de atrazina en lixiviado aparece en 1.70 a 2.75 de volúmenes de poros (Figura 18 y Cuadro 7)

Cuadro 7. Algunas características de los experimentos y de las gráficas en la Figura 9

Columna	θ ($\text{cm}^3\text{cm}^{-3}$)	V_{poros} (cm^3)	v (cm min^{-1})	T_{VP} (h)	C_{max}/C_0 (adim)			$V(C_{max})/V_{poros}$		
					atrazina	^{18}O	Br	atrazina	^{18}O	Br
1	0.355	302.2	0.0178	14.04	0.161	0.024		1.70	0.61	
2	0.405	344.7	0.0038	65.23	0.009		0.072	0.20	0.20	
3	0.357	303.9	0.0083	30.17	-	0.038	0.035	-	0.15	0.20
4	0.250	212.8	0.0042	59.61	0.008		0.063	2.75		0.78

Nota: θ = humedad volumétrica del suelo Vertisol en la columna; V_{poros} = volumen de poros ocupados por agua (soluto) en el suelo de la columna; v = velocidad de agua (soluto) media en los poros del suelo; T_{VP} = duración de cambio de un volumen de poros; C_{max}/C_0 = la concentración máxima en el lixiviado como fracción de la concentración máxima en la entrada (en el pulso); $V(C_{max})/V_{poros}$ = volumen de lixiviado al momento de paso de la concentración máxima C_{max} como fracción de volumen total de poros de la columna ocupados con el agua (soluto); - no se ha registrado la concentración máxima C_{max} de atrazina.

La mayor tardanza en aparición de la concentración máxima en lixiviado de atrazina (en comparación con los trazadores de agua) posiblemente se explica por su parcial adsorción y degradación en el proceso de lixiviación. Es interesante señalar que en los experimentos en las columnas 2 y 3 las máximas concentraciones de marcador de agua (^{18}O o Br^-) aparecieron muy rápido en lixiviado: solamente en 0.15 a 0.20 de relación Volumen de lixiviado/ Volumen de poros. Esto posiblemente significa existencia de los conductos relativamente grandes (conductos preferenciales) a través de los cuales gran cantidad de soluto pasa en el suelo. Tales conductos pueden ser formados por las raíces, túneles hechos por los insectos o otros animales del suelo o/y algunas grietas de diferente naturaleza. Como comprobante de este supuesto sirve la observación que en la columna 3 la concentración máxima C_{max}/C_0 de atrazina apareció en el soluto lixiviado también en 0.20 de $V(C_{max})/V_{poros}$. Como fue mencionado antes, en la columna 3 no se ha registrado momento de aparición de la concentración máxima de atrazina en lixiviado.

Mediante la aplicación del método de momentos se determinaron los parámetros de transporte de atrazina en las cuatro columnas inalteradas del suelo Vertisol. Los parámetros calculados fueron el retardo R y Peclet P . Posteriormente a partir de estos parámetros se determinó la propiedad del suelo λ (dispersividad) y la velocidad de movimiento de atrazina en el suelo v_p expresada como fracción de la velocidad de movimiento del agua v : v_p/v . Estos valores se muestran en el Cuadro 8.

Cuadro 8. Parámetros de transporte de atrazina en columnas intactas de suelo Vertisol del estrato AB (25-40 cm) y propiedades λ y v_p/v

Parámetros de transporte de atrazina y propiedades λ y v_p/v	Columna			
	1	2	3	4
Retardo R (adim.)	1.67	2.19	2.28	3.38
Peclet P (adim.)	29.59	1.70	3.65	46.93
Dispersividad λ (cm)	0.51	8.81	4.10	0.32
Relación v_p/v_a (adim.)	0.59	0.46	0.44	0.29
Velocidad de movimiento de atrazina v_p (m día ⁻¹)	0.155	0.026	0.053	0.023

Nota: v_p/v = relación entre la velocidad de movimiento de atrazina (v_p) y del agua (v) en el suelo.

Según el Cuadro 8 el valor del parámetro retardo (R) de la atrazina en las columnas inalteradas de suelo Vertisol varía en un intervalo bastante estrecho: entre 1.67 y 3.38 (es decir en 2 veces) con un valor medio de 2.53 mientras que la velocidad de movimiento de atrazina varía en los experimentos de 0.023 a 0.155 m día⁻¹ (es decir en 7 veces). La estabilidad relativa de los valores de R en cuatro tratamientos de los experimentos señala buena calidad de los experimentos y que el valor encontrado medio de $R = 2.52$ se puede considerar como primera aproximación en los cálculos posteriores de migración de atrazina en los campos agrícolas.

Según la ecuación (19) el parámetro de retardo R refleja una propiedad importante de migración de atrazina en el suelo v_p/v que es la velocidad de su movimiento en el suelo v_p expresada como fracción de la velocidad de agua v :

$$\frac{v_p}{v} = \frac{1}{R}$$

De acuerdo al Cuadro 8 la relación v_p/v varía de 0.29 a 0.59 (con el valor medio de 0.45) lo cual indica que la atrazina se mueve 1.7 a 3.4 veces más lentamente que el agua. Es decir que mientras la velocidad del agua en los poros del suelo Vertisol es de 0.079 a 0.26m día⁻¹, la del atrazina es de 0.023 a 0.155m día⁻¹.

Por otra parte la determinación del parámetro Peclet (P) permite conocer la dispersividad del suelo λ , la cual es una característica de la geometría del espacio poroso del suelo. Para nuestro caso en el suelo Vertisol del estrato AB (25-40 cm) los valores de dispersividad fluctúan de 0.32 a 8.81 cm lo cual es típico para este tipo de suelos arcillosos (Leij y van Genuchten, 1999).

5.3. Estimación del riesgo de contaminación del medio ambiente con atrazina en el sitio de estudio.

5.3.1. Estimación de riesgo de contaminación del acuífero en el sitio de estudio.

De acuerdo a la ecuación (34) una vez que se realiza la aplicación del plaguicida en la superficie del terreno con la concentración C_s^{max} después de T días es posible que el plaguicida a esta concentración llegue al techo del acuífero. Para determinar C_z^{max} se necesitan conocer:

- a) El grosor del estrato del suelo y subsuelo hasta acuífero Z_a o grosor del estrato superior relativamente poco permeable (si abajo se encuentra un estrato altamente permeable de arena o grava).
- b) La constante a .
- c) El tiempo T .

En caso del sitio de muestréo no se conoce el grosor del estrato superior relativamente poco permeable. Sin embargo, como fue señalado anteriormente la profundidad mínima de la superficie de acuífero en la zona de estudio es $Z_a = 10$ m. Lógicamente en los lugares con menor valor de Z_a los acuíferos son mas vulnerables a la contaminación. Entonces se estimó aquí el máximo riesgo de contaminación del acuífero en las zonas donde el nivel freático está situado a la menor profundidad $Z_a = 10$ m. El tiempo T se determina con la ecuación (34):

$$T = \frac{Z_a}{\left(\frac{v_p}{v} \frac{v_r}{\theta}\right)}$$

Donde $v_p/v = 0.45$; $\theta = 0.357 \text{ cm}^3 \text{ cm}^{-3}$ y $v_r = 120 \text{ mm año}^{-1} = 0.329 \cdot 10^{-3} \text{ m día}^{-1}$. Entonces, al sustituir valores se obtiene el cálculo del tiempo en que la atrazina alcanza a el acuífero situado a 10 m de profundidad después de su aplicación. Se ha asumido que el perfil del suelo es relativamente homogéneo en su textura y permeabilidad hidráulica desde la superficie hasta el acuífero.

$$T = \frac{10}{\left(0.45 \frac{0.329 \cdot 10^{-3}}{0.357}\right)} = 24,113 \text{ días} \cong 66 \text{ años.}$$

Es decir, la atrazina puede llegar al acuífero 66 años después de su aplicación. Si se consideran los valores máximos de $v_p/v = 0.59$ determinados en nuestros experimentos, la duración T puede ser menor: $T \cong 50$ años.

La constante a se determina con la ecuación (33):

$$a = \frac{1}{L} \ln \left(\frac{C_0}{C_L^{\max}} e^{-0.693 \frac{T^{\max}}{T_{0.5}}} \right)$$

Donde $L = 0.15 \text{ m}$;

$$T_{0.5} = 36 \text{ días.}$$

Según el Cuadro 7 el valor medio de la relación $C_0/C_L^{\max} = (1/0.161 + 1/0.009 + 1/0.008)/3 \cong 81$.

Los valores de T^{\max} se calcularon así:

$$T^{\max} = [V(C_{\max})/V_{\text{poros}}] \cdot T_{VP}$$

Tomando los valores de $V(C_{\max})/V_{\text{poros}}$ y de T_{VP} para las columnas 1, 2 y 4 en el Cuadro 7 se estimó un valor medio de T^{\max} para las columnas 2, 3 y 4:

$$\begin{aligned} T^{\max} &= (1.70 \cdot 14.04 + 0.20 \cdot 65.23 + 2.75 \cdot 59.61)/3 \\ &= (23.9 + 13.0 + 163.9)/3 \cong 67 \text{ h} \cong 2.8 \text{ días.} \end{aligned}$$

Finalmente se obtuvo:

$$a = \frac{1}{0.15} \ln \left(81 e^{-0.693 \frac{2.8}{36}} \right) \cong 29 \text{ m}^{-1}$$

La concentración máxima de atrazina en la superficie de acuífero después de su aplicación se calculó con la ecuación (32):

$$C_z^{\max} = C_0 e^{-az} e^{-0.693 \frac{T}{T_{0.5}}} = 86.4 e^{-29*10} e^{-0.693 \frac{24113}{36}} = 0 \text{ mg L}^{-1}$$

Esto significa que no hay riesgo de contaminación de acuífero con atrazina. Esta conclusión corresponde al caso cuando atrazina se aplica solamente una vez. Un análisis más completo debe considerar el hecho de que atrazina se aplica cada año lo cual provoca un efecto acumulativo: los residuos de atrazina de un año (aproximadamente de orden de 10^{-3} de la concentración inicial) se acumulan a la cantidad depositada el siguiente año. Además la tasa de degradación de atrazina se reduce en estratos situados de 0.5 m de profundidad en adelante). Esto significa que el enfoque aplicado aquí posiblemente subestima el riesgo de contaminación del acuífero. Existen diferentes publicaciones donde se reporta contaminación de acuíferos en áreas agrícolas bajo riego (Himel *et al*, 1990), Es decir que si se considera la disminución significativa de la degradación de atrazina en los estratos inferiores y además el efecto acumulativo de las aplicaciones anuales del plaguicida, el riesgo de contaminación de acuífero en los sitios con profundidad del nivel freático menos de 5 a 10 m aumenta.

5.3.2. Estimación de riesgo de contaminación de las aguas superficiales.

En base a la ecuación (40) la concentración de atrazina C_{esc} (mg L^{-1}) en el agua escurrida por la superficie del terreno como producto de la primera lluvia ocurrida T días después de la aplicación del plaguicida con la concentración C_0 se puede estimar aproximadamente así:

$$C_{esc} = 50 \left(\frac{C_0 \theta_{0-1}}{\rho_{0-1}} e^{-0.693 \frac{T}{T_{0.5}}} \right)^{1.2}$$

Donde: $CC = 0.357 \text{ cm}^3 \text{ cm}^{-3}$; $\rho_{0-1} = 1.41 \text{ g cm}^{-3}$; $C_0 = 0.086 \text{ g L}^{-1}$ y $T_{0.5} = 36$ días.

Se tiene que $C_0\theta_{0-1}/\rho_{0-1} = 0.086 \cdot 0.357 / 1.406 = 0.022 \text{ g}$ de atrazina en 1 kg del suelo seco. A continuación se presentan los cálculos de la concentración de atrazina en el agua de escurrimiento provocada por la primera lluvia o riego en 1, 10, 20, 30 y 100 días después de aplicación del herbicida, asumiendo que la atrazina aplicada quedó retenida en la parte superficial del suelo en el estrato de 0 a 1cm de profundidad.

$$T = 1 \text{ día} \quad C_{esc} = 50 \left(0.022 e^{-0.693 \frac{1}{36}} \right)^{1.2} = 0.50 \text{ mg L}^{-1} \gg 0.002 \text{ mg L}^{-1}$$

$$T = 10 \text{ días} \quad C_{esc} = 50 \left(0.022 e^{-0.693 \frac{10}{36}} \right)^{1.2} = 0.41 \text{ mg L}^{-1} \gg 0.002 \text{ mg L}^{-1}$$

$$T = 20 \text{ días} \quad C_{esc} = 50 \left(0.022 e^{-0.693 \frac{20}{36}} \right)^{1.2} = 0.32 \text{ mg L}^{-1} \gg 0.002 \text{ mg L}^{-1}$$

$$T = 30 \text{ días} \quad C_{esc} = 50 \left(0.022 e^{-0.693 \frac{30}{36}} \right)^{1.2} = 0.26 \text{ mg L}^{-1} \gg 0.002 \text{ mg L}^{-1}$$

$$T = 100 \text{ días} \quad C_{esc} = 50 \left(0.022 e^{-0.693 \frac{100}{36}} \right)^{1.2} = 0.05 \text{ mg L}^{-1} \gg 0.002 \text{ mg L}^{-1}$$

Como se puede observar desde el día 1 hasta el 100 las concentraciones de atrazina escurrida son superiores a la norma sanitaria (igual a 0.002 mg L^{-1} , Norma Oficial Mexicana, 2007). Esto indica que el riesgo de contaminación de las aguas superficiales en las áreas donde se aplica atrazina es muy alto. La concentración de atrazina en el agua escurrida puede llegar a ser más de 130 veces superior a la concentración permisible si el riego o escurrimiento causado por la lluvia ocurre hasta 30 días después de la aplicación de atrazina. La concentración de atrazina en las aguas de riego o de lluvia escurridas superficialmente supera la concentración permisible en 25 veces aún si este escurrimiento se forma 100 días después de aplicación de atrazina.

6. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

6.1. Conclusiones.

1. Los experimentos sobre lixiviación de atrazina en cuatro columnas intactas del suelo Vertisol del estrato superior AB (25-40 cm) permitieron obtener las graficas de elusión de atrazina y del trazador del agua ^{18}O y/o Br^- . Después de haber hecho el análisis correspondiente se concluye lo siguiente:
 - El tiempo de degradación media de la atrazina en el suelo Vertisol es de alrededor de 36 días, el cual se obtuvo mediante el análisis del balance de masa de atrazina en las columnas experimentales.
 - La velocidad de movimiento de la atrazina es de 1.7 a 3.4 veces menor a la del agua.
 - La velocidad relativa de movimiento de la atrazina medida como fracción de la velocidad de movimiento de agua no depende de la intensidad de lluvia (por lo menos dentro de rango estudiado de su variación de 0.04 a 0.17 mm min^{-1}) ni de la concentración de atrazina aplicada (de 8.28 a 126 mg L^{-1}). La velocidad absoluta de movimiento de atrazina depende de la velocidad de movimiento de agua, la cual depende de la intensidad de lluvia, de la textura y estructura del suelo y su permeabilidad hidráulica.
 - Las concentraciones máximas de atrazina cuantificadas en el lixiviado son significativamente menores a las concentraciones de los pulsos (0.008 a 0.161 de la concentración de atrazina aplicada en la superficie del suelo), lo cual se debe a la tasa de degradación de atrazina y a los efectos de adsorción en las partículas del suelo.
 - Las concentraciones máximas de atrazina en el lixiviado son mayores cuando la intensidad de lavado del suelo es mayor.
 - Los primeros datos de los trazadores ^{18}O y/o Br^- aparecieron en 0.6 a 3.22 h, lo que es mucho menor al tiempo necesario para desplazar y sustituir un volumen de poros ocupados con agua en la columna. Esto significa que el movimiento de agua y de la sustancia disuelta en ella (bromo o atrazina) ocurre no tanto a través de toda la sección transversal del suelo sino

principalmente a través de conductos formados por la inter-relación de poros relativamente grandes, es decir a través de rutas preferenciales.

- La dispersividad del suelo está dentro del rango de 0.32 a 8.81 cm lo que corresponde a los datos bibliográficos para los suelos arcillosos.
 - Después de haber realizado el análisis del riesgo de contaminación del medio ambiente con atrazina en el sitio de referencia, se concluye que prácticamente no existe riesgo de contaminación del acuífero en el sitio de estudio donde el nivel freático se ubica en la profundidad de orden de 50 m. Sin embargo, en los sitios donde el nivel freático se ubica en las profundidades menores de 10 m existe riesgo de contaminación del acuífero.
2. Existe un gran riesgo de contaminación de las aguas superficiales debido a que la concentración de atrazina escurrida (como producto de la caída de lluvia o aplicación de riego) puede llegar a ser hasta 130 veces mayor a la permisible aun si el primer evento de esorrentía superficial ocurre después de 30 días despues que se aplico atrazina.

6.2. Recomendaciones.

1. La metodología de investigación sobre la dinámica de lixiviación de atrazina y de trazadores del agua en columnas intactas del suelo aplicado en el presente trabajo, puede ser utilizado en investigaciones similares, en otro tipo de suelo y otras sustancias agroquímicas.
2. Se recomienda que cuando se lleven a cabo este tipo de experimentos se colecte la mayor cantidad de muestras posibles en intervalos de tiempo corto con la finalidad de obtener gráficas de elusión de mejor calidad, así como también dejar que el experimento corra el tiempo que sea necesario (posiblemente hasta un año o mas) para finalizar adecuadamente el proceso de lixiviación. De esta manera habrá más datos y mayor confiabilidad en los resultados de los experimentos. Otro aspecto importante y que no se debe de olvidar es la tomar de una muestra

de los pulsos aplicados, ya que este dato es fundamental para el análisis del balance de masa.

3. Con la finalidad de conocer de manera mas clara el proceso de migración de sustancias agroquímicas se recomienda que se realicen investigaciones similares pero en diferentes estratos del perfil del suelo. De esta manera los diagnósticos que se lleguen a realizar tendrán mayor confiabilidad.

7. LITERATURA CITADA

- Arévila A., Ramos J. y Jiménez B. 1997. Evaluación de la contaminación dispersas por agroquímicos en México. *Ingeniería Ambiental*, 31: 22-32 pp.
- Bejat L., Perfect, E. Quisenberry, V. Coyne M. and Haszler G. 2000. Solute transport as related to soil structure in unsaturated intact soil blocks. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 64 pp.
- Bromyl M, Hinz C, Aylmore LAG. 2007. Relation of dispersivity to properties of homogeneous saturated repacked soil columns. *European Journal of Soil Science*. 58: 293-301 pp.
- Chen W, Wagenet RJ. 1997. Description of atrazine transport in soil with heterogeneous nonequilibrium sorption. *Soil Science Society of American Journal*. 61: 360-371 pp.
- Close ME, Magesan G, Lee R, Stewart M, Hadfield J. 2003. Field study of pesticide leaching in an allophanic soil in New Zealand. 1: Experimental results. *Australian Journal of Soil Research*. 41: 809-824 pp.
- CNA 2002. Disponibilidad de Aguas Subterráneas en el Acuífero Pénjamo-Abasolo, Estado de Guanajuato. Ed. Subgerencia de Evaluación y Modelación Hidrogeológica (formato pdf): 11 p.

- Correia FV, Macrae A, Guilherme LRG, Langenbach T. 2007 Atrazine sorption and fate in a Ultisol from humid tropical Brazil. *Chemosphere*. 67: 847-854 pp.
- Custodio E. y Llamas M. 1975. *Hidrología subterránea*. Tomo II. Ed. Omega. Barcelona, España. pp. 1196-1209.
- Delphin J. y Chapot J. 2006. Leaching of atrazine, metolachlor and diuron in the field in relation to their injection depth into a sil loam soil. *Chemosphere*. 64: 1862-1869 pp.
- Etchevers B. 1992. Manual de Métodos para Análisis de Suelos, Plantas, Aguas y Fertilizantes. Análisis Rutinarios en Estudios y Programas de Fertilidad. Ed. Lab. de fertilidad. Centro de Edafología. Colegio de Postgraduados. Montecillo, México. sn.
- FAO UNESCO. 2003. Irrigation, Drainage and Salinity. An International Sourcebook. Publ. UNESCO-Hutchison, 510 p.
- Fuentes C., Lozano A., Guerrero A. 2003. Comportamiento y destino ambiental de la atrazina en el suelo: detección por el HPLC y ^{14}C de las concentraciones ambientales bajo condiciones controladas y de campo en Saldaña – Tolima. *Agronomía Colombiana*, 21: 29-48 pp.
- Gaber H, Inskeep W, Comfort S, Wraith J. 1995. Nonequilibrium transport of Atrazine through large intact soil cores. *Soil Science Society of America Journal*. 59: 60-67 pp.
- Gamerding A, Lemley A, Wagenet R. 1991. Nonequilibrium sorption and degradation of three 2-chloro-s-triazine herbicides in soil water systems. *Journal of Environmental Quality*. 20: 815-822 pp.
- Gamerding A, Wagenet R, van Genuchten M. 1990. Application of two-site/two-region models for studying simultaneous nonequilibrium transport and degradation of pesticides. *Soil Science Society of America Journal*. 54: 957-963.
- Graham P. H. 2000. Nitrogen transformation. *In: Handbook of Soil Science* (Edit. M.E. Sumner). Publ. CRC Press, USA. 139–148 pp.

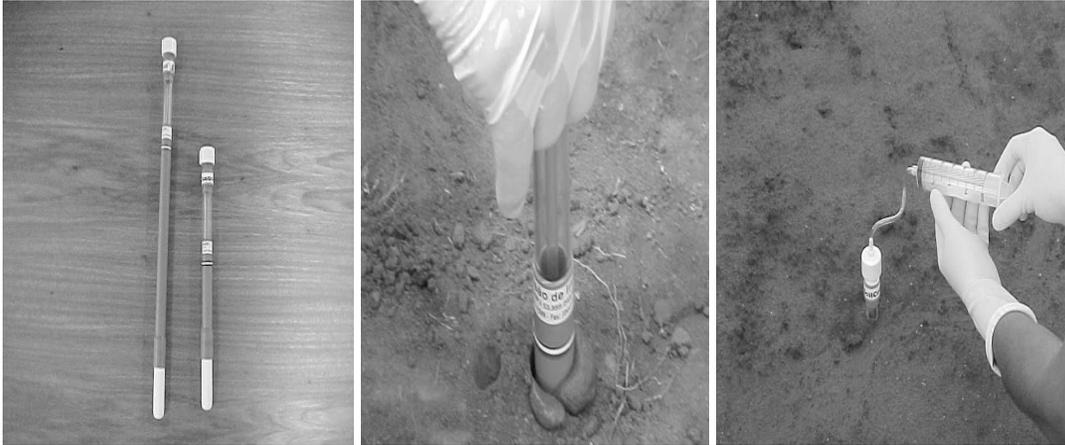
- Groot R., P. de Willigen and E.L.J. Verberne (Edit.). 1991. Nitrogen turnover in the soil - crop system. *Fertilizer Research*, 27: 141-184 pp.
- Hang S. y Nassetta M. 2003. Evolución de la degradación de atrazina en dos perfiles de suelo de la provincia de Córdoba. *RIA*, 32: 57-69 pp.
- Himel, C., Loats, H. y Bailley, G. 1990. Pesticide sources to the Soil and Principles of Spray Physics. *Pesticides in the soil Environment: Processes, Impacts, and modeling. Chapter 2, SSSA book series: Soil Sci. Soc. Am., Inc., Madison, Wisconsin, USA.* 7-50 pp.
- Instituto Nacional de Ecología (INE). 2000. Características de peligrosidad ambiental de los plaguicidas. Ed. INE, México, D. F. 270 p.
- Jacobsen O., Moldrup P., Lansen C., Konnerup L. and Petersen L. 1997. Particle transport in macropores of undisturbed soil columns. *Journal of Hydrology* 196: 185-203 pp.
- Jiménez-Cisneros B.E. 2001. La Contaminación Ambiental en México. Causas, Efectos y Tecnología. Ed. Limusa, México. 925 p.
- Kamra S., Lennartz B., Van G. and Widmoser P. 2001. Evaluating non-equilibrium solute transport in small soil columns. *Journal of Contaminant Hydrology*, 48: 189-212 pp.
- Klaassen C.D., Watkins J.B. and Casasertt D. 1999. Manual de Toxicología. Ed Mc Graw-Hill, México.
- Leij F. J. and van Genuchten, M. Th. 1999. Principles of solute transport. *In: Agricultural Drainage, Agronomy Series, No. 38.* R. W. Skaggs and J. van Schilfgaarde (Edit.). ASA, CSSA and SSSA Publ. Madison, Wisconsin, USA. 331-359 pp.
- Logsdon S., Keller, K. and Moorman, T. Measured and predicted solute leaching from multiple undisturbed soil columns soil. *Sci. Soc. Am. J.*, 66: sp.
- Lykov A.V. 1968. Theory of Thermal Conductivity. Ed. MIR, Moscow, Russia. 599 pp.

- Ma L, Selim H. 1997 Evaluation of nonequilibrium models for predicting atrazine transport in soils. *Soil Science Society of America Journal*. 61: 1299-1307 pp.
- Madrigal., Benoit P., Barriuso E., Réal B., Dutertre A., Moquet M., Trejo M. y Ortiz L. 2007. Degradación de plaguicidas en dispositivos amortiguadores: barreras de hierba y zonas arboladas: caso del isoproturón. *Agrociencia*, 41: 205-217 pp.
- Martínez B.J. 1986. Drenaje Agrícola, v. 1. Manual Técnico No. 5, Publ. Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación, Madrid, España. 183 p.
- Mersie W, Seybold C, Tsegaye T. 1999. Movement, adsorption and mineralization of atrazine in two soils with and without switchgrass (*Panicum virgatum*) roots. *European Journal of Soil Science*. 50: 343-349 pp.
- Mohammad H., Badii Z., Garza R., Graza V. y Landeros J. 2005. Los indicadores biológicos en la evaluación de la contaminación por agroquímicos en ecosistemas acuáticos y asociados. *CUICYT*. 6: 4-20 pp.
- Montoya J, Costa J, Liedl R, Bedmar F, Daniel P. 2006. Effects of soil type and tillage practice on atrazine transport through intact soil cores. *Geoderma*. 137: 161-173 pp.
- Müller K, Smith R, James T, Holland P, Rahman A. 2003. Spatial variability of atrazine dissipation in an allophanic soil. *Pest Management Science*. 59: 893-903 pp.
- Norma Oficial Mexicana. 2007. PROY-NOM-SSA1-250-2007. Agua para Uso y Consumo Humano. Límites Máximos Permisibles de la Calidad del Agua, Control y Vigilancia de los Sistemas de Abastecimiento.
- Normales Climatológicas de la República Mexicana [en línea], disponible en Internet: <http://smn.cna.gob.mx/productos/productos.html>, 10/12/07 12:33
- OECD (1996, 2002). Environmental Performance Reviews: New Zealand. OECD, Paris, France. Disponible en: <http://www.oecd.org/dataoecd/53/12/2958351.pdf>.
- Pang L., Goltz M., Close M., 2003. Application of the method of temporal moments to interpret solute transport with sorption and degradation. *Journal of Contaminant Hydrology*, 60: 123-134 pp.

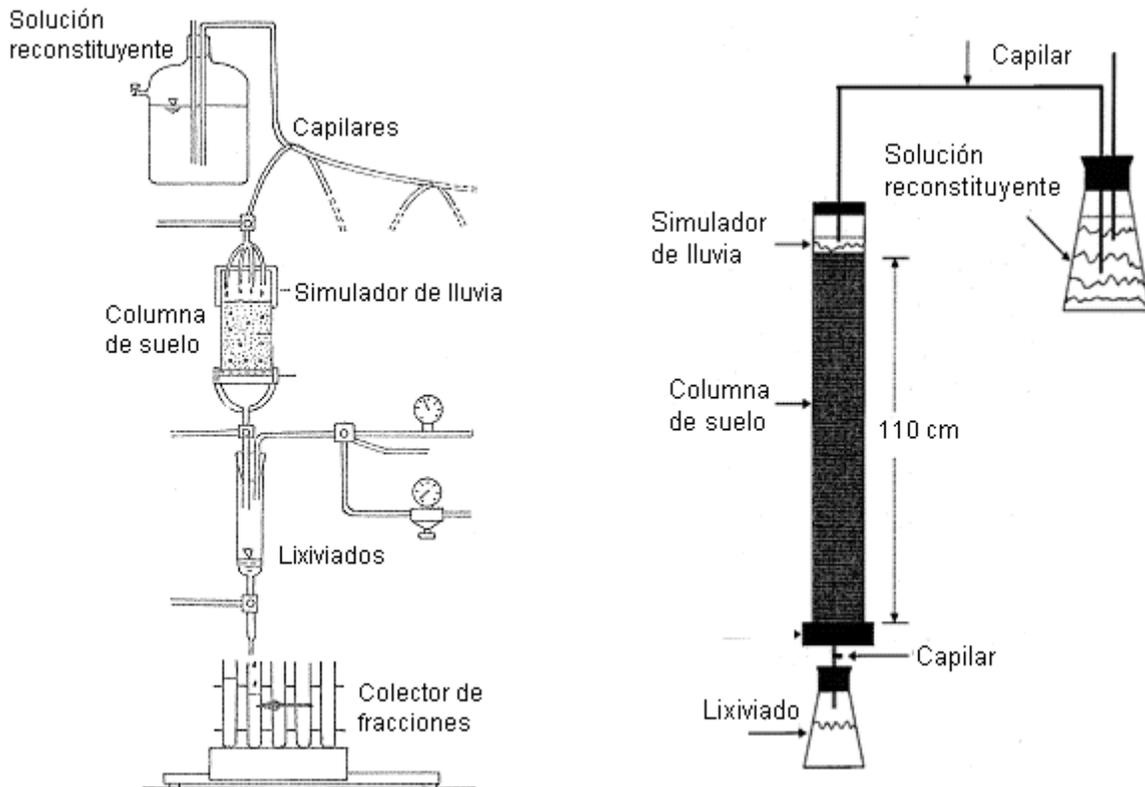
- Prado B. 2006. Etude du Movement de l' Eau et du Transfert Réactif du Nitrate dans les Sols Volcaniques du Basin Versant Élémentaire de la Loma, Mexique (Tesis de doctorado). Universite Joseph Fourier-Grenoble I Terre, Universe & Environnement. France. 231 p.
- Ritzema H. P. (Editor). 1994. Drainage principles and applications. ILRI Publication 16, The Netherlands. 1066 p.
- Rowell D. L. 1994. Soil Science: Methods and Applications. Longman Scientific & Technical, Harlow, UK. 350 p.
- Rubin H., N. Narkis and J. Carbery (Edit.). 1998. Soil and Aquifer Pollution. Non-Aqueous Phase Liquids – Contamination and Reclamation. Publ. Springer-Verlag, New York, USA, 412 p.
- Ruiz J. F. 1991. Causas y Consecuencias de la Contaminación del Suelo. Publ UACH., México. 63 p.
- S.S.S.A, I. 1966. Pesticides and their effects on soils and water; No.8. Madison, Wisc., USA. Sn.
- Seckler D., Amarasinghe, U., Molden, D., Silva, R. & Barker, R. 1998. World Water Demand and Supply in XXI century: Scenarios and Issues, Report No 19, IWMI, Colombo, Sri Lanka. 141 p.
- Seoáñez C. 1999. Contaminación del Suelo: Estudios, Tratamiento y Gestión. Ed. Mundi-prensa. México, D.F. 486 p.
- Servicio Meteorológico Nacional. 1982. Normales Climatológicas de la República Mexicana período 1941-1970. México, D. F. 1650 p.
- <http://smn.cna.gob.mx/productos/productos.html>.
- Shukla M. K., Ellsworth, T. R., Hudson R. J. and Nielsen D. R. 2003. Effect of water flux on solute velocity and dispersion. Soil Sci. Soc. Am. J., 67: 449-457 pp.

- Singh G, van Genuchten MTh, Spencer WF, Claiath MM, Yates SR (1996) Measured and predicted transport of two s-triazine herbicides through soil columns. *Water, Air and Soil Pollution*. 86: 137-149 pp.
- Smetnik A.A., and Guber A.K. 1997. Verification of a mathematical model for pesticide transport in typical chernozem. *Eurasian Soil Science*, 10: 1260 – 1264 pp.
- Sonon I. and Schwab A. 2004. Transport and persistence of nitrate, atrazine, and alachlor in large intact soil columns under two levels of moisture content. *Soil Science*, 169: 541-553 pp.
- Sparks D.L. 1995. *Environmental Soil Chemistry*. Publ. Academic Press, USA, 267 p.
- Stolpe NB, Kuzila MS (2002) Relative movility of Atrazine, 2,4-D and Dicamba in volcanic soils of south-central Chile. *Soil Science*. 5: 338-345 pp.
- Toride N., Leij, F. J. and van Genuchten, M. Th. 1999. The CXTFIT Code for Estimating Transport Parameters from Laboratory or Field Tracer Experiments. USDA Publ., USA. 119 p.
- USDA-NRCS. 2008. [en línea] Wikipedia, la Encyclopedia Libre, [citado el 18 de febrero de 2008]. Disponible en Internet: <http://es.wikipedia.org/wiki/Vertisol>
- Van Genuchten M. Th., 1989. Two-site/two-region models for pesticide transport and degradation: theoretical development and analytical solutions. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 53: 1303-1310 pp.
- Weber, J. B., Taylor, K. A., and Wilkerson, G. G. 2006. Soil and Herbicide Properties Influenced Mobility of Atrazine, Metolachlor, nad Primisulfuron-Methyl in Field Lysimeters. *Agronomy Journal*, 98: 8-18 pp.

8. ANEXOS



Anexo A. Lisímetro de succión, instalación y muestreo de solución en suelo.
Fuente: <http://tierra.rediris.es/hidrored/ponencias/Heraldo.html>



Anexo B. Esquema de dos dispositivos en columna empleados en el estudio del transporte de plaguicidas (Kamra *et al.*, 2001; Sonon *et al.*, 2004)

CROQUIS DE LOCALIZACIÓN DEL SITIO DE MUESTREO

SIMBOLOGIA	
	POBLADO
	CARRETERA LIBRE
	DREN COLECTOR
	CAMINO DE TERRACERIA
	SITIOS DE MUESTREO
	POZO



Pozo 1

Pozo 2

PROVIDENCIA DE NEGRETE

Ejido de Providencia de Negrete

Sitio de estudio

Ejido de Tacubaya

Canal colector

Camino de terraceria

Ejido de las Trojes

LAS TROJES

TACUBAYA

A PENAMA

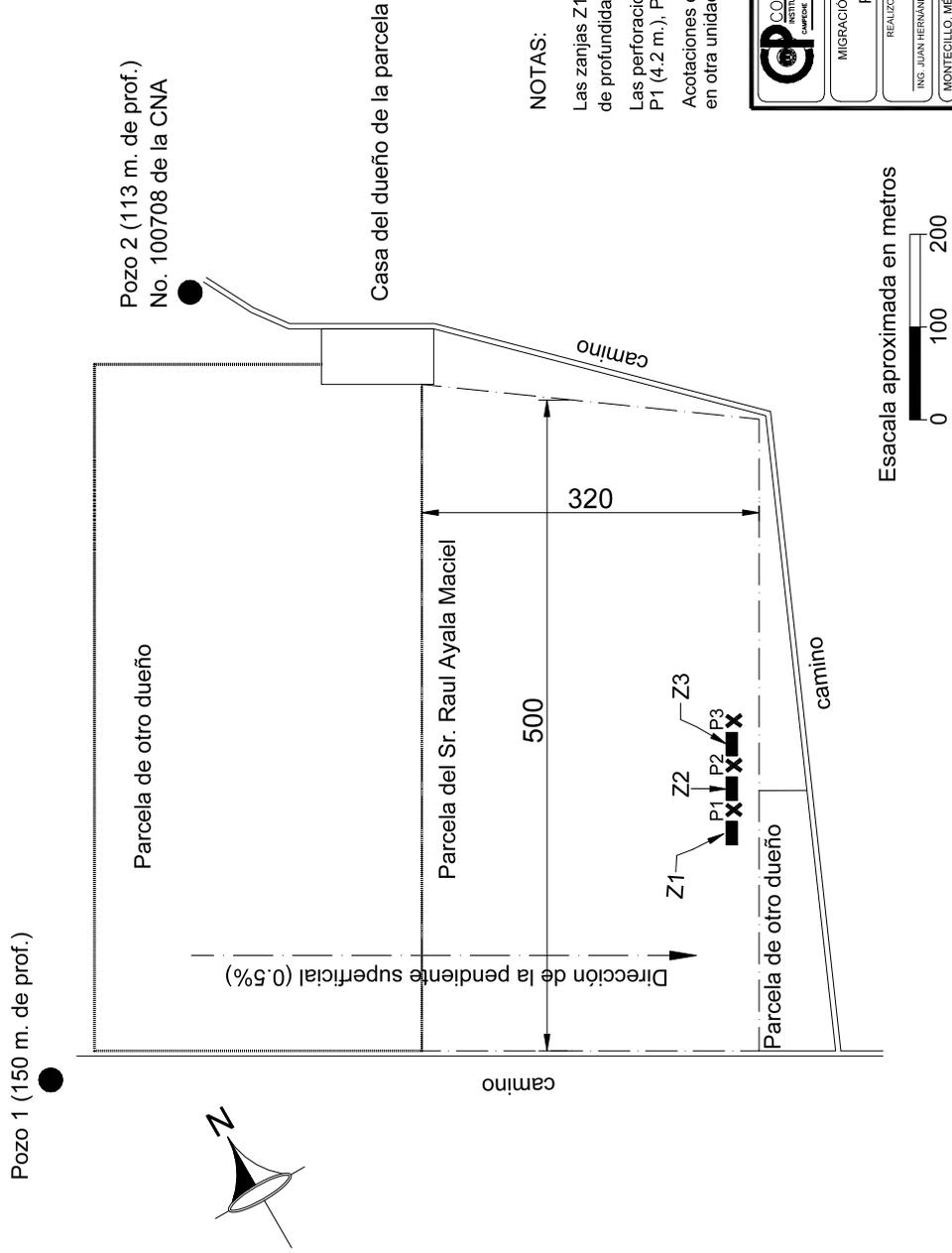
AL MARMOLO

NOTA:
El plano esta fuera de escala ya que es informativo.

<p>COLEGIO DE POSTGRADUADOS INSTITUCIÓN DE ENSEÑANZA E INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS AGRICOLAS CAMPESITE - CORDOVA - MEXICO - PUEBLA - SAN LUIS POTOSÍ - TAMAULIPAS - VERACRUZ ESPECIALIDAD DE HIDROLOGÍAS</p>	<p>MIGRACIÓN DE ATRAZINA EN EL SUELO VERTISOL</p> <p>PLANO GENERAL</p>
	<p>REALIZO: DR. JUAN HERNÁNDEZ VARGAS</p> <p>REVISÓ: DR. IGOR NIJKOSKI GAVRILOV</p> <p>MONTECILLO, MEX. NOVIEMBRE 2006</p> <p>PLANO 1 DE 2</p>

Anexo C. Croquis general del sitio de muestreo

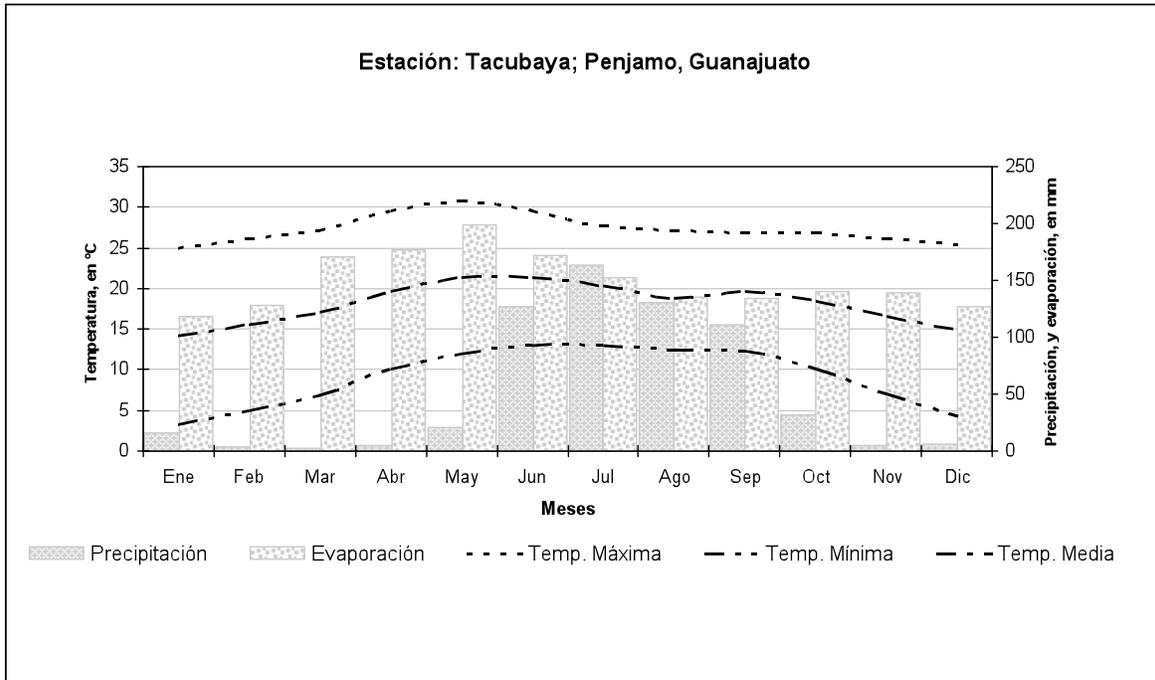
PARCELA DE ESTUDIO



NOTAS:

Las zanjas Z1, Z2 y Z3 fueron de 1.3 m. de profundidad
 Las perforaciones fueron:
 P1 (4.2 m.), P2 (1.2 m.) y P3 (1.2 m.)
 Acotaciones en metros salvo las indicadas en otra unidad.

<p>COLEGIO DE POSTGRADUADOS INSTITUCIÓN DE ENSEÑANZA E INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS AGRARIAS <small>Guantepec - Oaxaca - México - San Luis Potosí - México - Veracruz</small></p>	<p>ESPECIALIDAD DE INGENIERERÍAS</p>
	<p>MIGRACION DE ATRAZINA EN EL SUELO VERTISOL</p>
<p>REALIZÓ: ING. JUAN HERNÁNDEZ VARGAS</p>	<p>REVISÓ: DR. IGORJI NIKOSKI GAVRILOV</p>
<p>MONTECILLO, MEX.</p>	<p>NOVIEMBRE-2006</p>
<p>PARCELA DE ESTUDIO</p>	
<p>PLANO 2 DE 2</p>	

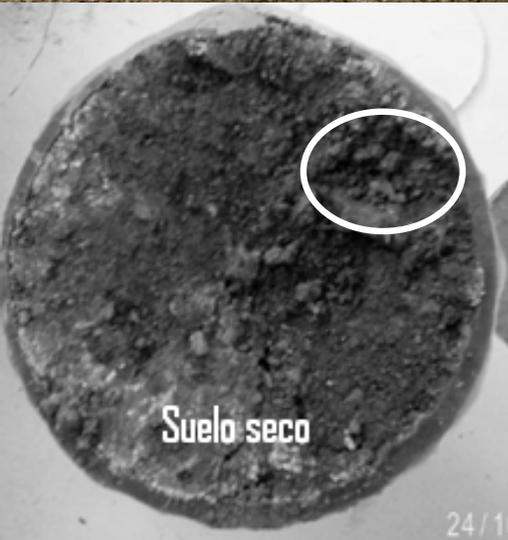


Anexo E. Climograma de la zona de estudio.

<http://smn.cna.gob.mx/productos/productos.html>, 10/12/07 12:33



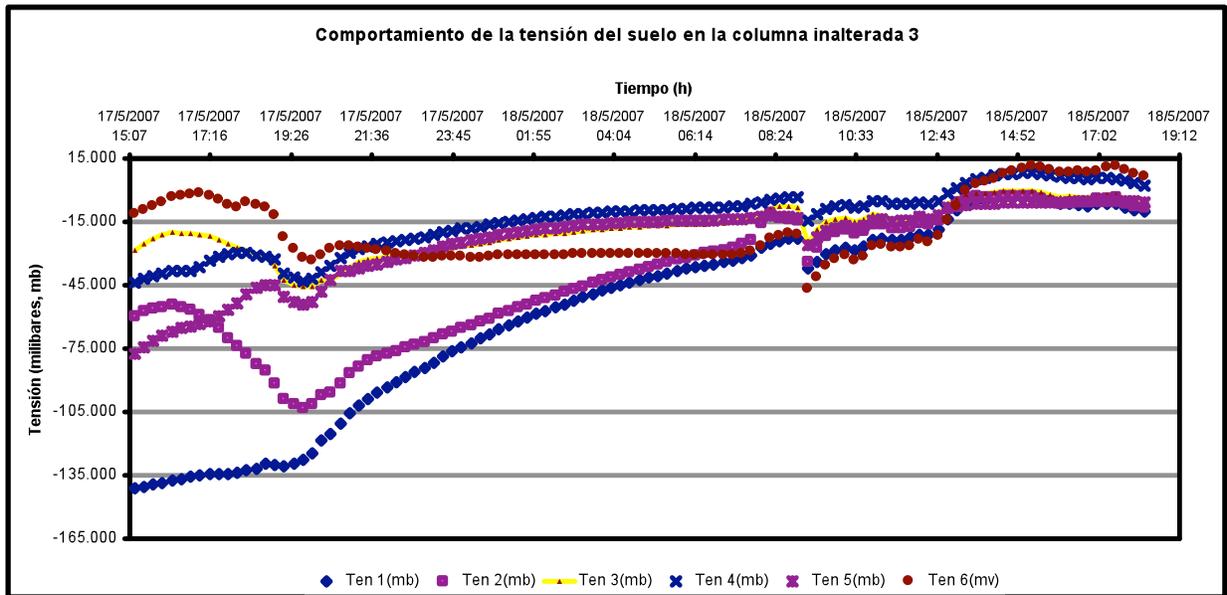
Anexo F. Perfil de un suelo Vertisol. Fuente: <http://es.wikipedia.org/wiki/Vertisol>



Anexo G. Verificación de la penetración lateral de parafina en las columnas inalteradas



Anexo H. Toma de muestras inalteradas en el sitio de estudio.



Anexo I. Monitoreo de la humedad en la columna 3. Desde el inicio del flujo hasta el régimen permanente.

Anexo J. Metodología de extracción de atrazina en fase sólida.

Una vez que se suspende el experimento de lixiviación se considera que una parte de la atrazina aplicada en el pulso es lixiviada y otra parte queda retenida en el suelo. Para conocer la cantidad retenida se aplica la metodología de extracción de atrazina en la fase sólida. Esta requiere de 50g de suelo seco, 30 ml de agua y de 70ml de metanol.

Material

- Agitador rotativo Eberbach con capacidad de 230 agitadas/minuto.
- Mezclador eléctrico.
- Frasco oscuro
- Metanol (MeOH)
- Agua desionizada
- Agua desionizada con calidad HPLC (Milli-Q water)
- Bomba de vacío
- Caja de vacío (C18) y con tubos capilares especiales para el C18
- Pipetas Pasteur.
- Cartuchos C18 (uno por cada muestra de suelo)
- Matraces para agitación.
- Tubos de ensaye. (Adecuados para ser usados en la caja de vacío C18).
- Metanol
- Viales de 1.5 ml

Procedimiento

1. Se toman muestras de suelo húmedo de la parte superior e inferior de la columna, se determina la humedad gravimétrica θ_g de cada muestra y con esto se calcula la cantidad de suelo húmedo necesario para tener 50g de suelo seco. Posteriormente se coloca en un matraz y se le añade agua a la muestra de suelo hasta tener 30ml. Después se le agregan 70 ml de metanol (55.44g) para remover la atrazina contenida en solución. (Cuadro 9)
2. El matraz se agito durante una hora a 230 rpm y se dejo sedimentar por una noche para obtener un sobrenadante claro, en algunos casos basta con que se deje una hora. Sin agitar los matraces se extrajo con pipeta Pasteur 5g del

sobrenadante (una pipeta por muestra) y se deposita el sobrenadante en un frasco previamente pesado. A cada frasco se le añaden 45g de agua desionizada y se agitan manualmente.

Cuadro 9. Determinaciones iniciales en la metodología de extracción de atrazina en la fase sólida. (Columna inalterada 3 de suelo Vertisol)

a	b	c	d	e	f	g	h
Muestra	Pcap g	Pcap+Psw g	Pcap+Pss g	θ g	Psw necesario 50g	W necesaria Obtener 30ml	MeOH g
sup	30.9	49.3000	44.3900	0.3640	68.20	11.80	54.648
inf	31.9	52.0000	46.0100	0.4245	71.23	8.77	54.648

Notas:

- a) Muestra
 - b) Peso de capsula metálica
 - c) Peso de la cápsula + peso de suelo húmedo
 - d) Peso de la cápsula + peso de suelo seco (suelo secado al horno durante 24 horas a 105 °C)
 - e) Humedad gravimétrica θ g= (Psw-Pss)/Pss
 - f) Peso de suelo húmedo necesario para alcanzar 50g de suelo seco. $Psw_{50gss} = 50(1+\theta)$ g
 - g) Agua necesaria para que la muestra de suelo alcance 30 ml. =30-(θ g -50)
 - h) Metanol agregado
3. Se continúa con la concentración del sobrenadante en los cartuchos C18 (figura 11). Primero se conectan por un extremo los tubos capilares a los cartuchos preparados y por el otro extremo se conectan a los frascos, después se pone en marcha la bomba de vacío conectada al C18 a una cierta presión que propicie el goteo. Una vez que el total del contenido de cada frasco ha fluido a través de los cartuchos (la atrazina se ha retenido en ellos), el líquido puede ahora desecharse. Los cartuchos se etiquetan o marcan y se conservan.

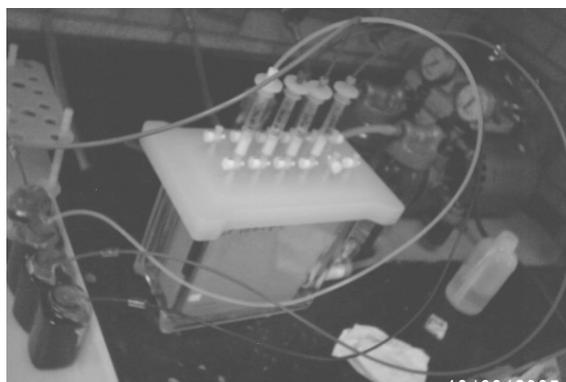


Figura 10. Proceso de concentración del sobrenadante en los cartuchos acondicionados en la caja de vacío C18

4. Cabe mencionar que un cartucho preparado recibe el siguiente tratamiento: En la caja de vacío C18 se colocan los cartuchos a utilizar. Se le añade un ml de metanol a cada cartucho y por medio de la bomba de vacío se hace que estos goteen lentamente (se repite nuevamente) evitando que el cartucho se seque. Después se le añaden 2 ml de agua desionizada con calidad HPLC MilliQ-water. (se repite nuevamente) evitando que este se seque. Si esto llegase a ocurrir se tendrá que hacer desde el principio.
5. Continuando con el proceso de recuperación de atrazina, los cartuchos se colocan en el C18 y con ayuda de la bomba de vacío se filtran en seco por 10 minutos, posteriormente se añaden 2ml de metanol (MeOH) y con apoyo de la bomba de vacío se hace que goteen por gravedad. Los extractos se colectan en tubos de ensaye.
6. El contenido de los tubos de ensaye se agita por unos segundos (15 s. con un agitador eléctrico vortex) y se transfiere con pipetas pasteur (una pipeta por muestra) a los viales previamente pesados.
7. Al contenido del vial se le dosifica Nitrógeno (N_2) para evaporarlo hasta que el vial contenga 0.5 ml de metanol o menos (0.5ml de metanol es 0.396 g). Si la cantidad en el vial es menor, el metanol faltante será agregado posteriormente junto con 0.5 ml de agua. (Cuadro 10)

Cuadro 10. Ejemplo del llenado de viales con un 0.5ml de agua y 0.5 ml de metanol.

Vial	Peso vial g	Vial + 0.5ml de metanol g	0.5ml de agua g
superior	2.044	2.440	0.500
inferior	2.033	2.429	0.500

8. Finalmente se agitan manualmente y se analizan en el cromatógrafo de líquidos. El método antes descrito está contemplada para trabajar con una proporción de 2:1 que debe tener el líquido (agua y metanol en mililitros) con respecto al suelo seco en gramos, y puede usarse en suelos cuyo contenido de humedad θ_g sea menor que 0.60 (caso del Vertisol AB), ya que valores mayores a este, implica tener que secar el suelo para que la muestra de 50g de suelo seco tenga un contenido de 30 ml de agua.

Anexo K. Condiciones experimentales, balance de masa de las sustancias y tiempo estimado de degradación media de atrazina

Col.	Sustancia	T_{exp} (h)	$v_a \cdot 10^{-2}$ (cm min ⁻¹)	C_0 (mg L ⁻¹)	T_0 (h)	M_{ent}	M_{sal} (mg)	M_{ret}	M_{degr}	δ	δ/M_{ent} (%)	$T_{0.5}$ (días)
1	Atrazina ¹⁸ O	44.29	1.78	8.28	3.22	0.580	0.222	0.162	0.196	0	0	3.11
		19.61		1000.00	0.42	1.000	0.349	-	0.000	0.651	65.10	∞
2	Atrazina Br ⁻	638.41	0.38	126.00	1.96	1.260	0.567	0.374	0.319	0	0	63.22
		95.23		978.13	1.96	9.781	8.761	-	0.000	1.020	10.43	∞
3	Atrazina ¹⁸ O Br ⁻	190.72	0.83	59.30	0.91	0.593	0.319	0.167	0.107	0	0	27.63
		66.38		1000.00	0.91	1.000	0.613	-	0.000	0.387	38.70	∞
		40.91		978.13	0.91	9.781	8.781	-	0.000	1.000	10.22	∞
4	Atrazina Br ⁻	295.69	0.42	86.44	2.98	0.864	0.362	0.151	0.351	0	0	16.41
		174.07		1469.85	2.98	14.699	12.410	-	0.000	2.289	15.57	∞

Nota: T_{exp} = duración del experimento sobre lixiviación de atrazina o trazador del agua ¹⁸O y Br⁻ en la columna intacta de Vertisol de 15 cm de longitud (horas); $v_a \cdot 10^2$ = velocidad media del agua en los poros del suelo. Para obtener el v_a es necesario multiplicar cada valor por 10². Por ejemplo, $0.38 \cdot 10^2 = 0.0038$ cm min⁻¹; C_0 = concentración de la sustancia en el pulso aplicado; M_{ent} = masa de la sustancia aplicada; M_{sal} = masa de la sustancia saliente; M_{ret} = masa de la sustancia retenida en la columna; M_{degr} = masa de la sustancia degradada durante el experimento; $\delta = M_{ent} - M_{sal} - M_{ret} - M_{degr}$ en caso de atrazina y $\delta = M_{ent} - M_{sal} - M_{degr}$ en caso de ¹⁸O y Br⁻; $T_{0.5}$ = tiempo de degradación media de atrazina, - significa ausencia de medición; ∞ se aplica considerando la sustancia no degradable.