

**INSTITUTO TECNOLÓGICO DE COSTA RICA
VICERRECTORÍA DE INVESTIGACIÓN Y EXTENSIÓN
DIRECCIÓN DE PROYECTOS**

INFORME FINAL DE PROYECTO

**“RIESGO DE CONTAMINACIÓN DE LOS ACUÍFEROS QUE ABASTECEN LAS
NACIENTES RÍO LORO, ARRIAZ, PASO ANCHO Y LANKASTER DEL
CANTÓN CENTRAL DE CARTAGO DEBIDO A PLAGUICIDAS
ORGANOFOSFORADOS Y CARBAMATOS”
(cod. 5402-1460-6501)**

Eric Romero Blanco (Coordinador)
Escuela de Química-CEQIATEC
eromerob@itcr.ac.cr

Federico Masís Meléndez
Escuela de Química
fmasis@itcr.ac.cr

2015

Tabla de Contenido

Resumen	4
Palabras claves	5
Introducción.....	6
Marco Teórico	8
Metodología Experimental.....	11
1. Determinación de las propiedades físicas y químicas de suelos representativos de las zonas de recarga hídrica.	11
2. Determinación de la capacidad de infiltración y percolación de plaguicidas organofosforados y carbamatos en los suelos de las áreas de recarga hídrica.	13
3. Cálculo y evaluación de los índices de riesgo a la infiltración de plaguicidas organofosforados y carbamatos en los suelos de las áreas de de recarga hídrica.	17
Resultados y Discusión	18
1. Características geográficas generales de las áreas de recarga hídrica ya definidas para los acuíferos de las nacientes Río Loro, Arriaz, Paso Ancho y Lankaster.....	18
2. Sitios de muestreo definidas en cada una de las áreas de recarga hídrica ya definidas para los acuíferos de las nacientes Río Loro, Arriaz, Paso Ancho y Lankaster	18
3. Características de los horizontes de acuerdo con los lineamientos descritos por Key to soil taxonomy de NRCS-USDA (Natural Resources Conservation Service of United States Department of Agriculture).....	19
4. Resultados generales de textura, humedad, pH, conductividad, contenido de materia orgánica orgánico y contenido de hierro y aluminio en los suelos representativos de las zonas de recarga hídrica.....	20
5. Generalidades acerca de las propiedades físico químicas de los plaguicidas organofosforados y carbamatos.	23
6. Caracterización del perfil de variación del pH y conductividad del suelo presente en las zonas de recarga.	24
7. Comportamiento de los plaguicidas organofosforados y carbamatos frente a los procesos de sorción, cinéticos e infiltración en los suelos de de las zonas de recarga de los acuíferos	29
8. Índices de riesgo a la infiltración de plaguicidas organofosforados y carbamatos en los suelos de las áreas de recarga hídrica.	44
Conclusiones.....	47
Recomendaciones.....	49
Agradecimiento	50
Bibliografía	51
Anexos	53

Resumen

Se determinó el riesgo de contaminación de los acuíferos que abastecen las nacientes Río Loro, Arriaz, Paso Ancho y Lankaster del Cantón Central de Cartago, debida a la infiltración de plaguicidas organofosforados y carbamatos. Para esto se procedió a medir mediante ensayos de campo y de laboratorio, las características físico químicas del suelo presente en las zonas de nacimiento y zonas de recarga hídrica; así como la movilidad, persistencia y perfil de infiltración de 5 plaguicidas organofosforados (disulfoton, clorpirifos, diclorvos, diazinon y forato) y 3 plaguicidas carbamatos (carbofuran, metomil y oxamil) en los suelos de las zonas de recarga hídrica. A partir de los resultados obtenidos, se procedió a estimar el índice GUS (Groundwater Ubiquity Score) y el indicador LP (Potencial de Lixiviación) para valorar la posibilidad de contaminación de los niveles freáticos de los acuíferos por parte de los plaguicidas. De acuerdo con estos resultados, se determinó que los plaguicidas para los cuales se presente un mayor riesgo de contaminación de las aguas del nivel freático corresponden al diclorvos, oxamil y carbofurán.

Palabras claves

Infiltración, suelo, acuífero, plaguicida, organofosforado, carbamato.

Introducción

Una de las sustancias químicas con mayor probabilidad de contaminar mantos acuíferos son los plaguicidas. Esto en razón de su uso intensivo en grandes extensiones de terrenos dedicadas a actividades agrícolas y pecuarias, las cuales se establecen sobre suelos que presentan una importante filtración de aguas (áreas de recarga hídrica) hacia mantos acuíferos.

En diferentes regiones del país, diversas agrupaciones privadas y gubernamentales han mostrado continuamente preocupación por la calidad del agua proveniente de mantos acuíferos, que son utilizados para el consumo humano. En este sentido se ha logrado detectar por parte de la Defensoría de los Habitantes y del AyA, que en el país existe en general poco control y vigilancia de la calidad del agua de los sistemas de distribución.⁽¹⁾

Es claro que nuestro país debe establecer políticas y metas claras que le permitan en un marco de desarrollo sostenible una adecuada gestión de los recursos hídricos, esto como parte del cumplimiento de los compromisos asumidos en lo que respecta a los Objetivos del Milenio (agenda azul) y de los postulados del Plan Nacional de Desarrollo.^(2,3)

Si bien es cierto se han presentado algunas iniciativas para conservar y mejorar la calidad de los recursos hídricos, incluyendo la protección de las áreas de recarga hídrica de la infiltración de sustancias contaminantes como los plaguicidas, el país no cuenta con suficiente información para evaluar claramente el riesgo de infiltración de plaguicidas en áreas en las que se presente un uso intensivo de éstos. Los estudios que han evaluado la presencia de plaguicidas en mantos acuíferos de Costa Rica son muy escasos, y no permiten obtener comportamientos generales que puedan ser extrapolados a otras regiones.

A pesar de esto, si existe a nivel internacional suficiente evidencia para concluir que en áreas donde se hace un uso intensivo de plaguicidas hay infiltración de éstos hacia los mantos acuíferos.

Para el caso específico de la provincia de Cartago, desde 1998, la Municipalidad del Cantón Central de Cartago ha llevado a cabo un proceso para la identificación y protección de los terrenos identificados como áreas de recarga hídrica, de los acuíferos que aportan el agua de las cuatro nacientes más importantes, que abastecen parte de la población del Cantón Central de Cartago, a saber: Arriaz, Río Loro, Lankaster y Paso Ancho ⁽⁴⁾.

Arriaz y Río Loro se encuentran ubicadas en Ochomogo, en las cercanías del Plantel de RECOPE, y abastecen parte del distrito de San Nicolás: Taras, Ochomogo, Los Diques, Quircot, entre otros lugares. Paso Ancho y Lankaster se encuentran ubicadas al sur de Cot, y abastecen las comunidades de San Blas, el Carmen, y otras partes de Cartago Centro.

En estos casos, a pesar que existen zonas definidas de protección de áreas de recarga de acuíferos, en las cuales existen limitaciones en lo referente a las actividades humanas permitidas, en la realidad, se presentan asentamientos habitacionales, agricultura convencional y ganadería. Los estudios realizados permiten visualizar que estas zonas de protección presentan una importante vulnerabilidad de contaminación por plaguicidas, especialmente las relacionadas con las nacientes Paso Ancho y Lankaster.

Por la naturaleza de las actividades de tipo agropecuario existentes en la provincia de Cartago, los plaguicidas más utilizados corresponden a las familias de los organofosforados y carbamatos.

El interés del CEQIATEC en este proyecto se orienta en el aumento del conocimiento sobre el comportamiento de los plaguicidas organofosforados y carbamatos en los suelos de algunas de las áreas de recarga hídrica de la provincia de Cartago, así como la evaluación del riesgo de contaminación de los mantos acuíferos, lo cual contribuirá a la toma de decisiones en lo referente a acciones preventivas y correctivas que permitan mejorar la calidad de vida de un sector importante de la población del Cantón Central de Cartago.

De igual forma el proyecto generará una base científica para futuras investigaciones en lo referente al uso racional de plaguicidas, distribución de plaguicidas en el ambiente, métodos de análisis de plaguicidas, y evaluación del riesgo de contaminación por plaguicidas de fuentes naturales de agua, no solo a nivel del cantón de Cartago, sino también a nivel nacional.

Objetivo General:

Estimar el riesgo de contaminación de los acuíferos que abastecen las nacientes Río Loro, Arriaz, Paso Ancho y Lankaster del Cantón Central de Cartago, debida a la infiltración de plaguicidas organofosforados y carbamatos utilizados en las cercanías de las áreas de recarga hídrica.

Objetivos específicos:

1. Estimar las propiedades físicas y químicas de los suelos de las zonas de recarga hídrica, que influyen en la capacidad de infiltración de plaguicidas organofosforados y carbamatos.
2. Determinar la capacidad de infiltración de plaguicidas organofosforados y carbamatos en los suelos de las áreas de recarga hídrica.
3. Evaluar los índices de vulnerabilidad de los suelos de las áreas de de recarga hídrica a la infiltración de plaguicidas organofosforados y carbamatos.

Marco Teórico

Durante muchos años se ignoró la probabilidad de contaminación de las aguas subterráneas o mantos acuíferos por sustancias químicas contaminantes de origen natural o sintético. Es cierto que el suelo es una membrana natural intermedia entre la litosfera y la atmósfera, pero la suposición que el suelo siempre funcionaba como un filtro eficaz purificador del agua condujo muchas veces a la conclusión errónea que la penetración de contaminantes hacia estos mantos acuíferos era poco probable. Actualmente, se presentan informes muy recientes que demuestran que efectivamente existe un alto riesgo que contaminantes inorgánicos (ej. metales pesados, ión nitrato), y orgánicos (ej. hidrocarburos, plaguicidas) puedan atravesar el perfil del suelo de las áreas de recarga hídrica, y alcanzar las acumulaciones de agua de estos mantos acuíferos, si el proceso de inmovilización e inactivación del suelo no es eficiente (Pitt *et. al.*, 1994; Pye *et. al.*, 1983; Stenemo 2007)

Propiedades del suelo tales como la textura, la infiltración potencial, niveles freáticos subsuperficiales, y profundidad del manto acuífero y la conductividad hidráulica, determinan la velocidad de recarga hídrica, así como la eficacia del proceso de filtración de las sustancias potencialmente contaminantes (Stenemo, 2007).

Antes de las grandes ocupaciones de terrenos por el ser humano, la recarga de los mantos acuíferos se daba por la infiltración vertical del agua de lluvia a través de las extensiones de suelos vírgenes. Las aguas que abastecían los mantos acuíferos por este mecanismo se encontraban prácticamente libres de contaminantes. La ocupación de tierras en forma de urbanizaciones, fincas agrícolas y complejos industriales, trae consigo una importante reducción de la superficie del suelo óptima para la recarga hídrica de los mantos acuíferos. Lamentablemente existen actividades humanas que ya están ubicadas sobre zonas de recarga hídrica, siendo potencialmente contaminantes de los mantos acuíferos, por ejemplo pueden contaminar mediante infiltración de tanques sépticos, infiltración de aguas residuales, infiltración de aguas de riego cargadas de agroquímicos, así como por la percolación de residuos domésticos e industriales (Faisal Anwar *et. al.*, 2010)

Cuando un plaguicida es aplicado, existe una distribución inicial en el aire, suelo, agua, plantas y animales. La forma en la cual se distribuya inicialmente depende entre otros factores del método de aplicación, de la formulación, frecuencia de aplicación, de la topografía del terreno, cantidad y tipo de vegetación, cantidad y clase de suelos, así como de las condiciones climáticas. Con el tiempo el plaguicida se puede redistribuir a regiones bastante alejadas del sitio de aplicación por diversos mecanismos tales como volatilización, escorrentía, erosión del suelo por efecto del viento o infiltración (Jenkins *et. al.*, 1996; Krueger *et. al.*, 1984)

La infiltración de un plaguicida en las capas del suelo depende de mecanismos que definen su movilidad y persistencia. Todos aquellos mecanismos que

favorecen una alta movilidad y alta persistencia de los plaguicidas, incrementan la capacidad de éstos de infiltrarse y llegar a contaminar los mantos acuíferos. La movilidad depende en gran medida del proceso de adsorción del plaguicida sobre las partículas del suelo, así como de la solubilidad del plaguicida en agua. Por otro lado la persistencia del plaguicida estará en función de la velocidad de descomposición debida a la luz, la degradación química o microbiana (Jenkins *et. al.*, 1996).

Los plaguicidas que presentan una baja adsorción sobre las partículas de suelo y una alta solubilidad en agua, poseen una alta movilidad. El proceso de adsorción está determinado por propiedades físicas y químicas del plaguicida y del suelo. Para el caso de los plaguicidas podemos mencionar interacciones de carácter iónico, interacciones ácido-base, atracción hidrofóbica, puentes de hidrógeno, etc. Para el caso del suelo influye la humedad, contenido de materia orgánica, y textura. La solubilidad de los plaguicidas en agua se ve afectada por la naturaleza química de éstos, así como por la temperatura, el pH, y por la presencia de otras sustancias químicas disueltas tales como sales minerales (Aharonson, 1987) .

La persistencia de los plaguicidas se establece en función de la velocidad de descomposición y depende de las propiedades químicas del plaguicida, así como de factores ambientales tales como cantidad de luz, temperatura, pH y actividad microbiana (Sims *et. al.*, 1999).

La evaluación del riesgo de contaminación de los mantos acuíferos debido a la infiltración de plaguicidas se realiza mediante el cálculo de índices o indicadores de transporte tales como el índice Groundwater Ubiquity Score (GUS) o el indicador Potencial de Lixiviación (LP) (Gustafson, 1989; Laskowski *et. al.*, 1982)

Aunque los organofosforados y carbamatos poseen grupos químicos diferentes, el mecanismo mediante el cual producen toxicidad es idéntico y se asocia a la inhibición de la acetil-colinesterasa, la enzima responsable de la destrucción y de la terminación de la actividad biológica del neurotransmisor de la acetilcolina. Con la acumulación de la acetilcolina se altera el funcionamiento normal de las fibras nerviosas.

En el caso de nuestro país, si bien es cierto se han presentado algunas iniciativas para conservar y mejorar la calidad de los recursos hídricos, incluyendo la protección de las áreas de recarga hídrica de la infiltración de sustancias contaminantes como los plaguicidas, el país no cuenta con suficiente información para evaluar claramente el riesgo de infiltración de plaguicidas en áreas en las que se presente un uso intensivo de éstos. Los estudios que han evaluado la presencia de plaguicidas en mantos acuíferos de Costa Rica son muy escasos, y no permiten obtener comportamientos generales que puedan ser extrapolados a otras regiones.

A pesar de esto, si existe a nivel internacional suficiente evidencia para concluir que en áreas donde se hace un uso intensivo de plaguicidas hay infiltración de éstos hacia los mantos acuíferos.

Para el caso específico de la provincia de Cartago, desde 1998, la Municipalidad del Cantón Central de Cartago ha llevado a cabo un proceso para la identificación y protección de los terrenos identificados como áreas de recarga hídrica, de los acuíferos que aportan el agua de las cuatro nacientes más importantes, que abastecen parte de la población del Cantón Central de Cartago, a saber: Arriaz, Río Loro, Lankaster y Paso Ancho (Guzman-Monge *et. al.*, 2007).

Arriaz y Río Loro se encuentran ubicadas en Ochomogo, en las cercanías del Plantel de RECOPE, y abastecen parte del distrito de San Nicolás: Taras, Ochomogo, Los Diques, Quircot, entre otros lugares. Paso Ancho y Lankaster se encuentran ubicadas al sur de Cot, y abastecen las comunidades de San Blas, el Carmen, y otras partes de Cartago Centro.



Figura 1: Ubicación de las áreas de recarga hídrica para las nacientes Río Loro, Arriaz, Paso Ancho y Lankaster. Las zonas de protección se diferencian según el color: verde corresponde a la zona de protección absoluta (inferior), zona roja es una zona de protección intermedia con restricciones en densidad de población, la zona amarilla también tiene restricciones aunque es un poco más flexible (superior). Fuente: Municipalidad de Cartago.

Metodología Experimental

1. Determinación de las propiedades físicas y químicas de suelos representativos de las zonas de recarga hídrica.

Evaluación preliminar y escogencia de los sitios de estudio y muestreo en las áreas de recarga hídrica de los acuíferos.

- a. Se realizaron giras a las áreas de recarga hídrica ya definidas para los acuíferos de las nacientes Río Loro, Arriaz, Paso Ancho y Lankaster.
- b. A partir de evaluaciones sobre vegetación, la morfología del terreno, naturaleza de los asentamientos presentes (i.e. habitacional, agrícola, industrial) y localización de las zonas de protección, se realizó la escogencia de los sitios a ser estudiados, con la ayuda de curvas de nivel, mapas y geo referenciación.
- c. Para cada una de las áreas de recarga hídrica se definieron al menos tres sitios de estudio localizados en las zonas de protección.
- d. En cada sitio se seleccionó el suelo representativo, mediante la caracterización de perfil utilizando un barreno. El respectivo suelo representativo se amplió hasta definir la mayor cantidad de horizontes posibles hasta cerca de 1 m de profundidad.

Muestreo y análisis físico y químico de los suelos representativos de cada uno de los sitios de estudio.

- a. En el suelo representativo seleccionado se procedió a clasificar cada horizonte existente de acuerdo con los lineamientos descritos en Key to soil taxonomy de NRCS-USDA (Natural Resources Conservation Service of United States Department of Agriculture).
- b. Para efecto de caracterizar el suelo superficial en cuanto a textura y porosidad, se tomaron muestras mediante percusión con un martillo, utilizando tubos cilíndricos de acero. De esta forma se logró timar y mantener la muestra inalterada.
- c. Para cada uno de los sitios de estudio se tomaron al menos tres muestras representativas de cada perfil del suelo y fueron almacenadas en bolsas plásticas con cierre e identificadas.
- d. Las muestras de cada perfil se transportaron al laboratorio, en donde fueron analizadas para determinar las propiedades como: textura, pH, conductividad, contenido de materia orgánica orgánico, contenido de hierro y aluminio, de acuerdo con los procedimientos resumidos a continuación.

Preparación de las muestras de suelo para determinación de pH, conductividad, materia orgánica y contenidos de hierro y aluminio.

- a. Las muestras de suelo contenidas en cada bolsa fueron mezcladas hasta asegurar una muestra homogénea.
- b. Posteriormente se entendieron en bolsas plásticas y se secaron al aire por un periodo de 2 a 3 días.
- c. A las muestras secas se les eliminó cualquier resto de materia vegetal o rocas y posteriormente fueron cribadas a través de una malla de 2 mm.

Determinación del pH.

- a. Se pesaron 20 g de suelo y se mezcló con agua desionizada en una proporción de 1:2,5 (suelo:agua) en un recipiente de vidrio de 50 mL.
- b. Se agitó la mezcla obtenida mediante agitación magnética a intervalos regulares durante (20 a 30) minutos.
- c. Se sumergió el electrodo de pH en la fase acuosa superior y se realizó la medición del pH.

Determinación de conductividad.

- a. Luego de medir el pH se dejó reposar las mezclas por dos horas y posteriormente se filtraron al vacío.
- b. Se sumergió el electrodo de conductividad en la disolución acuosa obtenida y se determinó la conductividad en unidades de S/m.

Determinación de la materia orgánica.

- a. Se pesaron 15,00 g del suelo en un crisol de porcelana y se calcinó a una temperatura de 350 °C por un período de 2 horas.
- b. Se permitió que el crisol con la muestra de suelo alcanzara la temperatura ambiente y se pesó nuevamente. La diferencia entre la masa del suelo calcinado y la masa inicial (15,00 gramos) se consideró como la masa de la materia orgánica presente.

Determinación del contenido de hierro y aluminio.

- a. Se tomaron 2,0 gramos de suelo seco y cribado y se realizó una digestión en mezcla de ácido fluorhídrico y ácido nítrico en caliente.
- b. La mezcla resultante se filtró mediante papel de filtro sin cenizas. El filtrado se diluyó a un volumen final de 100,0 mL utilizando agua desionizada como disolvente.
- c. Se realizó la lectura de la absorbancia de las disoluciones en un espectrofotómetro de absorción atómica (Perkin Elmer).
- d. A partir de las absorbancias de las disoluciones y curvas de calibración preparadas previamente para hierro y aluminio, se determinó su porcentaje de ambos elementos en las muestras de suelo.

TOMA DE MUESTRAS EN EL CAMPO PARA ESTUDIO DE PLAGUICIDAS CON MAYOR VELOCIDAD DE INFILTRACIÓN, EN LABORATORIO

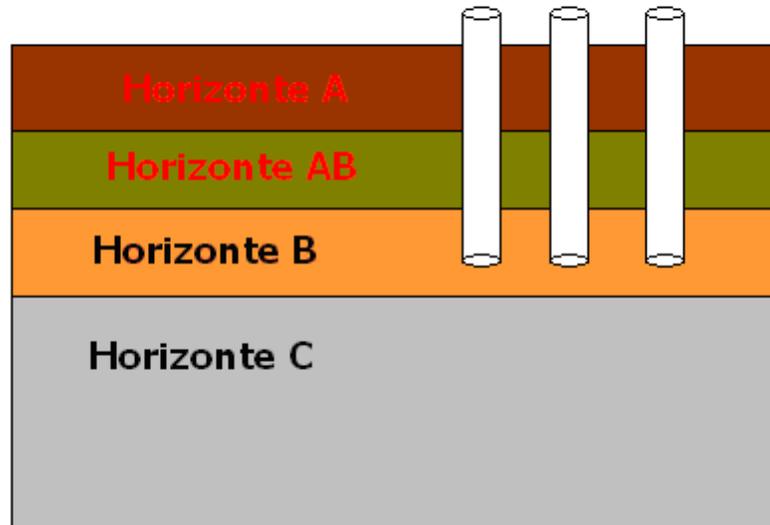


Figura 2. Diagrama del muestreo de los suelos en el campo.

2. Determinación de la capacidad de infiltración y percolación de plaguicidas organofosforados y carbamatos en los suelos de las áreas de recarga hídrica.

Escogencia de los plaguicidas organofosforados y carbamatos a ser considerados en el estudio.

- A partir de los resultados de la evaluación en lo referente a la naturaleza de los asentamientos agrícolas localizados en las cercanías de los acuíferos, información proveniente de Ministerio de Agricultura y Ganadería (MAG) y consulta en puntos de ventas localizados en la provincia de Cartago, se escogieron 5 plaguicidas organofosforados y 3 plaguicidas carbamatos para el estudio.

Estimación de la movilidad de los plaguicidas en los suelos de la zonas de recarga hídrica.

- La movilidad (o retención) de los plaguicidas se determinó mediante la obtención en el laboratorio de la constante de distribución suelo-agua normalizado (K_{co}) a partir del estudio de isotermas de Freundlich.
- Se prepararon 10 disoluciones en el ámbito de concentración de 0,5 ng/mL a 15 ng/mL para cada uno de los plaguicidas.

- c. Un volumen de 50 mL de cada una de las disoluciones se colocó en presencia de 0,50 g de suelo y luego de una rápida agitación inicial se permitió que se alcanzara el equilibrio de sorción por un período de (24 a 48) horas, en recipientes tapados y alejados de la luz.
- d. Posteriormente la mezcla se filtró al vacío y se determinó la concentración final presente de cada plaguicida en la fase líquida (acuosa) luego de alcanzado el equilibrio de sorción con los componentes del suelo (C_{eq}). Para el caso de los plaguicidas organofosforados, la concentración se obtuvo mediante cromatografía de gases con detector NPD (cromatógrafo Perkin Elmer), y la concentración de los plaguicidas carbamatos mediante cromatografía líquida con detector ultravioleta (cromatógrafo Perkin Elmer).
- e. La cantidad de plaguicida sorbido (C_s) en el suelo se calculó por diferencia entre la concentración inicial de la disolución y la concentración final presente en el medio acuoso luego de alcanzado el equilibrio de sorción.
- f. La variación de la masa de plaguicida sorbida en el suelo con respecto a la concentración de plaguicida en la fase acuosa, se analizó mediante regresión no lineal de acuerdo con un modelo de sorción de Freundlich, con el propósito de obtener el coeficiente de distribución suelo/agua normalizado (K_{CO}) (Schwarzenbach *et. al.*, 2002):

$$C_s = K_F \cdot C_{eq}^n$$

$$K_d = C_s/C_{eq} = K_F \cdot C_{eq}^{n-1}$$

$$K_{CO} = K_d/f_{CO}$$

$$f_{CO} = f_{MO}/1,724$$

C_s = masa sorbida de plaguicida (ng/g suelo).

C_{eq} = concentración de plaguicida en equilibrio (ng/mL).

K_F = coeficiente de sorción de Freundlich (ng/g suelo).

K_d = coeficiente de distribución suelo/agua (L/kg suelo).

K_{CO} = coeficiente de distribución suelo/agua normalizado (L/kg suelo).

f_{MO} = fracción de materia orgánica en el suelo.

f_{CO} = fracción de carbono orgánico en el suelo.

Estimación de la persistencia de los plaguicidas en los suelos de la zonas de recarga hídrica.

- a. La persistencia de los plaguicidas se determinó mediante la obtención en el laboratorio del tiempo de vida media a partir del estudio de la degradación utilizando un modelo cinético de primer orden.
- b. Se prepararon disoluciones en el ámbito de concentración de 30 ng/mL a 150 ng/mL para cada uno de los plaguicidas. Utilizando hexano como

disolvente para el caso de los plaguicidas organofosforados y metanol para los plaguicidas carbamato.

- c. Seguidamente se pesaron para cada plaguicida un conjunto de siete masas de 0,50 g de suelo fresco (no secado), y a cada una se le agregó un volumen adecuado de disolución de plaguicida con el propósito de obtener concentraciones iniciales de éstos en el suelo en el ámbito de (11 a 15) mg/kg de suelo. Se permitió que el disolvente se evaporara.
- d. Posteriormente se dejaron las muestras de suelo enriquecidas por un período de 30 días en recipientes tapados y a temperatura ambiente.
- e. A cada una de las siete muestras de suelo enriquecido se le determinó la concentración residual de plaguicida (mg/kg suelo) en plazos de 5 días hasta completar un total de 30 días. La concentración de los plaguicidas se obtuvo mediante extracción sólido-líquido y cromatografía de gases con detector NPD para el caso de los organofosforados, y cromatografía líquida con detector ultravioleta para los carbamatos.
- f. La variación de la concentración residual de cada plaguicida en cada suelo con respecto al tiempo, se analizó mediante regresión no lineal de acuerdo con un modelo cinético de primer orden, con el propósito de obtener la constante cinética (k) y la vida media de degradación ($t_{1/2}$):

$$C_t = C_0 \cdot e^{-tk}$$

$$t_{1/2} = \ln 2/k$$

C_t = concentración de plaguicida a los t días (mg/kg suelo).

C_0 = concentración de plaguicida a los 0 días (mg/kg suelo).

k = constante cinética de primer orden (días⁻¹).

$t_{1/2}$ = tiempo de vida media de degradación (días).

Ensayos de infiltración en laboratorio de plaguicidas organofosforados y carbamatos en muestras de suelos de las áreas de recarga hídrica.

- a. Para los ensayos de infiltración en el laboratorio se utilizaron dispositivos contruidos utilizando tubos de PVC, de 5 cm de diámetro interno y 50 cm de largo.
- b. Los tubos fueron llenados con suelo superficial recolectado de las zonas de recarga hídrica de los acuíferos, tratando de alcanzar una compactación similar a la existente en campo.
- c. El extremo inferior de los tubos se cubrió con una tela de nylon permeable al agua para evitar pérdidas de suelo durante la prueba de infiltración.
- d. En el extremo superior se colocó un volumen de una disolución de los plaguicidas organofosforados y carbamatos con el propósito de obtener una concentración inicial sobre la superficie del suelo de (15 a 25) mg/kg de suelo.

- e. Los tubos fueron adaptados sobre probetas y posteriormente se procedió a agregar lentamente agua hasta lograr la salida del agua por el extremo inferior.
- f. Esto permitió obtener el perfil de infiltración de cada uno de los plaguicidas, mediante la medición de la concentración de los plaguicidas a diferentes profundidades.
- g. La extracción de los plaguicidas de los suelos se realizó mediante extracción sólido-líquido y extracción en fase sólida (SPE).
- h. La concentración de los plaguicidas organofosforados se obtuvo mediante cromatografía de gases con detector NPD, y la concentración de los plaguicidas carbamatos se obtuvo mediante cromatografía líquida con detector ultravioleta.

Ensayos de infiltración de plaguicidas organofosforados y carbamatos en campo sobre la zona de recarga hídrica.

- a. Para los ensayos de infiltración en el campo se utilizaron dispositivos contruidos utilizando tubos de PVC, de 5 cm de diámetro interno y 30 cm de largo, los cuales fueron insertados en el suelo mediante percusión con martillo, dejando una distancia descubierta de alrededor de 2 cm del tubo.
- b. En el extremo descubierta de los tubos de PVC, se colocó un volumen de una disolución en metanol de los plaguicidas oxamil y diclorvos que permitió una concentración inicial superficial de plaguicida de (10 a 15) mg/kg de suelo.
- c. Seguidamente el extremo del tubo se cubrió con una tela de nylon permeable al agua (ver Anexo, Figura 23).
- d. Los tubos permanecieron en el lugar por un plazo de 27 días.
- e. Esto permitió obtener el perfil de infiltración de cada uno de los plaguicidas, mediante la medición de la concentración de los plaguicidas a diferentes profundidades. Durante los estudios de infiltración en el campo se procedió a utilizar los resultados de la velocidad de infiltración obtenidos en el laboratorio, para así retirar los dispositivos antes de que los plaguicidas infiltraran más allá de la longitud de los dispositivos, evitando así peligros de contaminación.
- f. La extracción de los plaguicidas de los suelos se realizó mediante extracción sólido-líquido y extracción en fase sólida (SPE).
- g. La concentración de los plaguicidas organofosforados se obtuvo mediante cromatografía de gases con detector NPD, y la concentración de los plaguicidas carbamatos se obtuvo mediante cromatografía líquida con detector ultravioleta.

3. Cálculo y evaluación de los índices de riesgo a la infiltración de plaguicidas organofosforados y carbamatos en los suelos de las áreas de de recarga hídrica.

Cálculo y análisis del índice GUS (Groundwater Ubiquity Score) y del indicador LP (Potencial de Lixiviación).

a. El índice GUS se calculó mediante la expresión:

$$\mathbf{GUS = \log t_{1/2} \cdot (4 - \log K_{co})}$$

$t_{1/2}$: tiempo de vida media de degradación (días)

K_{co} : constante de distribución suelo/agua normalizado (L/kg suelo).

b. El indicador LP se calculó mediante la expresión:

$$\mathbf{LP = (S \cdot t_{1/2}) / (P_v \cdot K_{co})}$$

S: solubilidad en agua (mg/L).

$t_{1/2}$: tiempo de vida media de degradación (días).

P_v : presión de vapor (Pa).

K_{co} : coeficiente de distribución suelo/agua normalizado (L/kg suelo).

Resultados y Discusión

1. Características geográficas generales de las áreas de recarga hídrica ya definidas para los acuíferos de las nacientes Río Loro, Arriaz, Paso Ancho y Lankaster

Los suelos que caracterizan las zonas sobre las cuales se encuentran los terrenos de recarga y nacimiento de los acuíferos estudiados, presentan una geografía y vegetación muy variada resultado de la existencia de asentamientos habitacionales o con fines comerciales, zonas de cultivos y zonas boscosas. Esto ha provocado que el terreno existente posea una gran diversidad de características que pueden afectar su capacidad de movilizar la carga hídrica, existiendo así desde mecanismos de alta escorrentía (mucho movimiento horizontal y poco movimiento vertical) para los terrenos con asentamientos habitacionales o comerciales, hasta mecanismos de alta infiltración (mucho movimiento vertical y poco movimiento horizontal) para el caso de las zonas cultivadas. Esto último debido a que la continua manipulación y movimiento de los terrenos para efectos de cultivo, favorecen la formación de cavidades de aire entre el material particulado de las capas superficiales del suelo, lo cual favorece la movilidad vertical del agua. Es en estas zonas es donde se conjunta una alta capacidad de infiltración del agua con un uso extensivo de plaguicidas. En el caso de los terrenos boscosos es posible esperar movimientos de agua tanto vertical como horizontal.

2. Sitios de muestreo definidas en cada una de las áreas de recarga hídrica ya definidas para los acuíferos de las nacientes Río Loro, Arriaz, Paso Ancho y Lankaster

La escogencia de los sitios para la toma de muestra se realizó de tal forma que se permitiera caracterizar los terrenos de la zona de protección para tres diferentes puntos sobre regiones de movilidad hídrica de los acuíferos (zonas de recarga y zona de nacimiento o toma de agua). Estas se denominaron zona alta (número 3 en el mapa) y zona media (número 2 en el mapa) para los sitios sobre la región de recarga, y zona baja (número 1 en el mapa) para el sitio cercano a la nacimiento (toma de agua). Por su cercanía se consideró un solo muestreo para los acuíferos Lankaster y Paso Ancho.

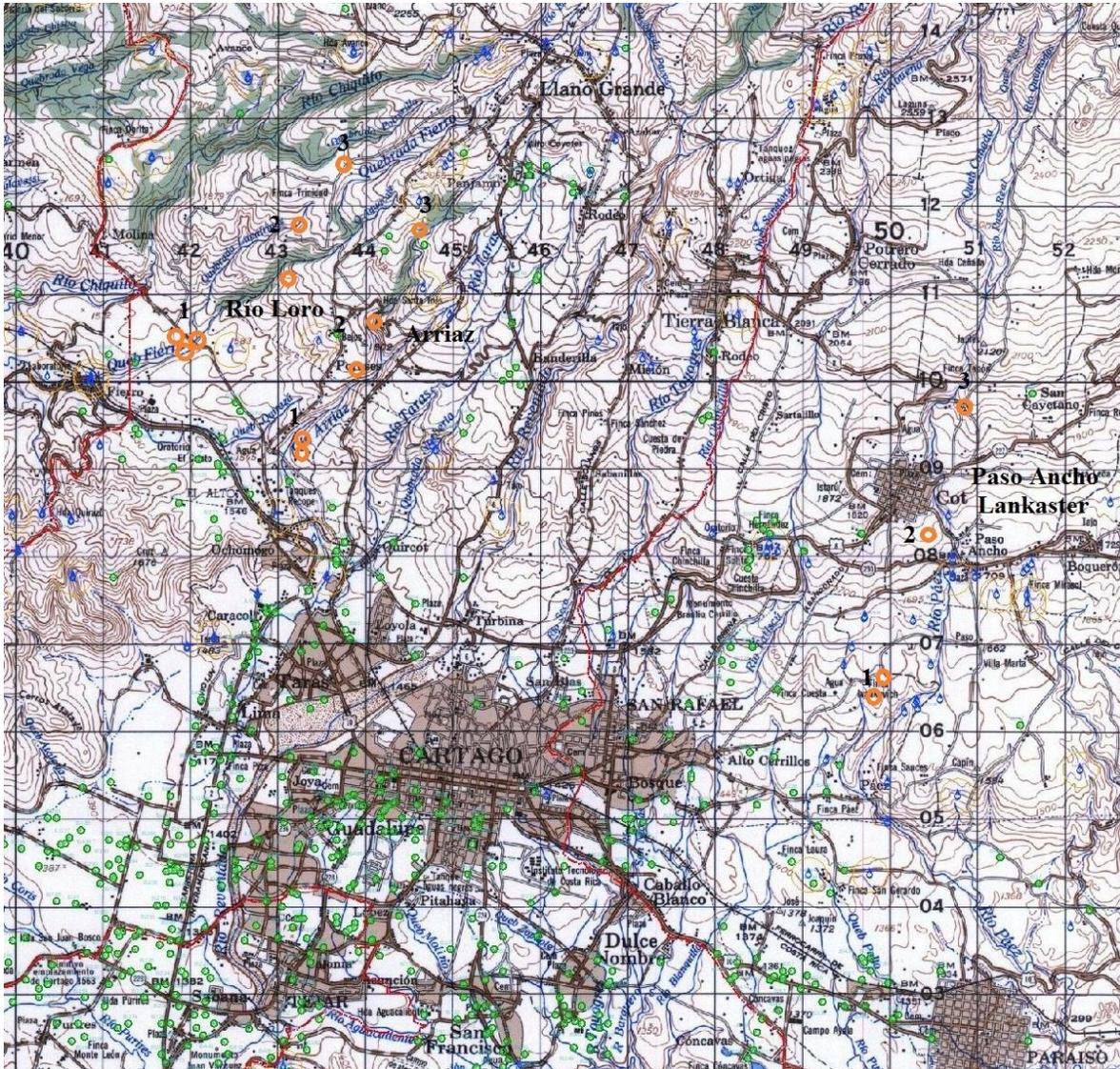


Figura 3: Mapa con la localización de las sitios de muestreo en los acuíferos Río Loro, Arriaz, Paso Ancho y Lankaster (círculos naranja).

3. Características de los horizontes de acuerdo con los lineamientos descritos por Key to soil taxonomy de NRCS-USA (Natural Resources Conservation Service of United States Department of Agriculture)

El muestreo de los suelos permitió una caracterización de la textura global promedio a los 20 cm para el horizonte A y 70 cm para el horizonte C. Los resultados para la coloración y textura de las muestras de suelos para ambos horizontes se resumen en el Cuadro 1. Para el caso de los acuíferos Lankaster-Paso Ancho, el suelo superficial (horizonte A) presentó para los tres sitios escogidos de muestreo, una coloración café oscuro característica de los suelos franco arcillosos, lo cual es propio de un material fino con una concentración importante de materia orgánica (ej. humus). Conforme se incrementa en

profundidad, se alcanza el horizonte C a una profundidad promedio de 70 cm, el cual se caracteriza por una concentración menor de material orgánico con respecto al material arcilloso, llegando a adquirir una coloración café amarillenta, y una textura propia de los suelos arcillosos. Para el caso del acuífero Río Loro, el comportamiento para la coloración y textura de ambos horizontes A y C, fue igual al presentado por las nacientes Lankaster y Paso Ancho. Por otro lado para el acuífero Río Arriaz, a pesar de que las características de composición y textura para el suelo superficial (horizonte A) fueron iguales que las presentadas por los suelos superficiales de los acuíferos Lankaster, Paso Ancho y Río Loro, el suelo profundo del horizonte C presentó una mayor proporción de materia orgánica, caracterizada por una coloración café para una textura franco arcillosa. Esto último es indicativo de suelos que han experimentado una gran perturbación y mezclado, debido a las actividades de preparación de terrenos ya sea para fines de construcción o para siembra, de tal forma que la materia orgánica que en un inicio se acumuló en la superficie logró incorporarse y mezclarse con el material inorgánico (arcilloso) existente a mayor profundidad (Sposito, 2008).

4. Resultados generales de textura, humedad, pH, conductividad, contenido de materia orgánica orgánico y contenido de hierro y aluminio en los suelos representativos de las zonas de recarga hídrica.

El comportamiento del pH presenta una tendencia que se repite para todos los acuíferos, en los tres sitios de muestreo. Todos los suelos se caracterizan por presentar un comportamiento ácido ($\text{pH} < 7,0$), siendo este mayor conforme se incrementa la profundidad (de 0 cm a 60 cm). El carácter ácido es impartido por los ácidos húmicos y fúlvicos, componentes de la materia orgánica en descomposición (humus), y por los grupos ácidos de los minerales arcillosos. El incremento en la acidez con forme aumenta la profundidad, se explica por un incremento en la proporción de minerales arcillosos de carácter ácido y a la infiltración de los ácidos húmicos los cuales presentan una mayor solubilidad en agua con respecto de los ácidos fúlvicos (Essington, 2004). Es importante notar que para el caso de de los suelos superficiales, un factor que tiene a disminuir la acidez, es el uso de las técnicas de alcalinización de los suelos y el uso de fertilizantes amoniacales (con NH_4^+) previo a ser utilizados para las siembras y durante el crecimiento de las plantas. Si bien es cierto no se tomaron muestras de suelos sobre sitios cultivo, para no sesgar por el efecto de estos factores “artificiales” el estudio, es importante hacer notar que los suelos superficiales que presentaron la menor acidez se encontraban cerca de zonas utilizadas para cultivo, esta son las zonas altas, sobre la región de recarga para los acuíferos Lankaster, Paso Ancho y Arriaz (número 3 en el mapa).

Por su parte, como era de esperar, la conductividad presentó una tendencia contraria a la presentada por el pH. Todos los suelos presentan una mayor conductividad conforme se incrementa la profundidad (de 0 cm a 80 cm). Al aumentar la proporción de arcillas se incrementa la presencia de cationes y aniones libres de origen inorgánico, adicionalmente al aumentar la acidez, se tiene

una mayor concentración de protones libres (H_3O^+) conductores, lo cual tiene origen en la presencia de altas cantidades de material arcilloso y la presencia de ácidos húmicos, como se indicó anteriormente (Conklin, 2005; Essington, 2004).

Cuadro 1: Propiedades físico-química de las muestras de suelo.

Sitio	pH		Conductividad		Textura	
	Sup.	Prof.	Sup.	Prof.	Horizonte A*	Horizonte C**
Lankaster-Paso Ancho 1	5,15	4,32	1,13	2,45	franco arcilloso (café oscuro)	Arcilloso (café amarillento oscuro)
Lankaster-Paso Ancho 2	5,28	4,78	1,50	2,90	franco arcilloso (café oscuro)	Arcilloso (café amarillento oscuro)
Lankaster-Paso Ancho 3	6,28	5,10	1,75	3,10	franco arcilloso (café oscuro)	Arcilloso (café amarillento oscuro)
Loro 1	5,86	4,23	2,12	3,56	franco arcilloso (café oscuro)	Arcilloso (café amarillento oscuro)
Loro 2	5,23	4,21	2,03	2,98	franco arcilloso (café oscuro)	Arcilloso (café amarillento oscuro)
Loro 3	5,46	3,95	1,29	3,34	franco arcilloso (café oscuro)	Arcilloso (café amarillento oscuro)
Arriaz 1	5,01	4,18	1,98	2,75	franco arcilloso (café oscuro)	franco arcilloso (café amarillento)
Arriaz 2	5,43	4,08	2,84	3,33	franco arcilloso (café oscuro)	franco arcilloso (café amarillento)
Arriaz 3	6,80	4,33	1,87	2,86	franco arcilloso (café oscuro)	franco arcilloso (café amarillento)

* Sup: superficial (0-20) cm. ** Prof: profundo (60-80) cm

La porosidad del suelo superficial, que indica la proporción de espacios vacíos entre las partículas del suelo, se mantiene prácticamente constante para todos los sitios de muestreo y para todos los acuíferos incluidos en el estudio, como se observa en los resultados del cuadro 2.

Cuadro 2: Porosidad superficial del suelo

Sitio	Porosidad/%
Lankaster-Paso Ancho 1	50,5%
Lankaster-Paso Ancho 2	45,2%
Lankaster-Paso Ancho 3	54,8%
Loro 1	47,5%
Loro 2	49,6%
Loro 3	52,6%
Arriaz 1	54,1%
Arriaz 2	58,8%
Arriaz 3	52,9%

La composición orgánica e inorgánica de las muestras de suelo tomadas de los diferentes sitios para los cuatro acuíferos, se determinó mediante la cuantificación del contenido de materia orgánica y contenido de hierro y aluminio. La materia orgánica corresponde a la fracción de material de origen animal o vegetal descompuesto (humus) y en proceso de descomposición. El contenido de hierro y aluminio por otro lado, es utilizado comúnmente para caracterizar los suelos con contenidos importantes de material arcilloso (Sparks, 2003).

Para el caso de la materia orgánica, los resultados muestran un comportamiento esperado. Para todos los acuíferos existe una mayor proporción de materia orgánica para el suelo superficial en comparación con el suelo profundo. No obstante cuando se analiza en detalle el comportamiento de ambos suelos (superficial y profundo), los tres sitios de muestreo para el acuífero Río Arriaz presentan una mayor proporción de materia orgánica al compararlos con los acuíferos Lankaster, Paso Ancho y Río Loro. Esto está en concordancia por ejemplo, con la coloración y textura que presentaron los suelos profundos para el acuífero Río Arriaz indicado anteriormente, debido a las razones ya expuestas.

La composición del material inorgánico para los suelos de los cuatro acuíferos, tanto para el suelo superficial como para el profundo, presenta un mayor porcentaje de aluminio que de hierro en una proporción promedio alrededor de 2,5:1,0 (aluminio:hierro). El tipo de arcilla presente en los suelos superficiales (0 cm – 20 cm) y en los suelos profundos (60 cm - 80 cm) de las zonas en las cuales se sitúan los cuatro acuíferos, es de la llamada arcilla roja, formada por la presencia de silicatos de aluminio y óxidos de hierro hidratados, la cual es responsable de la coloración café amarillenta mencionada anteriormente (Acevedo-Sandoval *et. al.*, 2004) Si bien es cierto para todos los casos, la mayor concentración de arcillas se encontró en el suelo profundo, en comparación con el suelo superficial las cantidades oscilan en una proporción (suelo profundo:suelo superficial) de 1,6:1,0 para la zona baja (naciente) del acuífero de Río Loro (número 1 en el mapa) a 3,5:1,0 para la zona media del acuífero Río Arriaz, sin

que se llegue a presentar sin embargo un patrón particular que se deba a algún tipo de causalidad particular.

Cuadro 3: Composición química de muestras de suelo.

Sitio	Materia Orgánica (f _{MO} x100) / %		Hierro/ %		Aluminio/ %	
	Sup.	Prof.	Sup.	Prof.	Sup.	Prof.
Lankaster-Paso Ancho 1	4,24	0,34	0,85	2,57	2,42	6,44
Lankaster-Paso Ancho 2	3,90	0,25	1,05	2,07	2,15	5,16
Lankaster-Paso Ancho 3	5,12	0,60	1,54	2,78	3,95	7,05
Loro 1	3,20	0,45	1,90	3,14	4,72	7,35
Loro 2	4,34	0,55	0,83	2,65	2,37	6,62
Loro 3	4,67	0,67	1,19	3,54	3,07	8,15
Arriaz 1	6,18	1,75	1,57	2,97	4,02	7,22
Arriaz 2	5,21	0,97	0,81	3,09	2,22	7,72
Arriaz 3	6,88	1,30	1,34	3,11	3,45	7,87

Sup: superficial (0-20) cm. Prof: profundo (60-80) cm

5. Generalidades acerca de las propiedades físico químicas de los plaguicidas organofosforados y carbamatos.

Para el estudio se escogieron 5 plaguicidas organofosforados y 3 plaguicidas carbamatos, al ser determinados como los de mayor consumo de acuerdo con información recopilada del Ministerio de Agricultura y Ganadería (MAG) y algunos sitios de venta de agroquímicos localizados en el Cantón Central de Cartago. Algunas propiedades generales de estos plaguicidas se muestran en el Cuadro 4, se indican primero los cinco plaguicidas organofosforados y posteriormente los tres plaguicidas carbamatos. Es importante comentar algunas de las propiedades indicadas, las cuales son indicadores de la manera en que los plaguicidas se comportan en el ambiente (suelo, agua y aire) al momento de ser utilizados. El diclorvos, metomil y oxamil presentan una solubilidad importante en agua, lo cual les podría permitir una alta capacidad de transporte por efecto del agua tanto de forma horizontal (escorrentía superficial) así como de manera vertical (infiltración superficial y percolación). El diclorvos presenta una alta presión de vapor, lo cual indica su volatilidad o capacidad de evaporarse y pasar al aire, disminuyendo así el tiempo de permanencia en la superficie del suelo y también la posibilidad de transporte posterior por efecto del agua. El disulfoton, clorpirifos, diazinon y forato presentan valores altos de la constante de reparto fase orgánica/agua (K_{ow}), lo cual los hace muy afines a la materia orgánica presente principalmente en las capas superficiales del suelo, disminuyendo así la capacidad de transportarse

verticalmente a través de las capas subsiguientes (Bowman *et. al.*, 1983). No ocurre lo mismo con el transporte horizontal debido a la escurrentía, la cual puede darse con arrastre del material orgánico e inorgánico que forma el suelo superficial.

Cuadro 4: Propiedades físico química de plaguicidas organofosforados y carbamatos

Plaguicida	MM/g mol ⁻¹	Solubilidad/mg L ⁻¹	Presión de vapor/mPa	Log Kow
Disulfoton	274,4	25 (23 °C)	24 (20 °C)	4,02
Clorpirifos	350,6	2 (25 °C)	2,5 (25 °C)	4,96
Diclorvos	220,98	10000 (20 °C)	290 (20 °C)	1,47
Diazinon	304,4	40 (25 °C)	0,097 (20 °C)	3,81
Forato	260,4	50 (25 °C)	110 (20 °C)	3,83
Carbofuran	221,2	320 (25 °C)	2,7 (25 °C)	1,63
Metomil	162,2	57900 (25 °C)	6,65 (25 °C)	0,13
Oxamil	219,4	280000 (25 °C)	31 (25 °C)	-0,47

6. Caracterización del perfil de variación del pH y conductividad del suelo presente en las zonas de recarga.

El pH y la conductividad son variables que pueden ser utilizados para establece la variación en la composición química global en lo que respecta a la presencia de componentes con carga (iones), así como a la existencia de componentes ácidos/básicos. Estos componentes pueden afectar la capacidad que tienen los plaguicidas de infiltrarse a través de las capas superficiales del suelo, y la posterior percolación a través de las capas subsiguientes, logrando de esta forma alcanzar al final la zona freática de los acuíferos. Con este propósito se estudió la variación puntual en el pH y conductividad en función de la profundidad para los suelos obtenidos de las zonas medias de recarga para los acuíferos (identificados con un número 2 en el mapa). Estos resultados se muestran en las figura 4 y figura 5.

Como se comentó anteriormente, el comportamiento generalizado encontrado en todas las muestras de suelo obtenidas en las zonas de recarga y en las nacientes de los acuíferos, es la existencia de suelos de carácter ácido. Las mayor acides se encontró en la capa superficial (0 cm – 20 cm) y disminuyó al pasar a la capa profunda (60 cm – 80 cm). Sin embargo como se observa en la figura 4, a excepción del acuífero Río Arriaz, esta disminución no es monótonica, sino más bien “por capas”. La acides del suelo es causada por una presencia significativa de componentes con grupos ácidos (liberadores de protones: H₃O⁺) de origen orgánico (humus) e inorgánico (arcillas), lo cuales llegan a adquirir una carga negativa o neutra cuando se encuentran en presencia de agua (Sparks, 2003). Esto grupos llegan a convertirse en sitios para que otras estructuras neutras o con

carga positiva lleguen a adherirse, entre estas algunas moléculas de plaguicidas. Debido al proceso de formación natural del suelo, es posible esperar que algunos suelos presenten una variación en la composición que no sea progresiva en lo que respecta al contenido relativo entre materia orgánica e inorgánica, al pasar de las capas superficiales a las capas más profundas. El material orgánico, humus principalmente, presenta diferente capacidad de acidificación que el material inorgánico para el caso de los minerales arcillosos presentes en los suelos en cuestión, por lo que un comportamiento heterogéneo en su distribución será reproducido por un perfil de acides complejo (Conklin, *et. al.*, 2005).

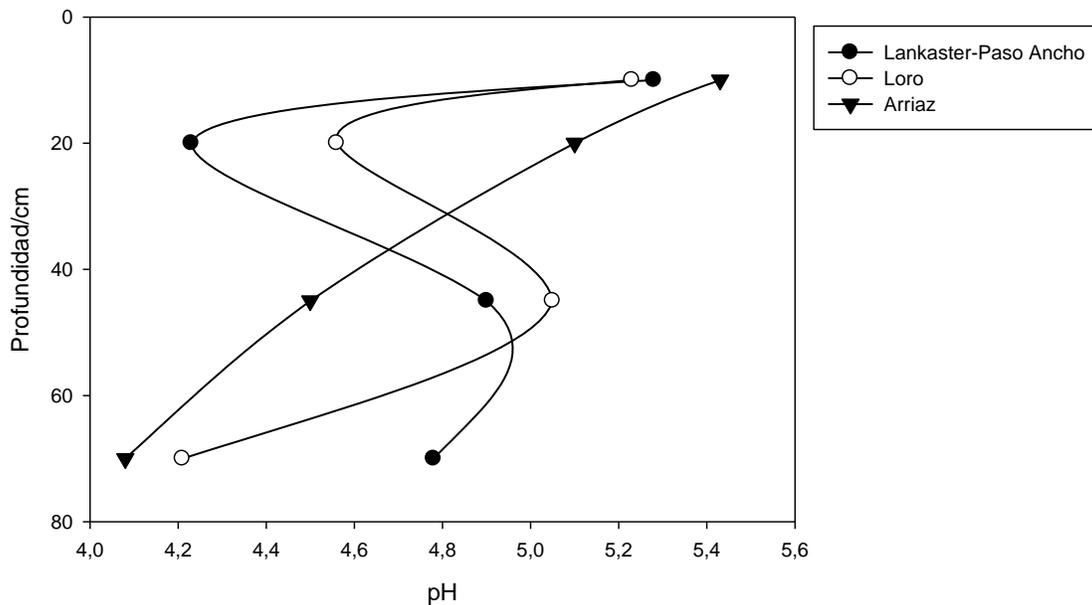


Figura 4: Perfil de variación del pH para el suelo localizado en la zona media de recarga de los acuíferos.

A diferencia del pH, para el caso de la conductividad del suelo, se aprecia que existe un aumento neto en la conductividad del suelo conforme se pasa del suelo superficial (0 cm – 20 cm) al suelo profundo (60 cm - 80 cm) para todos los acuíferos. Otro aspecto a resaltar es la forma de la curva del perfil de conductividad, la forma es similar para todos los acuíferos, dándose una disminución inicial que caracteriza el comportamiento de la capa superficial del suelo. Este proceder se debe a una brusca variación en la composición del suelo, al pasar de una capa superficial con una alta concentración de material orgánico (humus) a una capa subsiguiente con una menor concentración, para luego darse un aumento gradual hasta alcanzar las capas más profundas del suelo. Como se explicó anteriormente al profundizar en las capas del suelo, se da un incremento de las especies conductoras, cationes y aniones libres tales como el Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , NH_4^+ , H_3O^+ y NO_3^- , que se originan del aumento en la proporción de material arcilloso y la percolación de ácidos fúlvicos solubles que se forman en las capas superficiales.

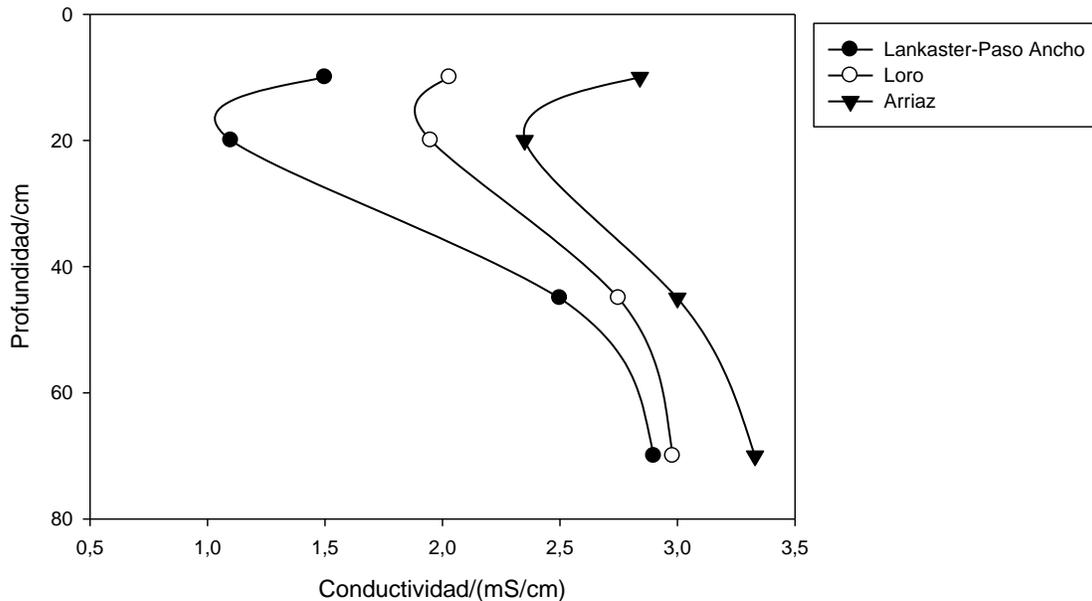


Figura 5: Perfil de variación de la conductividad para el suelo localizado en la zona media de recarga de los acuíferos.

La variación en la proporción del material arcilloso para los cuatro acuíferos se muestra en las figuras 6, 7 y 8. El aluminio es un indicador de la concentración de los silicatos de aluminio, y por su parte el hierro proporciona el cambio en la concentración de los óxidos de hierro hidratados. Como es característico de suelos arcillosos, la proporción de aluminio se mantiene superior a la de hierro, y para el caso de las muestras de suelo analizadas y para el tipo de arcilla presente, se mantuvo entre 2,0:1,0 y 3,0:1,0 (aluminio:hierro) (Sposito, 2008).

La forma que presentan los perfiles de variación en la concentración de aluminio y hierro, muestran un aumento neto en la presencia de estos elementos al pasar de las capas superficiales a las capas más profundas, lo cual demuestra claramente un incremento en el contenido de material arcilloso, y explica, aunado con la disminución en el contenido de materia orgánica, el cambio de color de café oscuro → café → café amarillento. De igual manera como se determinó del comportamiento de la conductividad, la variación en la concentración de aluminio y hierro confirma un cambio brusco en la composición de las capas superficiales de los suelos.

Es importante recalcar la similitud que existe en la forma del perfil de concentración de aluminio y hierro para los suelos de los acuíferos Lankaster, Paso Ancho y Río Loro, y la diferencia entre estos y el acuífero Río Arriaz. Es difícil establecer una explicación que brinde una causa exacta de este comportamiento, y no queda más que adjudicarlo al efecto geomorfológico,

biomorfológico y antropogénico al que han sido expuestos estos suelos a lo largo del tiempo.

Las arcillas es uno de los materiales de origen natural que la naturaleza ha utilizado para mantener el flujo de las aguas subterráneas (debido a su relativa alta permeabilidad al agua), removiendo especies tóxicas presentes en el agua (gracias a la presencia de una superficie con sitios cargados en la estructura del mineral), e impartiendo rigidez a los canales de transporte de agua (debido a su comportamiento plastificante) (Jones, *et. al.*, 2000).

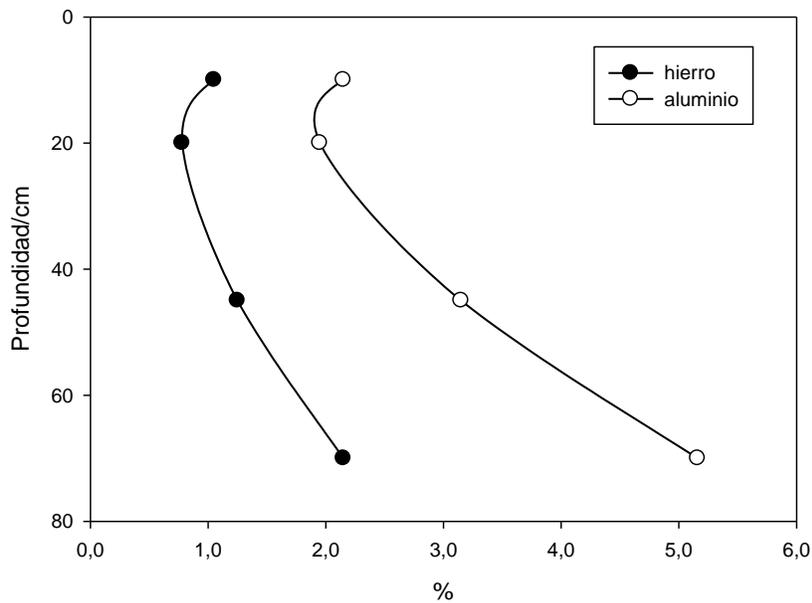


Figura 6: Perfil de variación de la concentración de hierro y aluminio para el suelo localizado en la zona media de recarga de los acuíferos Lankaster y Paso Ancho.

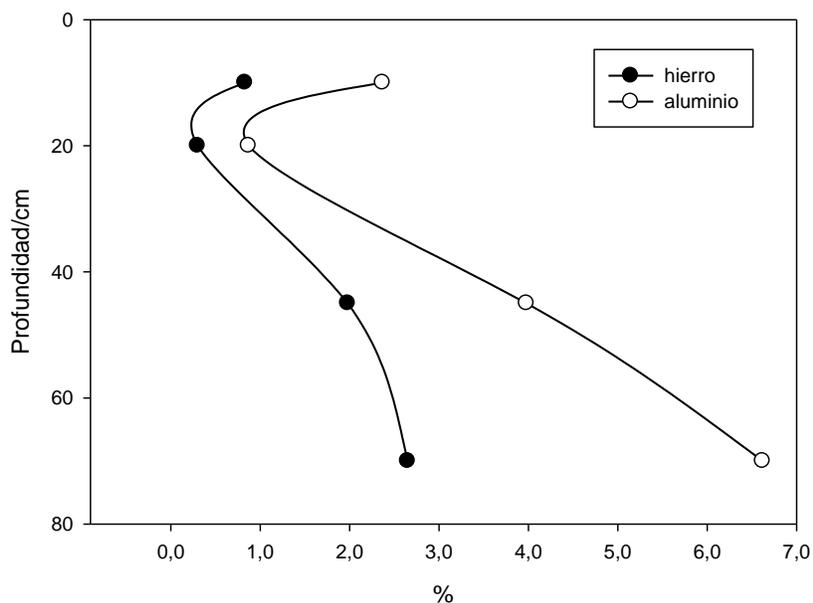


Figura 7: Perfil de variación de la concentración de hierro y aluminio para el suelo localizado en la zona media de recarga del acuífero Río Loro.

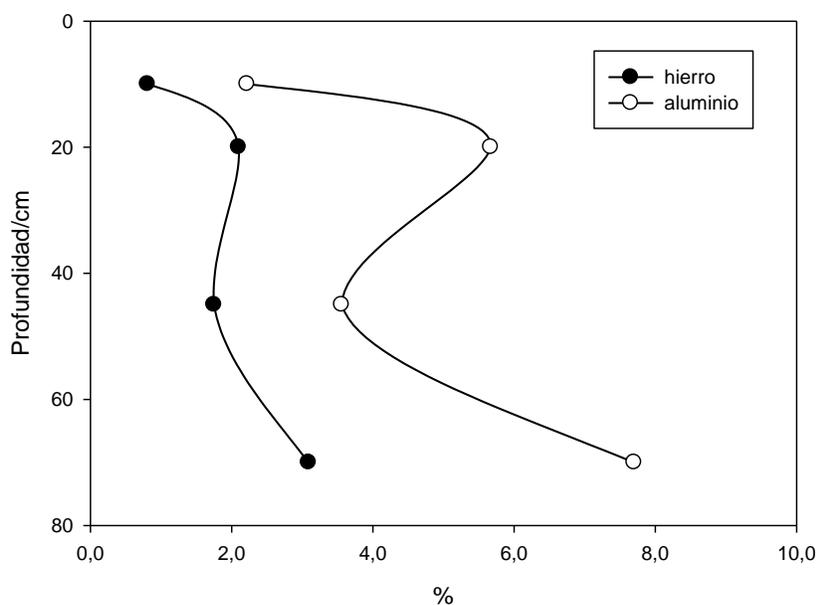


Figura 8: Perfil de variación de la concentración de hierro y aluminio para el suelo localizado en la zona media de recarga del acuífero Río Arriaz.

7. Comportamiento de los plaguicidas organofosforados y carbamatos frente a los procesos de sorción, cinéticos e infiltración en los suelos de de las zonas de recarga de los acuíferos

La retención es uno de los procesos clave que afectan el destino de los plaguicidas en el sistema suelo-agua. El término retención se refiere a la capacidad del suelo de inmovilizar un plaguicida y de prevenir el movimiento de dicha sustancia hasta las capas profundas y el nivel freático de los acuíferos. De acuerdo con lo anterior, la retención está favorecida fundamentalmente por los procesos de sorción sobre los componentes orgánicos e inorgánicos presentes en el suelo.

Las figuras 9, 10 y 11 muestran los resultados de las isotermas de sorción para los plaguicidas organofosforados, y las figuras 12, 13 y 14 muestran los resultados de las isotermas para el caso de los plaguicidas carbamatos. En todos los casos las isotermas corresponden a los suelos superficiales de las zonas medias de recarga para los acuíferos Lankaster, Paso Ancho, Río Loro y Río Arriaz (número 2 en el mapa). Las líneas dibujadas en las gráficas corresponden a los análisis de regresión realizados al utilizar el modelo de isoterma de Freundlich.

Para el caso de los plaguicidas organofosforados, se aprecia que para los cuatro acuíferos, el plaguicida con la mayor capacidad a ser sorbido por el suelo es el clorpirifos, y el plaguicida con la menor capacidad es el diclorvos. En este sentido se establece por lo tanto, que el clorpirifos tendrá una alta probabilidad de ser sorbido en las primeras capas del suelo y una menor posibilidad de percolarse a través de capas de suelo más profundas; por otro lado la poca afinidad del diclorvos hacia los componentes del suelo, lo convierte en un contaminante con una mayor probabilidad de infiltrarse a través de las capas superficiales del suelo y percolarse con el tiempo hacia capas más profundas.

Por otro lado, para el caso de los plaguicidas carbamatos, los ensayos de sorción realizados para los cuatro acuíferos considerados, el metomil resultó ser el plaguicida con la mayor capacidad de ser sorbido por el suelo superficial y por lo tanto presentar la menor posibilidad de infiltración. Caso contrario es el que presentó el oxamil, para el cual se obtuvo la menor capacidad de sorción y por lo tanto una mayor posibilidad de infiltrarse y avanzar hacia las capas más profundas del suelo.

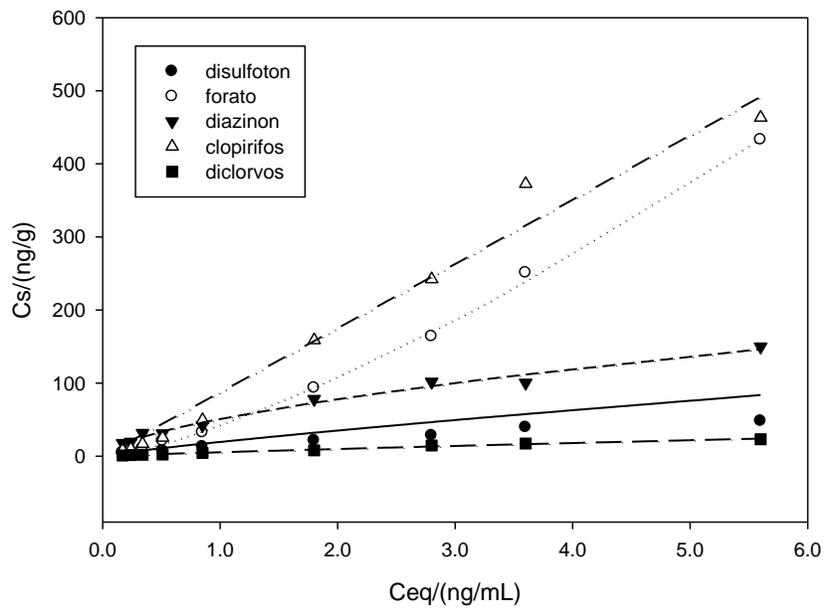


Figura 9: Isothermas de sorción de plagucidas organofosforados en suelos localizados en la zona media de recarga de los acuíferos Lankaster y Paso Ancho.

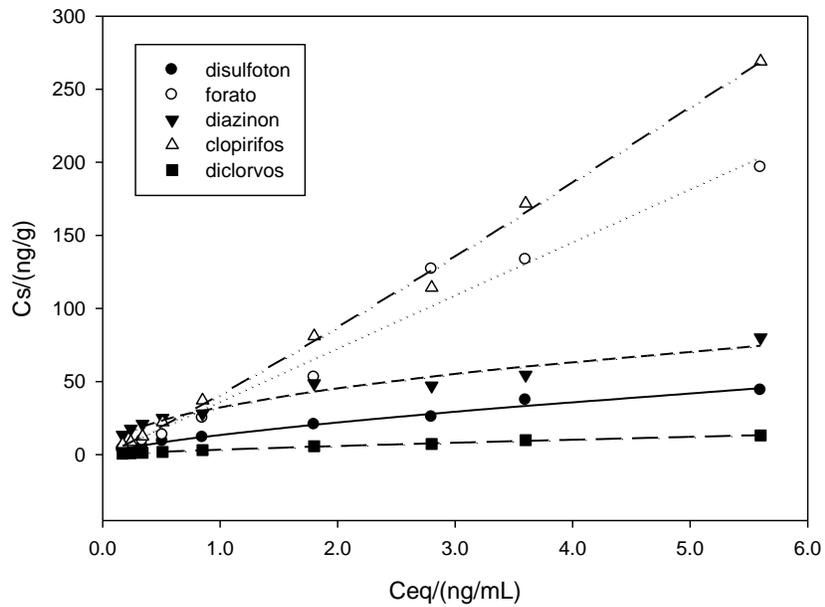


Figura 10: Isothermas de sorción de plagucidas organofosforados en suelos localizados en la zona media de recarga del acuífero Río Loro.

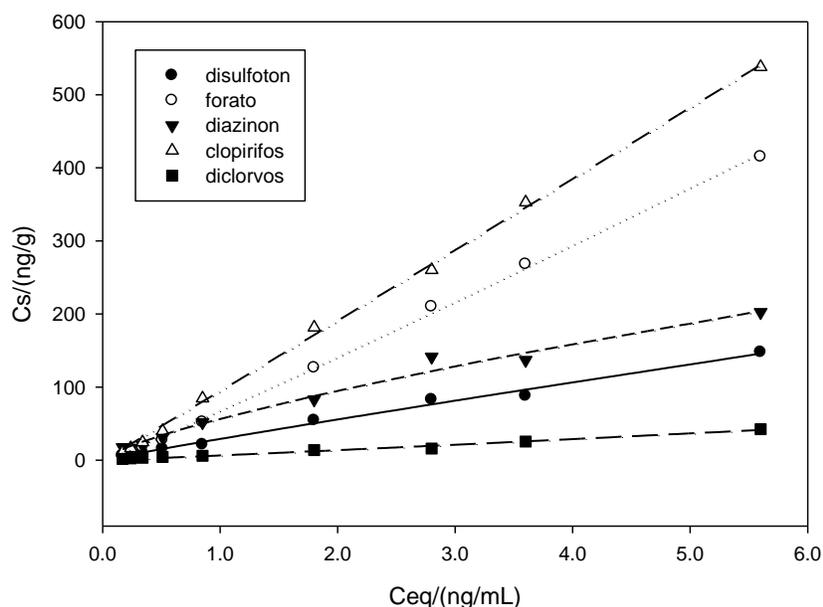


Figura 11: Isotermas de sorción de plaguicidas organofosforados en suelos localizados en la zona media de recarga del acuífero Río Arriaz.

En el cuadro 5 y 6 se muestran los resultados para los coeficientes de sorción de acuerdo con la isoterma de Freundlich ($C_s = K_F C_{eq}^n$, C_s =concentración sorbida en el suelo y C_{eq} =concentración disuelta en agua) para los plaguicidas organofosforados y carbamatos. El coeficiente K_F establece la capacidad de sorción que tiene el sorbente (el suelo en este caso), y el coeficiente n indica la energía de interacción existente entre el sorbato (plaguicida) y los múltiples componentes del sorbente heterogéneo. Cuando $n < 1$, la isoterma es cóncava y el sorbato se sorbe con menor energía conforme la concentración en el medio acuoso aumenta (sorción competitiva); por otro lado si $n > 1$, la isoterma es convexa y el sorbato se sorbe con mayor energía conforme la concentración en el medio acuoso aumenta (sorción cooperativa). Otro comportamiento a considerar y que es efecto de lo anterior, es que valores de $n \neq 1$ indican que el coeficiente de distribución suelo/agua ($K_d = C_s / C_{eq}$) depende de la concentración. Específicamente la teoría establece que para $n > 1$ se obtienen valores mayores de K_d al aumentar la concentración, mientras que para $n < 1$ se obtienen valores menores de K_d al aumentar la concentración. Por otro lado, conforme el valor de n se aproxima a 1, se observa que K_d es menos dependiente de la concentración (Schwarzenbach *et. al.*, 2002).

La capacidad y la energía de sorción del suelo es una acción conjunta de los componentes orgánicos e inorgánicos presentes. No obstante algunos estudios confirman el hecho de que la sorción de los pesticidas no iónicos se produce principalmente sobre la materia orgánica del suelo (Kanazawa, 1989; Santos-Buelga *et. al.*, 1992). Efectivamente al observar los resultados del cuadro 5 se

puede apreciar que para todos los plaguicidas organofosforados y carbamatos, la mayor capacidad de sorción se obtuvo para el suelo superficial de la zona media del acuífero Río Arriaz, la cual posee la mayor proporción de materia orgánica de acuerdo con los resultados del cuadro 3 analizados anteriormente.

Al observar el comportamiento del coeficiente n , de acuerdo con lo indicado anteriormente, para el caso de los plaguicidas disulfoton, diclorvos, diazinon, carbofurán, metomil y oxamil, se obtiene que $n < 1$, para lo cual se cumple un proceso de sorción competitiva, disminuyendo la afinidad hacia los componentes del suelo. En este caso, al aumentar la concentración del plaguicida en el medio acuoso, el proceso de sorción sobre el suelo es cada vez menos favorable y se obtienen por lo tanto valores más pequeños de K_d . Para los plaguicidas clorpirifos y forato, se observa que $n > 1$ por lo que se cumple con un proceso de sorción cooperativo y aumenta la afinidad por los componentes del suelo. Para estos plaguicidas con conforme aumenta la concentración en el medio acuoso, el proceso de sorción sobre el suelo se ve favorecido y se obtienen valores más grandes de K_d .

Al considerar en detalle el proceder de los dos plaguicidas (entre los organofosforados y carbamatos) con una mayor probabilidad de infiltración y percolación a través del suelo, el diclorvos y el oxamil, se observa que para ambos casos se obtuvo un valor del coeficiente $n < 1$ (menores para el oxamil que para el diclorvos) para las isotermas de sorción, en los suelos de los cuatro acuíferos estudiados. Este resultado se explica, de acuerdo con lo indicado anteriormente, con base en un comportamiento que establece que conforme se tengan suelos con una concentración superficial cada vez mayor de estos dos plaguicidas, existirá una mayor probabilidad de que estos sean transportados por el agua hacia capas de suelo cada vez más profundas. Un causal de este resultado evidentemente es un factor que también se comentó anteriormente, la gran solubilidad que presentan en agua a temperatura ambiente: 10 g/L para el diclorvos y 280 g/L para el oxamil (ver cuadro 4), lo cual se convierte en un proceso que entra en competencia con el de sorción sobre los componentes del suelo (materia orgánica y arcilla).

Cuadro 5: Coeficientes de la isoterma de sorción de Freundlich para plaguicidas organofosforados sobre suelos localizados en la zona media de recarga de los acuíferos

Acuífero	Lankaster-Paso Ancho		Río Loro		Río Arriaz	
	$K_F/(ng\ g^{-1})$	n	$K_F/(ng\ g^{-1})$	n	$K_F/(ng\ g^{-1})$	n
Disulfoton	18,5	0,89	13,2	0,78	28,2	0,95
Clorpirifos	68,4	1,22	42,9	1,05	85,3	1,15
Diclorvos	5,3	0,91	3,4	0,83	8,3	0,87
Diazinon	48,3	0,63	33,4	0,44	55,3	0,75
Forato	45,2	1,27	30,3	1,16	58,9	1,18

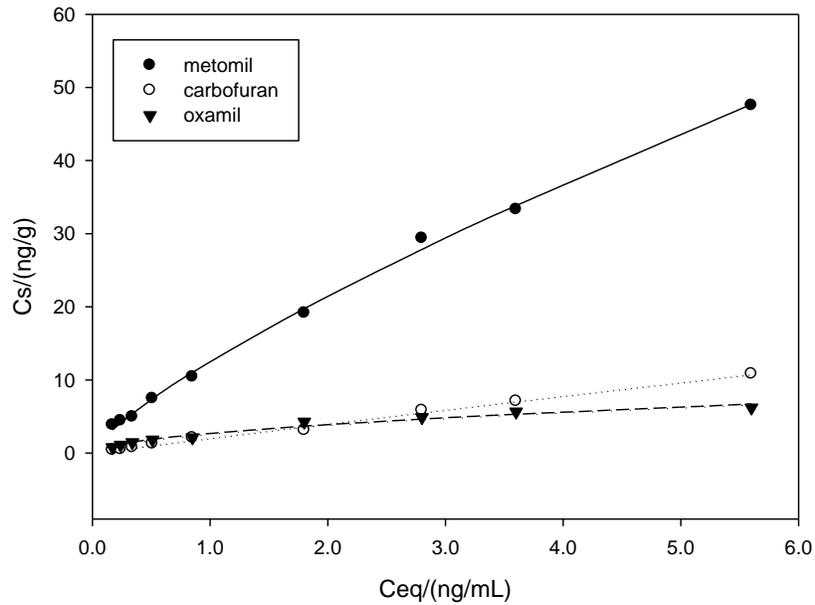


Figura 12: Isotermas de sorción de plaguicidas carbamatos en suelos localizados en la zona media de recarga de los acuíferos Lankaster y Paso Ancho.

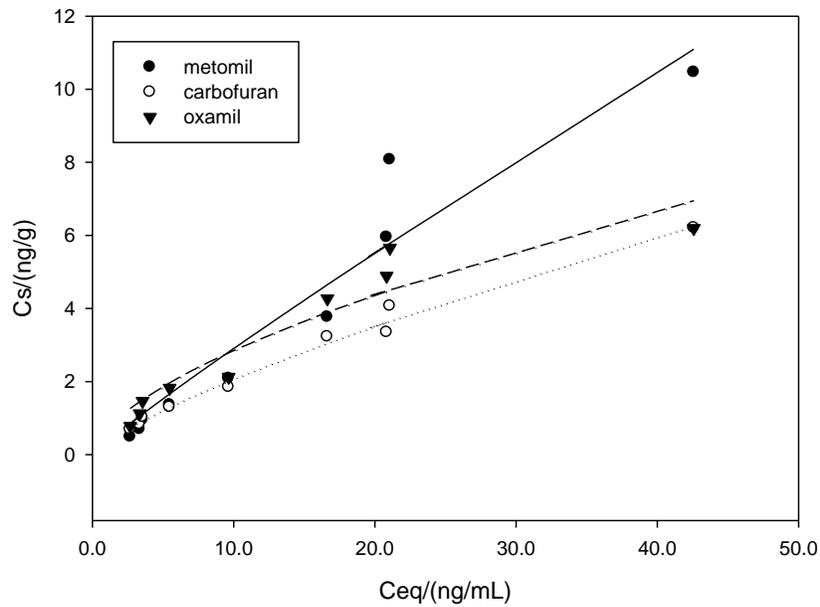


Figura 13: Isotermas de sorción de plaguicidas carbamatos en suelos localizados en la zona media de recarga del acuífero Río Loro.

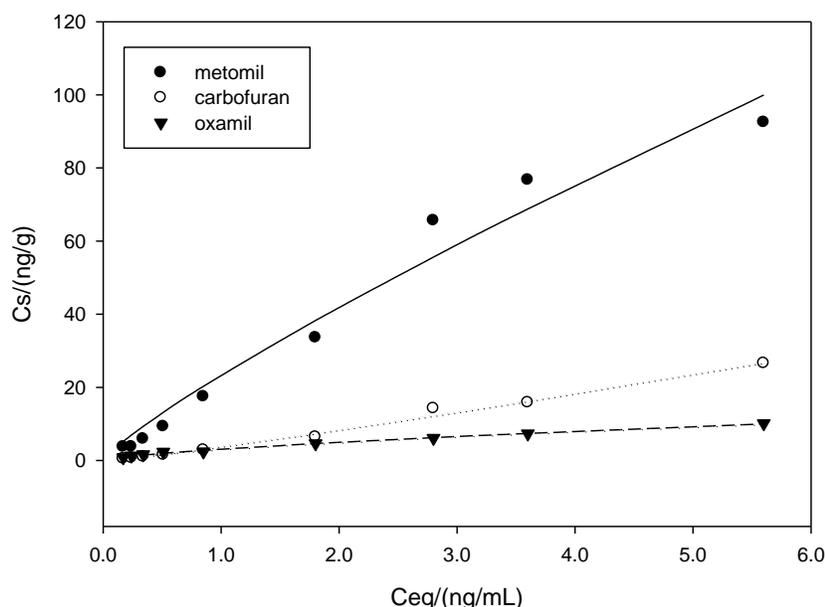


Figura 14: Isotermas de sorción de plaguicidas carbamatos en suelos localizados en la zona media de recarga del acuífero Río Arriaz.

Cuadro 6: Coeficientes de la isoterma de sorción de Freundlich para plaguicidas carbamatos sobre suelos localizados en la zona media de recarga de los acuíferos.

Acuífero	Lankaster-Paso Ancho		Río Loro		Río Arriaz	
	$K_F/(ng\ g^{-1})$	n	$K_F/(ng\ g^{-1})$	n	$K_F/(ng\ g^{-1})$	n
Carbofuran	2,2	0,96	2,4	0,90	3,7	1,16
Metomil	12,0	0,76	10,5	0,83	18,3	0,98
Oxamil	2,5	0,57	2,0	0,65	3,0	0,66

Con el propósito de calcular valores representativos de los coeficientes de distribución suelo/agua (K_d) para cada uno de los plaguicidas organofosforados y carbamatos en los suelos de los cuatro acuíferos, que permitieran una posterior valoración comparativa, se procedió a promediar los valores obtenidos para este coeficiente de distribución, en el ámbito de concentraciones utilizado, para cada una de los acuíferos incluidos en el estudio. Estos promedios de los coeficientes de distribución suelo/agua, permitieron calcular los coeficientes de distribución suelo/agua normalizados ($K_{CO}=K_d/f_{CO}$) mediante el uso de la fracción de materia orgánica ($f_{CO}=f_{MO}/1,724$) contenida en el suelo superficial de las denominadas zonas media de recarga brindadas anteriormente en el cuadro 3 (indentificadas

con el número 2 en el mapa). Los resultados obtenidos para K_d y K_{CO} se presentan en los cuadros 7 y 8.

El comportamiento del coeficiente de distribución suelo/agua (K_d) es el esperado tanto para los plaguicidas organofosforados como para los carbamatos. Para el comportamiento de los organofosforados, en los suelos de cada uno de los acuíferos, el diclorvos muestra la menor capacidad de sorción (menor valor de K_d); y para el caso de los plaguicidas carbamatos, es el oxamil el que presenta por su parte el menor potencial de sorción. Ahora si se considera el detalle del comportamiento de estos dos plaguicidas entre los suelos de los diferentes acuíferos, la mayor capacidad de sorción (mayor valor de K_d) se da para el caso del suelo superficial del acuífero Río Arriaz, debido a la mayor proporción de materia orgánica como ya se había indicado anteriormente.

Por otro lado, el cambio en el valor del coeficiente de distribución suelo/agua normalizado en función de la proporción de carbono orgánico (K_{CO}) presente en el suelo, permite establecer el efecto del contenido de material inorgánico en la sorción de los plaguicidas (Schwarzenbach, *et. al.*, 2002). Esto quiere decir que si existiera para todos los acuíferos un suelo hipotético constituido enteramente por materia orgánica, el valor de K_{OC} sería aproximadamente igual en todos los casos.

Para los plaguicidas organofosforados y carbamatos, cuadros 7 y 8, se cumple que para cada uno de los cuatro acuíferos, al igual que para K_d , el valor de K_{CO} es menor para los plaguicidas diclorvos y oxamil. Esto indica que el efecto del material inorgánico (arcillas) presente en el suelo de estos acuíferos, es el de una menor interacción con los plaguicidas diclorvos y oxamil, y por lo tanto una menor sorción, contribuyendo al igual que la materia orgánica a que estos dos plaguicidas puedan infiltrarse y alcanzar más fácilmente capas profundas en el suelo. Al analizar el comportamiento preciso de cada uno de estos dos plaguicidas en los diferentes acuíferos, se observa, al igual que para el K_d , que el mayor valor de K_{OC} lo cual indica una mayor sorción por efecto de los componentes inorgánicos, se obtiene para el suelo superficial correspondiente al acuífero Río Loro.

Se sabe que la capacidad de sorción de ciertos tipos de moléculas por parte de la materia orgánica (humus) y de las arcillas presentes en el suelo, es afectada por el pH y la presencia de iones libres (conductividad) en la fase acuosa, sin embargo para el caso de los plaguicidas diclorvos y oxamil, no es posible establecer una correlación apreciable entre el proceso de sorción (variación de K_d y K_{OC}) y el comportamiento observado para el pH y la conductividad (ver cuadro 1) que caracterizan los suelos superficiales de los acuíferos estudiados. El hecho de que las moléculas de diclorvos y oxamil posean un carácter neutro (no iónico), podría explicar el hecho de que el pH y la presencia de iones en el medio acuoso no intervengan en su proceso de sorción sobre los componentes del suelo. Sin embargo por otro lado, la correlación existente entre los valores de K_d y K_{OC} se explica al existir un posible efecto concomitante o sinérgico entre la fracción orgánica y la inorgánica.

Cuadro 7: Coeficientes de distribución suelo/agua para plaguicidas organofosforados en suelos superficiales localizados en la zona media de recarga de los acuíferos.

Acuífero	Lankaster-Paso Ancho		Río Loro		Río Arriaz	
	$K_d/(L\ kg^{-1})$	$K_{co}/(L\ kg^{-1})$	$K_d/(L\ kg^{-1})$	$K_{co}/(L\ kg^{-1})$	$K_d/(L\ kg^{-1})$	$K_{co}/(L\ kg^{-1})$
Disulfoton	16,9	748,7	11,2	443,6	27,1	895,4
Clorpirifos	83,7	3698,0	44,8	1778,8	97,5	3226,8
Diclorvos	4,9	217,9 (movilidad moderada)	3,0	118,3 (movilidad moderada)	7,5	247,7 (movilidad moderada)
Diazinon	37,2	1646,2	23,5	933,7	45,9	1517,5
Forato	58,1	2569,3	35,0	1389,0	69,3	2292,7

Cuadro 8: Coeficientes de distribución suelo/agua para plaguicidas carbamatos en suelos superficiales localizados en la zona media de recarga de los acuíferos

Acuífero	Lankaster-Paso Ancho		Río Loro		Río Arriaz	
	$K_d/(L\ kg^{-1})$	$K_{co}/(L\ kg^{-1})$	$K_d/(L\ kg^{-1})$	$K_{co}/(L\ kg^{-1})$	$K_d/(L\ kg^{-1})$	$K_{co}/(L\ kg^{-1})$
Carbofuran	1,9	85,9 (movilidad moderada)	1,8	69,8 (movilidad moderada)	6,2	204,3 (movilidad moderada)
Metomil	5,8	254,8	6,2	247,0	17,2	568,7
Oxamil	0,7	30,7 (movilidad significativa)	0,7	27,8 (movilidad significativa)	1,1	35,5 (movilidad significativa)

El estudio cinético de descomposición de los plaguicidas organofosforados y carbamatos en el suelo superficial de los acuíferos se muestra en las figuras 15 y 16. Las líneas corresponden al análisis de regresión utilizando un modelo cinético de primer orden ($C_t = C_0 e^{-kt}$, C_t =concentración de plaguicida que permanece en el suelo en el tiempo t , k =constante cinética de primer orden). La velocidad de descomposición de los plaguicidas en el suelo es un proceso complejo y es el efecto de variables tales como humedad, pH, presencia de microorganismos, temperatura, intensidad luminosa (radiación solar), grado de sorción y la

concentración inicial del plaguicida, los cuales llegan a ocasionar reacciones de oxidación, reducción, hidrólisis, fotólisis, sustitución y eliminación de grupos funcionales. Por ejemplo la fotólisis es importante como mecanismo de degradación cuando el plaguicida se encuentra en la capa superficial del suelo, por otro lado la hidrólisis (ácida o alcalina) se puede presentar en las capas superficiales o profundas del suelo (Aharonson, 1987).

Debido a la multi-factorialidad del proceso de degradación cinética, los resultados obtenidos no pueden ser considerados en un grado absoluto, y solo son aplicables para fines comparativos (relativos) entre los plaguicidas estudiados, considerando que todos los plaguicidas fueron ensayados en un mismo tipo de suelo para lo cual se mantuvieron constantes todas las variables físico-químicas y biológicas mencionadas anteriormente.

Es sabido que muchos plaguicidas, al igual que otras moléculas orgánicas, cuando se encuentran dispersos en el ambiente por lo general presentan velocidades de degradación menores cuando se encuentran sorbidos a los componentes del suelo, que cuando se encuentran libres disueltos en el medio acuoso (Schwarzenbach, *et. al.*, 2002) . Algunos plaguicidas organofosforados y carbamatos se descomponen rápidamente con tiempos de vida media de unos cuantos días cuando se encuentran disueltos en agua superficiales; sin embargo en el suelo o aguas subterráneas se han encontrado casos con tiempos de vida media de semanas e inclusive meses. La interacciones que se presentan, cuando las moléculas de plaguicidas se encuentran sorbidas sobre los material orgánico e inorgánico insoluble del suelo, o formando complejos estables con componentes solubles tales como los ácidos fúlvicos (humus), producen una protección de los grupos funcionales reactivos frente a la posible acción de los microorganismos (biodegradación) y de otros actores tales como el pH (hidrólisis) y la radiación solar (fotólisis).

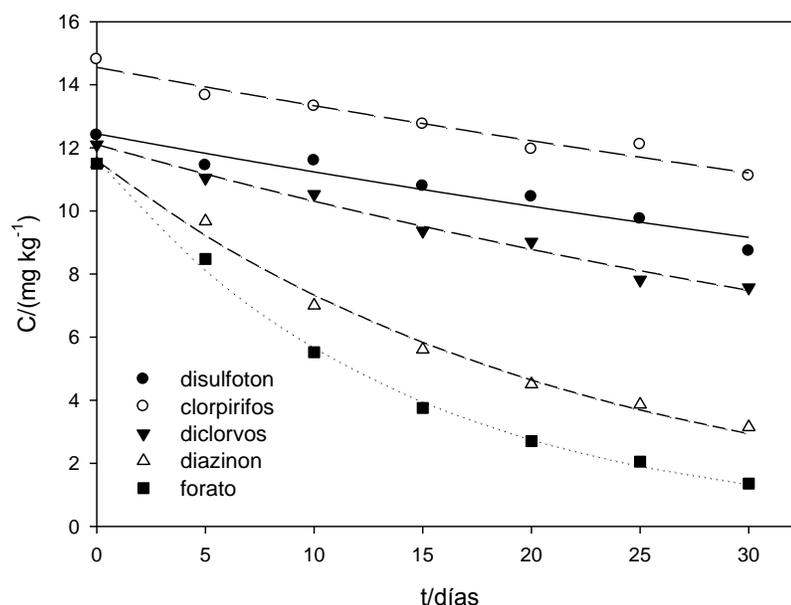


Figura 15: Cinética de descomposición de plaguicidas organofosforados en suelos superficiales localizados en la zona media de recarga de los acuíferos.

Para la degradación de los plaguicidas organofosforados, en la figura 15 se muestra que el plaguicida con la mayor velocidad de degradación resultó ser el forato y el de menor velocidad el disulfotón. De interés particular es el diclorvos, al ser, entre los plaguicidas organofosforados incluidos en el estudio, el de mayor probabilidad de infiltrarse y percolarse hasta capas más profundas del suelo. Para este caso la velocidad de degradación se encuentra a un nivel que se aproxima al promedio de los otros plaguicidas organofosforados.

Los resultados obtenidos para las constantes cinéticas y los tiempos de vida media ($t_{1/2}$) para los plaguicidas organofosforados se presentan en el cuadro 9. Bajo las condiciones del estudio de degradación (pH=5,5±0,5, temperatura de (22±3) °C, humedad de 17,5%, 4,5% de materia orgánica y una concentración inicial de 12,1 mg/kg suelo) el diclorvos requeriría cerca de 45 días para degradarse en un 50%, y aproximadamente 145 días para degradarse en un 90%.

Cuadro 9: Constante cinética y tiempo de vida media ($t_{1/2}$) para la descomposición de plaguicidas organofosforados en suelos superficiales localizados en las zona media de recarga de los acuíferos.

	$k/días^{-1}$	$t_{1/2} / (días)$	Persistencia
Disulfoton	0,0102 (0,0012)	68,0 (8,0)	muy persistente
Clorpirifos	0,0087 (0,0008)	79,7 (7,3)	muy

			persistente
Diclorvos	0,0160 (0,0009)	43,3 (2,4)	moderadamente persistente
Diazinon	0,0458 (0,0021)	15,1 (0,7)	ligeramente persistente
Forato	0,0721 (0,0021)	9,6 (0,3)	ligeramente persistente

(el desvío estándar se muestra entre paréntesis)

Por otro lado, para la degradación de los plaguicidas carbamatos, de la figura 13 se observa que tanto el oxamil como el metomil, presentaron velocidades de degradación similares y mayor que la experimentada por el carbofuran. Para los carbamatos estudiados, de gran importancia es el oxamil, al ser el que tiene mayor probabilidad de infiltrarse y percolarse hasta capas más profundas del suelo.

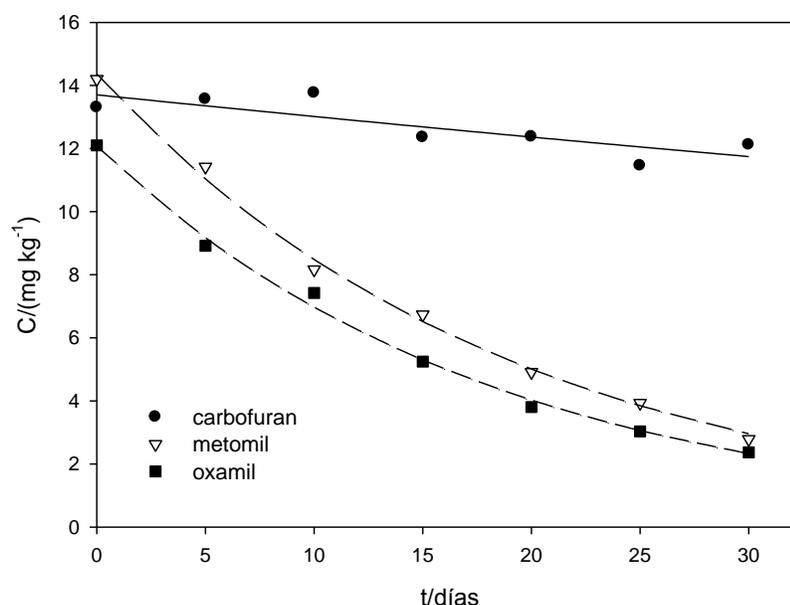


Figura 16: Cinética de descomposición de plaguicidas carbamatos en suelos superficiales localizados en la zona media de recarga de los acuíferos.

Para un mayor detalle, en el cuadro 10 se reportan los resultados obtenidos para las constantes cinéticas y los tiempos de vida media ($t_{1/2}$) para los plaguicidas carbamatos. De estos resultados se desprende que bajo las condiciones del estudio de degradación (pH=5,5±0,5, temperatura de (22±3) °C, humedad de 17,5%, 4,5% de materia orgánica y una concentración inicial de 12,3 mg/kg suelo) el oxamil requeriría cerca de 14 días para degradarse en un 50%, y aproximadamente 45 días para degradarse en un 90%.

Cuadro 10: Constante cinética y tiempo de vida media ($t_{1/2}$) para la descomposición de plaguicidas carbamatos en suelos superficiales localizados en las zona media de recarga de los acuíferos.

	$k/días^{-1}$	$t_{1/2} / (días)$	persistencia
Carbofuran	0,0051 (0,0016)	135,9 (42,6)	muy persistente
Metomil	0,0527 (0,0016)	13,2 (0,4)	ligeramente persistente
Oxamil	0,0510 (0,0019)	13,6 (0,5)	ligeramente persistente

(el desvío estándar se muestra entre paréntesis)

En el caso ideal la descomposición o degradación de los plaguicidas en el ambiente puede resultar en la formación final de H_2O , CO_2 , NH_4^+ , fosfatos, etc. Sin embargo se debe tomar en cuenta que en este proceso, la degradación del plaguicida pueda dar lugar a nuevos compuestos intermediarios que puede ser más o menos tóxicos que la molécula original; así cuando el producto resulta menos tóxico se habla de una inactivación (destoxificación) y por el contrario, si el producto de degradación resulta con mayor toxicidad se trata de una activación. Para el caso del diclorvos y el oxamil, la literatura reporta productos de degradación que se caracterizan por poseer una toxicidad importante. Por otro lado estos productos, al igual que las moléculas de plaguicidas que les dan origen, pueden experimentar un proceso de percolación que les permiten alcanzar zonas profundas del suelo incluyendo el nivel freático de aguas subterráneas.

El movimiento de los plaguicidas disueltos en un medio acuoso a través de las capas de suelo es un proceso tortuoso en el cual intervienen muchos factores. La infiltración a través de las capas superficiales y la posterior percolación a través de las capas más profundas, es un fenómeno que está regido por los modelos de movimiento advectivo-difusivo en el cual participan los procesos de solubilidad, flujo capilar a través de los poros del suelo, retardamiento por sorción sobre los componentes orgánicos e inorgánicos, difusión molecular, etc.

Los resultados correspondientes a la simulación en el laboratorio del proceso de infiltración y percolación para el diclorvos y oxamil en suelos de los acuíferos incluidos en este estudio se muestran en las figuras 17, 18 y 19. Se aprecia que para los cuatro acuíferos el perfil de percolación indica una mayor movilidad o velocidad de percolación para el caso del oxamil en comparación con el diclorvos. Este comportamiento es de esperar dada la mayor solubilidad y la menor retención (sorción) experimentada por el oxamil de acuerdo con los resultados detallados anteriormente.

Es importante notar que el comportamiento que experimentan el diclorvos y oxamil a nivel superficial (entre los 0 cm y 20 cm), donde se percibe un enriquecimiento o

acumulación con respecto de las capas subsiguientes más profundas, se debe a la mayor proporción de materia orgánica presente (Arriaz 2 > Río Loro 2 > Lankaster-Paso Ancho 2) . Adicionalmente se observa que los perfiles obtenidos para la distribución de concentraciones en las capas profundas de los cuatro acuíferos no presentan un comportamiento muy diferenciado. La variabilidad en estas capas más profundas es propia de la heterogeneidad en la composición (química y física) de los suelos.

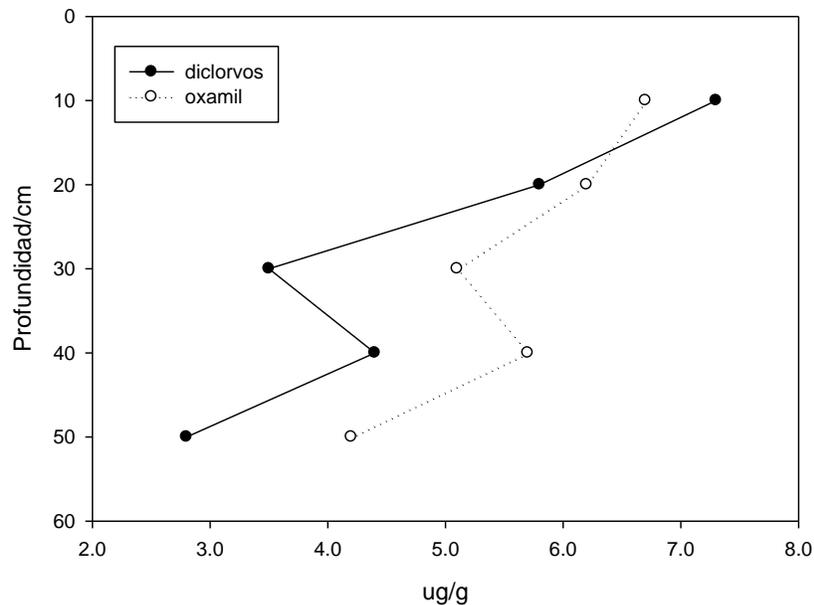


Figura 17: Perfil de infiltración obtenida en el laboratorio para el diclorvos y oxamil en suelos localizados en la zona media de recarga de los acuíferos Lankaster y Paso Ancho (carga hídrica permanente).

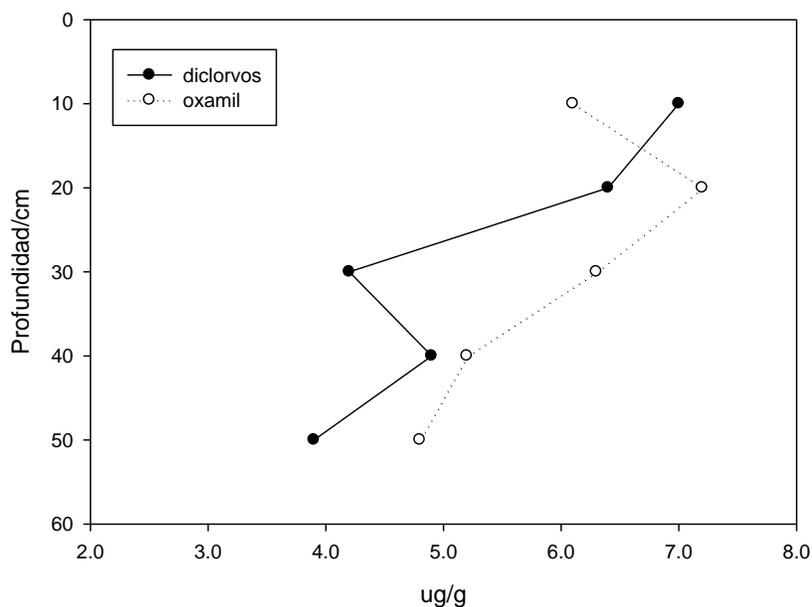


Figura 18: Perfil de infiltración obtenida en el laboratorio para el diclorvos y oxamil en suelos localizados en la zona media de recarga del acuífero Río Loro (carga hídrica permanente).

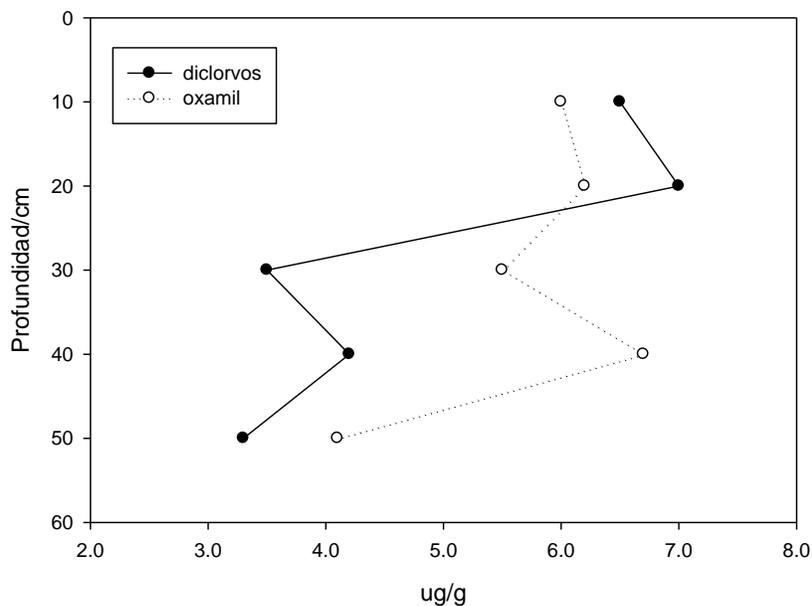


Figura 19: Perfil de infiltración obtenida en el laboratorio para el diclorvos y oxamil en suelos localizados en la zona media de recarga del acuífero Río Arriaz (carga hídrica permanente).

Con el propósito de analizar el comportamiento experimentado por el diclorvos y el oxamil en una prueba de campo bajo condiciones ambientales reales, se obtuvo el

perfil de percolación en la zona media de recarga correspondiente con el acuífero Río Loro. Se escogió para esta prueba el suelo de un único acuífero, debido a que las pruebas de laboratorio indicaron como se discutió anteriormente, que no existía mayor diferencia en los modos de percolación entre los diferentes acuíferos. Bajo este escenario de condiciones biológicas y físico-químicas reales, se observó como se aprecia en la figura 20, que la mayor velocidad de percolación la experimentó el oxamil. Es significativo recalcar partiendo de este resultado, que a pesar de que las pruebas de infiltración simuladas en el laboratorio se realizaron bajo condiciones ambientales no idénticas a las que se podrían esperar en el campo, esto no afectó el comportamiento relativo presentado por los plaguicidas diclorvos y el oxamil.

Un forma de valorar cuantitativamente la capacidad de infiltración observada en el laboratorio y el campo por parte de los plaguicidas diclorvos y el oxamil, es mediante la estimación de los índices vulnerabilidad GUS (Groundwater Ubiquity Score) (Gustafson, 1989) y LP (Potencial de Lixiviación) (Laskowski, *et. al.*, 1982), los cuales permiten explicar el comportamiento observado en los perfiles de infiltración a partir de propiedades físico-químicas de los plaguicidas.

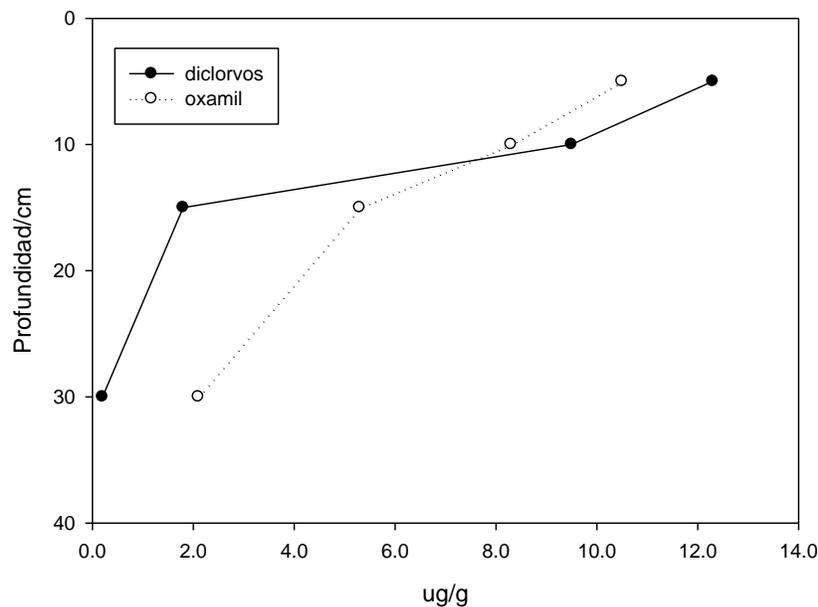


Figura 20: Perfil de infiltración obtenida en campo para el diclorvos y oxamil en el suelo localizado en la zona media de recarga del acuífero Río Loro.

8. Índices de riesgo a la infiltración de plaguicidas organofosforados y carbamatos en los suelos de las áreas de recarga hídrica.

A partir de los resultados obtenidos para los procesos de sorción y cinéticos, y de algunas variables físico-químicos reportadas para los plaguicidas organofosforados y carbamatos incluidos en este estudio, se procedió a calcular los índices de riesgo GUS (Groundwater Ubiquity Score) y LP (Potencial de Lixiviación) para las áreas de recarga hídrica de los acuíferos Lankaster-Paso Ancho, Río Loro y Río Arriaz. Los resultados se muestran en los cuadros 11, 12 y 13.

El índice GUS considera que la posibilidad de infiltración (y percolación) de los plaguicidas a través de las capas de suelo depende de dos procesos antagónicos, la velocidad de degradación química dada en términos de la vida media (persistencia) y la sorción sobre los componentes del suelo (retención). Al incrementar el valor del índice GUS, se tienen plaguicidas con una mayor estabilidad frente a la degradación y por lo tanto un mayor tiempo de permanencia en el suelo, así como una menor capacidad de sorción y por lo tanto una mayor tendencia de ser transportados por el agua hasta capas más profundas del suelo.

Considerando los valores calculados para el índice GUS, se aprecia que para los cuatro acuíferos, como era de esperar de acuerdo con lo analizado anteriormente, los plaguicidas diclorvos (organofosforado) y oxamil (carbamato) se encuentran entre los plaguicidas con los valores más altos, estableciendo un alta capacidad de transportarse hasta capas profundas del suelo y por lo tanto una alta probabilidad de alcanzar los niveles freáticos de aguas subterráneas. Sin embargo es de considerar el hecho de que el carbofuran es la plaguicida (carbamato) que obtiene el mayor valor para este índice, debido a su alta estabilidad frente a la degradación en el suelo ($t_{1/2}=136$ días) y a una capacidad de sorción moderada, lo cual lo convierte en un plaguicida que igualmente presenta una importante probabilidad de alcanzar los niveles freáticos. El diclorvos y el oxamil son menos estables que el carbofurán, sin embargo al sorberse menos en el suelo y ser más solubles (ver cuadro 4) pueden transportarse más rápidamente a través de las capas del suelo. Por otro lado el carbofurán, si bien es cierto se transportaría a menor velocidad (que el diclorvos o el oxamil) a través de las capas del suelo debido a su capacidad de sorción moderada y menor solubilidad, su mayor estabilidad le permitiría aún así alcanzar y contaminar lentamente capas más profundas del suelo.

El índice LP, además de considerar las contribuciones debidas a la velocidad de degradación (persistencia) y la capacidad de sorción (retención), como lo hace el índice GUS, también considera explícitamente el efecto de la solubilidad (movilidad) y de la volatilidad al tomar en cuenta la presión de vapor del plaguicida (permanencia).

En los términos de este índice de nuevo se obtiene que los plaguicidas declorvos (organofosforado), oxamil y carbofuran (carbamatos) se encuentran entre los que presentan una mayor capacidad de infiltrarse y mayor probabilidad de alcanzar capas más profundas para los suelos de las zonas medias de recarga para los cuatro acuíferos (zonas indicadas con un 2 en el mapa).

Sin embargo se debe tomar en cuenta que para efectos de este trabajo se consideró el índice GUS como un indicador de riesgo más adecuado para efectos de valorar el comportamiento de los plaguicidas en el suelo de las zonas de recarga de los acuíferos estudiados, debido a que para el cálculo del índice LP se utilizaron valores de solubilidad y la presión de vapor reportadas en la literatura bajo condiciones ideales (i.e. agua pura y en ausencia de suelo) y no bajo condiciones reales como si se cumple para el caso de la velocidad de degradación y la capacidad de sorción del utilizados en el cálculo del índice GUS.

Cuadro 11: Índices de riesgo de infiltración de plaguicidas organofosforados y carbamatos en el suelo de la zona media de recarga hídrica de los acuíferos Lankaster y Paso Ancho.

	GUS*	LP*	Valoración del riesgo
Disulfoton	2,06	94,6	
Clorpirifos	0,82	17,2	
Diclorvos	2,72	6,85x10³	Moderado
Diazinon	0,92	3,78x10 ³	
Forato	0,58	1,70	
Carbofuran	4,41	1,88x10⁵	Muy Alto
Metomil	1,79	4,51x10 ⁵	
Oxamil	2,85	4,00x10⁶	Moderado

* adimensional

Cuadro 12: Índices de riesgo de infiltración de plaguicidas organofosforados y carbamatos en el suelo de la zona media de recarga hídrica del acuífero Río Loro.

	GUS*	LP*	Valoración del riesgo
Disulfoton	2,48	1,60x10 ²	
Clorpirifos	1,43	35,8	
Diclorvos	3,15	1,26x10⁴	Alto
Diazinon	1,21	6,67x10 ³	
Forato	0,84	3,14	
Carbofuran	4,60	2,31x10⁵	Muy Alto
Metomil	1,80	4,65x10 ⁵	
Oxamil	2,90	4,42x10⁶	Moderado

* adimensional

Cuadro 13: Índices de riesgo de infiltración de plaguicidas organofosforados y carbamatos en el suelo de la zona media de recarga hídrica del acuífero Río Arriaz.

	GUS*	LP*	Valoración del riesgo
Disulfoton	1,92	79,1	
Clorpirifos	0,93	19,8	
Diclorvos	2,63	6,03x10³	Moderado
Diazinon	0,97	4,10x10 ³	
Forato	0,63	1,90	
Carbofuran	3,60	7,88x10⁴	Alto
Metomil	1,40	2,02x10 ⁵	
Oxamil	2,78	3,46x10⁶	Moderado

* adimensional

Con base en la escala del índice de riesgo GUS, para el caso de la zona de recarga media de los acuíferos se obtiene: para Lankaster-Paso Ancho, el riesgo de infiltración del oxamil y diclorvos es moderado, y el del carbofuran se considera muy alto; por otro lado para Río Loro, el riesgo de infiltración del oxamil es moderado, la del diclorvos es alto, y la del carbofuran se considera muy alto; y para el acuífero Río Arriaz el riesgo de infiltración del diclorvos y oxamil es moderado, y del carbofuran es alto.

Si bien es cierto los índices GUS y LP utilizados determinan la capacidad de infiltración de los plaguicidas en el suelo y por lo tanto permiten establecer la probabilidad o valorar el riesgo de contaminación del nivel freático de los acuíferos, no se deben considerar como señales de una contaminación real por parte de los acuíferos, debido a que para este efecto es necesario tomar en cuenta y valorar otros factores o características de las zonas de recarga del acuífero que no fueron determinados en este trabajo tales como: la profundidad del nivel freático, la estructura interna del acuífero (confinado o no confinado), la permeabilidad de las capas rocosas y/o arcillosas profundas, así como su comportamiento hidrodinámico.

Conclusiones

1. Los suelos que caracterizan las zonas sobre las cuales se encuentran los terrenos de recarga y naciente de los acuíferos estudiados presentaron una gran diversidad de características geográficas a nivel superficial que pueden afectar la capacidad de éstos de movilizar la carga hídrica, presentándose así desde mecanismos de alta escorrentía (mucho movimiento horizontal y poco movimiento vertical) para los terrenos con asentamientos habitacionales o comerciales, hasta mecanismos de alta infiltración (mucho movimiento vertical y poco movimiento horizontal) para el caso de las zonas cultivadas.
2. En cuanto a composición y variables físico químicas de los suelos de las zonas de recarga de los acuíferos, estos se caracterizaron por presentar una mayor proporción de materia orgánica en el suelo superficial y una mayor proporción de mineral arcilloso en las capas profundas, lo cual ocasiona un mayor pH en el suelo superficial y una disminución al trasladarse hacia las capas profundas, así como una menor conductividad en el suelo superficial y un aumento conforme se desplaza hacia las capas profundas.
3. De acuerdo con la capacidad de sorción, el clorpirifos y el metomil son los que presentaron la mayor capacidad a ser retenidos en la capa superficial del suelo, y por lo tanto una baja posibilidad de infiltrarse en las capas superficiales y percolarse luego a través de capas de suelo más profundas. Por otro lado, el diclorvos y el oxamil mostraron la menor tendencia a ser sorbidos y por ende una mayor probabilidad de infiltrarse a través de las capas superficiales y percolarse seguidamente hacia las capas más profundas y alcanzar el nivel freático de las acuíferos.
4. En lo que respecta a la cinética de degradación, entre los plaguicidas organofosforados, el de mayor velocidad de degradación resultó ser el forato y el de menor velocidad el disulfotón. Por parte de los plaguicidas carbamatos, el que experimentó la menor velocidad de degradación fue el carbofurán, siendo el oxamil y el metomil por otro lado, presentaron velocidades de degradación similares y a su menores que la presentada por el carbofurán.
5. De acuerdo con el índice GUS, el riesgo de infiltración para las zonas de recarga de los acuíferos por parte de los plaguicidas que presentaron una mayor movilidad y/o una mayor persistencia es la siguiente: el riesgo del oxamil es moderado, el del diclorvos de moderado a alto, y el del carbofurán de alto a muy alto.
6. El riesgo de contaminación del nivel freático determinado para los acuíferos de acuerdo con los índices de riesgo GUS y LP, no debe considerarse como señales de una contaminación real, debido a que para tal efecto es necesario valorar otros factores o características de orden geológico de las zonas de recarga de los acuíferos como la profundidad del nivel freático, las estructura

interna del acuífero (confinado o no confinado), la permeabilidad de las capas rocosas y/o arcillosas profundas, así como su comportamiento hidrodinámico, lo cual no se consideró como parte de los objetivos de este proyecto.

Recomendaciones

1. Realizar una cuantificación con relación al volumen de uso de los plaguicidas oxamil, carbofurán y diclorvos, resultado de las diversas actividades agrícolas que se realizan en las zonas de recarga hídrica de los acuíferos incluidos en este estudio. Esto con el propósito de valorar el establecimiento de políticas que reduzcan y regulen su uso.
2. Determinar la modificación en la persistencia y capacidad de infiltración de los plaguicidas oxamil, carbofurán y diclorvos como resultado de la variación de las condiciones ambientales imperantes en la época seca y época lluviosa.
3. Valorar otros factores o características de orden geológico de las zonas de recarga de los acuíferos lo cual pueden influir en el riesgo real de los plaguicidas oxamil, carbofurán y diclorvos. Entre esto se deben considerar la profundidad del nivel freático, la estructura interna del acuífero (confinado o no confinado), la permeabilidad de las capas rocosas y/o arcillosas profundas, así como su comportamiento hidrodinámico.

Agradecimiento

Los investigadores desean agradecer a la Vicerrectoría de Investigación del Instituto Tecnológico de Costa Rica por el apoyo y financiamiento (cod. 5402-1460-6501) brindados, así como a la Municipalidad del Cantón Central de Cartago, por el interés y soporte financiero para que este proyecto se llevara a cabo.

Bibliografía

- Acevedo-Sandoval O., Ortiz-Hernández, E., Cruz-Sánchez, M., y Cruz- Chávez, E. (2004). El papel de óxidos de hierro en suelos. *TERRA Latinoamericana*, 22(4), 485-497.
- Agriculture, U. D. O. (2005). *Keys to Soil Taxonomy*. Honolulu: University Press of the Pacific.
- Aharonson, N. (1987). Potential contamination of ground water by pesticides. *Pure and Applied Chemistry*, 59(10), 1419-1446. [doi:10.1351/pac198759101419](https://doi.org/10.1351/pac198759101419)
- Bowman, B., y Sans, W. (1983). Determination Of Octanol-Water Partitioning Coefficients (Kow) Of 61 Organophosphorus and Carbamate Insecticides and their Relationship to Respective Water Solubility (S) Values. *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, 18(6), 667-683.
- Conklin, A. R., Jr. (2005). *Introduction to Soil Chemistry: Analysis and Instrumentation*. J. D. Winefordner (Ed.). Hoboken, N.J.: Wiley-Interscience.
- Essington, M. E. (2004). *Soil and Water Chemistry: an Integrative Approach*. Boca Raton: CRC Press.
- Faisal Anwar, A. H. M., y Saing, L. A. (2010). Aquifer Vulnerability to Pesticide Leaching and Its Impact on Groundwater. *Journal of Environmental Research And Development*, 5(1), 12-22.
- Gustafson, D. (1989). Groundwater Ubiquity Score: A simple method for assessing pesticide leachability. *Environmental Toxicologic Chemistry*, 8, 339-357.
- Guzmán-Monge, A., y Díaz-Hernández, A. (2007). *Identificación de las Areas de Recarga Acuífera y Zonas de Protección de los Manantiales del Canton Central de Cartago*. Instituto Tecnológico de Costa Rica, Cartago: IX Congreso Nacional de Ciencias, Exploraciones fuera y dentro del aula,.
- Jenkins, J., Kerle, E., y Vogue, P. (1996). Understanding pesticide persistence and mobility for groundwater and surface water protection. *Oregon State University Extension Service*, 1-7.
- Jones, R. L., Arnold, D. J. S., Harris, G. L., Bailey, S. W., Pepper, T. J., Mason, D. J., Lythgo, C. M. (2000). Processes affecting movement of pesticides to drainage in cracking clay soils. *Pesticide Outlook*, 11(5), 174-179. [doi:10.1039/b007951k](https://doi.org/10.1039/b007951k)

- Kanazawa, J. (1989). Relationship between the soil sorption constants for pesticides and their physicochemical properties, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 7, 474-84.
- Krueger, R. F., editor, Seiber, J. N., y editor. (1984). *Treatment and Disposal of Pesticide Wastes: Based On a Symposium Sponsored by the Division of Pesticide Chemistry at the 186th Meeting of the American Chemical Society, Washington, D.c., August 28-September 2, 1983*. Washington, D.C.: Amer Chemical Society.
- Laskowski, D., Goring, C., McCall, P., y Swann, R. (1982). Terrestrial environment. In R. Conway (Ed.), *Environmental Risk Analysis for Chemicals*. New York, USA: Van Nostrand Reinhold.
- Pitt, R., Clark, S., y Parmer, K. (1994, May). Potential Groundwater Contamination from Intentional and Nonintentional Stormwater Infiltration. *EPA Project Summary*, 1-7.
- Pye, V., y Patrick, R. (1983). Ground water contamination in the United States. *Science*, 221(4612), 713-718. [doi:10.1126/science.6879171](https://doi.org/10.1126/science.6879171)
- Santos-Buelga, M.D., Sanchez-Martin, M.J. y Sanchez-Camazano, M. (1992). Effect of dissolved organic matter on the adsorption of ethofumesate by soil and their components, *Chemosphere*, 25(5), 727-734.
- Schwarzenbach, R. P., Gschwend, P. M., & Imboden, D. M. (2002). *Environmental Organic Chemistry* (2 ed.). Hoboken, New Jersey: Wiley-Interscience.
- Sims, G. K., y Cupples, A. M. (1999). Factors controlling degradation of pesticides in soil. *Pesticide Science*, 55, 566-614.
- Sparks, D. L. (2003). *Environmental Soil Chemistry* (2nd ed.). Amsterdam: Academic Press.
- Sposito, G. (2008). *The Chemistry of Soils* (2nd ed.). New York: Oxford University Press, USA.
- Stenemo, F. (2007). *Vulnerability Assessments of Pesticide Leaching to Groundwater* (Unpublished doctoral dissertation). Swedish University of Agricultural Sciences, Faculty of Natural Resources and Agricultural Sciences, Department of Soil Sciences. Uppsala.
- Worthing, C. R. (Ed.). (1987). *The Pesticide Manual: a world compendium* (8th ed.). United Kingdom: The British Crop Protection Council.

Anexos



Figura 21: Uso de barreno para la toma de la muestra de los perfiles del suelo



Figura 22: Medición de profundidad del perfil y toma de muestra de suelo



Figura 23: Toma de muestra de perfil no perturbado de suelo para análisis de textura y porosidad



Figura 23: Dispositivo para la determinación de perfil de infiltración de los plaguicidas en campo.



Figura 24: En orden usual: Federico Masís y Eric Romero, Investigadores del proyecto, e Ing. Oscar Fernández de la Municipalidad del Cantón Central de Cartago, en trabajo de campo.

Cuadro 14: Información toxicológica de plaguicidas organofosforados y carbamatos (considerados en el estudio)

Plaguicida	Toxicología
Disulfoton	LD ₅₀ = (2.6-12.0) mg/kg (oral, ratas) ADI = 0.002 mg/kg
Clorpirifos	LD ₅₀ = (135-163) mg/kg (oral, ratas) ADI* = 0.01 mg/kg
Diclorvos	LD ₅₀ = (56-108) mg/kg (oral, ratas) ADI = 0.004 mg/kg
Diazinon	LD ₅₀ = (300-400) mg/kg (oral, ratas) ADI = 0.002 mg/kg
Forato	LD ₅₀ = (1.6-3.7) mg/kg (oral, ratas) ADI = 0.0002 mg/kg
Carbofuran	LD ₅₀ = (8-14) mg/kg (oral, ratas) ADI = 0.01 mg/kg
Metomil	LD ₅₀ = (17-24) mg/kg (oral, ratas) ADI = no reportado
Oxamil	LD ₅₀ = (5.4) mg/kg (oral, ratas) ADI = 0.03 mg/kg

*ADI: ingesta diaria aceptable en humanos.

Fuente: *The Pesticide Manual: a world compendium*, 8th ed.