

POTENCIAL DE LIXIVIACIÓN DEL CLORPIRIFOS EN UN ENTISOL COLOMBIANO

✉ SARA CORREA ZULUAGA¹
CARLOS DANIEL RAMOS CONTRERAS²
JUAN CAMILO TANGARIFE RAMÍREZ³
JHON FREDY NARVÁEZ⁴
CARLOS ALBERTO LÓPEZ CÓRDOBA⁵
FRANCISCO JOSÉ MOLINA PÉREZ⁶

RESUMEN

Las prácticas agropecuarias alrededor de los cuerpos de agua representan un riesgo de contaminación por el ingreso de productos agrícolas como los plaguicidas. Esto no solo es un problema por el impacto que tienen estos compuestos sobre el ecosistema y la salud pública sino por los productos generados de su transformación en el ambiente, que en muchos casos pueden ser más tóxicos que el mismo compuesto parental. Uno de los plaguicidas más usado en Colombia es el Clorpirifos y ha sido asociado con la contaminación de fuentes hídricas. Este estudio evalúa el potencial de lixiviación del Clorpirifos desde la superficie del suelo a lo largo de un perfil de un Entisol en zona de influencia del embalse Riogrande II. La lixiviación del Clorpirifos se estudió durante 84 días después de aplicar 4,8 kg/ha del ingrediente activo a través de un lisímetro con un área de 1m². El compuesto se detectó en las muestras de suelo en un rango de 10,0 a 9678,8 ug/kg alcanzando profundidades de 56 cm. Los hallazgos sugieren que el Clorpirifos puede movilizarse hasta horizontes más profundos a través de flujos preferenciales a pesar su alto coeficiente de absorción.

PALABRAS CLAVE: Clorpirifos, Entisol, Lixiviación, Lisímetros, Cromatografía de gases, Espectrometría de masas.

- 1 Ingeniera Sanitaria. Estudiante de maestría, Universidad de Antioquia UdeA, Grupo de Investigación en Gestión y Modelación Ambiental (GAIA), Escuela Ambiental, Facultad de ingeniería, Universidad de Antioquia UdeA, Medellín, Colombia.
- 2 Químico. Maestría en Ingeniería ambiental. Estudiante doctorado, Universidad de Antioquia UdeA. Grupo de Investigación en Gestión y Modelación Ambiental (GAIA), Escuela Ambiental, Facultad de ingeniería, Universidad de Antioquia UdeA, Medellín, Colombia.
- 3 Ingeniero Químico, Medellín, Colombia.
- 4 Químico Farmacéutico. PhD. Ingeniería. Docente e investigador, Corporación Universitaria Remington, Medellín, Colombia.
- 5 Químico. M.Sc. Docente e investigador, Universidad de Antioquia UdeA. Laboratorio de Análisis de Residuos, Instituto de Química, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Antioquia UdeA, Medellín, Colombia.
- 6 Ingeniero Sanitario. Doctorado en Ingeniería química y ambiental. Docente e investigador, Universidad de Antioquia UdeA. Grupo de Investigación en Gestión y Modelación Ambiental (GAIA), Escuela Ambiental, Facultad de ingeniería, Universidad de Antioquia UdeA, Medellín, Colombia.

✉ *Autor de correspondencia: Correa Zuluaga, S. (Sara):*
Calle 70 No. 52-21, Medellín, Colombia. Tel.: 2196568.
Correo electrónico: sara.correaz@udea.edu.co

Historia del artículo:
Artículo recibido: 02-VI-2016 / Aprobado: 18-V-2017
Disponible online: 10 de mayo 2018
Discusión abierta hasta octubre de 2019

LEACHING POTENTIAL OF CHLORPYRIFOS IN A COLOMBIAN ENTISOL

ABSTRACT

The large agronomic practices around water bodies represent a risk of contamination of them in terms of the entrance of agricultural products such as pesticides. The entry of pesticides to water bodies by itself is a problem not only for the impact on the ecosystem and public health but also for the products generated by its transformation into the environment which in some cases are more toxic than the parent product. As one of the most used pesticides in Colombian agriculture, Chlorpyrifos has been associated with contamination water sources. This study evaluated the leaching potential of Chlorpyrifos from the topsoil within the soil profile in a Colombian Entisol. The leaching of Chlorpyrifos was investigated during 84 days after application of 4.8 kg/ha of active ingredient in lysimeters with a plot area of 1 m². Chlorpyrifos was detected in a maximum range of 10.0 to 9678.8 ug/kg in soil hitting the 56 cm of depth. So far, findings suggest that Chlorpyrifos can be mobilized to deeper horizons through preferential paths in spite of the high absorption coefficient of the parent compound. In this sense, the use of Chlorpyrifos should be more regulated.

KEYWORDS: Chlorpyrifos, Entisol, Leaching, Lysimeter, Gas chromatography, Mass spectrometry.

POTENCIAL DE LIXIVIAÇÃO DE CHLORPIRIFOS EM UM ENTISOL COLÔMBIO

RESUMO

As práticas agropecuárias em torno dos corpos d'água representam um risco de contaminação pela entrada de produtos agrícolas, como pesticidas. Este não é apenas um problema devido ao impacto que estes compostos têm no ecossistema e na saúde pública, mas também por causa dos produtos gerados a partir da sua transformação no meio ambiente, o que em muitos casos pode ser mais tóxico que o mesmo composto original. Um dos pesticidas mais utilizados na Colômbia é Chlorpirifos o qual tem sido associado à contaminação de fontes de água. Este estudo avalia o potencial de lixiviação dos clorpirifos a partir da superfície do solo ao longo de um perfil de um Entisol na área de influência do reservatório de Riogrande II. A lixiviação com clorpirifos foi estudada por 84 dias após a aplicação de 4,8 kg/ha do ingrediente ativo em um lisímetro com uma área de 1 m². O composto foi detectado nas amostras de solo em uma faixa de 10,0 a 9678,8 ug/kg, atingindo profundidades de 56 cm. Os resultados sugerem que os Clorpirifos podem se mover para horizontes mais profundos através de fluxos preferenciais, apesar do seu alto coeficiente de absorção.

PALAVRAS-CHAVE: Chlorpirifos, Entisol, Lixiviação, Lisímetro, Cromatografia em fase gasosa, Espectrometria de massa.

1. INTRODUCCIÓN

Los plaguicidas son sustancias químicas usadas en el control de plagas y la reducción de enfermedades transmitidas por vectores. Sin embargo,

estas sustancias representan un riesgo ambiental y de salud pública para la población (Environmental Protection Agency-EPA, 2016, 2017). Tobón, López y Paniagua (2010) y Tobón y López (2011), evaluaron la genotoxicidad de fuentes hídricas de la

vereda Monterredondo, municipio de San Pedro de los Milagros, demostrando el riesgo ambiental relacionado con la exposición de los cuerpos de agua a plaguicidas de gran uso en las actividades agropecuarias de la zona.

La producción agrícola en el Altiplano Norte del departamento de Antioquia tiene como primer renglón de explotación el cultivo intensivo de pastos por su vocación pecuaria, especialmente la producción de leche. Los monocultivos manejados como modelos de producción convencional, como el frijol, el tomate de árbol, el aguacate, la papa y el maíz, así como la producción del pasto kikuyo (*Pennisetum clandestinum*), tienen gran cantidad de requerimientos en cuanto al uso de plaguicidas y algunos fertilizantes químicos y de porquinaza, éstos dos últimos traen como consecuencia el aumento de plagas y la contaminación de los suelos con nitritos y nitratos (Vahos *et al.*, 1997). Como medida de control de plagas en la región se ha identificado el uso de algunos plaguicidas como Lorsban 4 EC (Clorpirifos), Dithane (Mancozeb), Malation, Karate (lambda-cihalotrina) y Elosal (Azufre) (Loaiza *et al.*, 2000), siendo el Lorsban el producto más usado. El Clorpirifos es un insecticida clorado organofosforado (O,O-dietil O-(3,5,6-tricloro-2-piridinil) fosforotioato) comercializado comúnmente con los nombres de: Dursban, Lorsban, Brodan, Detmol UA, Dowco 179, Empire y Ráfaga. Es el insecticida de mayor producción y venta en el país (Instituto Colombiano Agropecuario-ICA, 2016).

Inicialmente, una fracción de los plaguicidas aplicados sobre los pastos manejados y los cultivos, son absorbidos en las plantas y pueden incorporarse en la cadena trófica a través de la ganadería de leche, lo que puede representar un problema de salud pública a través del sistema productivo lácteo del departamento. Por ejemplo, en un trabajo realizado por Márquez *et al.* (2017), se encontraron potenciales de bioconcentración del plaguicida Clorpirifos en follaje y raíz de pasto kikuyo, lo que podría ocasionar problemas de biomagnificación en la actividad ganadera de lácteos y carne.

Sin embargo, otra fracción de estos compuestos puede impactar los suelos o depositarse sobre el follaje sin absorberse y durante eventos de lluvia ser transportados disueltos o asociados a partículas de suelo por procesos de flujo superficial hasta fuentes de agua superficial (Tang *et al.*, 2012). Es así como el desarrollo agropecuario y las actividades antropogénicas en los suelos de esta zona antioqueña pueden afectar la calidad del recurso hídrico del valle de Aburrá, dado su alta influencia sobre las cuencas tributarias del embalse Riogrande II, el cual es una de las principales fuentes de abastecimiento de agua para el valle.

La escorrentía puede darse por flujo superficial del exceso de infiltración o por flujo superficial del exceso de saturación. El primer caso, ocurre cuando la tasa de precipitación excede la tasa de infiltración del agua en el suelo y se observa durante un evento de lluvia fuerte, por lo general, en suelos limosos que son propensos a la compactación mecánica o al impacto de la lluvia. El segundo caso, ocurre como resultado de la saturación de suelos donde el horizonte subsuperficial es impermeable, y en áreas con nivel freático muy superficial (Tang *et al.*, 2012).

En el transporte rápido de plaguicidas a aguas superficiales, el flujo preferencial del agua a través de macroporos en canales de drenaje juega un papel importante. La existencia de éstos permite que los plaguicidas pasen de largo por la matriz del horizonte A, horizonte húmico más activo en la absorción y degradación de estos compuestos. El flujo de agua preferente es influenciado por los patrones de lluvia, el contenido de humedad del suelo y la poca afinidad de éste por el agua (Tang *et al.*, 2012). Márquez (2012), reporta la residualidad del Clorpirifos en praderas de pasto *Pennisetum clandestinum* de los sistemas de producción intensiva de leche del municipio de San Pedro de los Milagros basado en su investigación sobre la persistencia de los plaguicidas en una región caracterizada por el uso intensivo de estas sustancias a través de mapas de riesgo y geoestadística encontrando que en todos los cuadrantes evaluados aplicaban Clorpirifos.

Actualmente se desconoce el potencial de infiltración del Clorpirifos (CPF) en los suelos de la zona aledaña al embalse, y por ende la contaminación que dicha infiltración pudiera generar en ellos, en las aguas superficiales y subterráneas a través de mecanismos lixiviación. Gran parte de este problema se asocia a las dificultades analíticas relacionadas con el efecto matriz, la sensibilidad y la confiabilidad que ofrecen los resultados, así como a la ausencia de metodologías que integran la identificación y la cuantificación bajo escenarios naturales y en tiempo real. Por lo tanto, este trabajo se centra en el análisis de lixiviación del CPF en un Entisol antioqueño bajo cobertura de pastos considerando el verdadero efecto matriz del suelo extraído de la zona de estudio.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

Estudio de Caso

Para el estudio del potencial de lixiviación del Clorpirifos, se ubicó la zona de experimentación en

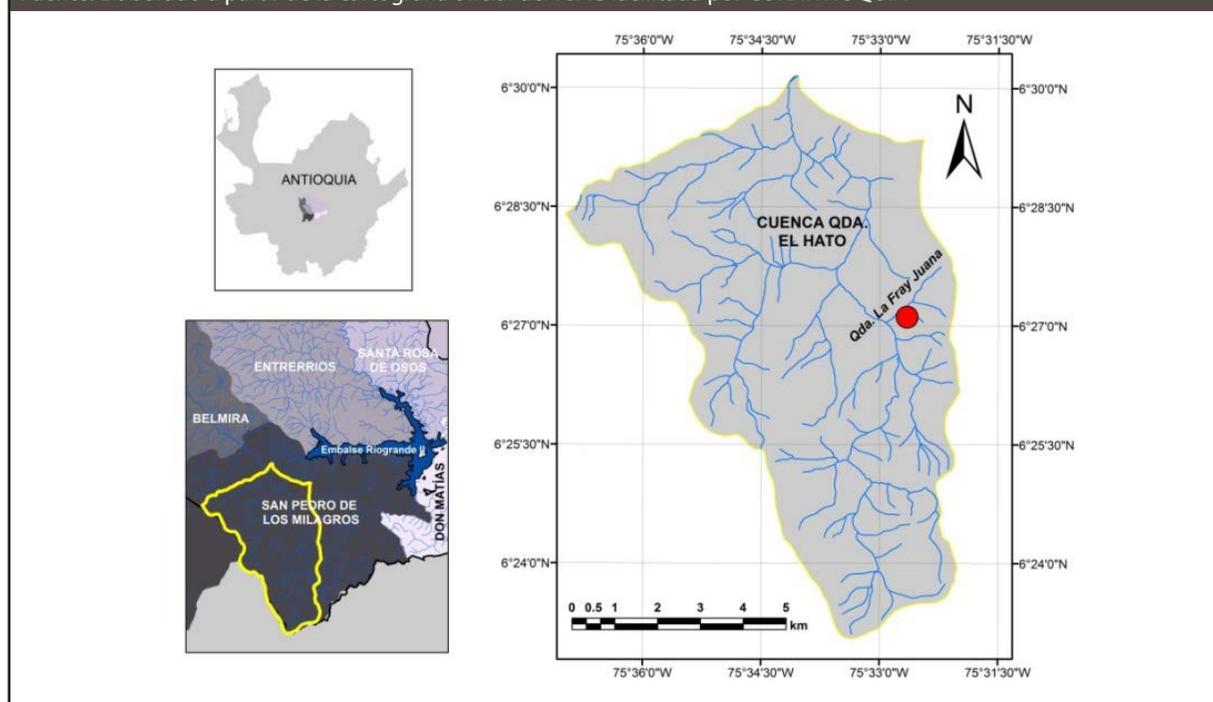
un Entisol, localizado sobre la microcuenca Fray Juana, quebrada El Hato la cual alimenta el embalse Riogrande II. El sitio específico se ubica en la Hacienda La Montaña, Municipio de San Pedro de Los Milagros. El lote escogido se encontraba en barbecho por más de un año lo que garantizó que el área no estuviera en contacto con el plaguicida durante ese periodo, **Figura 1**. Las coordenadas del sitio son: X = 75,54213° N - X' = 75,54225° N y Y = 6,45056° E - Y' = 6,45061° E.

Trabajo de campo

Encerramiento del área, ubicación y excavación apiques

Una vez seleccionada el área se delimitó una zona de 63,25 m² (13,90 m de longitud y 4,55 m de ancho) (**Figura 2**). Allí se excavaron tres apiques separados entre sí 4 m y ubicados perpendicularmente a la dirección de la pendiente del terreno, y con unas dimensiones de 1,5 m de largo x 1,0 m de ancho y 1,8 m de profundidad (hasta tocar roca).

Figura 1. Ubicación del estudio de caso, microcuenca La Fray Juana, San Pedro de Los Milagros, Antioquia.
Fuente: Elaborado a partir de la cartografía oficial del IGAC facilitada por CORANTIOQUIA



Definición y caracterización de las unidades de suelo

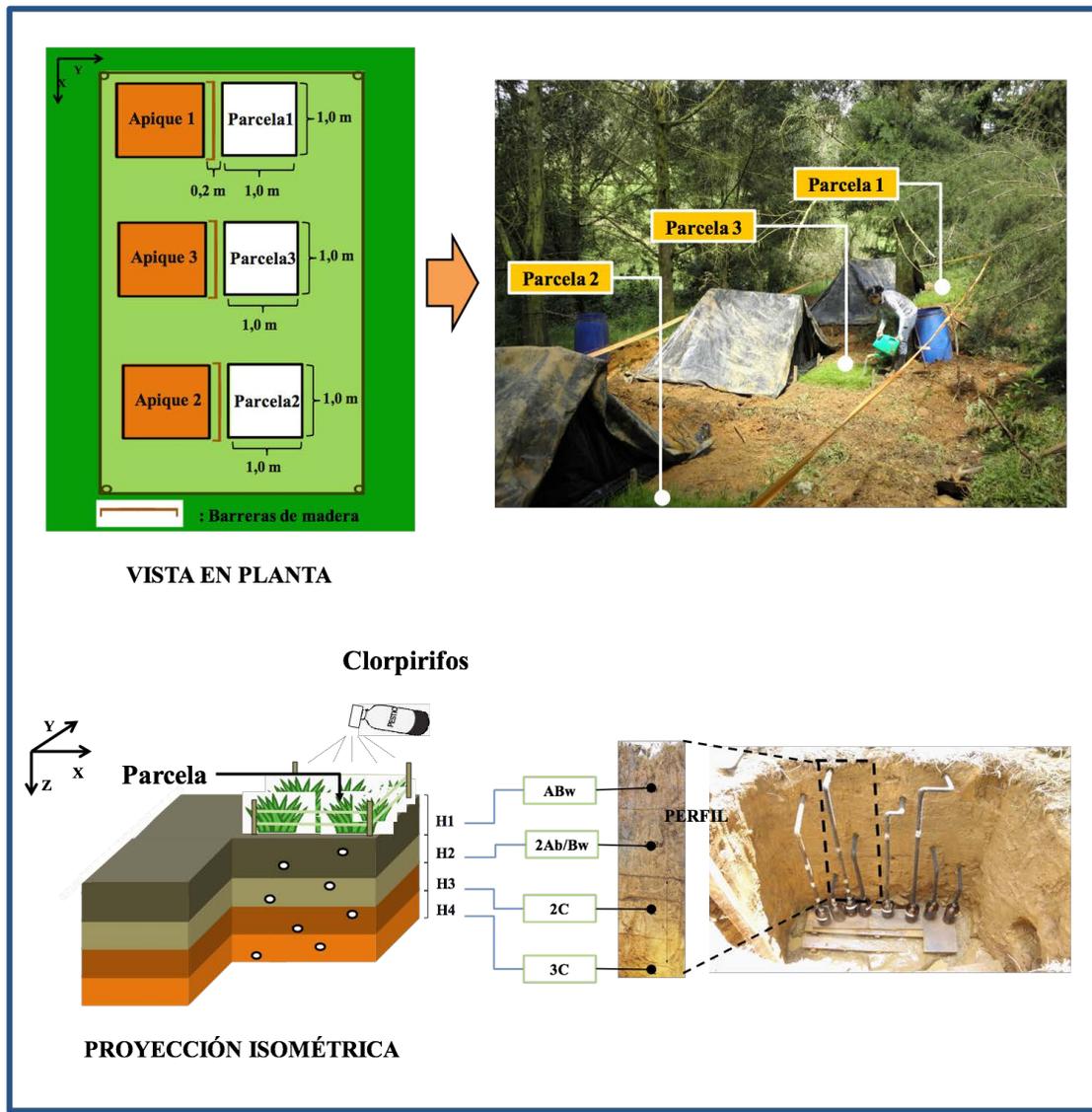
Realizados los apiques se efectuó la descripción detallada del perfil del suelo, siguiendo las pautas de Soil Survey Division Staff (SSDS, 1993). De cada uno de los horizontes, se tomó una muestra de aproximadamente 1 kg y se almacenó en una bolsa plástica hermética en refrigeración hasta su análisis en el laboratorio y con base en los resultados

físico-químicos de los horizontes de cada perfil (SSS, 2010), se realizó la clasificación de suelos de acuerdo con la Keys to soil taxonomy (SSS, 2014).

Montaje de los lisímetros

En la estación lisimétrica se instalaron tres lisímetros de drenaje de 1 m² de superficie y de 1,5 m de profundidad, sin contenedores que aislasen el volumen de suelo y con muestreadores de percolación en cada horizonte.

Figura 2. Ubicación de Lisímetros (Parcela + Perfil del apique) en los Entisoles de la microcuenca La Fray Juana, San Pedro de Los Milagros, Antioquia



Aplicación del plaguicida

Para cada apique, se dispuso una parcela con una superficie de 1 m², separadas 20 cm del perfil. Así entonces se tuvieron dos parcelas de experimentación y una parcela control (blanco) en el medio (**Figura 2**). En las parcelas se sembró semilla de pastos raigrás perenne (*Lolium perenne*) en lugar de Kikuyo (*Pennisetum clandestinum*) y así garantizar que el pasto no tuviese contacto antes de la experimentación con el plaguicida. Una vez el pasto alcanzó el estado fenológico para la fumigación, ésta se hizo de forma uniforme con una bomba de pulverización manual.

En cada parcela de experimentación (Parcela 1 y 2), se aplicó el plaguicida Lorsban 4 EC, Dow AgroSciences, Cartagena-Colombia y cuyo principio activo es el Clorpirifos, con una concentración de 480 g/L, alcanzando una cantidad total del ingrediente activo de 4,8 kg/ha (10 L/ha), lo que representó una sobredosificación 10 veces el límite superior de este rango del producto (dosis recomendada: entre 0,25 y 1,0 L por hectárea). De esta forma se simulaban eventos que se presentan en el país por el uso de estos productos sin asesoría técnica y que permitieran alcanzar la sensibilidad de las metodologías analíticas para la determinación de esta sustancia en el suelo. No se aplicaron coadyuvantes agrícolas para mejorar la adhesión y penetración del producto en la planta. En la parcela control no se aplicó el producto.

Recolección de muestras de suelo para determinar la presencia de CPF

Se realizaron 16 muestreos entre el 5 de diciembre del 2013 y el 27 de febrero del 2014. Fueron recolectadas muestras de suelo de la superficie de las tres parcelas en un tiempo T0 (tres horas después de aplicar el producto) y muestras de suelo en el Lisímetro N° dos (L2): superficie Parcela 2 + horizontes uno, dos y tres del perfil del Apique N° dos (P2) durante todos los muestreos. En el lisímetro N° uno (L1) se tomaron solo muestras en la superficie para los mismos tiempos evaluados en L2. En el Lisímetro N° tres (P3) o control se tomaron muestras en la superficie y

a lo largo del perfil al inicio y al final del experimento. Las muestras se transportaron al laboratorio del Grupo GAIA refrigeradas a 4 °C y se almacenaron en congelador hasta su análisis a -20 °C.

Trabajo de laboratorio

Reactivos

Los reactivos empleados fueron Clorpirifos con una pureza del 99,5% (Sigma), Clorpirifos-metil (estándar Interno) con una pureza del 98,5% (AccuStandard), diclorometano, acetonitrilo, metanol, acetona, y acetato de etilo grado cromatografía de gases (Merck), sulfato de sodio anhidro, pureza 99,6% (Merck) y florisil grado pesticidas (Restek).

Extracción y limpieza de las muestras

Los métodos EPA 3500C y 3600C se usaron como guía para la selección de los métodos de extracción (tratamiento) y limpieza de muestra, respectivamente. Específicamente se utilizaron los métodos EPA: 3550c Revisión 3 del 2007 (Extracción asistida por ultrasonido) y la 3620C Revisión 3 de 1996 (Limpieza con florisil).

La implementación del método EPA 3550C comprende un procedimiento que abarca la extracción sólido-líquido de compuestos no volátiles y semivolátiles orgánicos de matrices sólidas como los suelos, lodos y residuos usando ultrasonido e incluye las siguientes etapas: 1) agitación manual de un tubo de centrifuga con 5 g de muestra y 15 mL de una mezcla de diclorometano:acetona (50:50) por 10 segundos seguida de una agitación con vortex por 30 segundos, 2) sonicación de la mezcla por 20 minutos, 3) separación del extracto de la muestra centrifugando por 5 minutos a 4000 rpm. Estos tres pasos se realizan dos veces. La mezcla de solventes es un aspecto que se modificó de este método y este cambio se realizó basándose en el trabajo realizado por Díaz y Barceló (2006).

La limpieza de los extractos comprende su paso por columnas de florisil 1,5 g y sulfato de sodio anhidro 1,0 g acondicionadas con 20 mL de una mezcla de diclorometano:acetona (50:50) se-

guida de 10x2 mL de Acetato de Etilo. La elución de los cartuchos se realiza con 5 mL de acetona, 10 mL de acetonitrilo y 10 mL de Metanol, estas fracciones se recogen en balón de vidrio y se concentra hasta aprox. 0,5 mL en el rotaevaporador, se lava tres veces el balón con 500 uL de acetona, se lleva a sequedad con nitrógeno y se reconstituye a 1 mL con acetona y el estándar interno (CPF-M).

Los ensayos de recuperación del analito en suelo se llevaron a cabo evaluando el porcentaje de recuperación del Clorpirifos dopando el suelo con 200 µg CPF/kg.

Los equipos empleados para la extracción del analito y la limpieza de las muestras fueron un agitador vortex V1 Plus marca Boeco, un baño de ultrasonido marca Branson, modelo 2510 y una ultracentrífuga Thermo Scientific Sorvall ST 16R acoplada con un rotor para tubos de centrifuga de 50 mL.

Análisis de las muestras por GC-MS

Para la detección del analito se utilizó un cromatógrafo de gases Trace GC ULTRA acoplado a un detector de masas simple cuádruplo ISQ e inyector automático AS 3000 de la marca Thermo Scientific, una columna cromatográfica Rtx-5Sil MS de Restek (30 m, id 0,25 mm, df 0,25 µm).

El modo de inyección usado fue splitless durante 1 min, se inyectó 1µL del extracto y el puerto de inyección se encontraba a una temperatura de 270 °C. Durante el análisis se utilizó helio (grado 5 marca Linde) como gas de arrastre a un flujo constante de 1 mL/min. La temperatura inicial del horno cromatográfico fue de 50 °C y se incrementó a una razón de 25 °C/min hasta 320 °C y se mantuvo allí durante 1 min. La temperatura del detector se mantuvo a 250 °C y la línea de transferencia a 250 °C. El rango de masas seleccionado fue de 40 a 550 Dalton.

El Clorpirifos y el Clorpirifos-metil (CPF-M) se identificaron con los siguientes criterios: comparación de los tiempos de retención con los de los estándares de referencia y mediante la comparación de los espectros de masas de referencia de la base de datos NIST Mass Spectral Library 2011. Se empleó

como estándar interno el CPF-M en la evaluación del Clorpirifos en la matriz suelo. Para el análisis en modo SIM, se emplearon los iones característicos de mayor intensidad de los espectros de cada analito. Como iones de cuantificación se emplearon el 314 y el 286 para el CPF y CPF-M, respectivamente. Como iones de identificación los iones 197 y 258 para CPF y 125 y 197 para CPF-M.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El suelo fue clasificado como Thapto-Histic Fluvaquents, cuyo material parental es un depósito de vertiente bajo cobertura de pastos en barbecho. Son suelos muy profundos, bien drenados con evidencias de erosión en terraceo por sobrepastoreo. En estos suelos los horizontes A están decapitados y hay presencia de paleosuelos, los perfiles típicos son B/BC, B/Ab/C o Ab/C. En ellos el pH en agua son de fuerte a medianamente ácidos (4,49 y 5,46), el porcentaje de humedad medio fue de 54,96%, el de materia orgánica 2,31% y los de carbón orgánico 1,34%, son suelos de baja fertilidad con texturas franco limosas (Jaramillo, 2002).

El estudio de selectividad del método analítico para la determinación de CPF en suelo mostró la capacidad de identificación del analito en presencia de otros compuestos propios de la matriz suelo por su buena separación y la ausencia de picos en los tiempos de retención de los compuestos de interés (**Figura 3**).

Un resumen del desempeño analítico del método con respecto a los parámetros: linealidad, calibración y sensibilidad se presenta en la **Tabla 1**. Se realizó una regresión lineal ponderada como medida remedial para controlar la heterocedasticidad que presenta el modelo de regresión lineal simple, lo que le dio más peso a la zona de menor varianza (niveles bajos de la curva) y menos peso a los niveles con mayor variabilidad, niveles más altos de concentración (Edgerley, 1998; Lavagnini y Magno, 2006). La precisión se evaluó a través del estudio de la repetibilidad instrumental y la repetibilidad del método. El coeficiente de variación del instrumento

para CPF en rango bajo (10,0 ug CPF/kg) siempre se encontró por debajo del 6% (CV (%)=5,58%). La repetibilidad y exactitud del método se probó en un nivel de concentración, 200,0 ug/kg y se obtuvo un coeficiente de variación del 9,75%. El resultado del estudio de la exactitud de la metodología analítica a través de porcentaje de recuperación a dicha concentración fue del 76,41% de CPF.

En la **Tabla 2**, se presentan los volúmenes de agua percolada a lo largo del Perfil N° 2, donde la

mayor infiltración se aforó en el horizonte más superficial. A los 25 días de muestreo se presentó en el primer horizonte el mayor volumen de infiltración reportado para este perfil (745,7 mL) y aunque no se presentó de forma coincidente con el tiempo de mayor precipitación (t = 70 d), éste si se da luego de un periodo de siete días con lluvias donde se alcanza a acumular una lámina de agua de 42,8 mm. Nótese que en el drenaje ubicado a 56,0 cm de la superficie concuerda el mayor volumen de infiltración con la lámina más alta de agua precipitada.

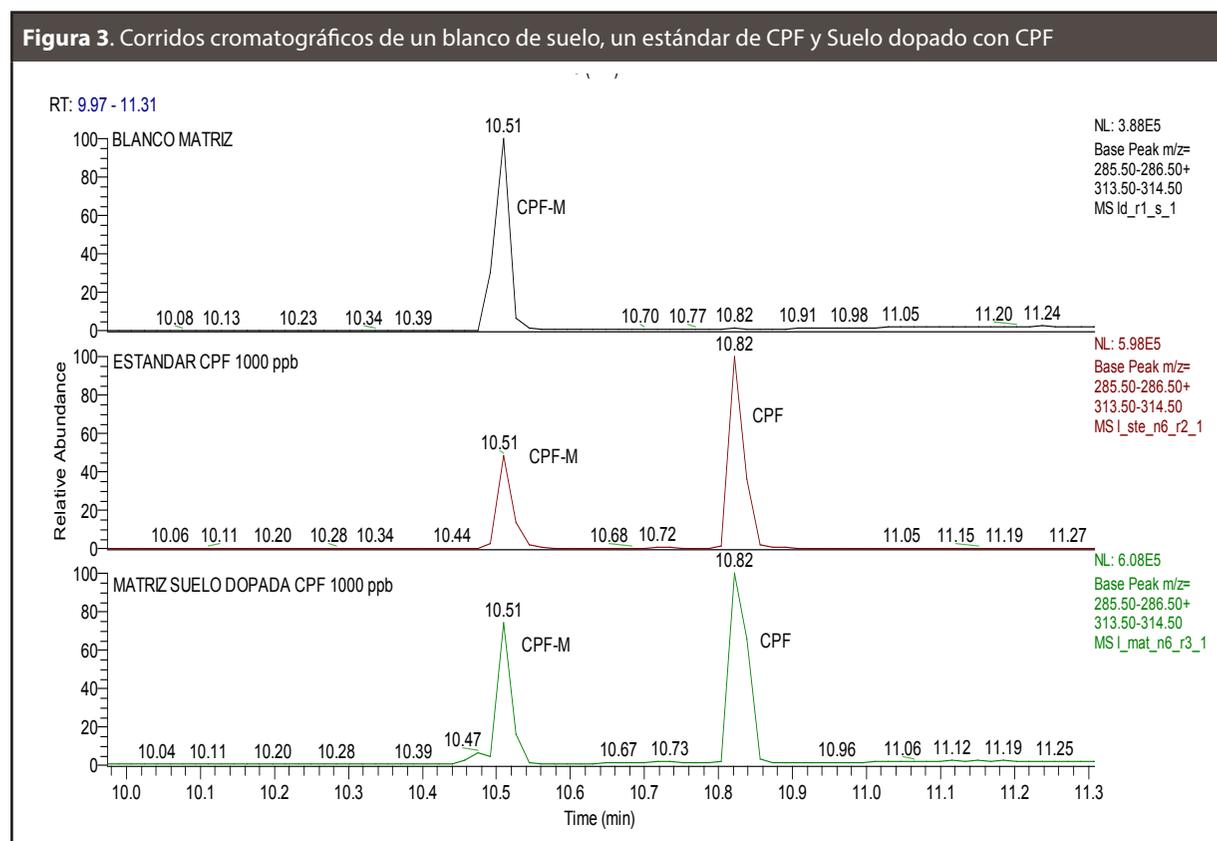


TABLA 1. DESEMPEÑO ANALÍTICO DEL MÉTODO CON RESPECTO A LA LINEALIDAD, CALIBRACIÓN Y SENSIBILIDAD (FEM-EPA 2005)

Ecuación de calibración	Factor de ponderación	Coefficiente de correlación (R ²)	Rango lineal (ug/kg)	Límite de detección (ug/kg)	Límite de cuantificación (ug/kg)
Y=0,0067X+0,2984	1/X	0,993	10,0-200,0	1,3	10,0

TABLA 2. VOLUMEN DE AGUA INFILTRADA Y LÁMINA PRECIPITADA DURANTE EL SEGUIMIENTO DEL EXPERIMENTO

Horizonte	ABw	2Ab/Bw	2C	Precipitación acumulada
Profundidad (cm)	11,0	25,8	56,0	(mm)
Tiempo después de la aplicación (d)	Volumen de infiltración (mL)			
	Base	N.A.	N.A.	N.A.
	0	N.A.	N.A.	N.A.
	3	16,0	N.R.	N.R.
	5	0,0	0,0	0,0
	7	65,5	0,0	0,0
	11	53,8	0,5	0,0
	14	230,3	2,5	0,0
	18	189,0	4,0	0,0
	25	745,7	9,5	0,0
	32	44,1	5,0	33,0
	35	33,3	45,5	0,2
	42	126,5	3,3	0,0
	56	69,9	0,1	0,0
	70	90,8	2,7	523,0
	84	64,3	4,2	0,0
TOTAL	1729,0	77,3	556,2	266,6

TABLA 3. CONCENTRACIONES DEL COMPUESTO EN EL SUELO DURANTE EL PERIODO DE ESTUDIO

Horizonte	Superficie	ABw	2Ab/Bw	2C
Profundidad (cm)	N.A.	11,0	25,8	56,0
Tiempo después de la aplicación (d)	Concentración CPF en el suelo (ug/kg)			
	Base	<10,0	<10,0	<10,0
	0	7277,9	<10,0	<10,0
	3	5511,0	<10,0	<10,0
	5	2366,6	<10,0	<10,0
	7	3381,4	<10,0	<10,0
	11	2911,2	<10,0	<10,0
	14	4656,4	<10,0	<10,0
	18	8166,4	107,2	<10,0
	25	9678,8	85,3	<10,0
	32	1969,3	99,8	<10,0
	35	5425,3	141,5	58,3
	42	2598,2	93,8	<10,0
	56	4065,5	73,6	<10,0
	70	4347,5	54,2	<10,0
	84	725,4	50,3	<10,0

En la superficie del suelo se observa la presencia de CPF en altas concentraciones durante todo el periodo de estudio (84 días), lo que habla de su persistencia en un Entisol bajo cobertura de pastos (**Tabla 3**). Solo hasta los 84 días empieza a verse un decaimiento de su concentración (725,4 ug/kg).

Algunos autores reportan vidas medias de este compuesto en la superficie de diferentes tipos de suelos con dosis para el control de plagas en la agricultura entre 1,1 y 35 días (Racke *et al.*, 1994; Laabs *et al.*, 2000). Por ejemplo, Laabs *et al.* (2000) encontraron una disipación muy rápida del CPF en Brasil, ellos midieron una vida media en campo en un Oxisol de 1,1 días. Al relacionar dichos hallazgos del Brasil con los aquí encontrados para el Entisol debe señalarse que las diferencias en las condiciones del experimento fueron determinantes en los resultados encontrados para los tiempos de disipación. Factores como la ausencia de pasto para Laabs *et al.* (2000) favorecen las pérdidas del compuesto por volatilización y por procesos de transformación como la fotólisis. Las temperaturas reportadas en esta zona del Brasil entre los 35°C y los 45°C son mucho mayores a las registradas en San Pedro-Colombia durante el desarrollo del experimento (13,5°C en promedio) y pueden aumentar las tasas de degradación del compuesto bajo procesos biológicos por el incremento del metabolismo de los organismos.

La dosis aplicada en el Entisol fue 10 veces mayor a la recomendada para el control del chinche de los pastos (*Collaria scenica*). Racke *et al.* (1994) analizaron dosis mayores del plaguicida como las empleadas en el control de las termitas, aplicándolas en diferentes tipos de suelos y se han encontrado vidas medias mayores (175 a 1576 días). Estos atribuyen el aumento de la persistencia del CPF a altas concentraciones a la inhibición de la comunidad microbiana que participa en la degradación de éste compuesto en el suelo.

Los picos de concentración más altos de la superficie se reportan después de 18 y 25 días de aplicado el plaguicida (**Tabla 3**). Esto puede tener relación con los eventos de lluvias fuertes que tuvieron

lugar en el sitio de estudio después de 14 días de aplicado el producto (**Tabla 2**). Estos eventos de precipitación pudieron propiciar el lavado del producto desde el follaje del pasto hasta el suelo, dado que no se usó coadyuvantes para mejorar la adherencia y la penetración del producto a las hojas.

A partir de los 18 días de aplicado el plaguicida inicia su movimiento a lo largo del perfil del suelo, encontrándose las mayores concentraciones en los horizontes ABw y 2Ab/Bw a los 35 días justo después de los eventos constantes de lluvias fuertes entre los días 14 y 32, este aspecto también está fuertemente relacionado con los grandes volúmenes de infiltración encontrados entre los 14 y 25 días del experimento para el primer horizonte y a los 35 días para el segundo horizonte (**Tablas 2 y 3**). En el horizonte 2C la mayor concentración del plaguicida se encontró 25 días después de aplicado el producto. Las mayores concentraciones de Clorpirifos se hallaron en el horizonte más superficial (ABw) y en el tercero (2C). Aspecto posiblemente relacionado con los altos volúmenes de infiltración encontrados a estas profundidades que favorecen el flujo de masa por caminos preferentes (Stone y Wilson, 2006; Tang *et al.*, 2012).

A pesar de ello, la movilidad del CPF a través del perfil durante todo el periodo de estudio fue reducida pues en ninguno de los casos se movilizó más del 10% de la cantidad reportada en la superficie. Laabs *et al.* (2000) también reportaron la baja movilidad del compuesto a pesar de eventos de lluvia simulados (30 mm lámina de agua) en todos los registros que obtuvieron del compuesto entre los 5 y los 25 cm (de los 60 cm muestreados), concentraciones menores al 12% de la cantidad aplicada en la superficie.

En el estudio realizado por Laabs *et al.* (2000), el CPF se movilizó hasta profundidades menores de las encontradas aquí. Esto relacionado con los mayores contenidos de arcillas (50,3% en promedio) que se midieron en el Oxisol brasilero frente a medidos en el Entisol (30,7% en promedio). Esto tiene gran influencia sobre la capacidad de adsorción de

los plaguicidas en los suelos (Harper 1994), el Oxisol del Brasil tiene mayor capacidad de retención del CPF que el Entisol colombiano el cual presentó una mayor movilidad del compuesto.

Este aspecto advierte sobre el riesgo en la aplicación del Clorpirifos en estos suelos de la zona de estudio dado al relieve, sus pendientes, la escorrentía y que hace parte de la zona de influencia sobre los cuerpos de agua que llevan sus aguas al embalse Riogrande II y donde ya se ha detectado la presencia de CPF (Molina *et al.*, 2016).

4. CONCLUSIONES

El potencial de infiltración del CPF en un Entisol evaluado en una estación lisimétrica permite observar que los flujos de masa teniendo como medio de transporte el agua tienen gran fuerza cuando se trata de flujos preferentes en laderas de alta pendiente, caso de estudio. Lo que tiene graves implicaciones sobre la contaminación de fuentes hídricas superficiales.

Las concentraciones del plaguicida a lo largo del perfil del suelo se relacionaron con los altos volúmenes de infiltración generados por los eventos de lluvias fuertes y la saturación del suelo.

Para este caso en particular, un suelo clasificado como Thapto-Histic Fluvaquents, el cual se desarrolló a partir de un depósito de vertiente, con textura franco limo-arcillosa, con abundantes poros finos que se saturan rápidamente e impiden la penetración de más fluidos hacia la profundidad del suelo y sin niveles freáticos visibles dentro de los primeros 100 cm desde la superficie del suelo mineral, no se corre ningún riesgo de contaminación de aguas subterráneas. Por el contrario, el mayor riesgo está relacionado con dos aspectos: el transporte de estas sustancias en agua de escorrentía favorecido por las altas precipitaciones que se registran en la zona y las altas pendientes; y el transporte por flujo preferente al interior del suelo, pues de esa forma las aguas van directamente a los cuerpos de agua superficial como es la quebrada Fray Juana que lleva

sus aguas a la quebrada el Hato y esta al río Chico para finalizar en el embalse Riogrande II.

AGRADECIMIENTOS

Al grupo de Investigación en Gestión y Modelación Ambiental GAIA, a la Facultad de Ingeniería de la Universidad de Antioquia, al programa de Embalses “ESTUDIO DE LA PROBLEMÁTICA AMBIENTAL DE LOS EMBALSES LA FE, RIOGRANDE II Y PORCE II DE EMPRESAS PÚBLICAS DE MEDELLÍN ESP PARA LA GESTIÓN INTEGRAL Y ADECUADA DEL RECURSO HÍDRICO” desarrollado por EPM, la UdeA y la UNAL por el apoyo académico, administrativo y económico en el desarrollo mi maestría. A la Facultad de Ciencias Agrarias-Universidad de Antioquia por permitir el desarrollo del proyecto de investigación en los predios de la Hacienda la Montaña, Municipio de San Pedro. A dos mujeres inspiradoras que motivaron el cierre del este ciclo de forma decisiva, MT y PM.

REFERENCIAS

- Díaz, M. y Barceló D. (2006) Chlorpyrifos, Diazinon and their major metabolites in sludge and sludge-fertilized agricultural soils, *Journal of Chromatography A*, 1132, pp. 21–27.
- Edgerley, D. (1998) Techniques for improving the accuracy of calibration in the environmental laboratory, 14th Annual Waste Testing & Quality Assurance Symposium.
- Environmental Protection Agency (2016). Human health risk assessment: Chlorpyrifos. Estados Unidos. Disponible en: <https://www.regulations.gov/document?D=EPA-HQ-OPP-2015-0653-0454> [Consultado 11-12-2017].
- Environmental Protection Agency (2017). Pesticides industry sales and usage: 2008 and 2012 Market Estimates. Washington, DC 20460. Disponible en: https://www.epa.gov/sites/production/files/2017-01/documents/pesticides-industry-sales-usage-2016_0.pdf [Consultado 11-12-2017].
- Forum on Environmental Measurements (FEM-EPA) (2005) Validation and Peer Review of U.S. Environmental Protection Agency Chemical Methods of Analysis. (FEM Document Number 2005-01-EPA). Disponible en: <http://www2.epa.gov/sites/pro>

- duction/files/2015-01/documents/chemmethod_validity_guide.pdf [Consultado 11-12-2017].
- Harper, S. (1994) Sorption-desorption and herbicide behavior in soil, *Review, Weed Science*, 6, pp. 207-255.
- Instituto Colombiano Agropecuario (2016) Estadísticas de comercialización de plaguicidas químicos de uso agrícola 2015, Colombia. Disponible en: <https://www.ica.gov.co/getdoc/1908eb2c-254f-44de-8e21-c322cc2a7e91/Estadisticas.aspx> [Consultado 11-12-2017].
- Jaramillo, D. (2002) *Introducción a la ciencia del suelo*, Medellín: Universidad Nacional de Colombia.
- Laabs, V., Amelung, W., Pint, A., Altstaedt, A. y Zech, W. (2000) Leaching and degradation of corn and soybean pesticides in an Oxisol of the Brazilian Cerrados, *Chemosphere*, 41, pp. 1441-1449.
- Lavagnini, I. y Magno, F. (2006) A statistical overview on univariate calibration, inverse regression, and detection limits: Application to gas chromatography/mass spectrometry technique, *Mass Spectrometry Reviews-Wiley InterScience*, 26, pp. 1-18.
- Loaiza, A., Jaramillo, J. y León, F. (2000) Incidencia de factores sociales, económicos, culturales y técnicos en el uso de agroquímicos por pequeños productores del departamento de Antioquia. Programa Nacional de Transferencia de Tecnología. PRONATTA, Instituto Colombiano Agropecuario, ICA.
- Márquez, S. (2012) Riesgo ambiental por uso del Clorpirifos en zonas de ganadería de leche, en San Pedro de los Milagros, Colombia y Propuesta de conversión agroecológica. Tesis doctoral. Universidad de Antioquia.
- Márquez, S., Aguirre, N. y Palacio, J. (2017) Bioconcentration of chlorpyrifos in roots and foliage of plants of *Cenchrus clandestinus* (Hochst. ex chiov.) morrone, cultured in green house, *Revista Facultad Nacional de Agronomía*, 70 (2), pp.8191-8201.
- Molina, F., Narváez, J. y Correa, S. (2016) Informe Proyecto Agroquímicos-Estudios de la problemática ambiental de tres embalses de Empresas Públicas de Medellín para la gestión integral y adecuada del recurso hídrico. Medellín.
- Racke, K., Fontaine, D., Yoder, R. y Miller, J. (1994) Chlorpyrifos degradation in soil at termiticidal application rates, *Pesticide Sciences*, 42, pp. 43-51.
- Soil Survey Division Staff (SSDS) (1993) *Soil survey manual*. (Handbook No. 18. United States Department of Agriculture -USDA). Washington D. C.
- Soil Survey Staff (SSS) (2014) *Keys to soil taxonomy*. Twelfth Edition. USDA. Disponible en: https://www.nrcs.usda.gov/wps/portal/nrcs/detail/soils/survey/class/taxonomy/?cid=nrcs142p2_053580 [Descargado 22-01-2017].
- Soil Survey Staff (SSS) (2010) *Soil Survey Field and Laboratory Methods Manual*. Burt and SoilSurvey Staff (ed.). U.S. Department of Agriculture, Natural Resources Conservation Service.
- Stone, W. y Wilson, J. (2006) Preferential flow estimates to an agricultural tile drain with implications for glyphosate transport, *Journal of Environmental Quality*, 35 (5), pp. 1825-1835.
- Tang, X., Zhu, B. y Katou, H. (2012) A review of rapid transport of pesticides from sloping farmland to surface waters: Processes and mitigation strategies, *Journal of Environmental Sciences*, 24 (3), pp. 351-361.
- Tobón, F., López, L. y Paniagua, R. (2010) Contaminación del agua por plaguicidas en un área de Antioquia, *Revista de Salud Pública*, 12 (2), pp. 300-307.
- Tobón, F. y López, L. (2011) Genotoxicidad del agua contaminada por plaguicidas en un área de Antioquia, *Revista MVZ Córdoba*, 16 (2), pp. 2605-2615.
- Vahos, R., Londoño, M. y Munera, G. (1997) Patogenicidad de aislamientos nativos de *Metarhizium anisopliae* y *Beauveria bassiana* sobre la chinche de los pastos *Collaria sp pos, columbiensis* (HEM:MIRIDAE), Medellín: Corporación Colombiana de investigación Agropecuaria y Fundación Agropecuaria Buen Pastor.

**PARA CITAR ESTE ARTÍCULO /
TO REFERENCE THIS ARTICLE /
PARA CITAR ESTE ARTIGO /**

Correa Zuluaga, S.; Ramos Contreras, C.D.; Tangarife Ramírez, J.C.; Narváez, J.F.; López Córdoba, C.A.; Molina Pérez, F.J. (2018). Potencial de lixiviación del Clorpirifos en un Entisol colombiano. *Revista EIA*, 15(29), enero-junio, pp. 47-58. [Online]. Disponible en: <https://doi.org/10.24050/reia.v15i29.1226>