

---

# TRANSPORTE DE ATRAZINA EN UN ANDOSOL Y UN VERTISOL DE MÉXICO

ELÍAS RAYMUNDO RAYMUNDO, IOURII NIKOLSKII GAVRILOV,  
CÉLINE DUWIG, BLANCA LUCÍA PRADO PANO,  
CLAUDIA ISABEL HIDALGO MORENO, FRANCISCO GAVI REYES  
y BENJAMÍN FIGUEROA SANDOVAL

---

## RESUMEN

El problema de migración de plaguicidas en los campos agrícolas se estudia tradicionalmente a través del muestreo periódico de suelos, aguas y cultivos. Existen métodos más avanzados que permiten reducir el costo de los análisis en campo y pronosticar el riesgo de contaminación del medio ambiente. Estos métodos están basados en la simulación matemática del movimiento de plaguicidas. Se estudió el proceso de migración de atrazina en un suelo volcánico Andosol y un Vertisol de México en experimentos de laboratorio en columnas empacadas. En los experimentos se aplicaron diferentes dosis de atrazina y se estableció un flujo insaturado de agua bajo régimen permanente. Se utilizaron los marcadores del agua  $^{18}\text{O}$  y  $\text{Br}^-$  para comparar los procesos de movimiento del

agua y la atrazina. Se midieron los componentes del balance de masa de atrazina y agua, y su dinámica de elusión. Se aplicó la teoría del movimiento de sustancias químicas para interpretar los resultados experimentales y obtener las propiedades principales de transporte de atrazina en ambos suelos. Los resultados señalan que la atrazina se mueve en el Andosol 10-16 veces más lentamente que el agua y en el Vertisol el movimiento es 2,5 veces más lento. Se determinaron valores de cinco propiedades de transporte de atrazina que permiten predecir la migración del plaguicida, minimizar el muestreo en el campo y estimar el riesgo de contaminación del suelo y del acuífero aplicando los métodos de cálculo existentes en la literatura.



Para aumentar la productividad agrícola, cada vez se intensifica más la aplicación de fertilizantes y plaguicidas (herbicidas, fungicidas, insecticidas, etc.). Parte de estos agroquímicos puede infiltrarse y lixiviarse a través del perfil del suelo y los estratos del subsuelo, contaminando las aguas subterrá-

neas (Jiménez-Cisneros, 2001; EOLSS, 2002). Las sustancias más tóxicas para el medio ambiente y la salud humana son los plaguicidas (Rubin *et al.*, 1998). Además, los productos de degradación de algunos plaguicidas son aun más tóxicos que los productos originales (Cheng, 1990). En México se aplican anualmente 55000ton de plaguicidas

(INE, 2000), de los cuales el 28,7% corresponde a herbicidas. La atrazina constituye el 12,8% de los herbicidas utilizados y ocupa el tercer lugar de uso en México. Este herbicida puede provocar alteraciones del hígado y del corazón, así como posibles efectos endócrinos y teratogénicos en las personas (CICOP-PLAFEST, 2004). Es por ello que la lixivia-

---

**PALABRAS CLAVE / Adsorción / Columnas Empacadas / CXTFIT / Dispersividad / Herbicida /**

Recibido: 05/03/2008. Modificado: 19/05/2009. Aceptado: 20/05/2009.

**Elías Raymundo Raymundo.** Doctor en Ciencias, Colegio de Postgraduados (COLPOS), México. e-mail: eliasr@colpos.mx

**Iourii Nikolskii-Gavrilov.** D.Sci. y Ph.D. en Tecnología, Instituto Estatal Moscovita de Mejoramiento de Terrenos Agrícolas (IMMTA), URSS. D.Sci., IMMTA, URSS. Profesor Investigador, COLPOS, México. Dirección: Carr. México-Texcoco, Km. 36.5, C.P. 56230. Montecillo, Estado de México, México. e-mail: nikolski@colpos.mx

**Céline Duwig.** Doctora en Hidrología y Ciencias del Suelo, Université Joseph Fourier-Grenoble, Francia. Investigadora, Institut de Recherche pour le Développement, Francia. e-mail: celine.duwig@ird.fr

**Blanca Lucía Prado Pano.** Doctora en Mecánica del Medio Geofísico y del Ambiente, Université Joseph Fourier-Grenoble, Francia. Post-doctorante, COLPOS, México. e-mail: blancaprado@colpos.mx

**Claudia Isabel Hidalgo Moreno.** Doctora en Ciencias en Pedología, Université Henri Poincaré, Francia. Profesora-investigadora, COLPOS, México. e-mail: hidalgo@colpos.mx

**Francisco Gavi Reyes.** Ph.D. en Ciencias del Suelo, Oklahoma State University, EEUU. Profesor-Investigador, COLPOS, México. e-mail: sacp@colpos.mx

**Benjamín Figueroa Sandoval.** Ph.D. University of Sidney, Australia. Profesor Investigador, COLPOS, México. e-mail: benjamin@colpos.mx.

---

ción de los plaguicidas es un problema ambiental de sumo interés para ecólogos, edafólogos, agrónomos, agroquímicos, hidrólogos, hidrogeólogos, etc.

El transporte de los plaguicidas a través del perfil del suelo y los estratos subterráneos está relacionado con la percolación del agua y depende de las condiciones climáticas y topográficas del terreno donde son aplicados, la tecnología de aplicación del plaguicida, las propiedades físico-químicas, mineralógicas e hidro-físicas del suelo y las características propias del plaguicida (Prata *et al.*, 2003).

Los estudios del proceso de lixiviación de plaguicidas son costosos (el costo de determinación de cualquier plaguicida en una muestra de agua es de hasta 200USD) y difíciles, debido al complicado comportamiento de los plaguicidas en el suelo, el cual está determinado por procesos de adsorción en las partículas del suelo, degradación, volatilización, etc. (Jiménez-Cisneros, 2001). Los estudios se realizan de manera empírica tomando muestras del suelo, agua o plantas periódicamente y midiendo su contenido de plaguicida.

Para avanzar en la comprensión conceptual y el entendimiento de los procesos realizados en el sistema natural plaguicida-suelo-agua, durante los últimos 70 años se han desarrollado modelos matemáticos del proceso de movimiento de solutos en el suelo (Cheng, 1990; Toride *et al.*, 1999). Es necesario seguir un proceso de verificación y validación de tales modelos matemáticos para utilizarlos posteriormente en el estudio del proceso de transporte de un plaguicida en las condiciones correspondientes al campo agrícola y, además, pronosticar el riesgo de contaminación de acuíferos. La aplicación de este enfoque permite minimizar el costo de las investigaciones en campo, a través de la definición previa del número mínimo de muestras (Cheng, 1990). Lamentablemente, este enfoque ha tenido escasa aplicación en México y en América Latina. Esfuerzos por monitorear y comprender el destino de plaguicidas en suelos de Latinoamérica pueden verse en los trabajos de Laabs *et al.* (2002), Stolpe y Kuzila (2002) y Correia *et al.* (2007). Montoya *et al.* (2006), Prado *et al.* (2006) y Müller y Duwig (2007) han determinado parámetros de transporte de algunos plaguicidas dentro del perfil del suelo con fines predictivos, utilizando modelos matemáticos.

Con el fin de conocer las propiedades del transporte de atrazina en un suelo volcánico tipo Andosol y en otro tipo Vertisol, y comparar las velocidades de movimiento de la atrazina y del agua en el perfil del suelo, se llevaron a cabo experimentos de desplazamiento bajo diferentes dosis de aplicación de atrazina y diferentes velocidades de flujo de agua, utilizando columnas

empacadas de ambos suelos tomados de sitios de referencia en México.

### Aspectos teóricos

El modelo matemático basado en la ecuación de convección-dispersión para describir el movimiento de cualquier soluto en el suelo considera: a) el movimiento pasivo de solutos conjuntamente con el agua del suelo (transporte convectivo); b) el movimiento de iones disueltos y de las moléculas debido a la existencia de gradientes de concentración y a la agitación térmica, lo que conjuntamente con el movimiento tortuoso de la sustancia por la influencia de la geometría de los poros del suelo en la velocidad del fluido, forma el transporte dispersivo; c) los procesos de adsorción de la sustancia en el suelo, que pueden ser de dos tipos: instantáneo y relativamente lento en comparación con la velocidad de percolación del agua, ya sea por razones propiamente químicas o por heterogeneidad del espacio poroso del suelo; y d) la degradación paulatina en el tiempo del plaguicida en el suelo. Bajo los supuestos de flujo en régimen permanente, suelo homogéneo y adsorción lineal del soluto al suelo, el modelo se presenta en forma de un sistema de dos ecuaciones diferenciales, las cuales en su forma adimensional (Nkedi-Kizza *et al.*, 1984; Leij and van Genuchten, 1999) se presentan como

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

$$(1-\beta)R \frac{\partial c_1}{\partial t} = \omega(c-c_1) - m_2 c_1 \quad (2)$$

donde  $c = C/C_0$ : concentración  $C$  ( $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ) de plaguicida (u otra sustancia) en el agua del suelo en la profundidad  $Z$  y tiempo  $T$ , expresada como fracción de la concentración  $C_0$  ( $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ) aplicada en la superficie del suelo;  $c_1 = C_1/C_0$ : concentración  $C_1$  ( $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ) de plaguicida (u otra sustancia) adsorbida por el suelo en la profundidad  $Z$  en el momento de tiempo  $T$ , expresada como fracción de la concentración  $C_0$ ;  $z = Z/L$ : profundidad del estrato del suelo  $Z$  (cm) como fracción de la profundidad máxima de referencia  $L$  (longitud de la columna del suelo, profundidad del nivel de acuífero, etc., en cm);  $t = \nu T/L$ : tiempo adimensional;  $T$ : tiempo absoluto (min);  $\nu = q/\theta$ : velocidad media del agua en los poros ( $\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$ ) en el perfil del suelo con longitud  $L$ ;  $q$ : velocidad del agua relacionada con la sección transversal incluyendo partículas del suelo y sus poros ( $\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$ );  $\theta$ : humedad volumétrica del suelo ( $\text{cm}^3\cdot\text{cm}^{-3}$ );  $P$ : parámetro de Peclet, el cual expresa la longitud de la columna o de la profundidad total del perfil del suelo de interés como fracción de una propiedad física del suelo denominada dispersividad ( $\lambda$ ,

en cm) y que depende de la estructura del espacio poroso del suelo, siendo

$$P = \nu L / D = L / \lambda \quad (3)$$

donde  $D$ : coeficiente de dispersión del soluto de plaguicida en el suelo ( $\text{cm}^2\cdot\text{min}^{-1}$ ). Frecuentemente se considera que  $D = \lambda \nu$  (Leij y van Genuchten, 1999; Shukla *et al.*, 2003; Bromyl *et al.*, 2007).

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

$$R = 1 + \frac{\rho}{\theta} K_d \quad (4)$$

donde  $K_d$ : coeficiente de distribución del soluto entre la fase líquida y la fase adsorbida ( $\text{g}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{cm}^3$ ), y  $\rho$ : densidad aparente del suelo ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ).

El parámetro que describe la proporción entre las partes de plaguicida adsorbibles instantáneamente y paulatinamente por el suelo es  $\beta$ , definido como

$$\beta = \frac{\theta + f\rho K_d}{\theta + \rho K_d} \quad (5)$$

donde  $f$ : superficie de las partículas del suelo donde se realiza la adsorción instantánea (como fracción de toda la superficie de las partículas del suelo donde ocurre adsorción).  $\omega$  se define por la expresión

$$\omega = \frac{\alpha(1-\beta)RL}{\nu} \quad (6)$$

donde  $\alpha$ : coeficiente de cinética de adsorción.

$m_1$  y  $m_2$  se definen por las expresiones

$$m_1 = \frac{L\mu(\theta + f\rho K_d)}{\theta \nu} \quad (7a) \text{ y}$$

$$m_2 = \frac{L(1-f)\rho K_d \mu}{\theta \nu} \quad (7b)$$

donde  $\mu$ : coeficiente de degradación del plaguicida en la fase líquida y adsorbida. En este trabajo se asumió que la dinámica de degradación del plaguicida adsorbido y en la fase líquida son iguales, tal como es considerado en varias publicaciones (Toride *et al.*, 1999).

La situación cuando la sustancia no se adsorbe o se adsorbe instantáneamente se denomina condición de equilibrio, lo cual hace referencia a que existe un equilibrio entre la concentración de la sustancia disuelta en el agua del suelo y la concentración de la sustancia adsorbida. En este caso  $f = 1$  y  $\beta = 1$ , y cuando la sustancia que se mueve en el suelo es no degradable,  $m_1 = m_2 = 0$ , y el sistema de ecuaciones 1 y 2 se convierte a

$$R \frac{\partial c}{\partial t} = \frac{1}{P} \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} - \nu \frac{\partial c}{\partial z} \quad (8)$$

En Toride *et al.* (1999) se presentan soluciones analíticas del sistema de

ecuaciones 1 y 2 y de la Ec. 8, en forma de distribución de la concentración  $c(z, t)$  a lo largo de la columna (o del perfil del suelo) en diferentes momentos de tiempo y, además, en forma de la dinámica de elusión del plaguicida en la parte inferior de la columna  $c(L, t)$ , considerando diferentes condiciones iniciales y de fronteras. Los mismos autores desarrollaron el programa de cómputo CX-TFIT 2.1, que facilita los cálculos de las concentraciones  $c(z, t)$  y  $c(L, t)$ .

Para aplicar en la práctica las soluciones del sistema de las ecuaciones 1 y 2, o del programa CXTFIT 2.1, y pronosticar la distribución de las concentraciones  $C$  y  $C_1$  del plaguicida en el perfil del suelo y del subsuelo en función de la profundidad  $Z$  y tiempo  $T$  a partir de datos experimentales, es necesario determinar cinco propiedades del plaguicida y del suelo:  $\lambda$ ,  $K_d$ ,  $f$ ,  $\alpha$  y  $\mu$ . En tanto que para el transporte de las sustancias no adsorbibles o con adsorción instantánea y no degradables, cuando  $f=1$ ,  $\beta=1$ ,  $\omega=0$  y  $m_1=m_2=0$ , solamente es necesario determinar dos propiedades,  $\lambda$  y  $K_d$ .

## Materiales y Métodos

### Sitios de referencia y propiedades de los suelos estudiados

Se estudiaron los suelos Andosol y Vertisol tomados en los siguientes sitios de referencia:

- Andosol de la cuenca del Valle de Bravo, de una parcela agrícola de la microcuenca La Loma, ubicada en Amanalco de Becerra, Estado de México, en 19°16'48,6"N y 99°58'13,17"O y a 2755msnm. Esta parcela se utiliza para producir maíz en condiciones de temporal. La pendiente superficial de la parcela es ~28%.

- Vertisol del Bajío Guanajuatense de una parcela de Providencia de Negrete, Pénjamo, Estado de Guanajuato, situada a 20°18'58,9"N y 101°46'59,5"O, y a 1713msnm. Esta parcela se utiliza para producir maíz, trigo y sorgo en sucesión bajo riego por gravedad. La pendiente superficial es de 6%.

En el Andosol se seleccionaron dos horizontes: superficial (A2) entre 20 y 35cm de profundidad, y subsuperficial

(A5) entre 80 y 95cm. En el Vertisol se estudió un horizonte subsuperficial (B2) situado a 90-105cm de la superficie. A estas profundidades se determinaron la densidad aparente y la humedad gravimétrica, y se tomaron muestras disturbadas de suelo. Después el suelo se tamizó a 2mm y se determinaron las siguientes propiedades para cada horizonte seleccionado: textura, pH, capacidad de intercambio catiónico (CIC) y contenido de carbono orgánico (CO), y se caracterizaron los principales minerales presentes en la fracción arcilla. Para determinar la CIC se siguió el método descrito por Zelazny (1996). Las demás características se determinaron siguiendo los métodos descritos en Prado *et al.* (2006, 2007). Luego el suelo fue almacenado a 4°C para conservar sus propiedades hasta su uso posterior en las columnas empacadas.

La Tabla I muestra diferencias marcadas en la textura, pH, CO, CIC y contenido de arcillas entre ambos suelos. El Andosol es ligeramente ácido, con textura franca, presenta un contenido de arcillas de 10-11%. El Vertisol es ligeramente alcalino, con textura franco-arcillosa y un contenido de arcillas (principalmente montmorillonitas) de ~30%. El Andosol contiene significativamente más CO (~6%) que el Vertisol (0,2%). Según Prado *et al.* (2007) el Andosol, en los horizontes mencionados, contiene 23-28% de alofano. Este tipo de arcillas no se registran en el Vertisol.

### Lixiviación de atrazina en columnas de suelos

Para cada horizonte seleccionado se trabajaron tres columnas de suelo, utilizando consecutivamente una columna de vidrio de 2,5cm de diámetro interno y 25cm de longitud. La columna de suelo se empacó con una longitud de 13cm. El procedimiento de empacado y el establecimiento del flujo de agua bajo régimen permanente se realizó de la manera descrita en Prado *et al.* (2006) o Müller y Duwig (2007), con lo cual se estableció la condición inicial para las Ecs. 1, 2 y 8, de  $t=0$ ,  $z \geq 0$ ,  $c=c_i=0$ .

La solución reconstituyente (0,001M de KCl, 0,006M de CaCl<sub>2</sub>, 0,001M de MgCl<sub>2</sub>, y 0,018M de NaCl) utilizada en el flujo fue necesaria para simular las condicio-

nes de la solución del suelo y mantener condiciones estables de pH y fuerza iónica en la columna. La intensidad de aplicación de esta agua en diferentes experimentos varió de 0,009 a 0,018cm·min<sup>-1</sup>. Estas intensidades, relativamente altas, fueron seleccionadas para establecer la humedad del suelo, facilitar la conservación de un flujo permanente de agua en las columnas y reducir la duración del experimento para evitar la degradación de la atrazina.

Para determinar experimentalmente el volumen de poros del suelo rellenos con agua ( $V_p$ , cm<sup>3</sup>) se asumió que este volumen es equivalente a la humedad volumétrica del suelo en la columna multiplicada por el volumen del suelo en la columna. Para medir la humedad del suelo, la columna (suelo más columna de vidrio) se pesó antes de aplicar el agua en la parte superior. Una vez alcanzado el régimen permanente del flujo de agua, éste fue detenido y se tomó nuevamente el peso de la columna (suelo húmedo más columna de vidrio). De la diferencia entre el peso húmedo y peso seco de la columna de suelo se obtuvo la humedad gravimétrica, la cual fue transformada a humedad volumétrica. Después se reinició nuevamente el flujo de agua en la columna, y entonces se aplicó un pulso de <sup>18</sup>O y/o Br<sup>-</sup>, como trazadores del agua, y atrazina.

Por lo oneroso de los análisis del <sup>18</sup>O, solo se utilizó en dos columnas experimentales para verificar la condición de equilibrio, dada su naturaleza no reactiva y prácticamente no absorbible. El Br<sup>-</sup> fue utilizado dado su amplio uso en estudios de este tipo como trazador de agua, porque no tiene presencia natural en el suelo y porque su determinación es relativamente fácil y económica. Este anión presentó reacción con los suelos estudiados y su retardo fue determinado por comparación con el <sup>18</sup>O.

La aplicación de atrazina, <sup>18</sup>O y/o de Br<sup>-</sup> se realizó en la parte superior de la columna en forma de un pulso (por un tiempo muy corto con relación a la duración del experimento), con varias dosis y concentraciones  $C_0$ . Se estableció así la condición de la frontera superior:  $0 < t \leq t_1$ ,  $z=0$ ,  $c=1$  para las Ecs. 1 y 2 para atrazina, y la Ec. 8 para <sup>18</sup>O y Br<sup>-</sup>. Las concentraciones  $C_0$  y las cantidades de atrazina (o dosis) utilizadas corresponden a las aplicadas en el campo.

Se continuó con el flujo establecido permanente de agua para lograr el desplazamiento de la atrazina y el trazador del agua de la columna de suelo, estableciendo la condición de la frontera superior:  $t_1 < t < \infty$ ,  $z=0$ ,  $c - \frac{1}{P} \frac{\partial c}{\partial z} = 0$  y en la frontera inferior  $z=L$ ,  $\frac{\partial c}{\partial z} = 0$  para las Ecs. 1 y 2 en caso de atrazina y la Ec. 8 para <sup>18</sup>O y Br<sup>-</sup>.

TABLA I  
PROPIEDADES DE LOS SUELOS ESTUDIADOS

Horizonte	Profundidad (cm)	Textura (%)			Clase textural	pH	CO (%)	CIC (cmol <sub>c</sub> ·kg <sup>-1</sup> )
		Arena	Limo	Arcilla				
Andosol								
A2	20-35	23	66	11	Franco limoso	6,2	6,6	30,8
A5	80-95	22	68	10	Franco limoso	6,5	5,6	28,3
Vertisol								
B2	90-105	46	23	31	Franco-arcilloso	8,3	0,2	23,3

CO: carbono orgánico, CIC: capacidad de intercambio catiónico.

Se colectaron muestras del lixiviado a la salida de la columna para su análisis químico. Este muestreo terminó cuando la concentración de atrazina,  $^{18}\text{O}$  y/o  $\text{Br}^-$  no cambió significativamente en muestras consecutivas. La duración de monitoreo de cambio de las concentraciones de  $^{18}\text{O}$  y  $\text{Br}^-$  fue de 3 y 0,5 días en el Andosol y el Vertisol, respectivamente; mientras los experimentos con lixiviación de atrazina duraron hasta 19 días en el Andosol y 2 días en el Vertisol. Las características de las columnas de desplazamiento se presentan en la Tabla II.

#### Análisis de la atrazina y trazadores del agua

El  $^{18}\text{O}$  fue determinado mediante espectrometría de masas en el laboratorio de Geoquímica Isotópica, Instituto de Geología, Universidad Autónoma de México (UNAM), y el  $\text{Br}^-$  por conductimetría, utilizando un electrodo específico. La concentración de atrazina se determinó por cromatografía líquida de alta resolución (HPLC), utilizando una columna Symmetry  $\text{C}_{18}$  de 4,6mm de diámetro y 15cm de longitud. La fase móvil, a una tasa de flujo de  $1\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ , estuvo compuesta de metanol y agua 60:40 (v/v). El volumen de inyección de la muestra fue de  $20\mu\text{l}$ . La detección se realizó con un detector de absorción UV a longitud de onda de 220nm. La cuantificación de atrazina se realizó utilizando estándares externos con un límite mínimo de  $25\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ . El tiempo de retención para la atrazina fue 5,1min.

Fue necesario realizar procesos de limpieza, extracción y concentración del lixiviado de las columnas, así como la extracción de atrazina en el suelo, para su lectura en HPLC. El procedimiento de extracción de atrazina fue según Müller *et al.* (2003), con excepción del tiempo de separación de las fases líquida y sólida después de la agitación, que fue 2h para el suelo Andosol y 12h para el Vertisol, tiempos en que se obtuvo mejor separación de las fases.

#### Tratamiento de los datos

Tanto para los trazadores ( $^{18}\text{O}$ , el  $\text{Br}^-$ ) como para la atrazina se elabo-

TABLA II  
CARACTERÍSTICAS DE LAS COLUMNAS EXPERIMENTALES  
SOBRE LIXIVIACIÓN DE ATRAZINA

Columna	Sustancia	$\rho$ ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )	$\theta$ ( $\text{cm}^3\cdot\text{cm}^{-3}$ )	$v$ ( $\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$ )	$C_0$ ( $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ )	$V_i/V_p$	$T_{\text{max}}$ (días)
Andosol (20-35cm)							
1	$\text{Br}^-$	0,794	0,731	0,012	1150,0	0,332	1,35
1	Atrazina	0,794	0,731	0,012	7,0	0,332	18,93
2	$\text{Br}^-$	0,800	0,658	0,013	842,5	0,369	1,50
2	Atrazina	0,800	0,658	0,013	7,0	0,369	13,86
3	$^{18}\text{O}$	0,564	0,744	0,014	10000,0	0,213	1,33
3	$\text{Br}^-$	0,564	0,744	0,014	1083,9	0,213	3,03
3	Atrazina	0,564	0,744	0,014	11,5	0,213	15,30
Andosol (80-95cm)							
4	$\text{Br}^-$	0,794	0,663	0,020	527,9	0,364	1,0
4	Atrazina	0,794	0,663	0,020	7,9	0,364	10,62
5	$\text{Br}^-$	0,790	0,681	0,018	855,3	0,359	2,16
5	Atrazina	0,790	0,681	0,018	7,9	0,359	10,90
6	$\text{Br}^-$	0,570	0,723	0,018	936,6	0,546	1,79
7	$^{18}\text{O}$	0,566	0,683	0,018	10000,0	0,230	0,98
7	$\text{Br}^-$	0,566	0,683	0,018	1119,5	0,230	1,75
7	Atrazina	0,566	0,683	0,018	12,5	0,230	11,11
Vertisol (90-105cm)							
8	$\text{Br}^-$	1,185	0,505	0,038	1552,4	0,269	0,42
8	Atrazina	1,185	0,505	0,038	12,5	0,269	1,3
9	$\text{Br}^-$	1,190	0,444	0,035	1552,4	0,528	0,52
9	Atrazina	1,190	0,444	0,035	7,9	0,528	2,00
10	$\text{Br}^-$	1,189	0,471	0,039	1578,3	0,333	0,43
10	Atrazina	1,189	0,471	0,039	12,4	0,333	2,14

$\rho$ : densidad aparente,  $\theta$ : humedad volumétrica,  $v$ : velocidad media del agua en los poros,  $C_0$ : concentración de la sustancia en el pulso aplicado,  $V_i/V_p$ : volumen lixiviado de la columna como fracción del volumen total de los poros en la columna,  $T_{\text{max}}$ : máxima duración del experimento.

boraron curvas de elusión, presentándolas en forma de la dinámica de cambio de las concentraciones  $c_i$  de atrazina,  $\text{Br}^-$  y  $^{18}\text{O}$  en función del volumen del soluto lixiviado ( $V_i$ ) como fracción del volumen del espacio poroso de los suelos en las columnas ( $V_i/V_p$ ), considerando que la fracción  $V_i/V_p$  sirve como análogo del tiempo o duración  $t$  de la lixiviación.

Para verificar la calidad de los experimentos se aplicó a los datos de  $^{18}\text{O}$ ,  $\text{Br}^-$  y atrazina el principio de conservación de la masa. El balance de  $^{18}\text{O}$ ,  $\text{Br}^-$  y atrazina en la columna al final del experimento ( $T = T_{\text{max}}$ ) se expresa como

$$M_{\text{ent}} = M_{\text{sal}} + M_{\text{ret}} + M_{\text{degr}} \quad (9)$$

donde  $M_{\text{ent}}$ : masa de la sustancia aplicada en la superficie de la columna (mg);  $M_{\text{sal}}$ : masa de la sustancia saliente de la columna durante todo el experimento (mg), valor obtenido por el método de momentos (Kamra *et al.*, 2001);  $M_{\text{ret}}$ : masa de la sustancia retenida en la columna al final del experimento (mg); y  $M_{\text{degr}}$ : masa de sustancia degradada durante el experimento (mg). En los experimentos con  $^{18}\text{O}$  y  $\text{Br}^-$  no se midió  $M_{\text{ret}}$  debido a que se concluyó el muestreo para observar cambios de sus concentraciones, pero se continuó con el

monitoreo de las de atrazina. Dado que  $M_{\text{degr}} = 0$  para  $^{18}\text{O}$  y  $\text{Br}^-$ , sus valores  $M_{\text{ret}}$  fueron estimados como

$$M_{\text{ret}} = M_{\text{ent}} - M_{\text{sal}} \quad (10)$$

Considerando la necesidad de cumplir el balance de la Ec. 9 para atrazina, lo cual es importante para el tratamiento posterior de sus curvas de elusión,  $M_{\text{degr}}$  fue determinado como los valores restantes a los medidos  $M_{\text{ent}}$ ,  $M_{\text{sal}}$  y  $M_{\text{ret}}$  con la ecuación

$$M_{\text{degr}} = M_{\text{ent}} - M_{\text{sal}} - M_{\text{ret}} \quad (11)$$

La diferencia  $M_{\text{ent}} - M_{\text{degr}}$  corresponde a la cantidad de atrazina que permanece en la columna del suelo después de la degradación parcial al momento de tiempo  $T = T_{\text{max}}$  en caso de ausencia de lixiviación. Además, se sabe que el proceso de degradación de plaguicidas se describe con la ecuación (Hang y Nassetta, 2003)

$$C = C_{\text{inic}} e^{-0,693 \frac{T}{T_{0,5}}} = C_{\text{inic}} e^{-\mu T} \quad (12)$$

donde  $C_{\text{inic}}$ : concentración inicial del plaguicida (en el momento de tiempo  $T = 0$  cuando esta concentración se midió),  $C$ : concentración en el tiempo  $T$ ,  $\mu = 0,693/T_{0,5}$ : coeficiente que expresa la velocidad de degradación del plaguicida ( $\text{min}^{-1}$ ) en la Ec. 7. Los valores de  $\mu$  y  $T_{0,5}$  fueron obtenidos a partir de las concentraciones de atrazina calculadas como

$$C_{\text{inic}} = M_{\text{ent}}/V_c \text{ para } T = 0 \quad (13a)$$

$$C_{\text{fin}} = (M_{\text{ent}} - M_{\text{degr}})/V_c \text{ para } T = T_{\text{max}} \quad (13b)$$

donde  $V_c$ : volumen del suelo en la columna ( $\text{cm}^3$ ).

Entonces, de la Ec. 12 se obtiene

$$\mu = \frac{1}{T_{\text{max}}} \ln \frac{C_{\text{inic}}}{C_{\text{fin}}} \quad \text{y} \quad T_{0,5} = \frac{0,693}{\mu} \quad (14)$$

Este valor de  $\mu$  (distinto para cada columna) fue utilizado en las Ecs. 7a y 7b para obtener los valores de  $m_1$  y  $m_2$ .

Utilizando las gráficas de elusión de  $^{18}\text{O}$ ,  $\text{Br}^-$  y atrazina y el programa de cómputo CXTFIT 2.1 correspondiente a las condiciones de frontera mencionadas anteriormente (Toride *et al.*, 1999) en su modo inverso, se procedió a la determinación de las propiedades de transporte del plaguicida de la manera siguiente:

a. Dada la simetría mostrada por las curvas de elusión del  $^{18}\text{O}$ , se utilizó la parte del programa correspondiente al transporte en equilibrio basado en la Ec. 8 para estimar el parámetro de transporte P, fijando  $R=1$ . A partir de P se obtuvo la dispersividad  $\lambda$  a través de la Ec. 3 conociendo L. El mismo valor  $\lambda$  se utilizó posteriormente para obtener el parámetro R para la curva de elusión del  $\text{Br}^-$  en el mismo estrato y con el mismo modelo. A partir del parámetro R se obtuvo la propiedad  $K_d$  a través de la Ec. 4 y conociendo  $\rho$  y  $\theta$ .

b. Se utilizaron las curvas de elusión de atrazina para determinar los parámetros R,  $\beta$ ,  $\omega$ ,  $m_1$  y  $m_2$  aplicando otra parte del programa, correspondiente al modelo de transporte de no equilibrio basado en el sistema de ecuaciones 1 y 2. Se utilizaron los valores conocidos de  $\lambda$  (determinado del valor de P obtenido con las curvas de  $^{18}\text{O}$ ) y  $\mu$ . El proceso de determinación de estos parámetros fue repetido hasta obtener buena concordancia de las curvas de elusión calculadas de  $^{18}\text{O}$  y  $\text{Br}^-$  y atrazina con los datos observados.

c. A través de los parámetros R,  $\beta$ ,  $\omega$ ,  $m_1$  y  $m_2$  se obtuvieron las propiedades  $K_d$ ,  $f$  y  $\alpha$ . Con los valores de  $\lambda$  y  $\mu$  determinados adicionalmente se obtiene el conjunto de cinco propiedades de atrazina en el Andosol y el Vertisol necesarios para pronosticar posteriormente la migración del plaguicida en los perfiles de los suelos y subsuelos.

d. Con el valor del parámetro de retardo R (el cual indica el centro de "gravedad" del área marcada por la curva de elusión en función del número de cambio del volumen de poros ( $V_l/V_p$ ) o en función de duración del proceso de lixiviación T), se compararon las velocidades de flujo de agua  $v$  (o más bien de marcador de agua  $^{18}\text{O}$ ,  $\text{Br}^-$ ) y de atrazina  $v_{atr}$  en los poros para cada columna de suelo.

## Resultados

### Balace de atrazina y trazadores, y determinación de $T_{0,5}$ para la degradación de atrazina

En la Tabla III se presentan los balances de masa para cada sustancia y los valores de  $T_{0,5}$  para atrazina. Como se

TABLA III  
BALANCE DE MASA DE  $^{18}\text{O}$ ,  $\text{Br}^-$  Y ATRAZINA, Y EL TIEMPO MEDIO DE DEGRADACIÓN DE ATRAZINA

Nº	Sustancia	v ( $\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$ )	$C_0$ ( $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ )	$M_{ent}$	$M_{sal}$ (mg)	$M_{ret}$	$M_{degr}$	$T_{0,5}$ (días)
Andosol (20-35cm)								
1	$\text{Br}^-$	0,012	1150,0	17,83	17,60	0,23	0	$\infty$
1	Atrazina	0,012	7,0	0,109	0,036	0,023	0,050	9,9
2	$\text{Br}^-$	0,013	842,5	13,06	10,59	2,47	0	$\infty$
2	Atrazina	0,013	7,0	0,109	0,049	0,021	0,039	17,3
3	$^{18}\text{O}$	0,014	10000,0	101,0	88,4	12,6	0	$\infty$
3	$\text{Br}^-$	0,014	1083,9	10,95	10,79	0,16	0	$\infty$
3	Atrazina	0,014	11,5	0,116	0,091	0,012	0,013	17,3
Andosol (80-95cm)								
4	$\text{Br}^-$	0,020	527,9	8,13	6,5	1,63	0	$\infty$
4	Atrazina	0,020	7,9	0,122	0,075	0,008	0,039	9,9
5	$\text{Br}^-$	0,018	855,3	13,34	12,76	0,58	0	$\infty$
5	Atrazina	0,018	7,9	0,123	0,078	0,009	0,036	9,9
6	$\text{Br}^-$	0,018	936,6	23,60	21,50	2,10	0	$\infty$
7	$^{18}\text{O}$	0,018	10000,0	100,0	90,0	10,0	0	$\infty$
7	$\text{Br}^-$	0,018	1119,5	11,19	10,11	1,08	0	$\infty$
7	Atrazina	0,018	12,5	0,125	0,083	0,008	0,034	9,9
Vertisol (90-105cm)								
8	$\text{Br}^-$	0,038	1552,4	12,42	12,37	0,05	0	$\infty$
8	Atrazina	0,038	12,5	0,100	0,107	0	0	Nd
9	$\text{Br}^-$	0,035	1552,4	21,42	20,33	1,09	0	$\infty$
9	Atrazina	0,035	7,9	0,109	0,110	0	0	Nd
10	$\text{Br}^-$	0,039	1578,3	15,78	14,00	1,78	0	$\infty$
10	Atrazina	0,039	12,4	0,124	0,085	0,036	0,003	34,7

Nº: número de columna, v: velocidad media del agua en los poros,  $C_0$ : concentración de la sustancia en el pulso aplicado,  $M_{ent}$ : masa de la sustancia aplicada,  $M_{sal}$ : masa de la sustancia saliente,  $M_{ret}$ : masa de la sustancia retenida en la columna,  $M_{degr}$ : masa de la sustancia degradada durante el experimento,  $T_{0,5}$ : tiempo medio degradación de atrazina, Nd: no determinado,  $\infty$  se aplica considerando la sustancia no degradable.

puede apreciar, el tiempo medio degradación de atrazina  $T_{0,5}$  en el Andosol varía de 10 a 17 días (12,4 días en promedio), mientras que en el Vertisol alcanza hasta 35 días. Según datos bibliográficos, el período medio de degradación (vida media)  $T_{0,5}$  de atrazina en suelos varía en un tiempo relativamente amplio de 12 a 60 días (Rowell, 1994; Hang y Nasseta, 2003), con los cuales los resultados de esta investigación son coincidentes.

Las cantidades de las sustancias retenidas en las columnas al momento de determinación de la última concentración en la curva de elusión con respecto a la cantidad entrante ( $M_{ret}/M_{ent}$ ) varía para diferentes sustancias entre 1 y 20% (aún de  $\text{Br}^-$  en la columna 4). En el caso del  $\text{Br}^-$ , esta retención se atribuyó a que el tiempo de observación del proceso de elusión fue relativamente corto o insuficiente para lixiviar toda la masa de  $\text{Br}^-$  aplicada.

### Dinámica de elusión de los trazadores de agua y atrazina

En la Figura 1 se pueden ver, como ejemplo, gráficas de elusión simultánea de atrazina con el trazador de agua  $^{18}\text{O}$  o de atrazina con  $\text{Br}^-$ . Estas gráficas presentan la dinámica de cambio de las concentra-

ciones observadas C del soluto lixiviado en los experimentos de laboratorio y las curvas de elusión calculados con el programa de cómputo CXTFIT 2.1 (Toride *et al.*, 1999).

La Figura 1a muestra la elusión del  $^{18}\text{O}$  y atrazina en la columna del Andosol del estrato de 80-95cm. La gráfica es simétrica, lo cual significa que el flujo se encuentra en equilibrio. El centro de gravedad se ubica en un volumen de poros, lo que permitió asumir la no adsorción. La gráfica de elusión de atrazina se situó a la derecha de la curva del  $^{18}\text{O}$  y apareció a partir del segundo volumen de poros, estando su centro de gravedad después de cinco volúmenes de poros, indicando sorción parcial del herbicida y por esto una reducción en su movilidad. También la gráfica de elusión de atrazina mostró un coleo hacia la derecha que se prolongó más allá de 25 volúmenes de poros, lo cual evidencia transporte en no equilibrio por procesos de sorción paulatina en el tiempo.

La Figura 1b muestra la elusión del  $\text{Br}^-$  y atrazina en una columna del Andosol 20-35cm. En este caso la gráfica también

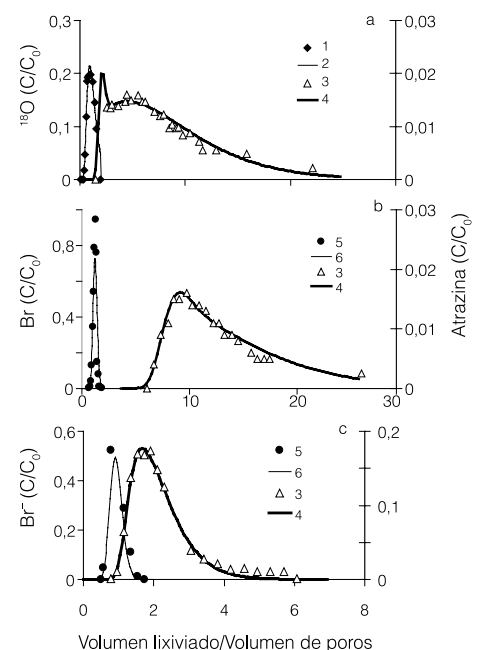


Figura 1. Gráficas de elusión de atrazina y de los trazadores de agua ( $^{18}\text{O}$  y  $\text{Br}^-$ ) en las columnas del suelo empacado. a: Andosol (80-95cm), b: Andosol (20-35cm), c: Vertisol (90-105cm). 1 y 2:  $^{18}\text{O}$ ; 3 y 4: atrazina; 5 y 6:  $\text{Br}^-$ ; 1, 3 y 5: observado; 2, 4 y 6: modelado.

es simétrica, indicando transporte en equilibrio, con un centro de gravedad situado después de un volumen de poros. El comportamiento de la gráfica de elusión de atrazina también es similar a la de la columna 80-95cm en cuanto a su asimetría y coleo hacia la derecha, con la diferencia que en el estrato 20-35cm la gráfica de elusión de atrazina inició a ~5 volúmenes de poros y su centro de gravedad se situó después de 10 volúmenes de poros, indicando procesos más fuertes de retención y reducción en la movilidad que en el estrato 80-95cm. Posiblemente esta diferencia se explica por un contenido de materia orgánica (6,6%) ligeramente mayor que en el estrato inferior (5,6%). Además, por las dificultades mismas del proceso de empacado, la densidad aparente en la columna fue mayor en 20-35cm (0,79g·cm<sup>-3</sup>) que en 80-95cm (0,57g·cm<sup>-3</sup>).

La Figura 1c muestra la elusión del Br<sup>-</sup> y atrazina en una columna del Vertisol 90-105cm. En este caso, la gráfica de elusión del Br<sup>-</sup> también es simétrica indicando transporte en equilibrio, pero con un centro de gravedad situado antes de un volumen de poros, que indica un efecto de exclusión aniónica debido a la carga negativa de las partículas de arcilla.

La gráfica de elusión de atrazina en Vertisol muestra asimetría y coleo hacia la derecha. Su comportamiento es distinto del Andosol. En el Vertisol la atrazina aparece en el lixiviado antes de un volumen de poros, aún antes del centro de gravedad de la curva de elusión del Br<sup>-</sup>. La atrazina termina de lixiviar en ~6 volúmenes de poros y su centro de gravedad se sitúa ligeramente después del segundo volumen de poros. Esto significa que la retención y reducción de la movilidad de la atrazina en el Vertisol es significativamente menor que en el Andosol.

La atrazina se mueve cinco veces más lento en el Andosol que en el Vertisol, lo cual se explica por el mayor contenido de materia orgánica en el Andosol y la presencia de arcillas alofánicas que presentan un área superficial de 700-1000m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> (Cea *et al.*, 2007), mucho mayor a la de las montmorillonitas

TABLA IV  
CONDICIONES DE LOS EXPERIMENTOS Y PROPIEDADES DE TRANSPORTE DE ATRAZINA, TRAZADORES DE AGUA (<sup>18</sup>O Y BR<sup>-</sup>) Y DE LOS SUELOS ANDOSOL Y VERTISOL, NECESARIAS PARA PRONOSTICAR EL TRANSPORTE DE ATRAZINA A TRAVÉS DE LOS HORIZONTES DE LOS PERFILES DE SUELO ESTUDIADOS

Nº	Sustancia	ρ (g·cm <sup>-3</sup> )	θ (cm <sup>3</sup> ·cm <sup>-3</sup> )	v (cm·min <sup>-1</sup> )	λ (cm)	μ×10 <sup>-5</sup> (min <sup>-1</sup> )	K <sub>d</sub> (ml·g <sup>-1</sup> )	f	α×10 <sup>-3</sup> (min <sup>-1</sup> )	r <sup>2</sup>
Andosol (20-35cm)										
1	Br <sup>-</sup>	0,794	0,731	0,012	0,161		0,04			0,85
1	Atrazina	0,794	0,731	0,012	0,161	4,86	14,30	0,508	0,25	0,95
2	Br <sup>-</sup>	0,800	0,658	0,013	0,113		0,33			0,70
2	Atrazina	0,800	0,658	0,013	0,113	2,78	14,45	0,532	0,22	0,97
3	<sup>18</sup> O	0,564	0,744	0,014	0,147		0			0,92
3	Br <sup>-</sup>	0,564	0,744	0,014	0,147		0,46			0,92
Andosol (80-95cm)										
4	Br <sup>-</sup>	0,794	0,663	0,020	0,178		0,25			0,89
4	Atrazina	0,794	0,663	0,020	0,178	4,86	7,98	0,547	0,47	0,97
5	Br <sup>-</sup>	0,790	0,681	0,018	0,167		0,18			0,98
5	Atrazina	0,790	0,681	0,018	0,167	4,86	7,71	0,509	0,54	0,97
6	Br <sup>-</sup>	0,570	0,723	0,018	0,198		0,31			0,93
7	<sup>18</sup> O	0,566	0,683	0,018	0,139		0			0,96
7	Atrazina	0,566	0,683	0,018	0,139	4,86	10,19	0,124	0,58	0,94
Vertisol (90-105cm)										
8	Br <sup>-</sup>	1,185	0,505	0,038	0,229		-0,093			0,96
8	Atrazina	1,185	0,505	0,038	0,229	1,39	0,41	0,345	11,06	0,99
9	Br <sup>-</sup>	1,190	0,444	0,035	0,198		-0,003			0,90
9	Atrazina	1,190	0,444	0,035	0,198	1,39	0,54	0,153	4,73	0,99
10	Atrazina	1,189	0,471	0,039	0,225	1,39	0,85	0,324	2,36	0,90

Nº: número de columna, ρ: densidad aparente del suelo, θ: humedad volumétrica del suelo, v: velocidad media del agua en los poros, λ: dispersividad, μ: coeficiente de la degradación de la atrazina (es necesario multiplicar los valores por 10<sup>-5</sup>), K<sub>d</sub>: coeficiente de distribución del soluto entre la fase líquida y la fase sólida (adsorbida) o coeficiente de isoterma de adsorción, f: fracción de toda la superficie de las partículas del suelo disponibles para adsorción donde se realiza la adsorción instantánea, α: coeficiente de cinética de adsorción (es necesario multiplicar los valores por 10<sup>-3</sup>), r<sup>2</sup>: coeficiente de determinación de las curvas calculadas de elusión.

del Vertisol (380-750m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>; Laird *et al.*, 1992).

El hecho que el centro de gravedad de las gráficas de elusión del Br<sup>-</sup> se ubica después de un volumen de poros en el Andosol y antes en el Vertisol, indica reacción del anión con el suelo y por tanto no es un marcador adecuado del movimiento del agua. En el Andosol esta situación se explica por las cargas variables de este suelo, reportadas por Magesan *et al.* (2003), Prado *et al.* (2006) y Müller y Duwig (2007); en el Vertisol, esto evidencia exclusión aniónica por efecto de las cargas similares de las arcillas.

valor de μ= 1,39×10<sup>-5</sup>min<sup>-1</sup>. El hecho que μ en el Andosol es significativamente mayor que en el Vertisol posiblemente se explica por el mayor contenido de materia orgánica en el Andosol, que a su vez pudo llevar a mayor actividad microbiana.

Los valores de K<sub>d</sub> son estables dentro de cada estrato estudiado del Andosol, pero se observa un cambio drástico del valor de K<sub>d</sub> entre los estratos; el valor de K<sub>d</sub> en el estrato 20-35cm es cerca del doble de su valor en 80-95cm. Posiblemente esto se explica considerando que el K<sub>d</sub> del suelo es mayor cuando hay mayor superficie de con-

Los coeficientes de determinación de las curvas calculadas de elusión (r<sup>2</sup>) en la Figura 1 son >0,95 excepto en la curva de elusión de Br<sup>-</sup> en la Figura 1b.

*Propiedades de migración de la atrazina en los suelos Andosol y Vertisol*

La Tabla IV muestra cinco propiedades de migración de atrazina y del agua (λ, K<sub>d</sub>, f, μ y α) necesarias para pronosticar con el programa CXTFIT los procesos de lixiviación de atrazina en los suelos Andosol y Vertisol de México y estimar el riesgo de contaminación de acuíferos en los campos agrícolas. Como se aprecia, la propiedad más estable de cada suelo es la dispersividad λ la cual varía entre 0,113 y 0,178cm en el Andosol y entre 0,198 y 0,229cm en el Vertisol. Los experimentos mostraron cierta variabilidad del coeficiente de la degradación μ de la atrazina en el Andosol (2,78-4,86×10<sup>-5</sup>min<sup>-1</sup>); en el Vertisol todos los experimentos dieron un único

TABLA V  
PROPIEDADES MEDIAS DE ATRAZINA Y DE LOS SUELOS ANDOSOL Y VERTISOL, E INTERVALOS DE CONFIANZA DE SU VARIABILIDAD EN LOS EXPERIMENTOS

Estrato (cm)	λ (cm)	μ×10 <sup>-5</sup> (min <sup>-1</sup> )	K <sub>d</sub> (ml·g <sup>-1</sup> )	f	α×10 <sup>-3</sup> (min <sup>-1</sup> )	v <sub>atr</sub> /v
Andosol						
20-35	0,15 ±0,02	4,34 ±0,15	14,38 ±3,16	0,52 ±0,18	0,24 ±0,02	0,06 ±0,01
80-95			8,63 ±1,90	0,39 ±0,14	0,53 ±0,05	0,10 ±0,01
Vertisol						
90-105	0,22 ±0,03	1,39 ±0,00	0,60 ±0,13	0,27 ±0,10	6,05 ±2,84	0,41 ±0,06

tacto entre soluto y partículas del suelo. En la Tabla I se ve que el estrato superior del Andosol de 20-35cm tiene mayor contenido de CO que el inferior (6,5 y 5,5%, respectivamente) y mayor capacidad de intercambio catiónico (30,8 y 28,3cmol<sub>c</sub>·kg<sup>-1</sup>), resultando en mayor humedad volumétrica (0,711 y 0,688cm<sup>3</sup>·cm<sup>-3</sup>) y menor velocidad de percolación del agua en los poros (0,013 y 0,019cm·min<sup>-1</sup>) en los experimentos con columnas del estrato superior (Tabla IV).

En el estrato 80-95cm se obtuvo un valor mayor de K<sub>d</sub> en la columna 7 comparado de las columnas 4 y 5, diferencia que puede ser explicada por dos razones: a) en la columna 7 se utilizó una C<sub>0</sub> de atrazina mayor a la utilizada en las otras columnas, lo cual sugiere, para regímenes de flujo similares, que la adsorción de la atrazina al suelo no sigue una isoterma lineal; y b) la columna 7 se trabajó a una densidad menor comparada a las columnas 4 y 5 (0,56 y 0,79, respectivamente). Esto sugiere que una menor densidad provoca que los sitios de adsorción estén más accesibles y en consecuencia aumenta el K<sub>d</sub> en comparación a un mismo suelo con mayor densidad (columnas 4 y 5).

En el Vertisol, K<sub>d</sub><1, indicando relativa poca capacidad de retención de atrazina en comparación con el Andosol. Esto se explica por la menor cantidad de CO en el Vertisol (0,2%) que en el Andosol (5,5-6,5%). Aunque el Vertisol tiene mayor densidad aparente y alto contenido de arcilla, su superficie de adsorción es mucho menor a la que presentan los alofanos del Andosol. La humedad del Andosol es alrededor de 1,6 veces mayor que la del Vertisol, lo que significa que en el Vertisol hay menor espacio por donde se mueve el agua, con lo cual la velocidad del agua en los poros se incrementa en dos veces causando menor tiempo de contacto del soluto con las partículas del suelo, lo cual disminuye el K<sub>d</sub>.

La fracción f de sitios (superficie) con adsorción instantánea también es estable en ambos suelos y puede decirse que en el Andosol predominan los sitios de adsorción instantánea (f≥0,5) mientras en el Vertisol predominan los sitios de adsorción paulatina en el tiempo (f<0,5). Esta situación también se justifica con los valores del coeficiente cinético α, pese a que esta propiedad mostró menor estabilidad. Los menores valores de α corresponden al Andosol. Esto indica que las moléculas de atrazina pasan de los sitios de adsorción paulatina a los sitios de adsorción instantánea en el Andosol más lentamente que en el Vertisol. Al tener el Andosol mayor contenido de materia orgánica hay mayor difusión al interior de la materia orgánica sorbente, lo que reduce la tasa de paso de atrazina de la adsorción paulatina a la adsorción instantánea.

Considerando cierta variabilidad de las propiedades λ, μ, K<sub>d</sub>, f y α

dentro de cada estrato entre los experimentos, se ha hecho un tratamiento estadístico de los datos. Se determinaron los valores medios aritméticos de cada propiedad en cada estrato de los suelos y se normalizaron los datos dividiéndolos por los valores medios. Los valores adimensionales (normalizados) se asumieron como pertenecientes a la misma generalidad estadística de cada propiedad. Se determinaron los valores de la desviación estándar para cada generalidad y se determinaron como primera aproximación los intervalos de confianza. En la Tabla V se presentan los valores medios de las propiedades del transporte de atrazina en el Andosol y el Vertisol, y los intervalos de confianza de su variabilidad. También se presentan los resultados de estimación de la velocidad de movimiento de atrazina en el perfil del suelo, expresada como fracción de la velocidad de movimiento del agua. Las propiedades λ y μ en el perfil del Andosol varían poco y supuestamente pueden asignarse a todo el perfil estudiado de la superficie del suelo hasta 1m de profundidad o aún posiblemente más profundo, considerando la homogeneidad relativa de este perfil en el sitio de referencia. Las otras tres propiedades tienen mayor variabilidad y por eso se asignan por separado a cada estrato estudiado.

La fracción de la velocidad de movimiento de atrazina en el suelo respecto a la velocidad del agua resume la movilidad de la atrazina entre los suelos estudiados. Estas velocidades fueron calculadas utilizando las gráficas de elusión de estas sustancias y la relación L/(RT<sub>p</sub>), donde L es la longitud de la columna (13cm), R es el parámetro de retardo (4) y T<sub>p</sub> es el tiempo necesario para que un volumen de poros de agua sea desplazado y sustituido en la columna. T<sub>p</sub> se obtuvo directamente de los datos experimentales donde se registró la duración del proceso de lixiviación.

Lógicamente, la atrazina se mueve a menor velocidad que el agua. Según los resultados obtenidos, en el Andosol la atrazina se mueve 10-16 veces más lento que el agua, y en el Vertisol el movimiento es 2,5 veces más lento. La atrazina se mueve en el Andosol a una velocidad 4-7 veces menor que en el Vertisol debido a que el K<sub>d</sub> del Andosol es mayor, y la velocidad de movimiento del agua en los poros en el Andosol es 2-3 veces menor que en los del Vertisol.

## Conclusiones

Se determinaron cinco propiedades de transporte de atrazina en un suelo volcánico Andosol a dos profundidades y un Vertisol subsuperficial (λ, μ, K<sub>d</sub>, f y α) con las cuales se puede predecir (considerando adicionalmente la dosis y la concentración de aplicación de este herbicida, la densidad aparente del suelo y los promedios anuales de la humedad del perfil del suelo e intensidad de recarga del acuífero) la migración del pla-

guicida en el perfil del suelo *in situ* y estimar el riesgo de contaminación del suelo y del acuífero.

Los dos suelos estudiados tienen valores diferentes de las propiedades μ, K<sub>d</sub>, f y α. La propiedad λ (dispersividad) varía poco en el perfil del Andosol y entre el Andosol y el Vertisol. En caso de posibles pronósticos posteriores de migración de atrazina se pueden asignar los valores determinados de λ y μ al perfil del Andosol por lo menos hasta 1m de profundidad. Las tres propiedades restantes deben tomarse por separado para cada estrato.

La atrazina se mueve en los suelos a menor velocidad que el agua. En el Andosol la atrazina se mueve 10-16 veces más lento que el agua, y en el Vertisol el movimiento es 2,5 veces más lento. Esto permite concluir que el Andosol presenta gran capacidad de amortiguar el riesgo de contaminación del acuífero, en tanto que el Vertisol presenta un gran potencial de lixiviación del plaguicida y por tanto de contaminación del acuífero.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a Jorge Antonio López Ortiz y Juan Hernández Vargas por su colaboración en la conducción y toma de datos de los experimentos, a Karin Müller por su asesoría en el proceso de extracción de atrazina en el suelo; al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) de México; al Institut de Recherche pour le Développement (IRD) de Francia; al Colegio de Postgraduados, Campus Montecillo y Campus Tabasco, México; y al International Fellowships Program de la Ford Foundation, EEUU, por el apoyo económico.

## REFERENCIAS

- Bromyl M, Hinz C, Aylmore LAG (2007) Relation of dispersivity to properties of homogeneous saturated repacked soil columns. *Eur. J. Soil Sci.* 58: 293-301.
- Cea M, Seaman JC, Jara AA, Fuentes B, Mora ML, Diez MC (2007) Adsorption behavior of 2,4-dichlorophenol and pentachlorophenol in an allophanic soil. *Chemosphere* 67:1354-1360.
- CICOPLAFEST (2004) *Catálogo de Plaguicidas*. Comisión Intersecretarial para el Control del Proceso y Uso de Plaguicidas, Fertilizantes y Sustancias Tóxicas. México. www.cofepris.gob.mx.
- Correia FV, Macrae A, Guilherme LRG, Langenbach T (2007) Atrazine sorption and fate in an Ultisol from humid tropical Brazil. *Chemosphere*. 67: 847-854.
- Cheng HH (Ed., 1990) *Pesticides in the Soil Environment. Processes, Impacts and Modelling*. Soil Sci. Soc. Am. Madison, WI, EEUU. 530 pp.
- EOLSS (2002) *Encyclopedia of Life Support Systems*. FAO-UNESCO. www.eolss.net.
- Hang S, Nassetta M (2003) Evolución de la degradación de atrazina en dos perfiles de suelo de la provincia de Córdoba. INTA, Argentina. *Rev. Inv. Agropec.* 3: 57-69.



- INE (2000) *Características de peligrosidad ambiental de los plaguicidas*. Instituto Nacional de Ecología. México. 270 pp.
- Jiménez-Cisneros BE (2001) *La Contaminación Ambiental en México. Causas, Efectos y Tecnología*. Limusa. México. 925 pp.
- Kamra SK, Lennartz B, van Genuchten MTh, Widmose P (2001) Evaluating non-equilibrium solute transport in small soil columns. *J. Contam. Hydrol.* 48: 189-212.
- Laabs V, Amelung W, Pinto A, Zech W (2002) Fate of Pesticides in tropical soils of Brazil under field conditions. *J. Env. Qual.* 31: 256-268.
- Laird DA, Barriuso E, Dowdy RH, Koskinen WC (1992) Adsorption of Atrazine on smectites. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 56: 62-67.
- Leij FJ, van Genuchten MTh (1999) Principles of solute transport. En Skaggs RW, van Schilf-gaarde J (Eds.) *Agricultural Drainage*. Agronomy Series N° 38. ASA / CSSA / SSSA. Madison, WI, EEUU. pp. 331-359.
- Magesan GN, Vogeler I, Clothier BE, Green SR, Lee R (2003) Solute movement through an allophanic soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 32: 2325-2333.
- Montoya JC, Costa JL, Liedl R, Bedmar F, Daniel P (2006) Effects of soil type and tillage practice on atrazine transport through intact soil cores. *Geoderma* 137: 161-173.
- Müller K, Duwig C (2007) Transport and sorption of 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid in allophanic soils. *Soil Sci.* 172: 333-348.
- Müller K, Smith RE, James TK, Holland PT, Rahman A (2003) Spatial variability of Atrazine dissipation in an allophanic soil. *Pest Manag. Sci.* 59: 893-903.
- Nkedi-Kizza P, Biggar JW, Selim HM, van Genuchten MTh, Wierenga PJ, Davidson JM, Nielsen DR (1984) On the equivalence of two conceptual models for describing ion exchange during transport through an aggregated oxisol. *Water Resour. Res.* 20:1123-1130.
- Prado B, Duwig C, Escudey M, Esteves M (2006) Nitrate Sorption in a Mexican allophanic andisol using intact and packed columns. *Comm. Soil Sci. Plant Anal.* 37: 2911-2925.
- Prado B, Duwig C, Hidalgo C, Gómez D, Yee H, Prat C, Esteves M, Etchevers JD (2007) Characterization, functioning and classification of two volcanic soils profiles under different land uses in Central Mexico. *Geoderma* 139: 300-313.
- Prata F, Lavorenti A, Vanderborght J, Burauel P, Vereecken H (2003) Miscible displacement, sorption and desorption of Atrazine in a Brazilian Oxisol. *Vadose Zone J.* 2: 728-738.
- Rowell DL (1994) *Soil Science: Methods and Applications*. Longman. Harlow, RU. 350 pp.
- Rubin H, Narkis N, Carbery J (editors) (1998) *Soil and Aquifer Pollution. Non-aqueous Phase Liquids - Contamination and Reclamation*. Springer. Nueva York, EEUU. 412 pp.
- Shukla MK, Ellsworth TR, Hudson RJ, Nielsen DR (2003) Effect of water flux on solute velocity and dispersion. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 67: 449-457.
- Stolpe NB, Kuzila MS (2002) Relative mobility of atrazine, 2,4-D and dicamba in volcanic soils of south-central Chile. *Soil Sci.* 167: 338-345.
- Toride N, Leij FJ, van Genuchten MTh (1999) *The CXTFIT Code for Estimating Transport Parameters from Laboratory or Field Tracer Experiments*. USDA. Riverside, CA, EEUU. 119 pp.
- Zelazny LW, He L, Vanwormhoudt A (1996) Charge analysis of soils and anion exchange. En Sparks DL (Ed.) *Methods of Soil Analysis*. Part 3. SSSA. Madison, WI, EEUU. pp. 1231-1253.

## ATRAZINE TRANSPORT IN A MEXICAN ANDOSOL AND VERTISOL

Elías Raymundo Raymundo, Iouri Nikolskii Gavrilov, Céline Duwig, Blanca Lucía Prado Pano, Claudia Isabel Hidalgo Moreno, Francisco Gavi Reyes and Benjamín Figueroa Sandoval

### SUMMARY

The problem of pesticide migration in agricultural lands is traditionally studied by means of periodical soil, water and plant sampling. More advanced methods are available today, which permit to reduce the costs of field analysis and to predict environmental contamination risk. These methods are based on mathematical simulation of pesticide movement. The process of atrazine migration in a volcanic soil Andosol and a Vertisol of Mexico was studied by means of laboratory experiments in packed columns. Different atrazine doses and steady state unsaturated water flow were applied in the experiments. The  $^{18}\text{O}$  and  $\text{Br}^-$  water tracers were used to compare atrazine and wa-

ter movement. The atrazine and water mass balance components were measured, as well as the dynamics of elution. The chemical substances movement theory was applied to interpret the experimental results and to obtain the principal properties of atrazine transport in both soils. The results show that atrazine moves in the Andosol 10-16 times slower than water, and 2.5 times slower in the Vertisol. Five properties of atrazine transport were determined, which can be used to predict the migration of this pesticide so as to minimize the sampling effort in the field, and to assess the risk of soil and aquifer contamination by calculation methods reported in the literature.

## TRANSPORTE DE ATRAZINA EM UM ANDOSOL E UM VERTISOL DE MÉXICO

Elías Raymundo Raymundo, Iouri Nikolskii Gavrilov, Céline Duwig, Blanca Lucía Prado Pano, Claudia Isabel Hidalgo Moreno, Francisco Gavi Reyes e Benjamín Figueroa Sandoval

### RESUMO

O problema de migração de praguicidas em áreas agrícolas se estuda tradicionalmente através da amostragem periódica de solos, águas e cultivos. Existem métodos mais avançados que permitem reduzir o custo das análises em campo e prever o risco de contaminação do meio ambiente. Estes métodos estão baseados em simulação matemática do movimento de praguicidas. Estudou-se o processo de migração de atrazina em um solo vulcânico Andosol e um Vertisol do México em experimentos de laboratório em colunas empacotadas. Nos experimentos se aplicaram diferentes doses de atrazina e se estabeleceu um fluxo insaturado de água sob regime permanente. Utilizaram-se os marcadores da água  $^{18}\text{O}$  e  $\text{Br}^-$  para comparar os processos de movimento da

água e a atrazina. Mediram-se os componentes do balanço de massa de atrazina e água, e sua dinâmica de eluição. Aplicou-se a teoria do movimento de substâncias químicas para interpretar os resultados experimentais e obter as propriedades principais de transporte de atrazina em ambos os solos. Os resultados indicam que a atrazina se movimenta no Andosol 10-16 vezes mais lentamente que a água e no Vertisol o movimento é 2,5 vezes mais lento. Determinaram-se valores de cinco propriedades de transporte de atrazina que permitem prever a migração do praguicida, minimizar a amostragem no campo e estimar o risco de contaminação do solo e do aquífero aplicando os métodos de cálculo existentes na literatura.