

TRANSPORTE DE ATRAZINA EN COLUMNAS NO DISTURBADAS DE SUELO SUPERFICIAL Y SUBSUPERFICIAL DEL SUD-SUDESTE DE LA PROVINCIA DE BUENOS AIRES, ARGENTINA

F. Bedmar¹, J. L. Costa², D. Gimenez³, P. Daniel¹

¹ Departamento de Producción Vegetal, Suelos e Ingeniería Rural, Facultad de Ciencias Agrarias. Universidad Nacional de Mar del Plata. Ruta 226, km 73.5, 7620 Balcarce, Buenos Aires, Argentina, Email: fbedmar@balcarce.inta.gov.ar ; pdaniel@balcarce.inta.gov.ar

² Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria INTA. Balcarce. Ruta 226, km 73.5, 7620 Balcarce, Buenos Aires, Argentina, Email: jcosta@balcarce.inta.gov.ar.

³ Department of Environmental Sciences, Rutgers State Univ., New Brunswick, NJ, USA, Email: gimenez@envsci.rutgers.edu

RESUMEN. Las variaciones de las propiedades del suelo con la profundidad influyen marcadamente en el destino ambiental de los pesticidas. Por tal motivo, comprender cómo afectan el transporte de los mismos dentro de un perfil del suelo, permite una mejor predicción de su comportamiento y potencialidad de contaminación del agua subterránea. En tal sentido, se estudió el transporte vertical en columnas de suelo no disturbadas del herbicida Atrazina en los horizontes A, B y C de dos suelos Argiudoles típicos del sud-sudeste de la provincia de Buenos Aires (Argentina) bajo condiciones de siembra directa.

Los estudios se realizaron con dos suelos ubicados en General Alvarado (GA; 38° 21' latitud sur, 58° 07' longitud oeste) y Tres Arroyos (TA; 38° 31' latitud sur, 60° 29' longitud oeste), que presentan contenidos contrastantes de carbono orgánico (CO) y otras propiedades tales como pH, granulometría, capacidad de intercambio catiónico y estructura. Para la extracción de las columnas de suelo, se realizaron tres calicatas, obteniéndose de cada horizonte dos columnas no disturbadas de suelo de 15 cm de longitud por 8 cm de diámetro interno por medio de un muestreador provisto de cilindros de acero inoxidable. De tal manera, se obtuvieron columnas de los horizontes A, B y C, de los suelos de cada región, previa remoción de los residuos de plantas en superficie. El experimento se realizó en condiciones isotérmicas a 20°C, bajo flujo no saturado y constante de 0.552 cm h⁻¹, hasta alcanzar 10 volúmenes de poros (VP). Para la realización del estudio, se aplicó Atrazina y bromuro (Br⁻) como soluto no reactivo o trazador en una solución de CaCl₂ (0.1 M). Atrazina y Br⁻ (como KBr), se aplicaron en la superficie de cada columna en dosis equivalentes a 2000 g i.a. ha⁻¹ y 150 kg ha⁻¹ respectivamente. Las cuantificaciones de Atrazina en agua y suelo se realizaron mediante HPLC (High Performance Liquid Chromatography). Los datos de las curvas de paso (CP) se evaluaron cuantitativamente mediante el programa CXTFIT versión 2.1, el cual permite estimar los parámetros de transporte utilizando la ecuación de convección-dispersión (CDE) en el marco teórico del transporte de solutos unidimensional, y posee, entre otros, dos modelos determinísticos de transporte: equilibrio (CDE_{eq}) y no equilibrio (CDE_{neq}). Dicho programa permite estimar los parámetros de transporte (V: velocidad; D: dispersión hidrodinámica) utilizando los datos obtenidos en los

experimentos de columnas en laboratorio con Br⁻ como trazador.

En general, las CP presentaron forma asimétrica y mostraron, especialmente en los horizontes B y C, un sesgo hacia la izquierda, indicando que se produjo un comportamiento de no equilibrio de este herbicida en su paso a través de las columnas. Las CP de Atrazina fueron aceptablemente ajustadas a través del modelo de no equilibrio (CDE_{neq}) de dos sitios/dos regiones, no encontrándose ajustes satisfactorios con el modelo de equilibrio (CDE_{eq}). En ambos suelos se produjo un lento pasaje de Atrazina a través de las columnas del horizonte A, con liberación de concentraciones muy inferiores respecto de los horizontes B y C. Entre los parámetros calculados, el factor de retardo (R) solo difirió entre horizontes (p < 0.01), encontrándose en ambos suelos la tendencia A > B > C. Este factor se correlacionó negativamente con el pH (r = -0.64, p < 0.01) y el contenido de arena (r = -0.53, p < 0.05) y positivamente con el contenido de CO (r = 0.84, p < 0.01), lo cual se explica porque estas propiedades presentan una fuerte relación con el grado de retención de Atrazina.

Estos resultados, se podrían explicar al menos en parte, por la distribución del contenido de CO en los horizontes y también en cierta medida por el pH y la granulometría de los mismos. Tales propiedades, y especialmente el CO, influyen marcadamente en el grado de adsorción de éste y otros herbicidas, existiendo una relación inversa entre la adsorción y el movimiento de los mismos, situación que parecería confirmarse en este trabajo.

ABSTRACT. Soil samples were collected from two Typic Argiudolls from Buenos Aires Province, Argentina. The first soil was at General Alvarado, (GA, 38° 21' southern latitude, 58° 07' western longitude), while the second one was at Tres Arroyos (TA, 38° 44' southern latitude, 58° 44' western longitude). At each site, three locations were selected for sampling. Straw was removed from the soil surface prior to digging pits for sampling the A, B and C horizons. Two stainless steel cylinders (8 cm internal diameter and 15 cm long) were sampled to obtain intact soil cores from each horizon. Before the displacement studies, columns were saturated by capillary action by placing the bottom of a column in contact with a

solution of CaCl₂ (0.1 M) during 48 h. Displacement studies were carried out under isothermal (20 °C) and unsaturated steady-state flow conditions adding 0.552 cm³ h⁻¹ to the upper boundary with a syringe pump until completion of 10 pore volumes (PV). After equilibration, Atrazine and bromide in the form of KBr were applied dissolved in a CaCl₂ (0.1 M) solution. Atrazine and KBr were added at concentrations of 2000 a.i. ha⁻¹ and 150 kg ha⁻¹, respectively. Atrazine in water and soil was quantified with High Performance Liquid Chromatography (HPLC). Data obtained from the displacement studies were used to estimate transport parameters for one-dimensional solute transport during steady-state flow in a homogeneous medium with the computer program CXTFIT version 2.1 that uses the Convection-Dispersion Equation (CDE) and two transport models, the deterministic equilibrium model (CDEeq) and the deterministic non-equilibrium model (CDEneq). This program allows the estimation of transport parameters (V: water velocity; D: hydrodynamic dispersion) using data from experiments in laboratory columns with Br as a tracer.

In general, the shape of Breakthrough curves (BTCs) exhibited tailing, and asymmetry to the left, especially at the horizons B and C, indicating that there was a non-equilibrium behavior of this herbicide in its passage through the columns. The BTCs of Atrazine were acceptably fitted by the non-equilibrium model (CDEneq) from two sites/two regions and there was no satisfactory fitting to the equilibrium model (CDEeq). In both soils there was a slow passage of Atrazine through the columns of the horizon A, with much lower concentrations release regarding the horizons B and C. Regarding the calculated parameters, the retardation factor (R) only differed between horizons (p < 0.01), following in both soils the trend A > B > C. This factor was negatively correlated with pH (r = -0.64, p < 0.01) and sand content (r = -0.53, p < 0.05) and positively with the CO (r = 0.84, p < 0.01), indicating that these properties have a strong relationship with the degree of retention of Atrazine. These results could be explained, by the distribution of CO content in the horizons and also to some extent by the pH and granulometry. Such properties, particularly the CO, markedly influence the extent of sorption of this herbicide, showing an inverse relationship between its sorption and movement, situation that would seem to be confirmed in this work.

1.- Introducción

A fin de evaluar la potencialidad de los pesticidas para contaminar el agua subterránea, es importante estudiar y comprender los mecanismos de transporte que ocurren a través del perfil de suelo. En este sentido, las condiciones de no equilibrio físico y químico pueden condicionar fuertemente el transporte de los contaminantes y tener de esta manera consecuencias importantes sobre su destino en el suelo. La importancia de los procesos de no equilibrio en el transporte de solutos a través del suelo, es función de las

propiedades físicas del suelo, la naturaleza de la interacción entre el soluto y el suelo, y la velocidad convectiva (Mao y Ren, 2004). Varios procesos de no equilibrio físico y químico afectan el transporte de solutos a nivel subsuperficial (Nielsen, et al., 1986). El no equilibrio relacionado al transporte y el no equilibrio relacionado a la adsorción son dos importantes procesos responsables del no equilibrio durante el transporte (Brusseau et al., 1991).

Las variaciones en las propiedades del suelo con la profundidad influyen en la adsorción, degradación y movimiento de los plaguicidas (Jenks et al., 1998). La retención y degradación de un plaguicida en el suelo son fenómenos relacionados que condicionan su potencialidad de contaminación del agua subterránea. Por tanto, ambos procesos deben integrarse para poder interpretar mejor las observaciones globales sobre el estado de contaminación del agua (Gustafson, 1989). Diversos trabajos han demostrado variaciones considerables en los parámetros de transporte de solutos a través de distancias verticales dado que las propiedades que varían en espacio y/o tiempo dentro de un perfil de suelo, introducen heterogeneidad en el transporte de solutos (Ersahin et al., 2002). Por tanto, la comprensión de cómo las propiedades del suelo dentro de un perfil afectan la movilidad de los herbicidas mejorará la predicción de su comportamiento y potencialidad de contaminación del agua subterránea.

Los herbicidas son la principal clase de pesticidas responsable de la contaminación del agua subterránea (Funari et al., 1995). Atrazina [6-chloro-N-ethyl-N'-(1-methylethyl)-1,3,5-triazine-2,4-diamine], es un herbicida del grupo de las Triazinas que suele ser encontrado frecuentemente en aguas superficiales y subterráneas debido en gran parte a su uso extensivo y moderada persistencia en el suelo (Steele et al., 2008). Además, la presencia de sus metabolitos se cita comúnmente incluso en concentraciones superiores al compuesto parental (Steele et al., 2008).

El objetivo del trabajo fue estudiar el transporte de Atrazina en columnas no disturbadas de suelo de los horizontes A, B y C de dos suelos Argiudoles Típicos bajo siembra directa, que difieren en estructura y contenido de carbono orgánico mediante el ajuste de un modelo de no equilibrio de dos sitios/dos regiones.

2.-Materiales y Métodos

Los estudios se realizaron con dos suelos de la región pampeana húmeda de Argentina, ubicados en General Alvarado (GA) (38° 21' latitud sur, 58° 07' longitud oeste) y Tres Arroyos (TA) (38° 31' latitud sur, 60° 29' longitud oeste) en el sud-sudeste de la provincia de Buenos Aires, en áreas de uso agrícola y bajo siembra directa. Para la extracción de las muestras de suelo, se realizaron 3 calicatas en cada uno de los sitios seleccionados en el otoño de 2004, cuando los lotes estaban cubiertos por rastrojo de trigo. Para los experimentos de transporte, se obtuvieron de cada calicata y horizonte dos columnas de

suelo no disturbadas por medio de un muestreador provisto de cilindros de acero inoxidable de 15 cm de longitud por 8 cm de diámetro interno. De tal manera, se obtuvieron columnas de los horizontes A, B y C, de los suelos de cada región, previa remoción de los residuos de plantas en superficie.

Los suelos fueron caracterizados en cuanto a las propiedades químicas y físicas (textura, carbono orgánico (CO), pH, capacidad de intercambio catiónico (CIC), conductividad hidráulica saturada, densidad aparente (ρ_b) y el contenido de agua gravimétrica (θ^s), porosidad total (θ), curva de retención de humedad (a tensiones de 0, 1.5, 3, 5, 7.5, 10, 33, 500, y 1500 kPa). Para la obtención de los parámetros de retención de humedad, se empleó el programa RETC (RETention Curve, 1991) a fin de ajustar los valores de contenido gravimétrico de agua (θ^s) y presiones potenciales, h , en el rango de -1.5 a -1500 kPa con el modelo de van Genuchten (1980).

Para la realización de los estudios se aplicó Atrazina como soluto reactivo y bromuro de potasio (BrK) como soluto no reactivo o trazador. El bromuro (Br⁻) se utilizó para determinar los parámetros de transporte. El experimento se realizó en condiciones isotérmicas a 20°C, bajo flujo no saturado y constante de 0.552 cm h⁻¹. Para mantener el flujo, se utilizó una bomba multicanal provista de jeringas. Cada jeringa estaba conectada mediante un tubo plástico al orificio superior de la columna bombeando una solución de CaCl₂ (0.1 M). Para permitir la recolección del efluente, las columnas se conectaron por el extremo inferior mediante tubos plásticos a una cámara de vacío a una tensión de -11 kPa. Dentro de la cámara de vacío se ubicó un colector automático de fracciones (Retriever II, Isco Inc., Lincoln, NE, USA). A fin de estabilizar el proceso de flujo y de evitar la dispersión del suelo, se aplicó durante 24 h una solución de CaCl₂ (0.1 M), luego de lo cual se procedió a aplicar en forma conjunta en la superficie de cada columna una dilución de Atrazina y bromuro de potasio en CaCl₂ (0.1 M). Las dosis aplicadas fueron equivalentes a 2000 g i.a./ha de Atrazina y 150 kg ha⁻¹ de BrK. Finalizada la aplicación de los solutos, se continuó inmediatamente con el bombeo de la solución de CaCl₂ (0.1 M).

El estudio se realizó, en el caso de Atrazina, hasta alcanzar 10 volúmenes de poros (VP), recogiéndose el lixiviado en incrementos de 0.5 VP (190 ml aproximadamente). Para el caso de bromuro, el lixiviado se recogió en incrementos de 0.08 VP (30 ml aproximadamente) hasta los 2.4 VP.

Los extractos de Atrazina se analizaron mediante un cromatógrafo Hewlett Packard 1100 HPLC system (Agilent Technologies, Hewlett-Packard Strasse 8, 76337 Waldbronn, Germany), consistente en un sistema de bomba cuaternaria, automuestreador, horno de columna y detector de arreglo de diodos (DAD). Se utilizó una columna analítica para HPLC Synergi Max RP C12 (Phenomenex, Corporate Headquarters, 411 Madrid Avenue, Torrance, CA, 90501-1430, USA) de 150 x 4.6 mm, Cat. OOF-4337-EO PHENOMENEX. La longitud de onda utilizada para medir atrazina fue de 224 nm. La fase móvil utilizada fue de 1.2 ml/min de una solución tampón (95% 0.025M Na

H₂PO₄, pH=5.0 + 5% acetonitrilo) al 100% durante 1 min seguido por un gradiente de 22 min hasta alcanzar 40 % de acetonitrilo (Townsend, 1999).

Los datos de las curvas de paso (CP) se evaluaron cuantitativamente mediante el programa CXTFIT versión 2.1 (Toride et al., 1999), el cual permite estimar los parámetros de transporte utilizando la ecuación de convección-dispersión (CDE) en el marco teórico del transporte de solutos unidimensional, y posee, entre otros, dos modelos determinísticos de transporte: equilibrio (CDE_{eq}) y no equilibrio (CDE_{neq}). Dicho programa permite estimar los parámetros de transporte (V: velocidad; D: dispersión hidrodinámica) utilizando los datos obtenidos en los experimentos de columnas en laboratorio con Br⁻ como trazador.

Con los datos obtenidos, se analizaron las diferencias entre suelos y horizontes (The SAS System versión 8.0, 1999).

3.-Resultados y Discusión

3.1.- Propiedades de los suelos

En las Tablas 1 y 2 se presentan los valores promedio de las propiedades evaluadas. La conductividad hidráulica saturada (K_s) de todos los horizontes de GA fue mayor que en el suelo de TA ($p < 0.05$), no encontrándose diferencias entre horizontes o por efecto de la interacción (Tabla 1). Los valores promedio de densidad aparente del horizonte A del suelo de TA fueron significativamente mayores ($p < 0.01$) que aquellos de GA, mientras que los valores del horizonte A de GA fueron los más bajos de todos los horizontes. Como consecuencia de la menor densidad aparente, el horizonte A del suelo de GA presentó la mayor porosidad ($p < 0.01$) de todos los horizontes considerados. El contenido de agua volumétrica a flujo de equilibrio (0.552 cm h⁻¹), no difirió ($p > 0.05$) entre suelos, horizontes o en la interacción suelo x horizonte.

En lo referente a los parámetros de retención de agua determinados por medio de la ecuación de van Genuchten, α_{vG} no difirió significativamente debido a la interacción suelo x horizonte o a los efectos individuales, lo cual puede atribuirse a la elevada variabilidad que presentó (CV=78.7%), especialmente en los horizontes A y B del suelo de GA. Este parámetro presentó los menores valores promedio en el horizonte C de ambos suelos, mientras que los mayores valores de α_{vG} se presentaron los horizontes A y B de ambos suelos (Tabla 1).

El contenido de CO disminuyó con la profundidad, presentando los mayores valores para ambos suelos en el horizonte A, mientras que el menor contenido se observó en el horizonte C (Tabla 2). El suelo de GA mostró mayores valores de CO que (TA) en el horizonte A ($p < 0.05$), mientras que los horizontes B y C de ambos suelos no difirieron en su contenido de CO ($p > 0.05$). En general se observó que el pH de los distintos horizontes fue superior en GA respecto de TA, mientras que para ambos suelos el pH se incrementó con la profundidad (Tabla 2).

Los diferentes horizontes de GA presentaron mayores contenidos de arcilla que TA, mientras que para ambos suelos se presentó la siguiente tendencia: $B > A > C$.

3.2.- Curvas de paso

El pico máximo de concentración del herbicida no difirió entre suelos ni presentó efecto de interacción suelo x horizonte, siendo solamente influenciado por los horizontes ($p = 0.025$). En tal sentido, en los horizontes subsuperficiales fueron necesarios menor cantidad de VP respecto del horizonte A para alcanzar la máxima concentración. La tendencia observada en ambos suelos fue $A (5 VP) > B (3 VP) > C (2 VP)$. Los resultados obtenidos, sugerirían que en ambos suelos se produjo un lento pasaje de Atrazina a través del horizonte A, con liberación de concentraciones muy inferiores respecto de los horizontes B y C. Por su parte, en el horizonte C de ambos suelos, Atrazina alcanzó rápidamente su pico de concentración lo que indicaría un rápido pasaje a través del horizonte, particularmente en el suelo de TA.

En general, las curvas de paso presentaron forma asimétrica y mostraron, especialmente en los horizontes B y C, un sesgo hacia la izquierda (Fig. 1), indicando que se produjo un comportamiento de no equilibrio de este herbicida en su paso a través de las columnas en coincidencia con lo encontrado por diferentes autores (Mao y Ren, 2004; Montoya et al., 2006). Tal situación estaría relacionada a una cinética de adsorción de lenta velocidad (Pignatello, 2000). La asimetría de las curvas de paso está causada por procesos de no equilibrio del soluto o por alta dispersión. A su vez, el no equilibrio puede estar relacionado al transporte o a la adsorción o a ambos. El no equilibrio relacionado al transporte se debe a una lenta difusión del soluto dentro y fuera de las regiones inmóviles de los poros. Por su parte, el no equilibrio relacionado a la adsorción es debido a una lenta reacción química o a un lento transporte difusivo dentro del sorbente o en la porción intraparticular de los poros (Maraqa et al., 1998).

3.3.- Parámetros de transporte en relación a las propiedades del suelo

Las curvas de paso de Atrazina fueron aceptablemente ajustadas (Tabla 3) a través del modelo de no equilibrio (CDE_{neq}) de dos sitios/dos regiones, no encontrándose ajustes satisfactorios con el modelo de equilibrio (CDE_{eq}). Sólo algunos ajustes realizados con las columnas del horizonte B de GA presentaron bajos coeficientes de determinación, mientras que el resto de las curvas de paso fue convenientemente descrito por la CDE_{neq} . Diferentes autores (Gaber et al., 1995; Montoya et al., 2006) obtuvieron también mejores ajustes de las curvas de paso de Atrazina considerando condiciones de no equilibrio.

Con los valores de v y D de no equilibrio obtenidos del ajuste de las curvas de paso de Br-, se realizó la estimación de los parámetros R , β , ω , y μ , a partir de los cuales se calcularon posteriormente los parámetros f , α y μ_{liq} . El factor de retardo (R) solo difirió entre horizontes ($p < 0.01$),

encontrándose en ambos suelos la tendencia $A > B > C$ (Tabla 3). Coincidentemente, Montoya et al. (2006), no obtuvieron diferencias para el factor de retardo de Atrazina del horizonte A entre tres series de suelos Argiudoles Típicos, similares a los estudiados en este trabajo.

El parámetro β es la fracción de retardo instantáneo del soluto, la cual representa la influencia de la distribución de la adsorción entre dominios instantáneos y de tiempo limitante, mientras que ω es el número de Damkohler el cual describe la relación del tiempo hidrodinámico de residencia al tiempo de adsorción. Los parámetros β y ω pueden utilizarse para evaluar la contribución de las condiciones de adsorción al no equilibrio durante el transporte del soluto (Gaber et al., 1995). Los valores de β para los dos suelos variaron entre 0.13 y 0.58, indicando que en el horizonte A de ambos suelos y en el B de TA, el transporte estuvo más influenciado por la porción de tiempo limitante (Tabla 3). Este parámetro presentó efecto de interacción suelo x horizonte ($p < 0.01$), no encontrándose diferencias entre suelos para el mismo horizonte aunque si entre horizontes dentro de cada suelo. Se halló correlación positiva de β con el pH ($p < 0.05$) y negativa con el CO ($p < 0.01$).

No se encontraron diferencias significativas para los parámetros ω y α ($p > 0.05$) debidas a los suelos, horizontes o su interacción. Sin embargo, ω se correlacionó con el contenido de CO ($p < 0.05$). Para ambos parámetros, al igual que para β , se detectó gran variabilidad en el horizonte A de GA. Los bajos valores de α obtenidos en todos los casos, indican que la difusión de Atrazina desde la región inmóvil a la móvil fue poco probable coincidentemente con lo referido por Montoya et al. (2006). Los valores de ω indicaron que los tiempos de residencia de Atrazina fueron elevados en el horizonte A de ambos suelos y en el B de TA lo cual reafirma lo obtenido para β .

La proporción de sitios instantáneos de adsorción (f) presentó efectos de la interacción suelos x horizontes ($p < 0.01$), encontrándose dos comportamientos diferentes en cada suelo. En GA la tendencia de éste parámetro fue $B = C > A$, mientras que en TA la tendencia fue $A = C > B$. Sólo el pH, se correlacionó en forma positiva con este parámetro ($r = 0.50$). Los valores determinados para f , indican que, con la excepción del horizonte B de GA, la adsorción de Atrazina fue tiempo dependiente dado que estuvo sujeta a lo que se conoce como sitios de tipo 2 caracterizados por elevados valores de la relación $1-f$. Selim y Ma (1995), hipotizaron, para sus condiciones de ensayo, que cuando f tiende a 0 puede sugerir que el no equilibrio físico juega un papel importante en el transporte de Atrazina, mientras que si f tiende a 1 el no equilibrio físico puede ser insignificante. En este último caso, un modelo de dos regiones puede disminuir su capacidad predictiva cuando el no equilibrio no es dominante.

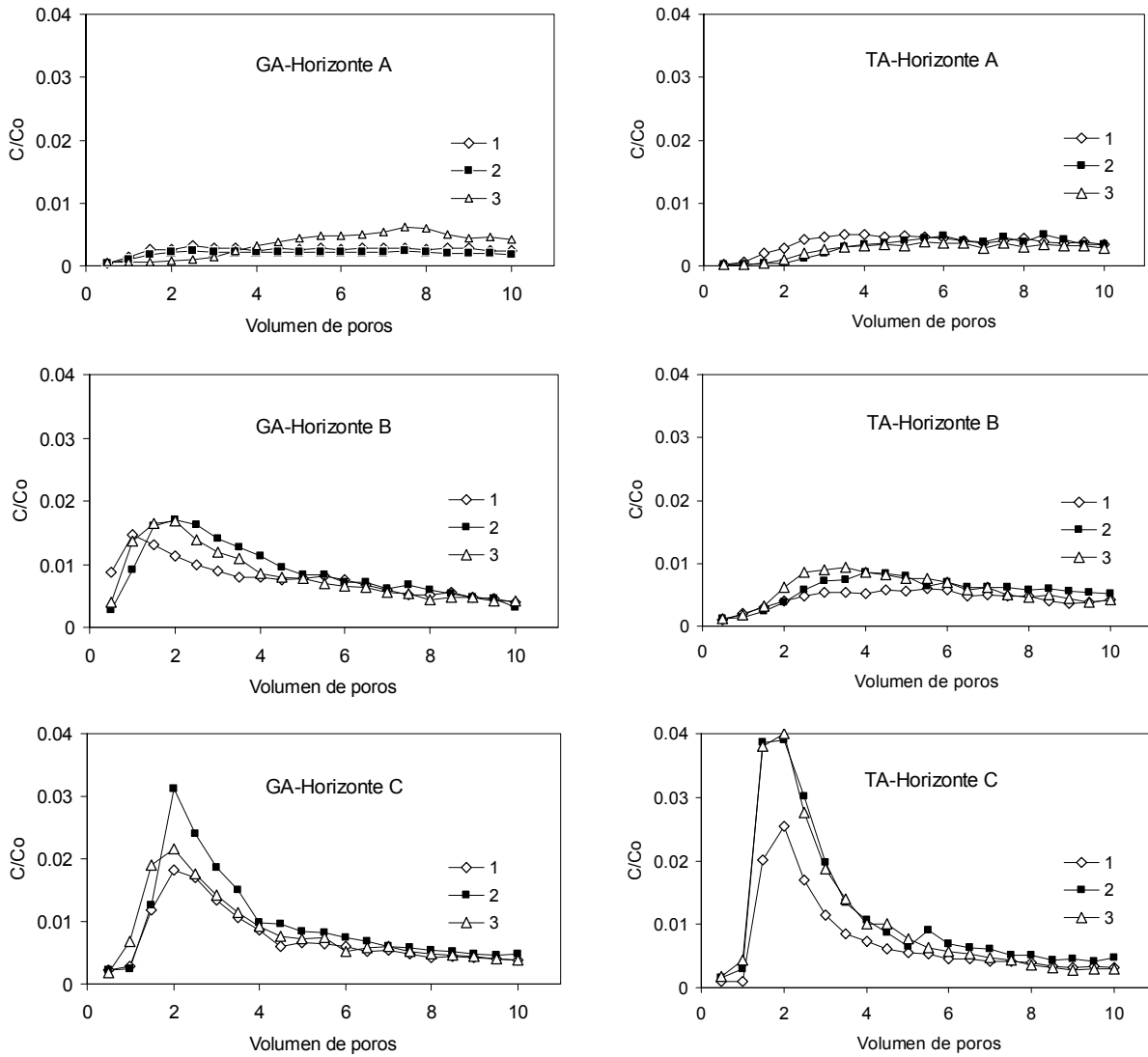


Fig. 1. Curvas de paso de Atrazina en tres columnas de suelo del horizonte A, B y C de General Alvarado (GA) y Tres Arroyos (TA).

Tabla 1. Valores medios y desvío estándar (entre paréntesis) de la conductividad hidráulica saturada (K_s), densidad aparente (ρ_b), porosidad total del suelo (ϕ), contenido de agua volumétrica a flujo constante (θ), y parámetros del modelo de van Genuchten (1980) de la curva de retención de humedad (α_{vG} y n) para los horizontes de los suelos de General Alvarado (GA) y Tres Arroyos (TA).

Suelo	Horizonte	K_s mm h ⁻¹	ρ_b g cm ⁻³	ϕ cm ³ cm ⁻³	θ cm ³ cm ⁻³	α_{vG}	n
GA	A	3.81 (1.85)	1.16 (0.05)	0.56 (0.02)	0.49 (0.05)	0.238 (0.328)	1.191 (0.013)
	B	2.45 (1.84)	1.29 (0.06)	0.51 (0.02)	0.47 (0.02)	0.298 (0.295)	1.102 (0.019)
	C	4.25 (3.73)	1.30 (0.05)	0.51 (0.02)	0.46 (0.02)	0.112 (0.015)	1.150 (0.016)
TA	A	1.74 (1.69)	1.38 (0.02)	0.48 (0.01)	0.48 (0.01)	0.496 (0.237)	1.136 (0.003)
	B	0.69 (0.29)	1.31 (0.02)	0.50 (0.01)	0.46 (0.03)	0.451 (0.329)	1.163 (0.053)
	C	1.02 (1.1)	1.30 (0.01)	0.51 (0.01)	0.49 (0.01)	0.107 (0.018)	1.315 (0.022)

Tabla 2. Profundidad, contenido de carbono orgánico (CO), pH, distribución del tamaño de partículas y capacidad de intercambio catiónico (CIC) de los horizontes A, B y C de los suelos de General Alvarado (GA) y Tres Arroyos (TA).

Suelo	Horizonte	Profundidad	CO	pH	Arena	Limo	Arcilla	CIC
		cm	%					
GA	A	0-41	3.7 (0.5) ^a	5.9 (0.1)	32.5 (10.8)	42.5 (4.9)	25.0 (6.4)	28.7 (1.6)
	B	41-81	1.3 (0.3)	6.7 (0.3)	31.9 (11.8)	37.2(11.8)	30.9 (8.7)	29.5 (7.1)

TA	C	> 81	0.2 (0.2)	7.3 (1.1)	43.9 (5.0)	40.2 (8.2)	15.9 (5.4)	19.5 (0.6)
	A	0-26	1.8 (0.1)	5.6 (0.2)	46.1 (0.8)	35.9 (0.8)	18.0 (0.9)	18.4 (1.4)
	B	26-51	1.2 (0.1)	6.1 (0.1)	43.2 (0.4)	32.9 (1.4)	23.9 (1.2)	20.3 (1.1)
	C	>51	0.3 (0.2)	6.4 (0.0)	49.4 (1.9)	34.1 (1.5)	16.5 (1.5)	17.5 (0.9)

^a entre paréntesis desvío estándar

Tabla 3. Valores de los parámetros de transporte estimados a partir de las curvas de paso de atrazina con el modelo de CDE_{neq}.

Suelo	Horizonte	R ^b	β ^b	ω ^b	f	α	μ ^b	μ _{liq}	R ²
GA	A	13.25(4.49) ^a	0.13(0.11)	10.93(12.36)	0.12(0.03)	0.08(0.10)	0.47(0.20)	0.04(0.01)	0.71-0.97
	B	7.12(2.12)	0.54(0.15)	2.07(0.82)	0.47(0.16)	0.07(0.01)	0.00(0.00)	0.00(0.00)	0.48-0.75
	C	4.32(0.51)	0.51(0.08)	1.45(0.38)	0.37(0.09)	0.05(0.01)	0.00(0.00)	0.00(0.00)	0.81-0.86
TA	A	11.96(1.13)	0.35(0.07)	3.55(0.24)	0.30(0.08)	0.04(0.005)	0.37(0.08)	0.03(0.006)	0.80-0.97
	B	8.92(1.44)	0.15(0.06)	6.01(1.38)	0.06(0.05)	0.07(0.007)	0.07(0.10)	0.007(0.009)	0.86-0.96
	C	2.83(0.49)	0.58(0.12)	1.48(0.28)	0.31(0.12)	0.10(0.05)	0.00(0.00)	0.00(0.00)	0.82-0.96

^a números entre paréntesis son los desvíos estándares de tres repeticiones; ^b valores ajustados; ^c valores calculados a partir de las ecuaciones (4), (5) y (6), respectivamente; R=factor de retardo; β=parámetro asociado con la fracción instantánea de retardo del soluto; ω=proporción del tiempo hidrodinámico de residencia y del tiempo característico de adsorción; f=fracción de los sitios Tipo 1 (calculado de la ecuación (4)); α=constante de primer orden para la cinética en los sitios de Tipo 2; μ=constante de degradación de primer orden; μ_{liq}=constante de degradación de primer orden en la fase líquida; R²=coeficiente múltiple de determinación.

4.-Conclusiones

1. En ambos suelos se produjo un lento pasaje de Atrazina a través del horizonte A, con liberación de concentraciones muy inferiores respecto de los horizontes B y C. Por su parte, en el horizonte C, Atrazina alcanzó rápidamente su pico de concentración indicando un rápido transporte.

2. En general, las curvas de paso de Atrazina presentaron forma asimétrica y mostraron, especialmente en los horizontes B y C, un sesgo hacia la izquierda, indicando que se produjo un comportamiento de no equilibrio en su paso a través de las columnas. Por tal motivo, las curvas de paso de Atrazina fueron mejor ajustadas con el modelo de no equilibrio de dos sitios/dos regiones respecto del modelo de equilibrio.

3. La distribución del contenido de carbono orgánico y el pH de los suelos en profundidad, explicaron en gran medida los parámetros de transporte de Atrazina.

5.- Bibliografía

- Brusseau, M.L., Jessup, R.E. y Rao, P.S.C. 1991. Nonequilibrium sorption of organic chemicals: elucidating of rate-limiting processes. *Env. Sci. Technol.* 25:134-142.
- Ersahin, S., Papendick, R.I., Smith, J.L., Keller, K.C. y Manoranjan, V.S. 2002. Macropore transport of bromide as influenced by soil structure differences. *Geoderma* 108:207-223.
- Gustafson, D.I. 1989. Ground-Water ubiquity score: A simple method for assessing pesticide ubiquity. *Environ. Toxicol. Chem.* 8:339-357.
- Jenks, B.M., Roeth, F.W., Martin, A.R. y McCallister, D.L. 1998. Influence of surface and subsurface soil properties on atrazine sorption and degradation. *Weed Sci.* 46:132-138.
- Mao, M. y Ren, L. 2004. Simulating nonequilibrium transport of atrazine through saturated soil. *Ground Water.* 42:500-508.
- Nielsen, D.R., Van Genuchten, M.Th. y Biggar, J.W. 1986. Water flow and solute transport processes in the unsaturated zone. *Water Resour. Res.* 22:895- 1085.
- Funari, E. 1995. Human health implications associated with the presence of pesticides in drinking water. In: Vighi, M. y Funari, E. (eds.)

- Pesticide risk in groundwater.* CRC Press, Inc. Boca Raton, Florida, USA. pp.121-130.
- Gaber, H.M., Inskip, W.P., Comfort, S.D. y Wraith, J.M. 1995. Nonequilibrium transport of atrazine through large intact soil cores. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 59:160-167.
- Maraq, M.A., Wallace, R.B. y Voice, T.C. 1997. Effects of degree of water saturation on dispersivity and immobile water in sandy soil columns. *J. Contaminant Hydrol.* 25:199-218.
- Montoya, J.C., Costa, J.L., Liedl, R., Bedmar, F. y Daniel, P. 2006. Effects of soil type and tillage practice on atrazine transport through intact soil cores. *Geoderma.* 137:161-173.
- Pignatello, J.J. 2000. The measurement and interpretation of sorption and desorption rates for organic compounds in soil media. *Adv. Agron.* 69:1-73.
- Selim, H.M. y Ma, L. 1995. Transport of reactive solutes in soils: a modified two region approach. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 59:75-82.
- Steele, G.B., Johnson, H.M., Sandstrom, M.W., Capel, P.D. y Barbash, J.E. 2008. Occurrence and fate of pesticides in four contrasting agricultural settings in the United States. *J. Environ. Qual.* 37:1116-1132.
- Toride, N., Leij, F.J. y Van Genuchten, M.Th. 1999. The CXTFIT code for estimating transport parameters from laboratory or field tracer experiments, Version 2.1. U.S. Salinity Laboratory, USDA, ARS, Riverside, CA, USA. Research report No.137, 119p.
- Van Genuchten, M.Th. 1980. A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 44:892-898.