



Sustentabilidad ambiental en el uso de plaguicidas en la producción frutícola

Marcelo Kogan A.
Claudio Alister H.
Manuel Araya F.



CRÉDITOS

Autores:

Marcelo Kogan A.

Claudio Alister H.

Manuel Araya F.

Diseño:

www.trebolideas.com

Dirección de Diseño:

Mauricio Orrego Rocco

Diagramación:

Luis Segovia Lemus

Índice

<i>Prólogo</i>	9
<i>Agradecimientos</i>	11
1. INTRODUCCIÓN	15
2. DINÁMICA AMBIENTAL DE LOS PLAGUICIDAS	17
2.1. <i>Procesos asociados a la disipación de los plaguicidas</i>	21
2.2. <i>Persistencia de los plaguicidas en el suelo</i>	24
2.3. <i>Acumulación de residuos de plaguicidas en el suelo</i>	26
2.4. <i>Movimiento de los plaguicidas en el suelo y adsorción</i>	29
2.5. <i>Volatilización de los plaguicidas</i>	31
3. MODELOS PREDICTIVOS E ÍNDICES UTILIZADOS PARA EVALUAR RIESGO AMBIENTAL	35
3.1. <i>Clasificación de los modelos e índices predictivos</i>	36
3.1.1. <i>Modelos de Investigación</i>	36
3.1.2. <i>Modelos Regulatorios</i>	38
3.1.3. <i>Modelos tipo Screening</i>	39
3.1.4. <i>Índices de Predicción de Riesgo e Impacto Ambiental</i>	41
4. PRODUCCIÓN FRUTICOLA SUSTENTABLE Y RIESGO DEL USO DE PLAGUICIDAS	47
4.1. <i>Concepto de sustentabilidad</i>	50
4.2. <i>Proyecto INNOVA CT 11 PUT-19</i>	50
4.3. <i>Carga química aplicada en los predios bajo estudio</i>	52
4.4. <i>Nitrógeno y otros elementos inorgánicos aportados por las aguas de riego</i>	55
4.5. <i>Residuos de plaguicidas en las aguas</i>	59
5. ORIGEN DE LA CONTAMINACIÓN DE LAS AGUAS CON PLAGUICIDAS	63
5.1. <i>Deriva sobre aguas superficiales</i>	65
5.2. <i>Desorción y escorrentía superficial ("run-off")</i>	66
5.3. <i>Contaminación difusa</i>	68
6. BIBLIOGRAFÍA	75

Prólogo



Chile tiene un gran potencial para la producción de alimentos de calidad, el cual ha demostrado durante largos años, ha evolucionado en todo lo referente a tecnologías de producción, manejo en el uso de los recursos productivos, manejo económico, exportación y acceso a mercados. Ha sabido también ir mejorando las condiciones laborales de quienes trabajan, en forma directa e indirecta en la producción agrícola. Es así como la producción de alimentos, se ha transformado en uno de los ejes principales del desarrollo del país.

Sin embargo, en esta búsqueda por ser eficientes en cuanto a la producción y de ser competitivos, el país ha ido generando una deuda con el desarrollo de conocimiento respecto al cuidado de nuestros recursos naturales, y especialmente el agua. Nuestra realidad, en el ámbito de la producción agrícola, está llena de incertidumbres y dudas respecto a cuál es el riesgo para el ambiente al utilizar los insumos agrícolas, especialmente los plaguicidas. Esto genera una brecha gigante respecto al conocimiento que han desarrollado nuestros socios comerciales.

Es por esto que en el año 2008 los investigadores del Centro de Investigación Agrícola y Ambiental (CIAA), existente en ese tiempo, en la Universidad de Viña del Mar, vieron la necesidad de estudiar lo que sucedía con los recursos hídricos asociados a la producción frutícola y analizar el impacto que esta tendría sobre la calidad de las aguas respecto a residuos de plaguicidas y otros insumos productivos. Esta idea se concretó en el proyecto INNOVA Chile (08CT11 PUT-19) **“Desarrollo de un sistema de monitoreo para la gestión ambiental de la calidad de aguas y suelo destinados a la producción frutícola de exportación”**, que fue exitosamente financiado por la empresa COPEFRUT S.A y el Gobierno de Chile, y apoyado por cada uno de los productores que facilitaron los predios e información relevante.

En este libro se discuten, en general, los fundamentos que gobiernan la dinámica de los plaguicidas en el ambiente, especialmente en el suelo, que explican el potencial de contaminación de las aguas (superficiales y profundas), debido al uso de plaguicidas y otros insumos como son los fertilizantes nitrogenados. Se presentan diferentes índices para estudiar el riesgo ambiental, desarrollando un análisis para plaguicidas determinados durante el desarrollo del proyecto en las aguas de los diferentes predios bajo estudio, utilizando índices simples en cuanto a cantidad de información requerida para establecer comparaciones entre los distintos plaguicidas, en términos de riesgo relativo, para cada uno de ellos, de contaminar aguas (pozos y norias).

Durante 48 meses de investigación y 36 meses de monitoreo de suelo y aguas, se generó un cúmulo de información muy valiosa, que permitirá generar y desarrollar planes de manejo sustentables con base científica, y que en este libro presentamos en forma resumida sus principales resultados, esperando que la información que se entrega sea de utilidad para toda persona con un concepto de producción sustentable.

Marcelo Kogan Alterman, Ing. Agr. MSc. PhD. SIDAL Ltda.

Director Proyecto

Claudio Alister Herdener, Ing. Agr. MSc, Dr. UVM

Director Alterno Proyecto

Manuel Araya Fuentes, Ing. E. Químico, MSc. UVM.

Investigador Proyecto

Agradecimientos

Los autores agradecen a todos los que participaron en forma directa e indirecta en el desarrollo y éxito de este ambicioso proyecto:

A CORFO por financiar esta iniciativa, y en especial al distinguido colega don Mario Pérez por su apoyo y guía para la formulación y presentación del proyecto.

Al equipo técnico de la Gerencia de Productores de COPEFRUT S.A, especialmente a las Ingenieros Agrónomos Julia Díaz, Pabla Nuñez y Pablo Godoy, por su apoyo incondicional durante la formulación y ejecución del presente proyecto.

A los propietarios y empleados de cada uno de los predios en los cuales se realizó durante los cuatro años el proyecto, quienes facilitaron y apoyaron cada una de las necesidades que requerimos en el trabajo de monitoreo en campo.

Al Sr. Dinko Krstulovic Lara, ViceRector de Finanzas de la Universidad de Viña del Mar, por su constante apoyo en la gestión administrativa, para el logro de cada una de las metas del proyecto.

1. Introducción



La producción agrícola ha sido y sigue siendo uno de los principales ejes del desarrollo para nuestro país, y que ha demostrado que cuenta con las capacidades productivas y de gestión para posicionarla a nivel mundial como una industria productora de alimentos de calidad y competitivos en los mercados de destino. Sin embargo, aún existen algunos problemas no resueltos para que al país se le reconozca como un productor de primera línea, como son generar las bases para una producción de alimentos libre de residuos de plaguicidas, y aún más complejo, el generar el conocimiento y una política para producir estos alimentos, siguiendo procesos sustentables que garanticen la protección de nuestros recursos naturales, especialmente el agua.

Los principales países importadores, y competidores de nuestros productos han desarrollado políticas destinadas a evaluar el estado de sus recursos naturales, y dentro de estos, un punto importante ha sido estudiar y monitorear la dinámica de los insumos productivos agrícolas, para con esto mantener el recurso agua con los niveles de inocuidad que permitan su uso para la producción y consumo humano. Así, Estados Unidos de América por más de 15 años ha desarrollado el programa NAWQA (National Water Quality Assessment), el cual se encarga de monitorear más de 72 compuestos químicos de uso agrícola a través de los principales cauces y áreas agrícolas en todo el país. De igual forma Australia con el programa NWQMS (National Water Quality Management Strategy), la Comunidad Europea, a través de la European Environmental Agency, y en Sudamérica (Brasil) mediante el Ministerio del Medio Ambiente, están realizando un trabajo similar en cuanto al cuidado de los recursos naturales y fuentes de agua.

Naturalmente que el monitoreo de los recursos naturales (suelo, agua, flora y fauna) por sí solo no ofrece solución a los problemas de contaminación, sino que debe ir de la mano con trabajos de investigación específicos. Estos deben generar la información de “causa-efecto”, que permita corregir manejos productivos, y con ello disminuir el riesgo de contaminación de suelos y aguas. En Chile, lamentablemente la información científica relacionada a este tema se ha ido generando muy lentamente, a una tasa de no más de cuatro publicaciones científicas al año desde la década del 70. En cambio los otros países miembros de la Organización para la Cooperación y Desarrollo Económico (OCDE) han generado investigación a una tasa aproximada de 5.100 publicaciones/año. Esta realidad pone a los productores Chilenos en una difícil situación. De hecho en Europa, EUA, Australia, Nueva Zelanda y Brasil, existen programas gubernamentales permanentes, destinados a estudiar la dinámica de los plaguicidas en el ambiente y otros insumos dentro de las principales áreas productivas.

Es en base a lo anterior y al no existir información propia y suficiente con relación a la dinámica ambiental de los plaguicidas y de otros insumos y de su destino, no será posible saber realmente qué tipo de prácticas se deberían aplicar para disminuir el riesgo de contaminación de nuestros recursos naturales. Así, cualquier norma, certificación o regulación que se promulgue no garantizará que se logren beneficios, y muy por el contrario, podrían producir pérdidas en la competitividad de nuestros productores y exportadores. Sólo al disponer de información local validada a través de investigación sistemática se podrá lograr un posicionamiento internacional sólido, al demostrar que nuestros productores desarrollan procesos productivos basados en una “responsabilidad ambiental”.

2. Dinámica Ambiental de los Plaguicidas



El término dinámica ambiental de los plaguicidas engloba un gran número de procesos, los cuales están gobernando el destino final de la aplicación de cualquier compuesto en el campo. Términos como persistencia, lixiviación, volatilización son comúnmente utilizados, pero pocas veces comprendidos respecto a la magnitud e importancia que cada uno de ellos tiene sobre el comportamiento diferenciado de un plaguicida en el ambiente. Después de la aplicación de cualquier plaguicida una cantidad importante de él llega al suelo y todos entran en interacción con los constituyentes de éste (fracción orgánica e inorgánica), presentando cada uno de ellos su propia dinámica, la cual se

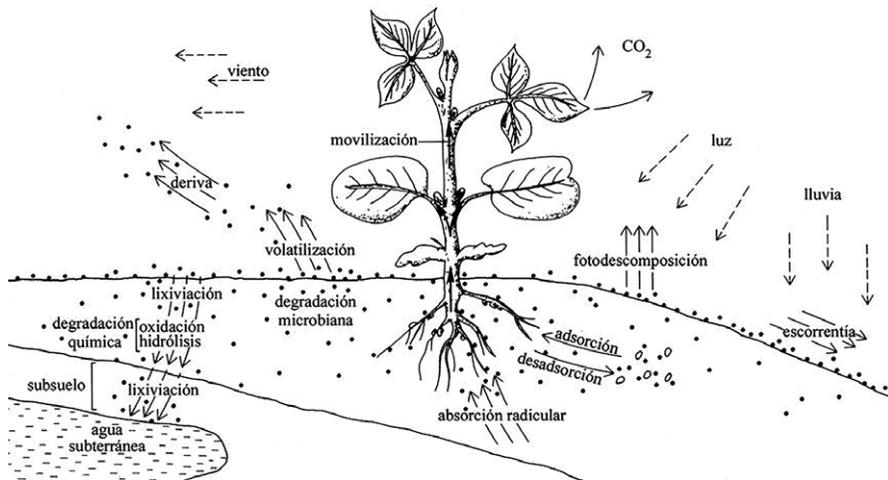


Figura 1. Dinámica de los herbicidas en el ambiente. (Adaptado de García y Fernández-Quintanilla, 1991).

verá afectada de una forma muy particular frente a los diferentes procesos involucrados. En la figura 1 se puede apreciar un esquema de los procesos relacionados con la disipación de los plaguicidas en el medio ambiente. Se observa además, la complejidad del fenómeno asociado al término “Dinámica Ambiental”. Así, cuando uno se enfrenta a la necesidad de estudiar qué sucede con la aplicación de un plaguicida en el campo, se debe aislar cada uno de estos procesos para poder entender, de alguna manera, cual o cuales son los principales fenómenos involucrados para cada caso. Así, se puede separar cuatro compartimentos principales en nuestro entorno, los cuales son: aire, agua, suelo y biota (organismos vivos)(Figura 2). Cuando un plaguicida es aplicado

al ambiente, siendo en el caso agrícola el suelo y las plantas, este compuesto tendrá el potencial de ser traspasado a los otros dos compartimentos (aire, agua), en altas o muy bajas cantidades, dependiendo de algunas características intrínsecas propias del compuesto (Ej: volatilidad, solubilidad o lipofilicidad) o del ambiente en donde se aplicó (Ej: humedad, lluvia, tipo de suelo, etc) o de la interacción ambiente-plaguicida (Ej: adsorción-desorción, degradación).

La probabilidad de que un compuesto pase desde el compartimento en el cual se ha aplicado a otro es lo que denomina Riesgo Ambiental, y por otra parte el efecto que pueda producir este compuesto sobre los seres vivos (Biota) es lo que se denomina Impacto Ambiental. En base a esto, lo que uno como usuario puede modificar es el Riesgo Ambiental, no así el Impacto ya que este estará determinado por la toxicidad intrínseca del plaguicida y la sensibilidad del organismo vivo que entre en contacto con el compuesto. En general, en el ámbito de la contaminación de aguas, u otro recurso natural, es difícil encontrar el lugar exacto desde dónde se produjo la contaminación, o de donde proviene el plaguicida que está siendo detectado, denominándose a esto *Contaminación Difusa*.

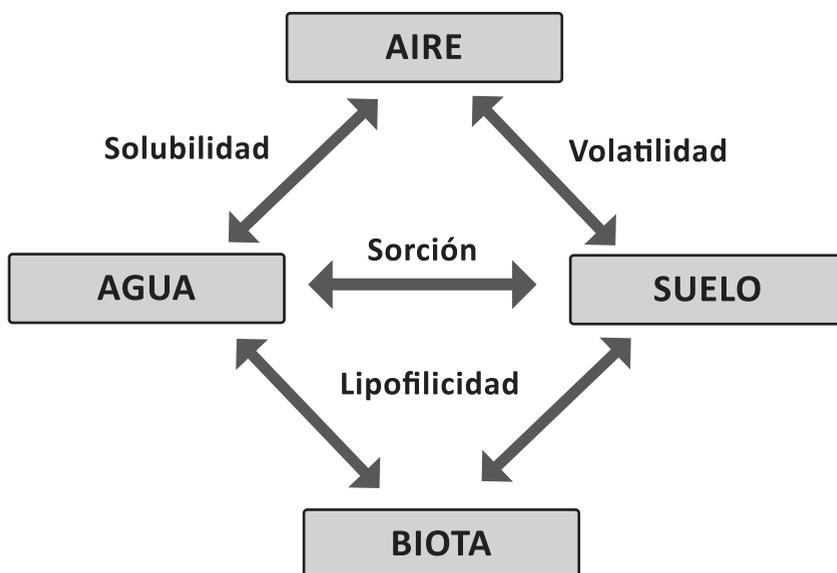


Figura 2. Simplificación de los compartimentos ambientales y macro relaciones.

En general se cree que son sólo los herbicidas suelo activos, los cuales se aplican dirigidos al suelo, los involucrados directamente con el tema de contaminación de suelo y aguas. Sin embargo, los plaguicidas dirigidos al follaje de las especies de importancia económica, como fungicidas e insecticidas, también llegan al suelo, en mayor o menor proporción como se aprecia en la figura 3. Claramente, estos resultados variarán de acuerdo a la técnica y condiciones del equipo de aplicación, mojamiento, arquitectura de la plantación, entre otros. Así, la dinámica y el destino de los plaguicidas en el suelo son de gran importancia para entender el riesgo y el potencial impacto ambiental que el uso de ellos pudiese ocasionar.

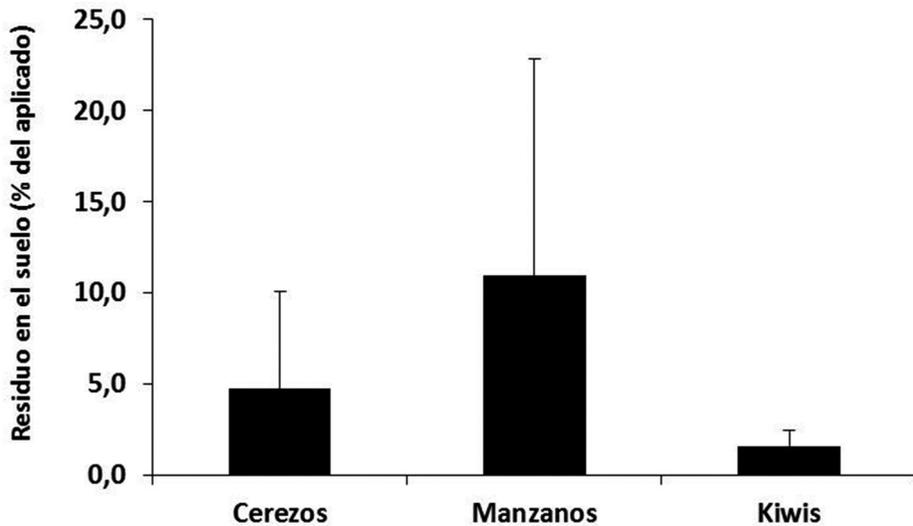


Figura 3. Porcentaje del plaguicida asperjado al follaje de la especie frutal determinado en el suelo. Valores corresponden al promedio de diferentes plaguicidas (Clorpirifos, Clofentrezine, Fluquinconazole y Fosmet). Barras de error corresponden a la desviación estándar de la media (Proyecto INNOVA 08CT11 PUT-19).

Como se indicó, los procesos involucrados en el traspaso de un plaguicida desde un ambiente a otro (Ej: suelo al agua), son dinámicos y van ocurriendo en forma paralela, por ende saber cuál es el riesgo de que un plaguicida llegue a contaminar una fuente de agua no es fácil. Por esto, desde la aparición del primer plaguicida en el mundo se ha buscado estudiar cada uno de los procesos involucrados, dentro de los cuales se encuentran: degradación, lixiviación, adsorción-desorción, volatilización, fotodescomposición, residuos ligados (residuos no extractables). Fenómenos que se agrupan bajo el término de Disipación de Plaguicidas.

2.1 Procesos asociados a la disipación de los plaguicidas.

Generalmente se utiliza indistintamente el término degradación o disipación para referirse al proceso por el cual un plaguicida va “desapareciendo” desde el suelo, o desde otra matriz, sin embargo existe una diferencia. Así, degradación se puede definir como la transformación de la estructura química del plaguicida en otra distinta o hasta sus componentes básicos (carbono, oxígeno, nitrógeno, fósforo, etc). Por otra parte, disipación corresponde a la pérdida del plaguicida desde algún compartimento ambiental (agua, suelo, fruta, etc), involucrando procesos físicos de remoción y de degradación. Por tanto los procesos disipatorios serían:

1. Degradación:

- Microbiológica
- Química
- Fotoquímica

2. Remoción Física:

- Lixiviación
- Evaporación (volatilización)
- Absorción por plantas
- Erosión - Esguerrimiento (“run-off” y “wash-off”)

La degradación biológica es considerada como el principal proceso de disipación para la gran mayoría de los herbicidas y es realizada por los microorganismos del suelo. Así, microorganismos específicos son capaces de utilizar ciertos herbicidas (2,4-D, MCPA) como sustrato para su crecimiento. En el caso de los insecticidas organofosforados la degradación microbiológica ocurre principalmente debido a bacterias del género *Flavobacterium* sp, las cuales tienen una enzima llamada organofosfato hidrolasa que degrada a esos insecticidas (Singh y Walker, 2006). Sin embargo el proceso más común, responsable por la degradación microbiológica de la gran mayoría de los herbicidas, es el co-metabolismo, lo que significa que no ocurre adaptación y los microorganismos no se benefician con el plaguicida.

En algunos casos, el uso repetido de un plaguicida lleva a un aumento de aquellos microorganismos que son relativamente tolerantes a ese producto en particular, y que a la vez son capaces de degradarlo, lo que produce un efecto depresivo sobre los otros microorganismos. Esto significa que aplicaciones repetidas del mismo compuesto, en un mismo lugar y a través de los años, resulta en una degradación más rápida. A este proceso se le ha llamado “Soil enrichment” o “Soil conditioning”, es decir enriquecimiento o acondicionamiento del suelo. Este fenómeno ha sido reportado principalmente para algunos herbicidas suelo-activos.

La degradación fotoquímica y química son particularmente importantes en ciertos compuestos, como son los herbicidas pendimetalina, trifluralina, metsulfuron-metil e imazapyr, fungicidas como fenhexamid, iprodione y metalaxyl, e insecticidas como carbofuran, carbaril y fosmet. Sin embargo, en la mayoría de esos casos, también existe un efecto paralelo de la degradación microbiológica.

La tasa de degradación de un plaguicida, o la masa del plaguicida que se pierde por día desde el suelo depende de una serie de factores ambientales, y según las características físico-químicas de cada plaguicida. Sin embargo, los factores que más inciden en la degradación de los plaguicidas en el suelo son: temperatura, humedad y el contenido de materia orgánica de este.

En general, existe una mayor degradación de los plaguicidas a medida que aumentan la temperatura, la humedad y el contenido de materia orgánica del suelo. Así por ejemplo, en un suelo con un 10% de materia orgánica, la degradación del herbicida simazina fue mucho más rápida a 25 °C que a 8,5 °C, y a igual temperatura (18°C) existió un aumento en la degradación al variar el contenido de materia orgánica desde 10% a 1% (Figura 4). Sin embargo, en el caso de buprofezin, al variar el contenido de carbono orgánico en más de 8 veces (desde 0,15 a 1,07%), no se produjo ningún cambio en la disipación (Figura 5). Estos dos ejemplos se repiten para muchos otros compuestos, y es por esto que extrapolar resultados desde una condición a otra es poco aconsejable.

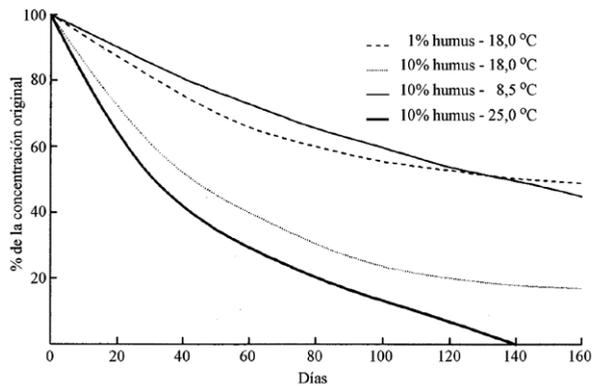


Figura 4. Efecto del contenido de materia orgánica y la temperatura en la disipación del herbicida simazina en el suelo. (Adaptado de Burnside et al, 1961).

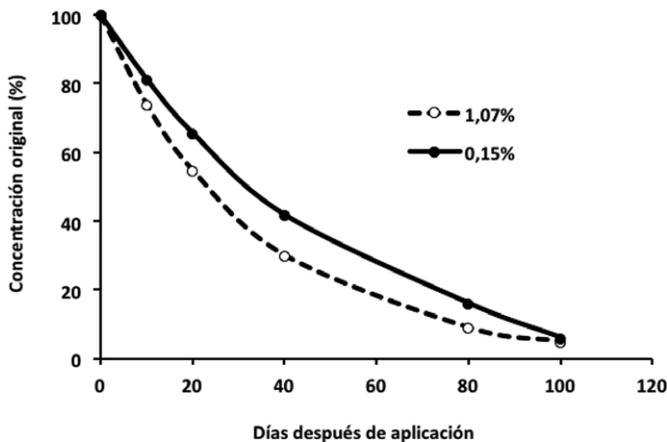


Figura 5. Efecto del contenido de carbono orgánico del suelo en la disipación del insecticida buprofezin en dos suelos (Adaptado de Oulkar et al., 2008).

2.2 Persistencia de los plaguicidas en el suelo.

La persistencia de un plaguicida en el suelo es difícil de predecir, ya que está controlada por los varios factores ya mencionados y puede variar de un lugar a otro y en un mismo lugar de un año a otro. Para poder predecir la persistencia en diferentes condiciones, se deberá conocer cómo la tasa de degradación es afectada por las condiciones y características del suelo y por las variaciones climáticas.

Una de las formas de entregar un indicador de la persistencia de un plaguicida es la vida media (“half life”) o TD_{50} , que corresponde al tiempo de disipación del 50% de la cantidad inicial aplicada. En la figura 6 se puede apreciar la persistencia en el suelo de varios herbicidas que presentan diferentes TD_{50} . Es decir, que un plaguicida que presente un TD_{50} igual a 10 significa que se disipa a la mitad de la concentración inicial 10 días después de su aplicación, y por ende un plaguicida tendrá tantas vidas medias como condiciones en las cuales se estudie. Como se observa en el Cuadro 1, las vidas medias de clorpirifos, iprodione, pirimetanil y clethodim variaron dentro del mismo predio en tres condiciones productivas (Manzano, cerezo y kiwi). Si bien es cierto el TD_{50} es una característica intrínseca del plaguicida, determinada por su degradación e independiente de la dosis de uso agrícola, es muy afectado por las condiciones ambientales, en especial temperatura, humedad del suelo, condiciones muy relacionadas con el manejo que recibe cada una de las tres especies frutales.

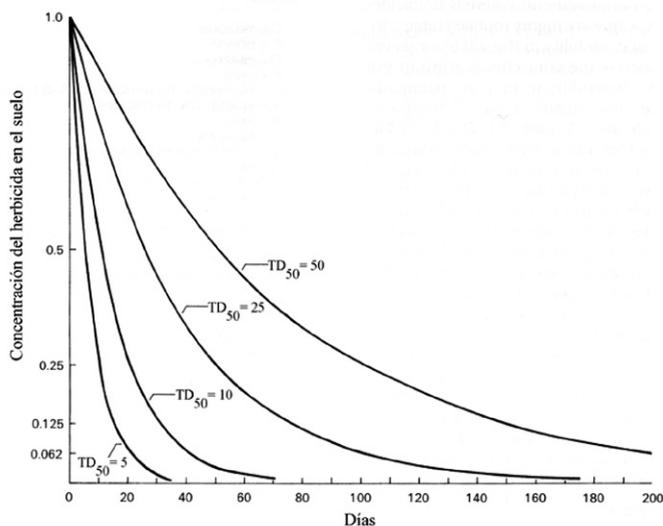


Figura 6. Curvas de persistencia en el suelo para herbicidas que presentan TD_{50} de 5, 10, 25 y 50 días (Adaptado de Ross y Lembi, 1999).

Cuadro 1. Vidas medias en el suelo de diferentes plaguicidas en un predio en la región del Maule bajo tres condiciones productivas, durante las temporadas 2010-2012. (Proyecto INNOVA 08 CT11 PUT-19).

Plaguicida	Manzano	Cerezo	Kiwi	Rango reportado en base de datos*
	TD ₅₀ (días)			
Clorpirifos	54 ± 8	31 ± 7	24 ± 5	14 - 365
Iprodione	12 ± 3	10 ± 1	22 ± 2	7 - 126
Pirimetamil	28 ± 4	11 ± 3	9 ± 2	4 - 54
Clethodim	11 ± 2	9 ± 2	18 ± 4	1 - 3

*Pesticide Properties Database y Pesticide Information Profiles

Lo interesante de destacar es que estos resultados, así como otros obtenidos en algunos trabajos de investigación en suelos chilenos (Alister et al., 2005; Alister et al., 2008; Kogan y Alister, 2010) han mostrado que las vidas medias de los plaguicidas en nuestros suelos están generalmente por debajo o cercano a los valores más bajos reportados a nivel mundial. Esto genera una ventaja comparativa al tener un menor riesgo de contaminación ambiental.

El TD₅₀ de un plaguicida es independiente de la dosis inicial, a no ser que la dosis sea demasiado elevada como para afectar la actividad microbiológica del suelo. Así, trabajos realizados con Simazina han demostrado que el TD₅₀ no varió para dosis de 2,8 a 5,6 kg ia ha⁻¹. Sin embargo, con una dosis de 22,4 kg ia ha⁻¹ no de uso agrícola hubo una notable reducción en la tasa de degradación del herbicida (Kogan y Perez, 2003).

El TD₅₀ se debe estimar a partir de estudios realizados a nivel de campo, en los cuales se aplica el plaguicida y se van tomando muestras del suelo a través del tiempo, las que posteriormente se llevan a análisis cromatográficos u otra metodología como el análisis con anticuerpos específicos (ELISA). Una vez determinadas las concentraciones del plaguicida en el suelo, se construyen las curvas de disipación (Figura 6), y se ajustan ecuaciones no lineales, siendo las más comunes:

$$\ln(C_0 / C_t) = k * t \quad [1]$$

$$C_t = [C_0^{(1-n)} + (n-1) * k_n * t]^{1/(1-n)} \quad [2]$$

$$C_t = A * \exp(-k_1 * t) + B * \exp(-k_2 * t) \quad [3]$$

donde C_t es la concentración en el tiempo t , C_0 es la concentración inicial, y k es la constante de degradación (tasa de degradación) o pendiente de la curva al graficarla logarítmicamente, siendo k_n la constante de disipación de orden n , y k_1 y k_2 las constantes de primer y segundo orden, respectivamente.

En general la mayoría de los procesos de pérdida de plaguicidas desde el suelo, u otros ambientes (agua), siguen una disipación de primer orden (ec. 1), indicando que sería un solo proceso el responsable de la pérdida del compuesto. En el caso de un plaguicida que presente una disipación debido a dos o más factores (Ej. degradación y volatilización o lixiviación y degradación), su proceso de disipación se ajustaría a las ecuaciones 2 y 3.

A partir de las ecuaciones antes indicadas, se obtiene la constante de disipación (k) la cual nos permite estimar los valores de TD_{50} y TD_{90} (tiempo de disipación del 50 y 90% del compuesto respectivamente), por medio de las ecuaciones: 4, 5 o 6, dependiendo del modelo utilizado. Así, si la disipación se ajusta a la ec.1, la estimación del TD_{50} se realizará utilizando ec.4

$$TD_{50} = Ln(2) / k \quad [4]$$

$$TD_{50} = 1 / Co * k \quad [5]$$

$$TD_{50} = Ln(2) / k_1 + k_2 \quad [6]$$

2.3. Acumulación de residuos de plaguicidas en el suelo.

Un término muy asociado a los plaguicidas y al suelo, o ambiente, es el fenómeno de acumulación de residuos. Este fenómeno, que para muchos es el principal riesgo que presenta el uso de plaguicidas, y en especial el uso de los herbicidas suelo-activo, no es algo que esté reportado en el caso de las condiciones agrícolas. Muy por el contrario las evidencias experimentales, ya conocidas a partir de la década de los 60's, han mostrado que no ocurre acumulación de los herbicidas (Laar, 1964; Tepe, 1969; Kirkland, 1970; Saveage, 1977; Horowitz et al, 1974; Mariage et al, 1975).

Trabajos mas recientes, demuestran que aplicaciones durante 4 años seguidos de simazina, diuron, pendimetalina, oxyflufen en una viña en el valle de Casablanca, no resultó en acumulación de ninguno de los herbicidas suelo activos, aún más todos ellos presentaron una importante degradación anual. Así simazina, pendimetalina y oxyfluofen se degradaron anualmente por sobre un 90% y diuron en un 85% (Kogan et al, 2010; Alister, et al 2009)

Como se ha indicado, los plaguicidas son disipados en el ambiente por microorganismos del suelo y por procesos no enzimáticos y fotoquímicos, de tal forma que cuando los plaguicidas son usados de acuerdo a las recomendaciones, ellos no se acumulan en el suelo. En la figura 7, se presenta la evolución del residuo de herbicidas en el tiempo al aplicar año tras año el mismo herbicida y a la misma dosis por hectárea. Se puede apreciar que con una tasa de degradación anual igual o mayor al 50% no es factible que un herbicida se acumule en el suelo. Teóricamente, con la aplicación continua, año tras año, de cualquier plaguicida actualmente registrado que se degrada a un cuarto, a un tercio, o a la mitad de la concentración máxima para cada año, la máxima cantidad de herbicida que permanecería en el suelo un año después, equivaldría aproximadamente a un tercio, a la mitad, o la misma cantidad de la concentración inicial.

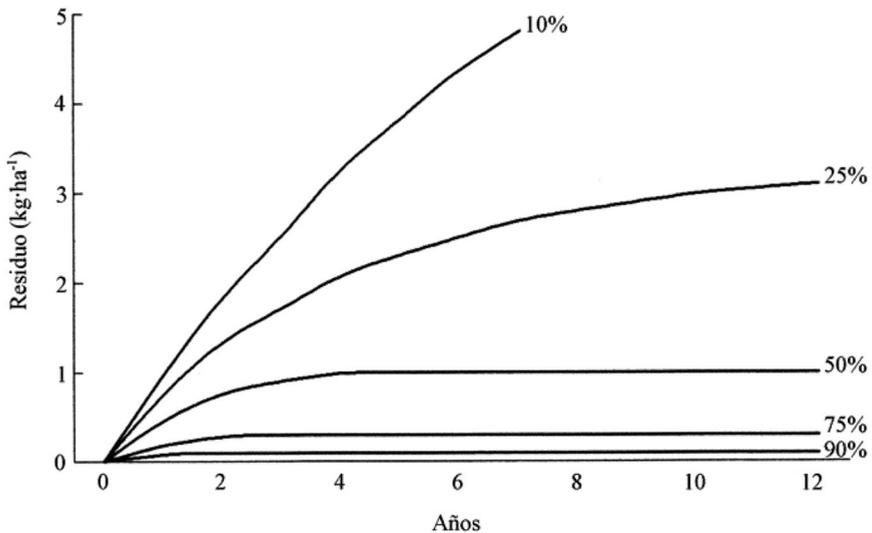


Figura 7. Evolución en el tiempo de los residuos, de la aplicación en forma continua, de un herbicida sometido a diferentes tasas de degradación anual (Adaptado de Hill et al., 1955).

En la figura 8 se presentan dos casos de herbicidas suelo-activos estudiados por cuatro años, en un suelo vitivinícola en la zona de Casablanca. A partir de estos trabajos se puede observar que no existió acumulación o alguna variación en la tasa de disipación de ambos productos, quedando después de cada año no más que un 5 a un 10% del herbicida aplicado.

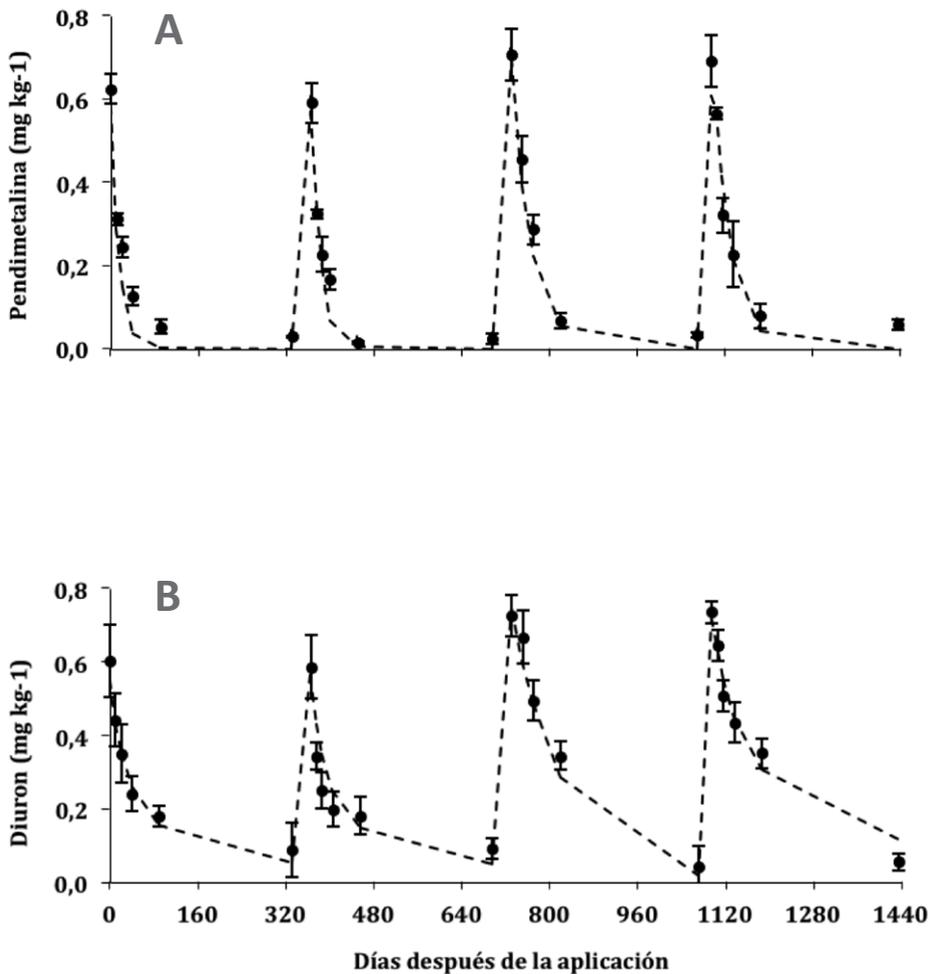


Figura 8. Curvas de disipación de pendimetalina (A) y diuron (B) en un suelo vitivinícola en el estrato 0-15 cm, en la zona de Casablanca entre las temporadas 2003 a 2007 (Alister et al., 2009; Kogan y Alister, 2010).

2.4. Movimiento de los plaguicidas en el suelo y adsorción.

Todos los plaguicidas presentan el potencial de moverse en el perfil del suelo, denominado como zona no saturada o zona vadosa, a través de tres formas: a) junto a la solución del suelo, b) como vapor y c) adsorbidos a partículas sólidas. Sin embargo, cuando se usa el término “lixiviación” se hace referencia al movimiento descendente de los plaguicidas en el perfil del suelo junto al agua gravitacional. La lixiviación ocurre debido a que el agua percola por efecto de la gravedad, acarreado al plaguicida, lo que produce una pérdida de este en el perfil del suelo, llegando incluso a contaminar fuentes de aguas profundas.

En general la lixiviación está relacionada con factores propios del plaguicida, como son sus características físico-químicas, factores resultantes de la relación plaguicida-suelo como la adsorción y la degradación, y por las condiciones del lugar de aplicación (lluvia, riegos, tipo de suelo). Sin embargo la adsorción al suelo es el factor más determinante en la lixiviación, siendo inversamente proporcional a la capacidad de adsorción del suelo, o sea con coeficientes de adsorción mayores la lixiviación o profundidad alcanzada por el plaguicida es menor, como se observa en la figura 9. Así también, mientras menor sea la adsorción del plaguicida al suelo, mayor será el efecto de la cantidad de agua aplicada al suelo como riego o que llegue como lluvia, sobre la cantidad del plaguicida que se puede movilizar en profundidad.

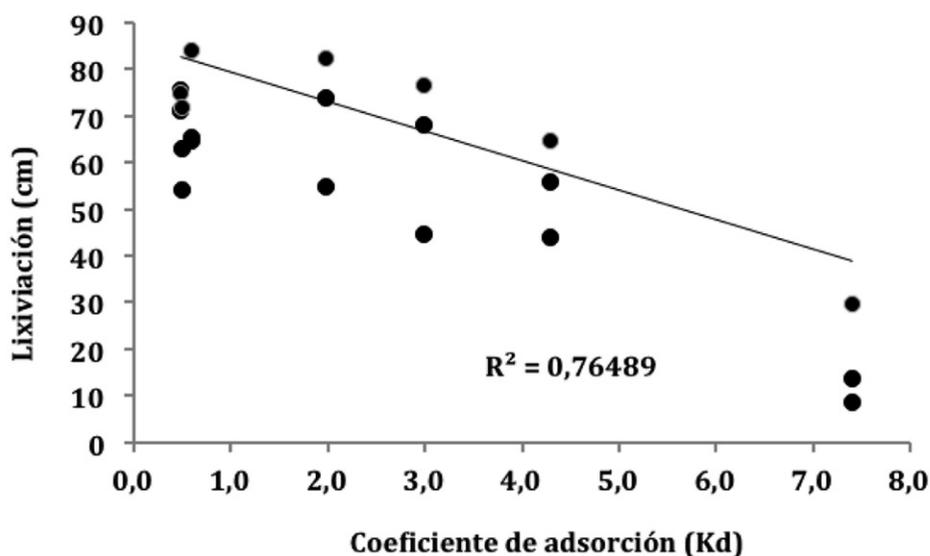


Figura 9. Relación entre la adsorción al suelo y la profundidad alcanzada por diferentes plaguicidas en dos suelos de la región del Maule. Lixiviación determinada en base a sondas de suelo. (Proyecto INNOVA 08 CT 11 PUT-19).

Sin embargo, productos con una alta adsorción al suelo también pueden llegar a las aguas profundas. Esto es debido a un fenómeno denominado movimiento o flujo preferencial, que corresponde al movimiento acelerado del agua a través del perfil, evitando que el plaguicida interactúe con la matriz del suelo (Levanon et al., 1993). De este modo ha sido posible explicar movimiento de simazina a más de 90 cm con lluvias de solo 30 mm, o detección de pendimetalina en pozos profundos (Stearman y Wells, 1997, Alister et al., 2005; NAWQA 2013). Cuando ocurre un movimiento en profundidad debido a flujo preferencial, las profundidades alcanzadas por los plaguicidas son bastante mayores a las normalmente indicadas para ellos. En resumen, las características propias del plaguicida, las edáficas y ambientales, influyen en la lixiviación y consecuentemente afectan el riesgo de contaminación de las aguas subterráneas.

La adsorción de los plaguicidas por los coloides del suelo es el fenómeno más importante que regula disponibilidad y lixiviación de los plaguicidas. Sin embargo, el suelo es un material físico y químicamente heterogéneo, lo que lleva a muchos problemas al tratar de predecir la lixiviación de los herbicidas. Normalmente se indica que mientras mayor es el contenido de materia orgánica de un suelo mayor será la adsorción de un plaguicida. Sin embargo, no es una relación directa, ya que dependerá de las propiedades del plaguicida, así los compuestos más lipofílicos y que no poseen cargas, en general, reaccionan con la materia orgánica. Por otra parte, compuestos más hidrofílicos y con presencia de cargas en sus moléculas reaccionarán con las arcillas o sitios con cargas eléctricas en la matriz orgánica del suelo. Además, es necesario considerar que la materia orgánica es una mezcla de estructuras complejas como son los ácidos húmicos y ácidos fúlvicos, y por ende el contenido de estos ácidos darán mayor o menor reactividad al suelo frente a un determinado plaguicida. Así, para el caso de simazina, diuron, terbutilazina y MCPA se pudo determinar en varios suelos chilenos, que la adsorción, masa lixiviada y profundidad alcanzada en el dependió directamente del contenido de sustancias húmicas de la materia orgánica (Alister et al., 2011).

El coeficiente de adsorción (K_d) para los diferentes plaguicidas se determina a partir de estudios de laboratorio, agitando en un frasco una masa conocida de suelo junto a una solución con una concentración conocida del plaguicida en agua, por un período de tiempo determinado. Terminado ese período de tiempo, se saca la solución y se determina el contenido del plaguicida en ella. La relación entre la concentración del plaguicida en la solución y el plaguicida retenido en el suelo corresponde al coeficiente de adsorción, y se estima a través de la fórmula:

$$C_S = K_d C_e^{1/n}$$

Donde C_s es el plaguicida adsorbido por el suelo (mg Kg^{-1}), C_e es la concentración en la solución (mg L^{-1}), y n es el factor de linealidad de la ecuación o intensidad de esta. El K_d también se puede expresar como K_{oc} o K_{om} , correspondiente al coeficiente de adsorción normalizado de acuerdo al contenido de carbono orgánico del suelo (% CO) o contenido de materia orgánica del suelo (% MO) (ec. 9 y 10).

$$K_{oc} = \frac{K_d}{\%CO} \times 100 \quad [9]$$

$$K_{om} = \frac{K_d}{\%MO} \times 100 \quad [10]$$

2.5. Volatilización de los plaguicidas.

La volatilización es el paso físico de un cuerpo líquido o sólido al estado gaseoso. Así, los plaguicidas agrícolas al llegar al suelo pueden evaporarse en el perfil o perderse en la atmósfera, produciéndose movimientos a grandes distancias, a no ser que ellos hayan sido incorporados al suelo.

Existen dos formas de indicar cuán volátil es un plaguicida. Una de ellas está dada por la presión de vapor, medida a través de la presión que sería necesario ejercer sobre el compuesto para evitar que se volatilice, y la otra es la constante de Henry o KH, que se basa en la relación entre la volatilidad del compuesto versus su solubilidad en agua, así a mayor valor de KH, más volátil será el plaguicida. Por ejemplo, un plaguicidas con una alta presión de vapor, pero muy soluble en agua presentará un bajo riesgo de pasar desde la solución de suelo al aire.

En general, se indica que los plaguicidas con una presión de vapor mayor a $1,0 \times 10^{-4}$ mm Hg a 25 °C son altamente susceptibles a volatilizarse, y a partir de este valor es posible también determinar la pérdida teórica desde suelo (Cuadro 2). El contenido de materia orgánica y la humedad del suelo afectan la tasa de volatilización. Así, suelos que presenten una mayor capacidad de adsorción del plaguicida tendrá una menor volatilización. Por otra parte, a mayor contenido de humedad del suelo, mayor es el número de sitios de acople ocupados por el agua, por lo que se produciría una mayor volatilización.

Cuadro 2. Presión de vapor de diferentes plaguicidas utilizados en la producción frutícola y la tasa de pérdida teórica.

Plaguicida	Presión de Vapor (mm de Hg a 25°C)	Pérdida teórica* (gramos ha ⁻¹ día ⁻¹)
Clorpirifos	1,07E-05	84,0
Diazinon	8,98E-05	654,0
Carbaril	4,10E-05	243,0
Iprodione	3,75E-09	0,028
Penconazole	2,78E-06	19,6
Metidation	3,37E-06	24,5
Flusilazol	2,90E-07	2,1
Esfenvalerato	3,00E-07	2,6
Difenoconazole	2,50E-10	0,002
Pirimetanil	1,65E-05	97,2
Indoxacarb	1,90E-10	0,002
Trifloxiestrobina	2,50E-08	0,2
Piraclostrobin	6,70E-08	0,5
Fluquinconazole	2,15E-09	0,02
Fenbuconazole	3,70E-08	0,3
Azoxistrobin	8,20E-13	0,00001
Cletodim	2,70E-09	0,021
Clofentezine	9,75E-10	0,007

*Calculado de acuerdo a Crosby, 1998.

3. Modelos Predictivos e Indices Utilizados para Evaluar Riesgo Ambiental



Los plaguicidas son herramientas totalmente necesarias para asegurar la demanda mundial de alimentos. Así, Ames (1997) indicó que: “El insuficiente consumo de frutas y hortalizas aumenta al doble la incidencia de cáncer, considerando así que los plaguicidas han contribuido a la salud de la población de una manera importante haciendo posible que la producción de frutas y hortalizas sea a un menor costo”. Sin embargo, el uso no adecuado de algunos plaguicidas ha llevado a que ellos sean detectados en fuentes de agua. Cuarenta años después que uno de los primeros plaguicidas orgánicos, el herbicida 2,4-D, fuera introducido al mercado, en EUA se realizó el primer estudio para indagar la presencia de plaguicidas en fuentes de agua. Así, más de 30 plaguicidas fueron encontrados en aguas superficiales y profundas, y a partir de este hallazgo varias leyes y regulaciones específicas se desarrollaron, incluida la creación de la EPA (Environmental Protection Agency).

En los diferentes países y en especial en los más desarrollados, organizaciones gubernamentales y no gubernamentales, asociaciones privadas (productores, industrias de agroquímicos y exportadores), tienen dentro de sus programas por objetivo regular el uso de los plaguicidas y promover su correcta aplicación, para disminuir el riesgo de contaminación de las aguas (Garra y Kennedy, 2006). La preocupación por la contaminación de las aguas se refleja a través del elevado número de artículos científicos que se publican relacionados al tema de la dinámica ambiental de plaguicidas y al riesgo de contaminación de fuentes de agua (Jury et al., 1987; Troiano et al., 1994; Capri et al., 1999; Charizopoulos y Papadopoulou-Mourkidou, 1999; Cerejra, 2000; Dowdy et al., 2000; Liu y Prather, 2000; Beulke y Brown, 2001; Miao et al., 2003; Spalding et al., 2003; Allan et al., 2004; Starner et al., 2005; Landry et al., 2006; Chaabane et al., 2008, Abrantes et al., 2010; Ngidlo, 2013)

Desafortunadamente en Chile, a pesar de ser uno de los principales exportadores de uva, manzana, kiwi, palta, vinos y productos forestales, no existe conocimiento acabado con relación a la contaminación de las fuentes de agua. Muy poca investigación se ha realizado en esta área del conocimiento, tanto para la producción agrícola como para la forestal. Así, en nuestro país hay tan solo 24 artículos citados en bases de datos internacionales, y tan solo 10 de ellos se refieren a la dinámica ambiental de los plaguicidas, el resto están relacionados con la contaminación difusa.

No hay duda que la mejor manera de determinar el transporte de los plaguicidas fuera del sitio de aplicación es a través de estudios de campo. Sin embargo, esos estudios son de alto costo, consumen mucho tiempo y los resultados variarán

de acuerdo a las condiciones locales de suelo y clima (Cohen et al., 1995). Desde que el primer plaguicida se empezó a usar, los investigadores han hecho grandes esfuerzos para predecir el destino de ellos en el ambiente, especialmente lo que tiene relación con la dinámica en el suelo (Shuldt et al., 1957; Smith et al., 1957; Helling y Turner, 1968; Helling, 1971; Hamaker, 1975). Con este objeto se ha desarrollado un número importante de modelos, que han mostrado ser de gran utilidad para descubrir el destino de los plaguicidas. Sin embargo, el transporte de los plaguicidas en el suelo y su destino, como se indicó en el Capítulo 2, no son fácilmente entendibles, debido a la complejidad de los procesos involucrados y a su grado de interrelación.

La extrapolación usando modelos predictivos puede ser una solución en vez de realizar estudios de dinámica ambiental de plaguicidas en múltiples localidades y condiciones climáticas, pero se debe reconocer que los resultados obtenidos a partir de trabajos experimentales de campo son la base para el desarrollo de estos modelos y su posterior validación, dado que la calibración de los modelos, usando resultados de campo, representan el principal factor para estimar exposición a los plaguicidas (Dubus et al., 2002).

3.1. Clasificación de los modelos e índices predictivos.

En general los modelos se puede clasificar en tres grupos según el propósito de ellos: de investigación, regulatorios y tipo “screening” o índices simples.

3.1.1. Modelo de Investigación.

Los modelos de investigación están orientados a entender y simular procesos complejos de la dinámica de los plaguicidas. En general, son muy poco amistosos para el usuario y requieren de mucha información con relación a los procesos a estudiar. Modelos como del FreFlow (Wasy Company), Hydrus (Simunek et al., 1998) y otros, son usados para entender y determinar procesos relacionados con transporte de los plaguicidas en los suelos, además de aislar el proceso que gobierna la adsorción de los plaguicidas y su transporte en el agua. Como se observa en la figura 10, utilizando parámetros ambientales obtenidos en un viñedo en la zona de Casablanca fue posible, a través del modelo HYDRUS, predecir la concentración de simazina lixiviada.

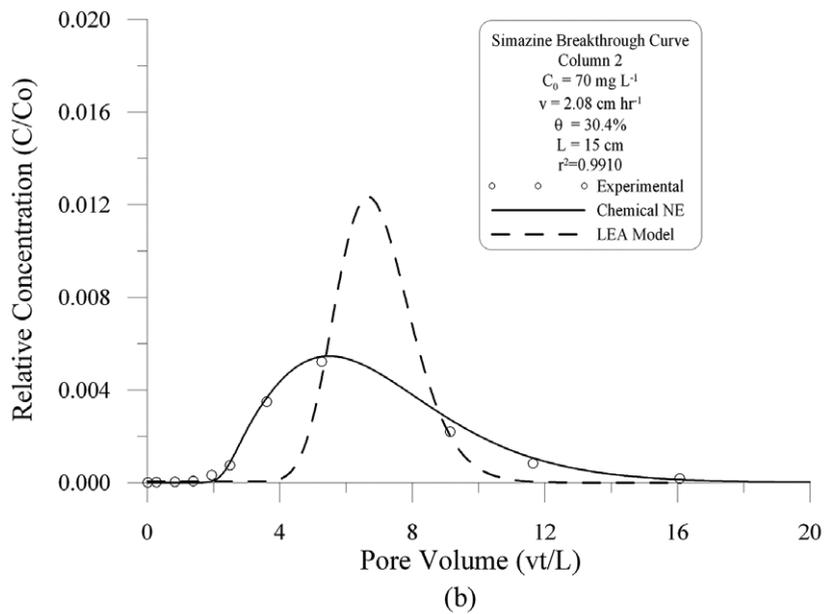
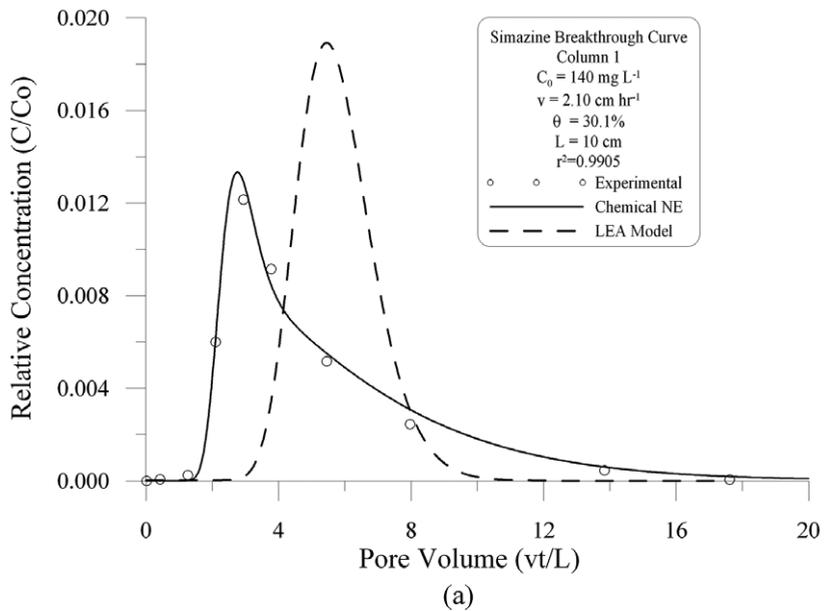


Figura 10. Estimación de la lixiviación de simazina en columnas de suelo disturbado: a) 10 cm de largo y b) 15 cm de largo. La línea continua corresponde a la curva de lixiviación predicha por el modelo Hydrus 1D (Suarez et al., 2007).

3.1.2. Modelos Regulatorios.

Por su parte, los modelos regulatorios se han desarrollado para determinar el potencial de riesgo e impacto derivado del uso de plaguicidas y otros compuestos químicos. En general, son modelos más amistosos que los anteriores, pero igualmente requieren una importante cantidad de datos. Así, el modelo PELMO requiere conocer parámetros climáticos (lluvia, temperatura del aire), incluso la evapotranspiración, parámetros de suelo (densidad, carbono orgánico, biomasa del suelo, capacidad de campo, etc.), parámetros relacionados con los plaguicidas, como adsorción, TD_{50} (incluyendo temperatura durante la determinación del TD_{50}), dosis de aplicación, etc. Sin embargo también es posible utilizar modelos de investigación para fines regulatorios, como el caso del HYDRUS y otros. En la figura 11 se puede observar que utilizando este modelo HYDRUS calibrado con datos locales (Figura 10), fue posible hacer una simulación de la concentración potencial de simazina que se podría encontrar en napas de aguas subsuperficiales después de su aplicación anual al suelo a través del tiempo, y así determinar en qué momento sobrepasaría la concentración permitida.

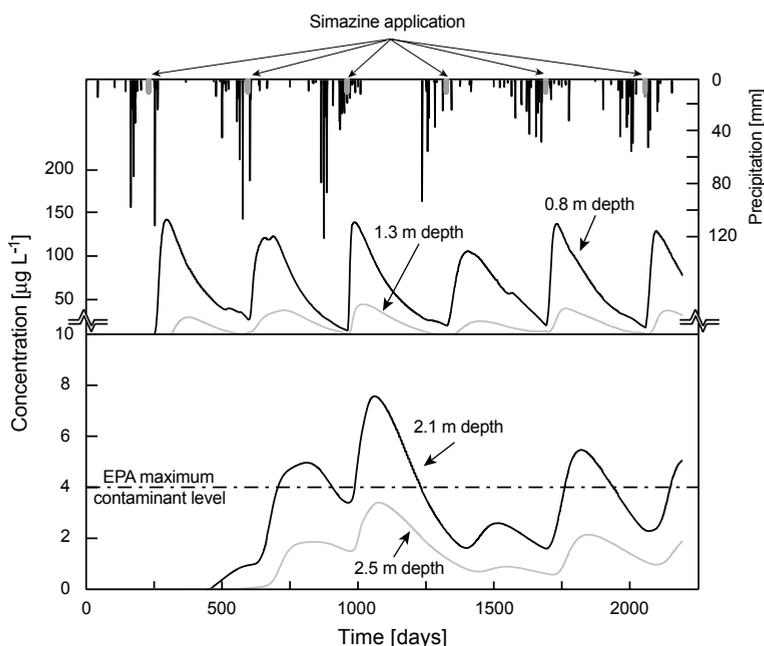


Figura 11. Simulación de la evolución de la concentración de simazina en napas de agua subsuperficiales durante 6 años, considerando una aplicación anual de $2,5 \text{ kg ia ha}^{-1}$ durante la tercera semana de Octubre. (Suarez et al., 2013).

3.1.3. Modelos tipo “Screening”.

Los índices de lixiviación (“screening”), son los que menos datos requieren y se usan para comparar en forma relativa el potencial de movilidad de los plaguicidas en el suelo. Son modelos simples muy amistosos. La mayoría de este tipo de modelos requieren fundamentalmente los coeficientes de adsorción (K_d o K_{oc}), la persistencia (TD_{50} y k) y algunas veces características como lipofilicidad (K_{ow}) y coeficiente de disociación ácida (pka). Es importante dejar en claro que estos índices, a diferencia de los mencionados anteriormente, no permiten estimar la profundidad alcanzada por un compuesto, sino que sólo son útiles para comparar varios plaguicidas en un determinado suelo o un plaguicida en diferentes suelos. Ejemplos de estos son los modelos como el Factor de Retardo o R_f (Hamaker 1976; Briggs, 1981); Factor de Atenuación o AF (Rao et al., 1985), y otros como los indicados en el Cuadro 3. Estos se han desarrollado como herramientas para determinar el potencial de lixiviación de los plaguicidas que van a ser registrados para su uso agrícola. El índice GUS o “Ground Water Ubiquity Score” (Gustafson, 1989) es actualmente el más utilizado a nivel mundial por los organismos reguladores y de registro de plaguicidas para determinar, en forma preliminar, el riesgo potencial de que un compuesto puede ser un contaminante de aguas profundas. Si un producto presenta valores de índice GUS que lo hacen riesgoso de que sea altamente lixiviable ($GUS > 2,8$), se solicita al fabricante que realice una evaluación más específica para cuantificar la magnitud del potencial de contaminación, utilizando estudios en campo y simulaciones en modelo más complejos como los mencionados anteriormente.

Es importante conocer cuan cerca están los acercamientos de estos índices simples con lo que ocurre en el ambiente. En general, todos estos índices simples utilizan como parámetros comunes la disipación (TD_{50} y k) y la adsorción (Cuadro 3), explicado en base a que un compuesto con una persistencia mayor, TD_{50} alto o baja tasa de disipación (k), y con una adsorción baja en el suelo tendrá un alto riesgo de lixiviar. Sin embargo, se ha visto que los índices simples que no incluyen la disipación como un factor crítico (Ej: R_f) presentan un mejor acercamiento con lo que ocurre a nivel de campo. Así, Kogan et al., (2007) encontraron que los índices de lixiviación que mejor se relacionan con la movilidad de herbicidas suelo-activos en el campo (simazina, diuron, flumioxazin, oxifluorfen y pendimetalina) fueron en el R_f de Hamaker y el RF de Briggs por sobre los restantes (LEACH, LPI, GUS, LIX).

Cuadro 3. Cuadro resumen de los principales índices simples utilizados para determinar el riesgo de lixiviación de plaguicidas.

Modelo	Autores	Ecuación	Parámetros
Rf	Hamaker (1976)	$Rf = \frac{1}{1 + \left(K_{oc} * 0.01 * OC * \rho * \left(\left(\frac{1}{\theta^{0.67}} \right) - 1 \right) \right)}$	K_{oc} =Adsorción carbono orgánico (cm ³ /g) ρ =densidad suelo (g/cm ³) θ =Agua volumétrica (cm ³ /cm ³)
Rf	Briggs (1981)	$\text{Log}\left(\left(\frac{1}{Rf}\right) - 1\right) = 0.52 * \text{Log}(K_{ow}) + \text{Log}(OM) - 1.3$	K_{ow} =Coeficiente octanol/agua OM =Materia orgánica (%)
LEACH	Laskowski et al. (1982)	$LEACH = \frac{S * DT_{50}}{V * K_{oc}}$	S =Solubilidad (ppm) DT_{50} =Vida media (días) V =Presión de vapor (Pa) K_{oc} = Adsorción carbono orgánico (cm ³ /g)
AF	Rao et al. (1985)	$AF = \exp(-tr * k)$ $tr = RF * \frac{L * \theta_{fc}}{q}$ $RF = 1 + \frac{\rho * OC * K_{oc}}{\theta_{fc}} + \frac{\theta_g * H'}{\theta_{fc}}$	tr =Tiempo de viaje k =tasa degradación (1/día) RF =Factor de retardo L =Distancia a la napa agua (m) θ_{fc} =Capacidad de campo (cm ³ /cm ³) q =tasa de recarga hídrica ρ = densidad suelo (g/cm ³) OC = Carbono orgánico (%) K_{oc} = Adsorción carbono orgánico (cm ³ /g) H' = Constante de Henry's θ_g = Espacio poroso suelo (cm ³ /cm ³)
GUS	Gustafson (1989)	$GUS = \text{Log}(DT_{50}) * (4 - \text{Log}(K_{oc}))$	DT_{50} =Vida media (días) K_{oc} = Adsorción carbono orgánico (cm ³ /g)
LPI	Meeks and Dean (1990)	$LPI = \frac{1000 * DT_{50} * V}{0.693 * R * Z}$ $R = 1 + \frac{\rho * OC * K_{oc}}{\theta_{fr}} + \frac{\theta_g * H'}{\theta_{fr}}$	DT_{50} =Vida media (días) V =Presión de vapor (Pa) R =Factor de retardo Z =Distancia a la napa de agua (m) ρ = densidad suelo (g/cm ³) OC = Carbono orgánico (%) θ_{fc} =Capacidad de campo (cm ³ /cm ³) K_{oc} = Adsorción carbono orgánico (cm ³ /g) H' = Constante de Henry's θ_g = Espacio poroso suelo (cm ³ /cm ³)
LIX	Spadotto (2002)	$LIX = \exp(-k * K_{oc})$	k =tasa degradación (1/día) K_{oc} = Adsorción carbono orgánico (cm ³ /g)

3.1.4. Índices de predicción de riesgo e impacto ambiental

Otro grupo de modelos, que se podrían considerar como una mezcla de los anteriores son los Índices de Predicción de Riesgo e Impacto Ambiental de Plaguicidas. Este tipo de modelos o indicadores son utilizados principalmente para ordenar o determinar el riesgo/impacto de varios plaguicidas, con la finalidad de hacer selecciones de compuestos que involucren o aseguren un bajo riesgo de ser contaminantes, y a su vez tengan un bajo impacto sobre seres vivos. Estos modelos lo que buscan es evaluar riesgo en base a factores muy diferentes entre sí, o con diferentes magnitudes y unidades. Dentro de estos se encuentran el EIQ (Kovach et al., 1992), PIRI (Kookana et al., 2005), PETE (Nicholls, 1994) y ERI (Alister y Kogan, 2006), entre otros.

Se presentará el ERI (Environmental Risk Index) o IRA (Índice de Riesgo Ambiental), ya que se desarrolló en Chile como una forma de estimar un valor relativo de riesgo ambiental para cualquier plaguicida, basándose en la información científica existente, con relación a las propiedades físico-químicas y toxicológicas de los distintos productos. La aplicación de este modelo entrega como resultados valores críticos de fácil interpretación, lo que permite la toma de decisiones basadas en índices de riesgo. Para esta estimación se propone un modelo de cinco términos:

$$IRA = (P + L + V + PT) * D \quad [1]$$

Donde, P es el factor resultante de la persistencia del plaguicida en el ambiente medido en días (TD_{50}), L representa el grado de movilidad del plaguicida en profundidad (lixiviación), la cual se estimará a través del índice RF propuesto por Briggs (1981) que relaciona la lipofilicidad (Kow) y el contenido de materia orgánica del suelo. Así, los plaguicidas con un valor de Rf cercano a 1 serían muy móviles, y por el contrario valores cercanos a 0 serían inmóviles (Cuadro 4); V es la volatilidad, PT es el perfil toxicológico, y D corresponde a la dosis o carga química aplicada al ambiente. Esta carga química es un multiplicador de los otros factores, debido a que la dosis aumenta proporcionalmente el riesgo de que parte del compuesto llegue a un lugar no deseado, o que cause un efecto negativo sobre los organismos vivos.

Para cada término de la ecuación del IRA se asignaron cuatro intervalos (bajo, medio, alto y muy alto), y a cada uno de ellos se asoció un factor de ponderación desde 1 a 4 (Cuadro 4). De esta forma el menor IRA, según el modelo, alcanzaría un valor 4 y un máximo de 64.

Cuadro 4. Grado de severidad, valores asignados e intervalos propuestos para cada término de la ecuación [1] del IRA. $[IRA=(P+L+V+PT)D]$.

Grado de severidad y valores asignados		Intervalos				
		Persistencia (P) (DT_{50} , días)	Dosis (D) ($Kg\ ia\ ha^{-1}$)	Lixiviación (L) <i>Rf Briggs</i>	Volatilidad (V) (mm Hg)	Perfil Toxicológico (TP)
Bajo	1	≤ 30	≤ 1	$\leq 0,1$	$\leq 10-6$	≤ 8
Medio	2	$30 \leq 60$	$1 \leq 2$	$0,1 \leq 0,2$	$10-6 \leq 10-5$	$8 \leq 14$
Alto	3	$60 < 90$	$2 < 3$	$0,2 < 0,4$	$10-5 < 10-4$	$14 < 20$
Muy alto	4	≥ 90	≥ 3	$\geq 0,4$	$\geq 10-4$	≥ 20

El Perfil Toxicológico (PT), (ecuación [2]) es un término subjetivo, ya que es dependiente del criterio que se use para evaluarlo. Así, para el cálculo del PT se seleccionaron cuatro parámetros, a los cuales se les asignaron los factores de ponderación (Cuadro 5), con un valor mínimo de 6 y un máximo de 24, y que corresponden a: K_{ow} , término que se relaciona directamente con la bioacumulación (Coeficiente de partición octanol-agua); Rfd , o Dosis Referencial ($mg\ kg^{-1}\ día^{-1}$), que corresponde a la toxicidad crónica, resultante de la exposición por largo tiempo al plaguicida, y El LD_{50} , corresponde a la dosis letal que causa un 50% de muerte de la población experimental, y que para éste modelo se consideró el LD_{50} dermal, dado el mayor riesgo de exposición para un aplicador agrícola será la piel, y TA , denominado Toxicología Animal, que es calculado en base al LD_{50} para aves (pato salvaje), CL_{50} (concentración letal) para peces (trucha arcoíris), y LD_{50} para abejas (abeja melífera), ponderados de acuerdo a Cuadro 5.

$$PT = K_{ow} + Rfd + LD_{50} + TA \quad [2]$$

Cuadro 5. Grado de severidad, valores asignados e intervalos propuestos para cada término de la ecuación [2] del IRA. $[PT=Kow+Rfd+LD_{50}+TA]$

Grado de severidad y valores asignados		Intervalos					
		K _{ow} (Log K _{ow})	Rfd (mg kg ⁻¹ día ⁻¹)	LD ₅₀ (mg kg ⁻¹)	TA		
					Pato salvaje LD ₅₀ (mg kg ⁻¹)	Trucha arco iris CL ₅₀ (mg L ⁻¹)	Abeja melífera LD ₅₀ (mg kg ⁻¹)
Bajo	1	≤ 1	≥ 0,1	≥ 4.000	≥ 5.000	≥ 100	≥ 100
Medio	2	1 ≤ 2	0,1 ≥ 0,01	4.000 ≥ 400	5.000 ≥ 500	100 ≥ 50	100 ≥ 50
Alto	3	2 < 3	0,01 > 0,001	400 > 40	500 > 50	50 > 10	50 > 25
Muy alto	4	≥ 3	≤ 0,001	≤ 40	≤ 50	≤ 10	≤ 25

K_{ow} = Coeficiente octanol-agua.

Rfd = Dosis referencial diaria.

LD₅₀ = Dosis letal media.

CL₅₀ = Concentración letal media.

Como se aprecia en la ecuación [1], el Riesgo Ambiental del uso de un plaguicida sería el resultado del efecto aditivo de los parámetros seleccionados, multiplicado por la carga química de éste, o sea su dosis (D). Dada la gran cantidad de valores que se encuentran en la literatura para cada uno de los parámetros utilizados, es muy importante que los factores de ponderación que se utilicen, para los diferentes parámetros de la ecuación, sean muy acotados y racionalizados, así como la información utilizada para caracterizar cada producto.

El IRA permite dos tipos de análisis, en primer lugar, los valores de IRA indicarán en forma relativa qué producto presenta un mayor riesgo de uso respecto a otro (P, L, V y D), y cuál sería su posible impacto si llega a un medio ambiente acuático (LogK_{ow}, Rfd, LD₅₀, y TA); y en segundo lugar, permite saber cuál es el punto crítico o la característica (Ej: lixiviación, persistencia, etc.) que hace a un compuesto más riesgoso que otro. Así, a partir de la ecuación general [1], y tomando sólo los parámetros relacionados con el riesgo de contaminación (cuadro 6), se desarrolló el denominado Índice de Carga Ambiental o IRAcarga [3], que permite hacer una estimación del riesgo comparativo entre plaguicidas de contaminar fuentes de agua (cuadro 7).

$$IRA_{c \text{ arg } a} = (P + L + V) * D \quad [2]$$

Cuadro 6. Propiedades de los plaguicidas utilizados en los cinco predios estudiados entre los años 2009 y 2010, para ser evaluados de acuerdo al modelo IRAcarga (Proyecto INNOVA 08 CT11 PUT-19).

Plaguicida	Persistencia (DT ₅₀)Días	Dosis Kg ia ha ⁻¹	Volatilidad (mm de Hg, 20°C)	Movilidad relativa (Briggs)*
Clorpirifos	139	1,20	1,07E-03	0,036
Diazinon	54	1,00	8,97E-03	0,166
Carbaril	27	1,30	3,12E-03	0,381
Iprodione	126	1,10	3,75E-05	0,202
Penconazole	207	0,12	2,74E-03	0,108
Metidation	18	0,60	1,80E-04	0,324
Flusilazol	509	0,60	2,90E-03	0,092
Esfenvalerato	75	0,14	9,00E-05	0,006
Difenoconazole	187	0,08	2,49E-03	0,053
Pirimetanil	71,8	0,36	8,25E-05	0,257
Indoxacarb	25	0,08	4,50E-05	0,038
Trifloxiestrobina	24,9	0,11	2,55E-03	0,045
Piraclostrobin	101	0,15	1,95E-03	0,080
Fluquinconazole	730	0,02	4,80E-03	0,177
Fenbuconazole	590	0,20	2,50E-04	0,100
Azoxistrobin	262	0,75	8,20E-04	0,342
Cletodim	3,04	0,50	1,56E-03	0,068
Clofentezine	192	0,35	1,05E-03	0,202

* *Movilidad relativa estimada en base al modelo:*

Cuadro 7. Índice IRAcarga calculado para los distintos plaguicidas, utilizados en los cinco predios durante los años 2010 y 2011, de acuerdo a la ecuación [3] (Proyecto INNOVA 08 CT11 PUT-19).

Plaguicida	P	D	L	V	IRAcarga
Iprodione	4	2	3	3	20
Clorpirifos	4	2	1	4	18
Carbaril	1	2	3	4	16
Clofentezine	4	1	3	4	11
Azoxistrobin	4	1	3	4	11
Fluquinconazole	4	1	2	4	10
Penconazole	4	1	2	4	10
Pirimetanil	3	1	3	3	9
Flusilazol	4	1	1	4	9
Piraclostrobin	4	1	1	4	9
Difenoconazole	4	1	1	4	9
Fenbuconazole	4	1	1	4	9
Metidation	1	1	3	4	8
Diazinon	2	1	2	4	8
Esfenvalerato	3	1	1	3	7
Trifloxistrobin	1	1	1	4	6
Cletodim	1	1	1	4	6
Indoxacarb	1	1	1	3	5

Un buen ejemplo, en la utilidad del IRAcarga, es la comparación de azoxystrobin, piraclostrobin y trifloxistrobin, tres fungicidas pertenecientes al grupo de las Estrobilurinas, las que poseen índices de riesgo relativo de contaminación de aguas (IRAcarga) totalmente diferentes, lo que se debe en gran medida a una diferencia en la persistencia en el suelo de azoxystrobin y piraclostrobin versus trifloxistrobin, y el riesgo de lixiviación del azoxystrobin respecto a los otros dos. En términos más cercanos, si estamos frente a una condición de suelo en que la napa de agua está muy superficial (menor a dos metros) o que los suelos son de textura que facilitan la lixiviación (arcillas plásticas que forman grietas, o muy arenosos) sería coherente que se reemplazara azoxytrobin por trifloxistrobin, para así disminuir el riesgo. Este tipo de análisis y otros de una mayor complejidad, usando el índice propuesto, son fáciles de realizar al seguir el desglose de cada uno de los términos del IRA, lo que no significa que se debería hacer un análisis simplista, como sería sólo comparar un término aislado del IRAcarga para así emitir un juicio.

4. Producción frutícola sustentable y riesgo del uso de plaguicidas



Queda claramente reflejado que un producto que presente un mayor valor de IRA no quiere decir que es nocivo, y que por lo tanto debiera ser eliminado de los planes de manejo, sino que el IRA nos está dando una señal de que dicho producto debe utilizarse con mayor precaución, y en caso de ser expuesto a condiciones predisponentes, se debería reemplazar por otro plaguicida equivalente en cuanto a efectividad, y que sea más “amistoso” en los respectivos términos del IRA que sean críticos.

Finalmente, los autores desean indicar que esta propuesta de análisis de riesgo ambiental, si bien ha considerado un número importante de procesos y factores vinculados con la dinámica de los compuestos químicos de uso agrícola en el ambiente, no es excluyente y lógicamente puede ser perfectible. Se ha buscado entregar un esquema de racionalización de las múltiples propiedades de los plaguicidas y de la interacción con el ambiente, tratando de simplificar muchas de las relaciones y conceptos involucrados, con el fin de que personas no relacionadas íntimamente con estos conceptos, puedan realizar sus propias comparaciones de riesgo ambiental ante cualquier tipo de plaguicida. Es necesario establecer que cualquier producto al no ser usado en forma correcta, presenta un riesgo para la salud, animal y humana, y para el ambiente. Por otra parte, no se puede afirmar que un plaguicida con una toxicidad mayor será siempre más nocivo para el ambiente, al compararlo con otro de menor toxicidad, ya que el primero podría ser más adsorbido y menos móvil en el suelo, y por ende, el riesgo de que llegue a las napas de agua será mucho menor. Todas estas comparaciones se hacen en el buen entendimiento que los plaguicidas se estén usando correctamente. En la actualidad, en los países desarrollados, el consumidor está dispuesto a pagar más por un producto que se demuestre que en su producción ha existido la preocupación por proteger al ambiente y a la biodiversidad. Así, la preocupación va más allá de solamente conocer si algún plaguicida supera o no los límites de residuo permitidos, sino que es necesario demostrar que la producción es Ambientalmente Sustentable en el lugar mismo donde se produce.

En general, el conocimiento que se tiene sobre el riesgo que implica el uso inadecuado de los plaguicidas sobre la salud de los usuarios, consumidores, fuentes de agua y de la vida salvaje no es adecuado y falta mucho por hacer e incluso se podría decir que el conocimiento en nuestro país está en una etapa incipiente. Mas aún, la escasa información existente no es totalmente extrapolable de una región a otra, por lo cual para ir disminuyendo esa brecha se hace necesario desarrollar trabajos científicos multidisciplinarios, con el fin de conocer los factores propios de nuestra realidad que están determinando el riesgo e impacto real que los plaguicidas generan o podrían producir.

4.1. Concepto de sustentabilidad.

El término producción sustentable normalmente se relaciona directamente con el medio ambiente, sin embargo es un término más complejo dado que una producción sustentable significa que debe generar un retorno económico que permita mantenerse en el tiempo (Sustentabilidad Económica), para con esto mantener fuentes de trabajo (Sustentabilidad Social) pero sin generar deterioro de los recursos naturales como el aire, suelo y agua (Sustentabilidad Ambiental). Por ende no se puede pensar en reducir en forma arbitraria el uso de plaguicidas sin tener en mente el impacto que esto podría tener en la producción agrícola.

En países desarrollados es más factible generar manejos sustentables, dado que existe mucha información respecto a la dinámica ambiental de los plaguicidas, además de disponer de los resultados de monitoreo permanentes y sistemáticos de los recursos naturales, en especial el agua. Así, es posible evaluar el efecto de los diferentes manejos desde el punto de vista ambiental. Lamentablemente, en nuestro país la realidad ha sido diferente ya que no tenemos ningún programa sistemático de monitoreo de la calidad de agua, respecto a residuos de plaguicidas. En general, cuando se realizan evaluaciones de calidad de agua se hacen observaciones en puntos específicos, ubicados en los cauces principales como una forma de determinar el estado de los recursos hídricos. Sin embargo, cuando se detecta algún parámetro exacerbado, o la presencia de algún residuo, no es posible saber exactamente de dónde provino esa contaminación, o cual fue su posible causa, fenómeno que se denomina “contaminación difusa”.

4.2. Proyecto INNOVA CT 11 PUT-19.

Dado lo anterior se pensó y desarrolló el proyecto INNOVA 08 CT11 PUT-19, titulado **“Desarrollo de un sistema de monitoreo para la gestión ambiental de la calidad de aguas y suelo destinados a la producción frutícola de exportación”**, destinado a generar la primera línea base respecto a la calidad de las aguas utilizadas en la producción frutícola y evaluar el efecto de los manejos productivos sobre la calidad de estas.

En el proyecto INNOVA, para evaluar el efecto real de los manejos productivos sobre la calidad de las aguas se seleccionaron cinco predios, los cuales fueron caracterizados respecto a sus suelos, áreas de manejo agronómico (especie frutal)(Figuras 12 a 14), y principalmente respecto al ingreso y salida de las aguas (Figuras 15 a 17).



Figura 12. Predio ubicado en la comuna de Molina. Los estudios se realizaron durante las temporadas 2009 a 2012. M: Manzanos; K: Kiwis; C: Cerezos; V: Viñas.



Figura 13. Predios (3) ubicados en la comuna de Sagrada Familia. Los estudios se realizaron durante las temporadas 2009 a 2012. M: Manzanos; K: Kiwis; C: Cerezos; Ci: Ciruelos.



Figura 14. Predio ubicado en la comuna de Teno. Los estudios se realizaron durante las temporadas 2009 a 2012. M: Manzanos; K: Kiwis; C: Cerezos; V: Viñas.

4.3. Carga química aplicada en los predios en estudio.

Durante cada uno de las temporadas frutícolas se colectó la información respecto a las aplicaciones de plaguicidas realizadas en cada uno de los cuarteles o sectores productivos, y con esto se fue determinando la carga química aplicada, así como el número de ingredientes activos utilizados. Así en el Cuadro 8, se puede ver que durante los cuatro años de trabajo y en los cinco predios estudiados, el promedio de ingredientes activos utilizados por año fue de 14, sufriendo variaciones de acuerdo a las condiciones climáticas del año, la especie frutal existente en el predio y el ingreso de nuevas plantaciones o reconversión de algunas de ellas.

Cuadro 8. Número de ingredientes activos utilizados durante los cuatro años en los predios donde se realizó el proyecto de investigación INNOVA 08 CT11 PUT-19.

Sitio	Año				Promedio por sitio
	2009	2010	2011	2012	
Teno (1 Predio)	21	13	24	14	18
Sagrada Familia (3 Predios)	16	10	18	11	14
Molina (1 Predio)	14	7	8	6	9
Promedio anual	17	10	17	10	14

Otro parámetro importante es la carga química anual utilizada en cada especie frutal, dado que el riesgo de contaminación está directamente relacionado con la cantidad del plaguicida utilizado en el campo. Como se observa en el Cuadro 9, manzano fue la especie frutal en la que se utilizó la mayor cantidad de plaguicidas, muy por sobre los otros rubros como cerezo, kiwi, ciruelo y viñas. Es interesante destacar que de acuerdo a antiguos reportes relacionado con la cantidad de kilos de plaguicida utilizados por hectarea al año en estos huertos se estaría viendo una reducción, pasando del 4,7 Kg ia ha⁻¹ en el año 1998 (MINSAL, 1998) a los actuales 3,8 indicados en el Cuadro 9. Esta reducción probablemente se debería a la incorporación de compuesto más activos y que por ende se aplica una menor cantidad de ingrediente activo por hectárea, además del uso de sistema de Manejo Integrado de Plagas.

Cuadro 9. Kilos por hectárea de plaguicidas (ingrediente activo) utilizados durante los cuatro años de estudio, en los cinco predios seleccionados para el proyecto INNOVA 08 CT11 PUT-19.

Sitio	Especie				Viña	Promedio por sitio
	Manzano	Cerezo	Kiwi	Ciruelo		
	Kg ia ha ⁻¹					
Teno (1 Predio)	13,7	1,1	1,9	--	0,3	4,2
Sagrada Familia (3 Predios)	11,3	2,1	1,2	2,5	--	4,3
Molina (1 Predio)	7,1	1,2	5,0	--	2,9	4,1
Promedio por especie	10,7	1,5	2,7	2,5	1,6	3,8

Durante 36 meses, que duró la etapa de monitoreo del presente proyecto, se colectaron aproximadamente 1.584 muestras de agua y 875 de suelo, realizando en ellas aproximadamente 46.200 análisis de inorgánicos en agua, 61.600 análisis de residuos de plaguicidas en aguas y 35.000 análisis de plaguicidas en suelo. Esta alta intensidad de muestreo permitió evaluar el riesgo del uso de plaguicidas como contaminantes de agua y principalmente medir el impacto de la actividad frutícola sobre las aguas, como resultado de las prácticas agronómicas actualmente en uso en esos huertos, las cuales están certificadas bajo procedimientos BPA (Buenas Prácticas Agrícolas).



Figura 15. Entradas y salidas de agua del predio estudiado en la comuna de Molina, durante las temporadas 2009 a 2012.

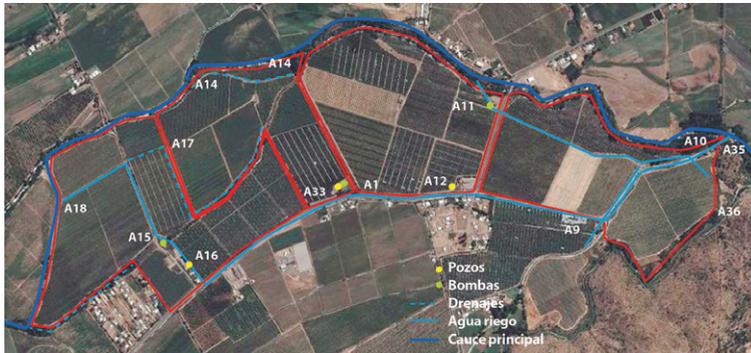


Figura 16. Entradas y salidas de agua de los predios estudiados en la comuna de Sagrada Familia, durante las temporadas 2009 a 2012.

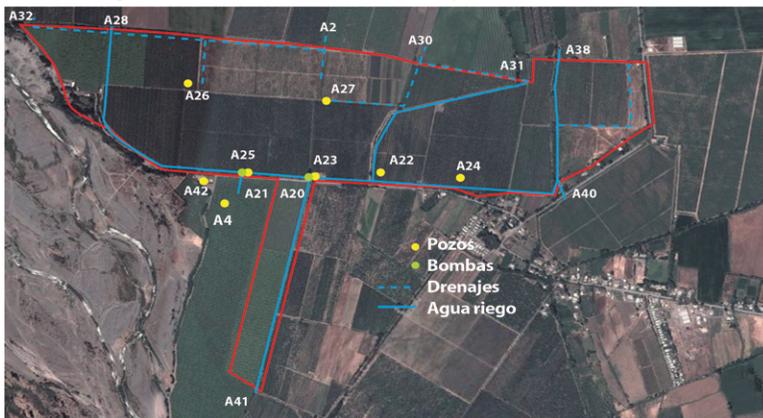


Figura 17. Entradas y salidas de agua del predio estudiado en la comuna de Teno, durante las temporadas 2009 a 2012.

4.4. Nitrógeno y otros elementos inorgánicos aportados por las aguas de riego.

En general los resultados mostraron que la calidad de las aguas (superficiales y profundas), respecto a características químicas, no presentaron problemas de importancia, sin embargo el contenido de nitrógeno si se encontró en exceso en algunos momentos. Como se observa en el Cuadro 10 y 11, de todos los análisis realizados en aguas superficiales y de pozos-norias, el contenido de amonio fue el que mostró una mayor frecuencia de muestras sobre la norma más estricta (Europea), siendo mayor en el caso de aguas superficiales en comparación a las aguas de pozos noria. En el caso de los nitratos, y como sería esperable, la mayor frecuencia de detección fue en las aguas de pozos-noria, con un porcentaje de muestras que superaron la norma nacional cercano a tan sólo el 4% de las muestras colectadas. Es relevante destacar que en Chile solo existe una norma oficial para nitratos en agua pero no para el contenido de amonio, lo cual deja al país expuesto a que se nos fiscalice en base a la norma europea o americana, dependiendo del mercado en el cual estemos siendo evaluados.

Cuadro 10. Frecuencia de detección de muestras de aguas superficiales sobre las normas indicadas. Número de muestras analizadas 1.080 (Proyecto INNOVA 08 CT11 PUT-19).

Parámetro	Límite según Norma	Porcentaje de muestras sobre la norma	Norma
N-NH4	30 ppm	0	EUA
N-NH4	0,5 ppm	37,7	Europea
N-NO3	10 ppm	2,1	NCh 1333 of 78
Sodio	35 %	24	NCh 1333 of 78
Manganeso	0,2 ppm	1,14	NCh 1333 of 78
Fierro	5 ppm	0,57	NCh 1333 of 78

Cuadro 11. Frecuencia de detección de muestras de aguas de pozos-norias (profundidad 3-6 m) sobre las normas indicadas. Número de muestras analizadas 504 (Proyecto INNOVA 08 CT11 PUT-19).

Parámetro	Límite según Norma	Porcentaje de muestras sobre la norma	Norma
N-NH4	30 ppm	0	EUA
N-NH4	0,5 ppm	18,7	Europea
N-NO3	10 ppm	4,2	NCh 1333 of 78
Sodio	35 %	8	NCh 1333 of 78
Manganeso	0,2 ppm	0	NCh 1333 of 78
Fierro	5 ppm	0	NCh 1333 of 78

Es interesante indicar que un 65% y un 51% de las muestras con nitrato y amonio, respectivamente, fueron detectados en las aguas de entrada y salida con concentraciones similares, lo que indica que el manejo de los predios estudiados prácticamente no hizo variar el estado “natural” de las fuentes de agua, salvo en algunos momentos específicos (Figura 18 a 20).

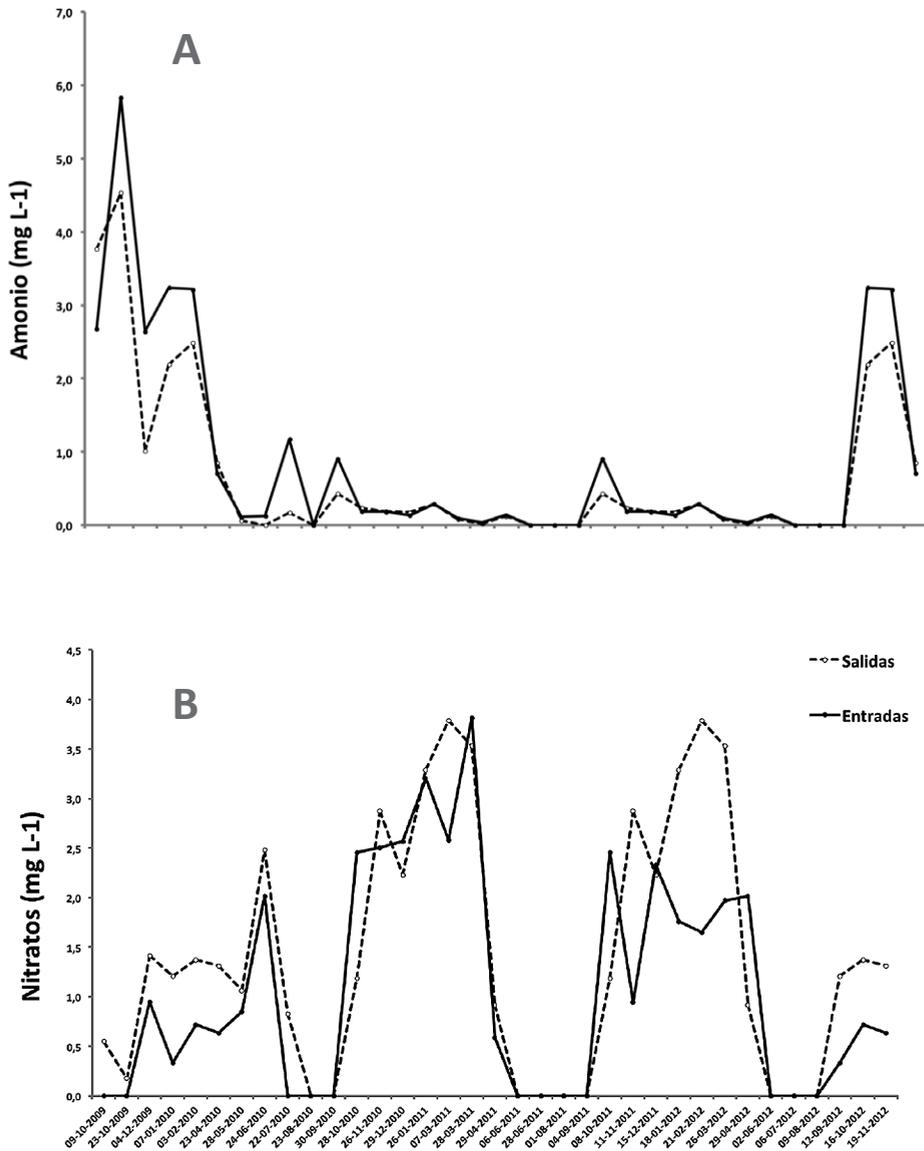


Figura 18. Concentración de amonio (A) y nitratos (B) en las aguas superficiales de entrada y salida en el predio de la comuna de Molina (Proyecto INNOVA 08 CT11 PUT-19).

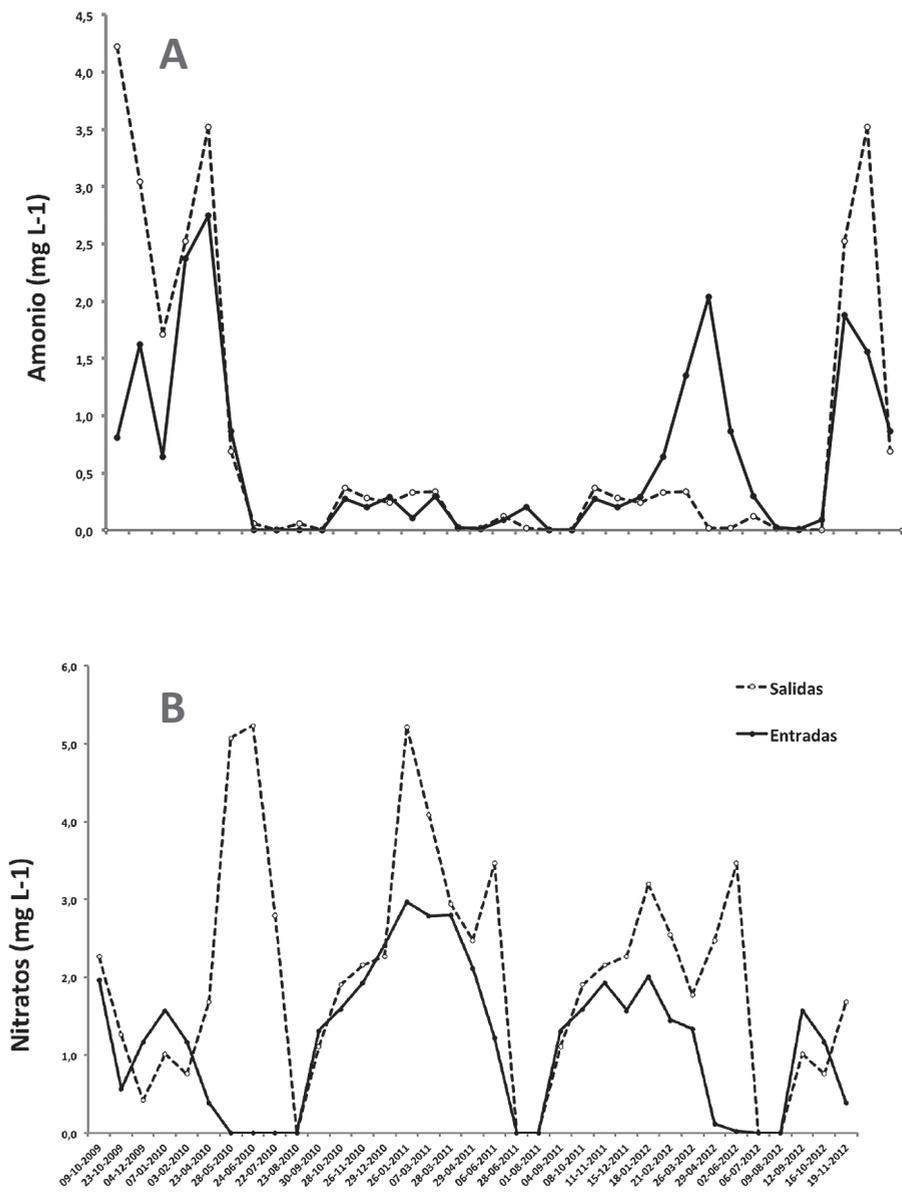


Figura 19. Concentración de amonio (A) y nitratos (B) en las aguas superficiales de entrada y salida en los predios de la comuna de Sagrada Familia (Proyecto INNOVA 08 CT11 PUT-19).

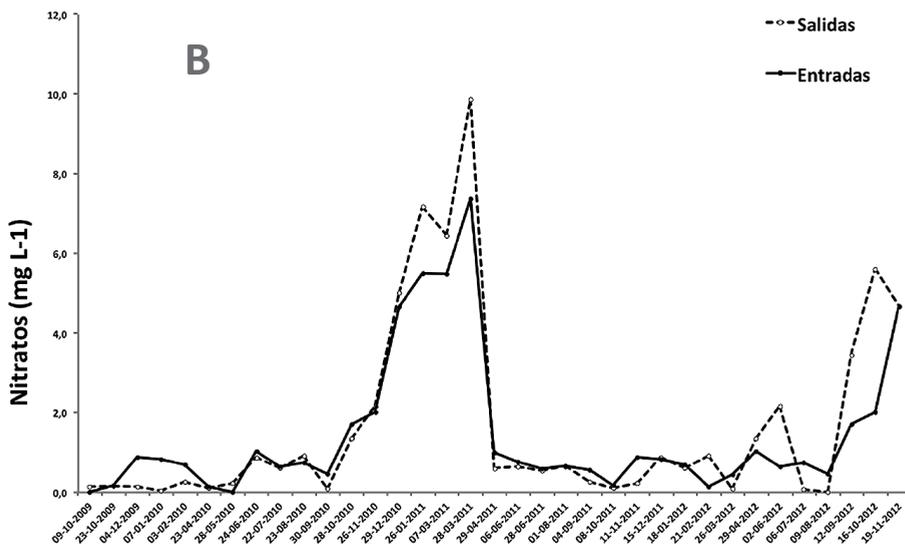
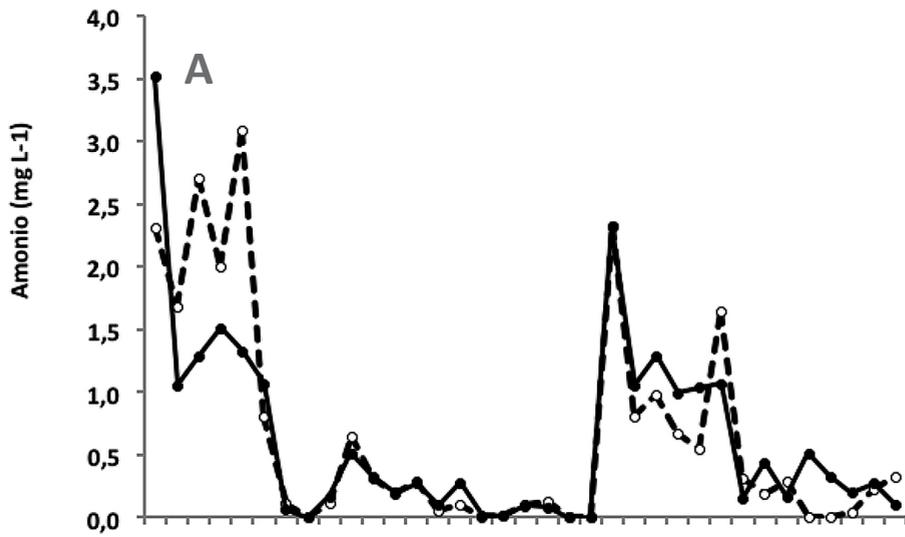


Figura 20. Concentración de amonio (A) y nitratos (B) en las aguas superficiales de entrada y salida en el predio de la comuna de Teno (Proyecto INNOVA 08 CT11 PUT-19).

Desde un punto de vista agrícola, lo más interesante de estos resultados es el aporte de nitrógeno que se estaría realizando a través del agua de riego. Así, considerando un riego equivalente a 100 mm al mes, el aporte de nitrógeno, considerando nitratos y amonios, sería de 13 a 22 kg N ha⁻¹, (Cuadro 12). Estos resultados, que fueron muy similares durante los 36 meses de monitoreo, abren la posibilidad de: a) por una parte producir un ahorro importante a los productores, dado que en algunos casos sólo con el nitrógeno aportado a través del riego se estaría entregando todo lo necesario para la planta, y b) al reducir la fertilización nitrogenada, y aprovechando la que viene en las aguas, se generaría un efecto de remoción del nitrógeno de las aguas, y así las aguas que saldrían de los predios, a través de los drenajes, tendrían un contenido muy inferior que al ingreso. Además de disminuir las concentraciones en los lixiviados que estarían llegando a las aguas subsuperficiales. Todo esto tiene un importante efecto en término de disminuir la contaminación (Sustentabilidad).

Cuadro 12. Aporte de nitrógeno de las aguas que ingresaron a los predios en estudio durante los 36 meses de monitoreo (Proyecto INNOVA 08 CT11 PUT-19).

Sitio	Año				Promedio anual
	2009	2010	2011	2012*	
Kg N ha ⁻¹					
Molina	20,9	19,7	15,1	8,8	16,1
Sagrada Familia	15,9	19,2	17,3	7,4	14,9
Teno	12,5	29,4	13,1	8,9	15,9
Promedio por sitio	16,4	22,8	15,1	8,4	15,7

**Desde Septiembre hasta Abril de cada año, con excepción del 2012 que se monitoreó hasta noviembre.*

4.5. Residuos de plaguicidas en las aguas.

Con relación a los residuos de plaguicidas en las aguas de los predios en estudio, se encontraron resultados muy interesantes respecto a lo que se esperaba. Los plaguicidas que fueron monitoreados se seleccionaron en base a uso histórico (revisión de las aplicaciones realizadas en las últimas cuatro temporadas antes de iniciar el proyecto), uso actual y otros plaguicidas utilizados en otros rubros (cultivos) que podrían estar presentes en las aguas. Además, se definieron en base a la capacidad analítica del laboratorio, la cual pudiera asegurar recuperaciones mayores al 80% y límites de detección inferiores a 0,1 µg L⁻¹, dado que esta es la norma de referencia en la Comunidad Europea, que es la más estricta del mundo.

En los cuadros 13 y 14 se presenta la frecuencia de detección y valor máximo detectado en las muestras de aguas superficiales y de pozos-norias, respectivamente.

Cuadro 13. Frecuencia y detección de los 40 plaguicidas seleccionados, que fueron monitoreados en los cauces de aguas superficiales, en los cinco predios en estudio (Proyecto INNOVA 08 CT11 PUT-19).

Plaguicida	Frecuencia (%)	Concentración ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Plaguicida	Frecuencia (%)	Concentración ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Diazinon	29,231	3,370	Clofentezine	2,470	0,074
Metolaclor	25,403	3,475	Fluquinconazole	2,087	0,010
Penconazole	18,261	1,067	Trifloxystrobin	1,722	0,176
Iprodione	16,630	0,520	Oxyfluorfen	1,208	0,044
Flusilazol	16,470	0,338	Azoxistrobin	0,899	0,070
Kresoxim-metil	13,003	0,178	Indoxacarb	0,851	0,327
Metidation	12,686	0,169	Dimetoato	0,725	0,005
Atrazina	12,468	0,297	Azinfos-metil	0,690	0,032
Terbutilazina	10,763	3,408	Cletodim	0,406	0,005
Carbaril	10,384	0,175	Piridaben	0,216	0,002
Tebuconazole	9,637	1,066	Fenbuconazole	0,203	0,004
Bifentrin	9,043	0,470	DPA	0,216	0,039
Trifluralina*	8,731	1,415	Folpet	0,000	0,000
Simazina	6,698	0,292	Pendimetalina	0,000	0,000
Clorpirifos	5,433	0,920	Esfenvalerato	0,000	0,000
Difeconazole	5,262	0,911	Cyaloctrina	0,000	0,000
Phosmet	5,190	0,103	L-Cyaloctrina	0,000	0,000
Triflumizole	4,713	0,390	Tebufenozide	0,000	0,000
Pirimetanil	4,400	0,440	Acetamiprid	0,000	0,000
Buprofezin	2,784	0,139	Pyraclostrobin	0,000	0,000

*Producto determinado en las muestras pero no confirmado.

Cuadro 14. Frecuencia y detección de los 40 plaguicidas seleccionados, que fueron monitoreados en los pozos-norias de los cinco predios en estudio (Proyecto INNOVA 08 CT11 PUT-19).

Plaguicida	Frecuencia (%)	Concentración ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Plaguicida	Frecuencia (%)	Concentración ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Metolaclor	29,008	7,558	Buprofezin	0,789	0,479
Diazinon	21,666	3,821	Triflumizole	0,751	0,094
Bifentrin	13,048	1,117	Clofentezine	0,751	0,003
Terbutilazina	12,937	4,691	Indoxacarb	0,592	0,008
Penconazole	9,526	1,025	DPA	0,549	0,004
Trifluralina*	8,667	1,897	Oxyfluorfen	0,385	0,014
Clorpirifos	7,882	1,078	Azoxistrobin	0,385	0,176
Iprodione	6,790	0,319	Tebufenozide	0,385	0,007
Flusilazol	6,755	0,733	Folpet	0,366	0,009
Atrazina	6,510	0,683	Esfenvalerato	0,366	0,078
Tebuconazole	6,123	4,811	Cletodim	0,000	0,000
Carbaril	4,780	0,076	Dimetoato	0,000	0,000
Kresoxim-metil	4,629	0,059	Pyraclostrobin	0,000	0,000
Metidation	3,988	0,084	Piridaben	0,000	0,000
Pirimetanil	2,841	0,363	Fluquinconazole	0,000	0,000
Phosmet	2,802	0,065	Fenbuconazole	0,000	0,000
Simazina	2,368	0,108	Acetamiprid	0,000	0,000
Trifloxystrobin	1,378	0,753	Azinfos-metil	0,000	0,000
Difeconazole	1,136	0,086	Cyaloctrina	0,000	0,000
Pendimetalina	0,918	0,443	L-Cyaloctrina	0,000	0,000

**Producto determinado en las muestras pero no confirmado.*

De acuerdo a los resultados obtenidos, en el caso de las muestras de pozos-norias sólo un 28% sobrepasó la norma Europea y en el caso de aguas superficiales un 48%, sin embargo lo destacable fue que:

1. Ninguna muestra sobrepasó los límites o concentraciones de alerta, actualmente existentes en Estados Unidos.
2. De las diez primeras frecuencias de plaguicidas detectados en aguas superficiales, siete sí fueron utilizados en algunos de los predios durante los 36 meses de monitoreo, pero en el caso de las muestras provenientes de los pozos-norias sólo 5 de los 10 residuos con mayor frecuencia de detección fueron utilizados en los predios.
3. Tanto las mayores concentraciones determinadas así como las frecuencias de detección más altas fueron en unos 85% de los casos encontradas en las aguas de entrada a los predios, y sólo un 15% en las aguas de salida.
4. Ninguna de las concentraciones máximas de los residuos de plaguicidas determinadas en las muestras de aguas superficiales y pozos-norias se encontraron en forma sistemáticas a través del tiempo, y todas correspondieron a eventos aislados.

Al considerar los resultados obtenidos en los 36 meses de monitoreo es posible indicar que el impacto que se está produciendo en las aguas por el uso de los plaguicidas en la producción frutícola de estos huertos, manejados por COPEFRUT S.A., considerando como referenciales respecto a otros huertos que se manejan también bajo certificaciones BPA y otras, sería mínimo y por ende se habría logrado el efecto deseado. Sin embargo hay ciertas “luces de advertencia” que nos deben preocupar, y radican principalmente en la inexistencia actual, a nivel nacional, de una norma oficial de calidad de aguas con relación a residuos de plaguicidas. Más aún en la Norma Chilena Oficial (NCh 1333. Of 78 modificada en 1987) se indica en el punto para insecticidas (Punto 6.1.5.2) “No se considera que tengan efectos perniciosos en agua para riego” y en el caso de herbicidas “La Autoridad Competente se debe pronunciar en cada caso específico”. Esta falencia nos deja, como país, expuestos frente a nuestros recibidores, dado que al no tener una norma propia, y en el caso de una auditoría ambiental, nos evaluarían bajo la norma imperante en el país recibidor, y por ende fácilmente podríamos quedar catalogados como país productor de bajo compromiso ambiental, y más aún catalogar a alguna de nuestras fuentes de agua como “contaminadas”, en el caso de que se nos aplicara la norma europea.

Otro punto relevante a considerar se refiere al efecto de otras actividades agrícolas que podrían estar aumentando el riesgo de contaminación de aguas, como es el caso de los cultivos anuales. Por ejemplo dentro de los residuos con mayor frecuencia de detección en aguas superficiales y de pozos-norias se encontró s-metolaclo y atrazina, ambos herbicidas utilizados ampliamente en la producción de maíz. Aunque las concentraciones determinadas fueron muy bajas, nos ofrecen una luz de advertencia.

5. Origen de la contaminación de las aguas con plaguicidas



Como se indicó anteriormente, solamente un 15% de los casos de las muestras de agua que presentaron una concentración por sobre $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$ en algún momento, correspondió a un plaguicida utilizado en alguno de los predios en estudio, y los casos identificados de contaminación correspondieron a tres tipos:

5.1. Deriva sobre aguas superficiales.

Como se observa en el Cuadro 15 se detectaron los plaguicidas methidation, flusilazol, kresoxim-metil e iprodione en el predio de la comuna de Molina, en las muestras de aguas de entrada y salida. Sólo methidation aumentó su concentración en las aguas de salida.

Cuadro 15. Plaguicidas y concentraciones detectadas en aguas superficiales de entrada y salida en el predio de la comuna de Molina, el día 7 (Proyecto INNOVA 08 CT11 PUT-19).

Puntos muestreo	Plaguicidas			
	Methidation	Flusilazol	Kresoxim-metil	Iprodione
	$\mu\text{g L}^{-1}$			
Entrada (Puntos A1, A2 y A5)	0,035	0,840	0,501	0,190
Salidas (Puntos A6 y A7)	0,430	0,164	0,140	0,203
Balance (Salida – Entrada)	0,395	-0,676	-0,361	0,013

Durante los días 7 y 8 de Enero del 2010, el insecticida methidation ($1,8 \text{ kg ha}^{-1}$ en 1.800 L ha^{-1}) fue aplicado en los dos cuarteles de manzano, los que son atravesados por uno de los canales que lleva el agua de riego que se utiliza en el predio (Figura 21) y se podría pensar que la aplicación de methidation contaminó dichas aguas. Es decir, modificando la eficiencia en la aplicación del producto, ya sea disminuyendo mojamiento, o mejorando la tecnología de boquillas, o considerando al momento del establecimiento de los huertos zonas de seguridad al borde de los canales, resultarían en una reducción del riesgo de volver a producir una contaminación en esta fuente de agua.

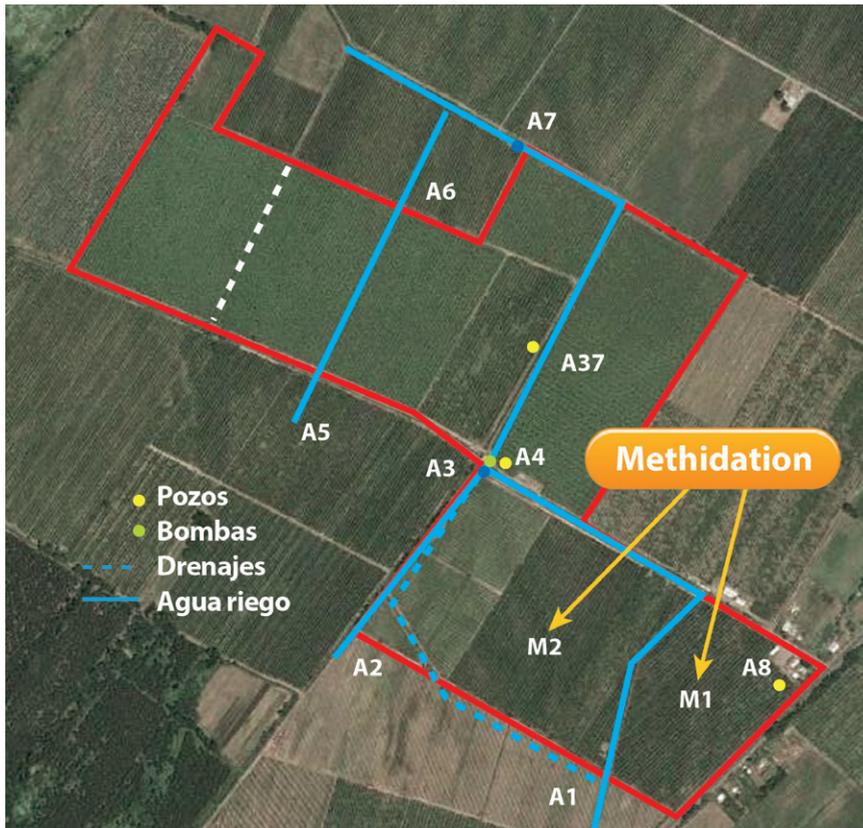


Figura 21. Predio comuna de Molina. Puntos A1, A2 y A5 corresponden a los lugares de monitoreo de aguas de entrada. Puntos A6 y A7 corresponden a los lugares de monitoreo de aguas de salida. Sectores M1 y M2 corresponden a los cuarteles plantados con manzano.

5.2. Desorción y escorrentía superficial (“run-off”).

Escorrentía superficial o “run-off”, corresponde al fenómeno por el cual un exceso de agua (derivado de lluvias o riegos en exceso) produce la saturación del suelo lo que trae como consecuencia que por un lado los plaguicidas adsorbidos pasen a la solución suelo (Desorción), la cual posteriormente los acarrea hasta alcanzar los drenajes superficiales y causes de agua, y por otro lado el agua en exceso arrastra suelo, el cual tiene adsorbido los plaguicidas, llevándolos a los causes de agua (Escorrentía superficial).

El 10 Octubre del 2009 se aplicó el fungicida Penconazol (240 g ha^{-1}), con un mojamiento de 2.000 L ha^{-1} al follaje de los manzanos (5,1 ha regadas a través de

un sistema de microaspersión), de uno de los predios de la comuna de Sagrada Familia (Figura 22). No se detectó ninguna traza de este producto en las aguas de salida hasta el monitoreo del 7 de Enero del 2010, aproximadamente 78 días después de la aplicación del fungicida.



Figura 22. Predio comuna de Sagrada Familia. Puntos A10, A35 y A36 corresponden a los lugares de monitoreo de aguas de entrada. Puntos A9 y A14b corresponden a los lugares de monitoreo de aguas de salida. Sectores indicados con flechas verdes corresponden a los cuarteles plantados con manzano que recibieron la aplicación de Penconazol.

Al analizar la información tal cual como se presenta, considerando fechas de aplicación versus momento de detección de los residuos en el agua, no se encuentra una explicación lógica, salvo que el fungicida encontrado en el agua sea un falso-positivo. Sin embargo, al analizar los residuos en el suelo desde la aplicación del producto hasta su disipación total (Figura 23), se pudo determinar que a los 70 días después de la aplicación, aún existía penconazol en el suelo (estrato 0-5 cm), aproximadamente $9,92 \mu\text{g kg}^{-1}$ de penconazol, lo que correspondió casi a un 34% de lo cuantificado después de su aplicación. Además, es interesante destacar que de acuerdo a la masa del plaguicida aplicado en el huerto, aproximadamente $48.000 \text{ mg ha}^{-1}$, y la masa determinada en el suelo después de su aplicación ($18.120 \text{ mg ha}^{-1}$), se podría indicar que aproximadamente un 37% de lo aplicado llegó al suelo, lo que ratifica la idea de mejorar todo lo concerniente a eficiencia de aplicación, específicamente volumen de mojado acorde al volumen de masa vegetal a tratar, presión de aplicación, prolijidad de la aplicación, etc.

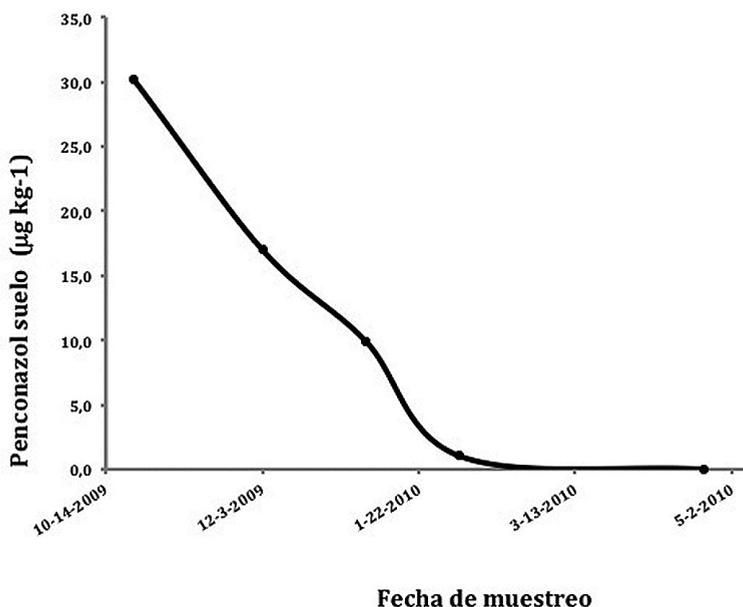


Figura 23. Concentración de residuos de penconazol en el suelo (estrato 0-5 cm) en los monitoreos realizados después de su aplicación (21/10/2009), en un huerto de manzanos en la comuna de Sagrada Familia (Proyecto INNOVA 08 CT11 PUT-19).

5.3. Contaminación difusa.

La contaminación difusa es uno de los puntos más complejos relacionado con el tema de contaminación de aguas con plaguicidas, principalmente debido a: 1) que los monitoreos son aislados, o sea se trata de muestras tomadas en forma puntual, 2) que no se sabe si el evento fue momentáneo o se manifestó en forma periódica durante el año, o se enmarca con una cierta estacionalidad. Esto hace muy difícil saber por qué se produjo la contaminación o cuales son las implicancias que pudiera tener. Así durante el año 2010, específicamente entre los meses Enero y Febrero, se determinó en el predio de la comuna de Teno residuos de dimetoato en dos puntos de monitoreo de las aguas de salida del predio (Figura 24), insecticida que no figuraba en los registros de aplicación, así como tampoco se determinaron residuos en las aguas de ingreso ni en los suelos muestreados.

Al revisar los sectores vecinos a este predio se pudo constatar que el terreno ubicado entre los puntos de monitoreo A30 y A31 presentó una rotación de cultivos durante los 36 meses que duró el estudio, que incluyó tomate, habas,

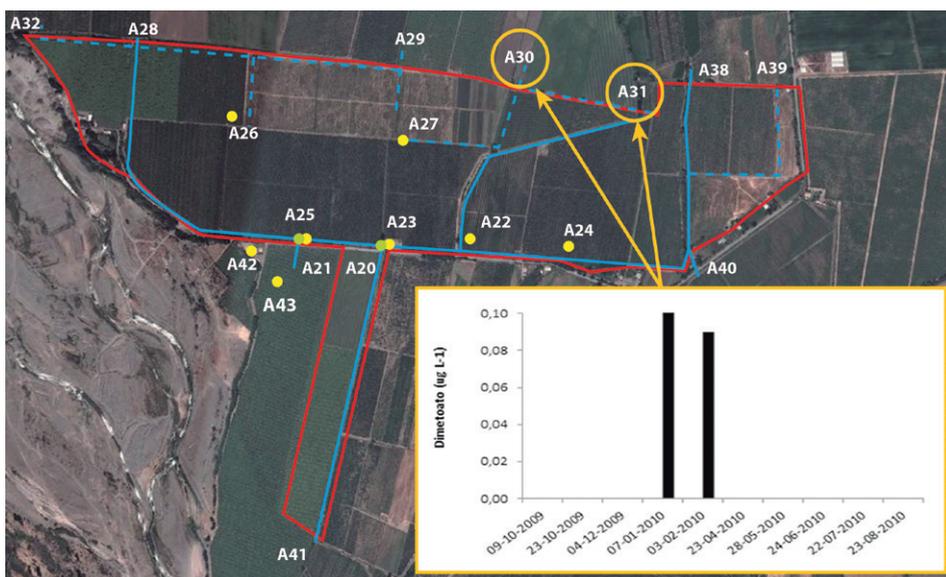


Figura 24. Predio comuna de Teno. Puntos A21, A40 y A41 corresponden a los lugares de monitoreo de aguas de entrada. Puntos A28, A29, A30, A31, A32, A38 y A39 corresponden a los lugares de monitoreo de aguas de salida.

coliflor, arvejas y cebollas, todos cultivos en los cuales se encuentra registrado el insecticida dimetoato. Obviamente, en el caso de los análisis ambientales, y más aún al nivel de detección que se utilizó en este estudio ($0,1 \mu\text{g L}^{-1}$), existe el riesgo de estar enfrentado a “incertidumbres analíticas”, sin embargo, en este caso en particular sí se puede pensar que existió un origen probable del residuo de dimetoato detectado, explicado como una contaminación difusa.

Todos los casos antes indicados, que son algunos ejemplos de las principales situaciones encontradas, indican que el riesgo de contaminar las fuentes de agua con plaguicidas es una realidad que puede ser modificada en base a una actitud que busque minimizar ese riesgo. Dentro de las herramientas que ya se pueden comenzar a utilizar, en base a la información generada durante el desarrollado en este proyecto, es el uso de índices de riesgo ambiental que permitan seleccionar los plaguicidas en base al “riesgo de contaminar”. Lo que significa que de todas las opciones existentes para controlar una plaga u enfermedad, se debería utilizar la opción que presente el menor riesgo potencial.

Dentro de los índices evaluados, fue el IRA o Índice de Riesgo Ambiental o ERI (Environmental Risk Index)(Pagina 27), el que mostró muy buena correlación entre el riesgo relativo entregado por el modelo y los resultados obtenidos en los monitoreos de suelo y agua. Como ya se explicó anteriormente, este índice se compone de dos términos, el primero que estima el riesgo relativo de que un plaguicida se transforme en un contaminante de aguas (ERI-carga), y el segundo mide el impacto potencial del plaguicida, ya que incluye el Perfil Toxicológico.

En base a los resultados del monitoreo de aguas superficiales y pozos-norias, durante las temporadas 2009 y 2010, se buscó validar este índice. Esto respecto a la relación existente entre el ranking de riesgo relativo que este modelo entrega, versus la frecuencia de detección y concentraciones máximas encontradas en las aguas para los plaguicidas utilizados en los predios estudiados (Cuadro 6).

Los resultados mostraron que no existió una correlación significativa entre los valores del IRAcarga y la frecuencia de detección de los plaguicidas, lo cual era de esperar porque el modelo no incorpora en su cálculo el número de aplicaciones por temporadas (Figura 25). Sin embargo, la correlación entre los valores de IRAcarga con la concentración máxima determinada fue altamente significativa, $r=0,64$ y $r=0,8$ ($p\leq 0,003$) para aguas de pozos-norias y superficiales, respectivamente (Figura 26).

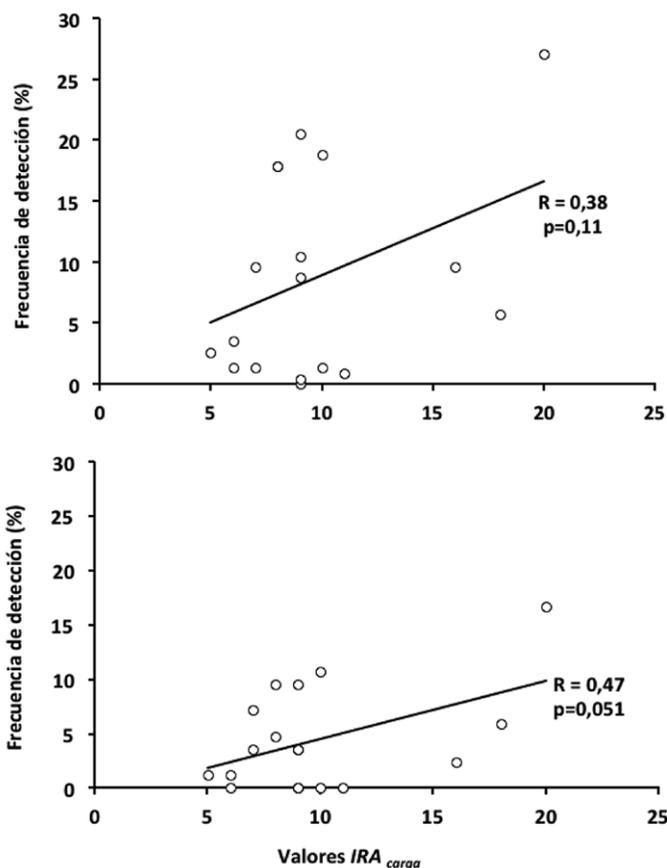


Figura 25. Correlación entre el riesgo relativo determinado en base al IRAcarga y la frecuencia de detección en: A) Aguas Superficiales y B) Aguas en pozos-norias, calculados en base a los valores del Cuadro 6 y los resultados de los monitoreos realizados entre Septiembre 2009 y Marzo 2011, en cada uno de los 44 puntos, en los cinco predios en estudio (Proyecto INNOVA 08 CT11 PUT-19).

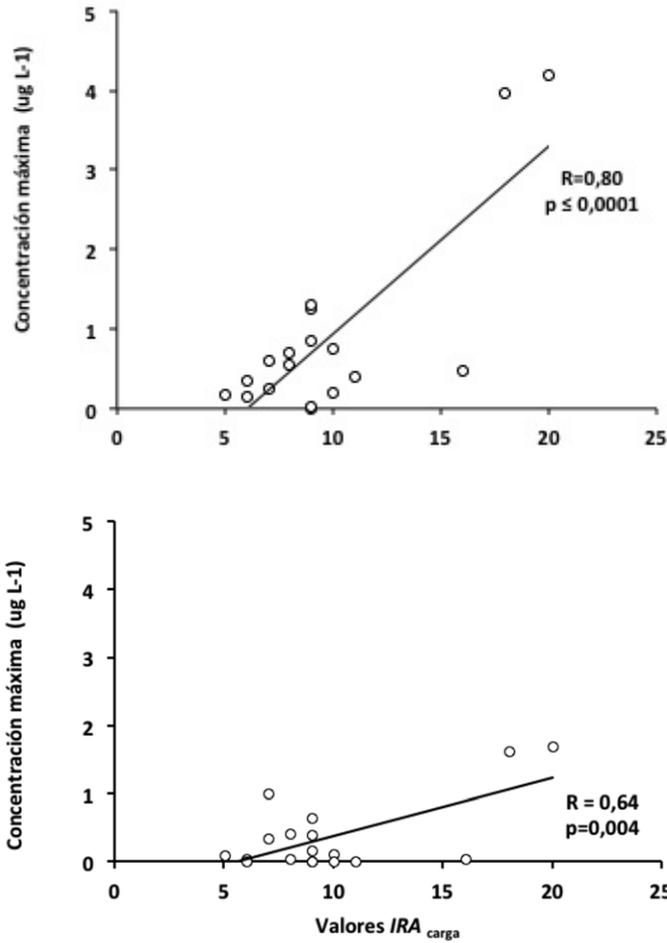


Figura 26. Correlación entre el riesgo relativo determinado en base al IRA carga y la concentración máxima determinada en: A) Aguas Superficiales y B) Aguas en pozos-norias, calculados en base a los valores del Cuadro 6 y los resultados de los monitoreos realizados entre Septiembre 2009 y Marzo 2011, en cada uno de los 44 puntos, en los cinco predios en estudio (Proyecto INNOVA 08 CT11 PUT-19).

La información generada en los cuatro años de investigación de este proyecto, la cual hemos resumido en este libro muestra la complejidad de la temática “Dinámica Ambiental y Destino de los Plaguicidas”. Una vez que se entienda como ellos interactúan en el medio al ser usados en la producción agrícola, se podrán tomar medidas que permitan avanzar hacia una producción sustentable, desde el punto de vista ambiental, económico y social. Nada se gana con estigmatizar el uso de uno o varios plaguicidas, en especial a los herbicidas en base a comentarios u observaciones sin una real base científica. Es necesario

conocer como las características físico-químicas de un plaguicida determinarán su comportamiento en las diferentes situaciones de suelo y clima. De esta forma se podrán tomar medidas de prohibición de uso para condiciones bien definidas, en las que el riesgo sobrepase los límites aceptables, y no para otras situaciones, como también establecer limitaciones de uso de ciertos plaguicidas en determinadas condiciones. Sin embargo, es primero imperioso determinar cuáles son esos límites, o sea hay que reglamentar con criterio científico que es aceptable y que no es aceptable, en términos de residuos en nuestras aguas. De este modo se podrán tomar las medidas que permitan evitar el riesgo y mitigar cualquier impacto que de su mal uso se genere.

Esperamos que las autoridades comprendan que este tipo de información se obtiene con mucho trabajo y por varios años consecutivos de investigación. Un país que busca su desarrollo no puede estar ajeno a la preocupación ambiental, pero esta preocupación no generará resultados, si no va acompañada de investigación sistemática, realizada en forma permanente, con el objeto de monitorear año a año cual es la situación real de nuestras aguas en cuanto a residuos, como resultado del uso de los plaguicidas.

6. Bibliografia



Abrantes, N., Pereira, R., Goncalvez, F. 2010. Occurrence of Pesticides in Water, Sediments, and Fish Tissues in a Lake Surrounded by Agricultural Lands: Concerning Risks to Humans and Ecological Receptors, *Water and Air Pollution*, 212-277

Alister C., López R., Kogan, M. 2005. Simazine dynamics at vineyard soil at Casablanca valley, Chile. *Pest Manag Sci.* 61: 1083-1081.

Alister, C., Kogan, M. 2006. ERI: Environmental Risk Index. A simple proposal to select pesticides in agricultural conditions. *Crop Protection* 25: 202-211.

Alister, C., Rojas, S., Gómez, P., Kogan, M. 2008. Dissipation and movement of flumioxazin in soil at four field sites in Chile. *Pest Manag.Sci.* 5, 579-583

Alister, C., Gómez, P., Rojas, S., Kogan, M. 2009. Pendimethalin and oxyfluorfen degradation under two irrigation conditions over four year applications. *J. Environ. Sci. and Health*, 44: 337-343.

Alister, C., Kogan, M. 2006, ERI: Environmental Risk Index. A simple proposal to select agrochemicals for agriculture use. *Crop Protection* 25: 202-211

Alister, C., Araya, M., Kogan, M. 2011. Effect of physicochemical soil properties of five agricultural soils on herbicide adsorption and leaching. *Cien. Inv. Agr.* 38(2): 243-251

Allan, I., House, W., Parker, A., Carter, J. 2004. Transport and distribution of lindane and simazine in a riverine environment: measurements in bed sediments and modeling. *Pest. Manag. Sci.* 60:417-433.

Ames, B. 1997. Comments on the National Academy Report, *Pesticides in the Diets of Infants and Children*. Cited by Dennis Avery in *Salvando el Planeta con Plaguicidas y Plástico*. Hudson Institute, Indianapolis, Indiana, 318p.

Beulke, S., Brown, C. 2001. Evaluation of methods to derive pesticide degradation parameters for regulatory modelling. *Biol. Fert. Soils*, 33: 558-564.

Burnside, O., Schmidt, E., Behrens, R. 1961. Dissipation of simazine from the soils. *Weeds*, 9: 477-484.

Briggs, G. 1981. *Theoretical and experimental relationships between soil adsorption, octanol-water partition coefficient, watersolubilities, bioconcentration factors, and parachor*. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 29, 1050-1059.

Burnside, O., Behrens, R. 1961 *Phytotoxicity of simazine*. *Weeds* 9: 145-157.

Chaabane, H., Vulliet, E., Calvayrac, C., Coste, C., Cooper, J. 2008. *Behavior of sulcotrione and mesotrione in two soils*. *Pest Manag. Sci.* 64, 86-93.

Crosby, D. 1998. *Environmental Transport*. In: *Environmental Toxicology and Chemistry*. Oxford University Press, New York, USA, pp. 51-67.

Cohen, S., Wauchope, R., Klein, W., Eadsforth, C., Graney, R. 1995. *Offsite transport of pesticide in water: mathematical models of pesticide leaching and runoff*. *Pure and Applied Chem.*, 12, 2109-2148.

Capri, E., Cavanna, S., Trevisan, M. 1999. *Ground and surface water bodies contamination by pesticide use in paddy field*. In: Capri, C., Cervelli, A (eds). *Environmental risk parameters for use of plant protection products in rice*. *Tipolitografia Piacenza*, 48-71.

Charizopoulos, E., Papadopoulou-Mourkidou, E. 1999, *Occurrence of pesticide in rain of the axio stream basin, Greece*. *J. Environ. Sci. Tech.*, 33, 2363-2368

Cerejra, M. 2000. *Simazine, metribuzine and nitrates in ground water of agricultural areas of portugal*. *Toxi. Environ. Chem.*, 75:245-253

Dowdy, R., Dolan, M., Lamb, J., Koskinen, W. 2000. *Assymetrical distribution and dissipation of band-applied atrazine in soil*. *J. Environ. Qual.*, 29:1291-1297.

Dubus, I., Beulke, S., Brown, C. 2002. *Calibration of pesticide leaching models: critical review and guidance for reporting*. *Pest Manag. Sci.*, 58, 745-758.

Garratt, J., Kennedy, A. 2006. *Use of models to assess the reduction in contamination of water bodies by agricultural pesticides through the implementation of policy instruments: a case study of Voluntary Initiative in the UK*. *Pest.Manag.Sci.*, 62: 1138-1149.

García, L., Fernandez-Quintanilla, C. 1991. *Fundamentos Sobre Malas Hierbas y Herbicidas*. Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación, Servicio de Extensión Agraria, España, 348 p.

Gustafson, D. 1989. *Groundwater ubiquity score: a simple method for assessing pesticide leachability*. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 8, 339-357.

Hamaker, J. 1975. *The interpretation of soil leaching experiments*, In: *Environmental Dynamics of Pesticides*, Haque, R., Freed, V, (eds.) Plenum Press. New York, USA. pp. 115-133.

Hill, G., MacGahan, J., Baker, D., Finnerty, C., Bingeman, ? ?. 1955. *Agronomy Journal*, 47: 93

Helling, C., Turner, B. 1968. *Pesticide mobility: Determination by soil thin-layer chromatography*. *Science*, 162, 562-563.

Helling, C. 1971. *Pesticide Mobility in soils II. Applications of soil thin-layer chromatography* .*Soil Science Society American Proceedings*, 35, 737-743.

Jury, W., Focht, D., Farmer, W. 1987. *Evaluation of pesticide groundwater pollution potential from standard indices of soil-chemical adsorption and biodegradation*. *J. Environ. Qual.*, 16: 422-428.

Kogan, M., Pérez, A. 2003. *Herbicidas: Fundamentos fisiológicos y bioquímicos del modo de acción*. Ed. Universidad Católica de Chile. Santiago. 333p.

Kogan, M., Rojas, S., Gómez, P., Suárez, F., Muñoz, J.F., Alister, C. 2007. *Evaluation of six pesticides leaching indexes using field data of herbicides application in Casablanca Valley*. *Water Sci. Tech.* 2, 169-178.

Kogan, M., Alister, C. 2010. *Rainfall Effect on Dissipation and Movement of Diuron and Simazine in a Vineyard Soil*. *Planta Daninha*, 28: 1059-1071

Kovach, J., Petzoldt, C., Degni, J., Tette, J. 1992. *A method to measure the environmental impact of pesticides*. *New York's Food and Life Sciences Bulletin*, 139, 1-8.

Kookana, R., Correl, R., Miller, R. 2005. *Pesticide Impact Rating Index-A pesticide Risk Indicator for Water Quality*. *Water, Air, and soil Pollution* 5: 45-65.

Laskowski, D., Goring, C., Mc Call, P., Swann, R. 1982. *Terrestrial environment*. In: *Environmental Risk Analysis for Chemicals*, R.A. Conway (ed.), Van Nostrand Reinhold Co., New York, USA, pp. 198-240.

Landry, D., Dousset, S., Andreux, F. 2006. *Leaching of oryzalin and diuron through undisturbed vineyard soil columns under outdoor conditions*. *Chemosphere* 62, 1736 – 1747.

Liu, F., Prather, T. 2000. *Fate of simazine in a drip-irrigated vitisviniferavineyard*. *Weed Sci.*, 48, 514-517.

Levanon, D., Codling, E., Meisinger, J., Starr, J. 1993. Mobility of agrochemicals through soil and two tillage systems. *J. Environ. Qual.*, 1, 155-161.

Meeks Y., Dean, J. 1990. Evaluating groundwater vulnerability to pesticides. *Journal Water Resource Planning Manag.*, 116, 693-707.

Miao, Z., Padovani, L., Riparbelli, C., Ritter, C., Trevisan, M., Capri E. 2003. Prediction of the environmental concentration of pesticide in paddy field and surrounding surface water bodies. *Paddy Water Environ.* 1: 121-132.

NAWQA, National Water-Quality Assessment Program. Summary Statistic; Preliminary results from Cycle I of the National Water Quality Assessment Program, 1992-2001. http://ca.water.usgs.gov/pnsp/pestgw/Pest-GW_2001_text.html (2013).

Nicholls, P. 1994. PETE-Physico-chemical Evaluation: The Environment-expert system for pesticide preregistration assesement. *Proceedings BCPC, Pest and Deseases, Brighton, UK*, 1337 – 1342.

MINSAL. Intoxicaciones Agudas por Plaguicidas, Red Nacional de Vigilancia Epidemiológica (REVEP). Situación Epidemiológica 1998. <http://epi.minsal.cl/epi/html/public/public1.htm>. Revisado el 5 de Noviembre del 2013.

?? Ngidlo, R. 2013. Impacts of Pesticides and Fertilizers on Soil, Tail Water and Groundwater in Three Vegetable Producing Areas in the Cordillera Region, Northern Philippines. *American Journal of Experinmental Agriculture*, 3: 780

Oulkar, D.P., Banerjee, K., Patil, S.H., Upadhyay, A.K., Taware P.B., Deshmukh M.B., Adsule P.G. 2008. Degradation kinetics and safety evaluation of buprofezin residues in grape (*Vitisvinifera* L.) and three different soils of India. *Pest Manag. Sci.*, 2, 183-188.

Ross, M., Lembi, A. 1999. *Applied Weed Science*. Simon & Schuster Books for Young Readers, 340p.

Rao, P., Hornsby, A., Jessup, R. 1985. Indices for ranking the potential for pesticide contamination of groundwater. *Proceedings of the Soil and Crop Science Society of Florida*, 44, 1-8.

Spadotto, C. 2002. Screening method for assessing pesticide leaching potential. *Pesticidas. Revista Ecotoxicologia e Meio Ambiente*, 12, 69-78.

Spalding, R., Exner, M., Snow, D., Cassada, D., Burbach, M., Monson, S. 2003. Herbicides in ground water beneath Nebraska`s management systems evaluation area. *J. Environ. Qual.*, 32, 92-99.

Simunek, J., Sejna, M., van Genuchten, M. 1998. HYDRUS-1D. Simulating water flow, heat and solute transport in one-dimensional variably saturated media, International Groundwater Modeling Center, Colorado School of Mine, Riverside, California, E.U.A, p. 204.

Shuldt P., Burchfield, H., Bluestone, H. 1957. Stability and movement studies on the new experimental nematocide 3, 4-dichlorotetrahydrothiophene-1, 1-dioxide in soil. *Phytopathology* 47: 534.

Singh, B., Walker, A. 2006. Microbial degradation of organophosphorus compounds. *FEMS Microbial Rev.*, 3:428-71.

Stearman, G., Wells, J. 1997. Leaching and runoff of simazine, 2, 4-D, and bromide from nursery plots. *J. Soil and Water Con.* 52, 137-144.

Smith, A., Feldman, A., Stone, G. 1957. Mobility of N-1-naphthylphthalamic acid (Alanap-1) in soil. *J. Agric. Food Chem.* 5, 745-748.

Suarez, F., Bachmann, J., Muñoz, J.F., Ortiz, C., Tyler, S., Alister, C., Kogan, M. 2007. Transport of simazine in unsaturated sandy soil and predictions of its leaching under hypothetical field conditions. *Journal of Contaminant Hydrology*, 94, 166-167.

Suarez, F., Guzman, E., Muñoz, J.F., Bachmann, J., Ortiz, C., Alister, C., Kogan, M. 2013. Simazine transport in undisturbed soils from a vineyard at the Casablanca valley, Chile. *J. Environ. Manag.* 117, 32-41.

Starner, K., Spurlock, F., Gill, S., Goh, K., Feng, H., Hsu, J., Lee, P., Tran, D., White, J. 2005. Pesticide residues in surface water from irrigation-season monitoring in the San Joaquin Valley, California, USA. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* , 74: 920-927.

Troiano, J., Johnson, B., Powell, S., Schoenig, S. 1994. Use of cluster and principal component analyses to profile areas in California where groundwater has been contaminated by pesticides. *Environ. Monitoring Assessing* 32, 269-288.

