

**CUANTIFICACIÓN DE PLAGUICIDAS EN SUELOS Y AGUAS PROVENIENTES
DE VENTAQUEMADA (BOYACÁ)**

WILLIAM ROBERTO ALZA CAMACHO

CÓDIGO: 201413372

**UNIVERSIDAD PEDAGÓGICA Y TECNOLÓGICA DE COLOMBIA
FACULTAD DE INGENIERÍA
ESCUELA DE POSGRADOS
MAESTRÍA EN INGENIERÍA AMBIENTAL
TUNJA
2018**

**CUANTIFICACIÓN DE PLAGUICIDAS EN SUELOS Y AGUAS PROVENIENTES
DE VENTAQUEMADA (BOYACÁ)**

WILLIAM ROBERTO ALZA CAMACHO

CÓDIGO: 201413372

Trabajo para optar el título de Magister en Ingeniería Ambiental

Directora:

M.Sc. SANDRA PATRICIA CHAPARRO ACUÑA

Co-directora:

M.Sc. MÓNICA YADIRA DOTOR ROBAYO

**UNIVERSIDAD PEDAGÓGICA Y TECNOLÓGICA DE COLOMBIA
FACULTAD DE INGENIERÍA
ESCUELA DE POSGRADOS
MAESTRÍA EN INGENIERÍA AMBIENTAL
TUNJA
2018**

Nota de aceptación

Firma del presidente del jurado

Firma del jurado 1

Firma del jurado 2

Tunja, 18 de Abril de 2018

DEDICATORIA

A Dios

Por darme la salud y permitirme alcanzar este logro tan anhelado como lo es la obtención del título de Magister en Ingeniería Ambiental, Además de ello tener la oportunidad de conocer personas extraordinarias y por contar con una familia maravillosa.

A mis padres

Por su apoyo incondicional, por su compañía indeleble, por sus consejos permanentes de superación y perseverancia y ante todo por sus valores ilustrados durante la enseñanza de mi vida los cuales me han permitido estar en este punto de mi vida.

A mis hermanos

Por estar conmigo y apoyarme siempre en momentos de dificultad, así mismo en aquellos momentos de aciertos y desaciertos confortándome con sus consejos y enseñanzas durante la realización de este nuevo proyecto de vida.

A mi novia

Por apoyarme constantemente e impulsarme a una exigencia firme y permanente cada día en los momentos de mayor dificultad y adversidad, por el tiempo y comprensión

AGRADECIMIENTOS

Al finalizar un trabajo tan arduo y lleno de dificultades como el desarrollo de una tesis de maestría es inevitable querer tener en cuenta a cada uno de aquellas personas que hicieron posible la culminación de este documento. Es por ello que la magnitud de este aporte no hubiese sido posible sin la participación de personas e instituciones que han facilitado las cosas para que este trabajo llegue a un feliz término.

Por ello, es para mí un verdadero placer utilizar este espacio para expresar de manera especial y sincera mis agradecimientos a la profesora Sandra Patricia Chaparro, por su colaboración, paciencia, disponibilidad y constante apoyo durante el desarrollo del trabajo de grado. Le agradezco también el haberme facilitado siempre los medios suficientes para llevar a cabo todas las actividades propuestas durante el desarrollo de esta tesis. Muchas gracias

Quiero expresar también mis más sinceros agradecimientos al Grupo de Investigación en Química Ambiental (GIQUA), por permitirme hacer uso de sus instalaciones, equipos y demás en la realización de cada una de las actividades formuladas en el anteproyecto. Adicional a los integrantes Lorena Moreno Mariño y en especial a José Mauricio García por su colaboración permanente.

Extender mis agradecimientos a COLCIENCIAS por la financiación de este proyecto bajo el proyecto macro "Sistemas de detección in situ de plaguicidas en la cadena de papa al alcance de los agricultores".

Al grupo de investigación BIOCATALISIS encabezada por el profesor José Jobanny Martínez, por brindarme el espacio en la etapa de redacción, al igual quiero agradecerles a sus integrantes del grupo Tatiana y Alejandra por hacer de este tiempo momentos gratos.

RESUMEN

Se validaron los métodos voltamétricos para la cuantificación de glifosato, paraquat y mancozeb en aguas y suelos. El estudio fue llevado a cabo en un analizador voltamperométrico usando como electrolito de soporte solución buffer Britton-Robinson, electrodo de trabajo de carbón vítreo, Ag/AgCl como electrodo de referencia y platino como electrodo auxiliar. La validación fue llevada a cabo por dos analistas quienes evaluaron seis lotes compuestos por dos muestras naturales, dos estándares y dos muestras adicionadas o fortificadas. Para glifosato se obtuvo un límite de detección de 40 ppb, un límite de cuantificación de 50 ppb, una precisión de 6,04% expresada como coeficiente de variación y una exactitud de 3,10% expresada como porcentaje de error. Los parámetros de validación del paraquat fueron límite de detección de 130 ppb, límite de cuantificación de 190 ppb, precisión de 4,23 % expresada como coeficiente de variación y exactitud de 3,93% expresa en términos de porcentaje de error. El método validado de mancozeb tuvo un límite de detección de 3×10^{-4} ppm, un límite de cuantificación de 0,5 ppm, una precisión de 8,23% expresada como coeficiente de variación y una exactitud de 5,31% expresa en términos de porcentaje de error. Se tomaron 30 muestras de aguas de las veredas de Montoya, Bojirque y Puente de Boyacá ubicadas en la zona norte del Municipio de Ventaquemada, se analizaron fisicoquímicamente y se les determinó la concentración de plaguicidas con los métodos validados. Los parámetros que no cumplieron con los límites establecidos por la Resolución 2115 de 2007 para aguas potables, fueron: el pH, la turbiedad y los nitritos. Las concentraciones de glifosato, mancozeb y paraquat en las aguas de las tres veredas oscilaron entre 0,202 - 2,510 mg/L, 0,058 - 2,453 mg/L y 0,151-1,498 mg/L, respectivamente. La mayoría de las muestras de agua analizadas no cumplen con los límites máximos permisibles para plaguicidas según resolución 631 de 2015, por tanto, los altos niveles en el recurso hídrico son un riesgo para la salud de los agricultores y sus familias. Las concentraciones de glifosato, mancozeb y paraquat en suelos variaron entre: 0,231-2,191 mg/L, 0,232-4,261 mg/L y 0,417-1,514 mg/L, respectivamente. Aunque no hay normatividad vigente en cuanto a residuos de plaguicidas en suelos, su concentración es alta comparada con otros estudios.

Palabras clave: recurso hídrico, suelos, glifosato, paraquat, mancozeb.

CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	12
1. OBJETIVOS	13
1.1 OBJETIVO GENERAL.....	13
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	13
2. MARCO TEÓRICO Y ESTADO DEL ARTE	14
2.1 LA PAPA.....	14
2.2 PLAGUICIDAS.....	15
2.2.1 Glifosato	17
2.2.2 Paraquat	18
2.2.3 Mancozeb	19
2.2.4 Persistencia Ambiental	19
2.2.5 Hidrólisis Química	20
2.2.6 Cuantificación	20
2.3 VALIDACIÓN DE MÉTODOS ANALÍTICOS	21
2.3.1 Atributos del método	22
2.4 VOLTAMETRÍA	24
2.4.1 Voltametría de barrido lineal	24
2.4.2 Voltametría de onda cuadrada	25
2.4.3 Voltametría diferencial de pulso	25
3. METODOLOGÍA	26
3.1 MATERIALES	26
3.2 EQUIPOS	26
3.3 PREVALIDACIÓN DE LOS MÉTODOS	26
3.4 VALIDACIÓN DE LOS MÉTODOS	27
3.5 MUESTREO	28
3.5.1 Suelos	28
3.5.2 Aguas	29
3.6 CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DEL SUELO Y AGUA.....	30
3.6.1 Suelos	30

3.6.2 Aguas	30
3.7 CUANTIFICACIÓN DE PLAGUICIDAS EN SUELOS Y AGUAS MEDIANTE LOS MÉTODOS VALIDADOS	30
3.7.1 Extracción de los plaguicidas	30
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	32
4.1 VALIDACIÓN DE LOS MÉTODOS ANALÍTICOS PARA LA CUANTIFICACIÓN DE PLAGUICIDAS	32
4.1.1 Glifosato	32
4.1.2 Paraquat	35
4.1.3 Mancozeb	37
4.2 CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DEL SUELO Y AGUA.....	42
4.2.1 Suelo	42
4.2.2. Aguas	50
4.3 CUANTIFICACIÓN DE PLAGUICIDAS	57
4.3.1 Aguas	57
4.3.2 Suelos	61
5. CONCLUSIONES	64
6. RECOMENDACIONES	66
BIBLIOGRAFÍA	67
ANEXOS	11

TABLAS

Tabla 1. Clasificación de Plaguicidas	15
Tabla 2. Persistencia relativa de plaguicidas	19
Tabla 3. Condiciones optimizadas para cada técnica de análisis	27
Tabla 4. Atributos determinados de los métodos de validación	34
Tabla 5. Parámetros de la validación del método voltamétrico para la cuantificación de paraquat	37
Tabla 6. Parámetros de validación para el mancozeb	40
Tabla 7. Barrido de exploración por la técnica espectrofotométrica	40
Tabla 8. Comparación de atributos para las técnicas instrumentales usadas para la cuantificación de plaguicidas.	41
Tabla 9. Residuos de paraquat, glifosato y mancozeb en aguas provenientes de Ventaquemada	60
Tabla 10. Estudios de cuantificación de glifosato en otros países del mundo	58
Tabla 11. Residuos de paraquat, glifosato y mancozeb en suelos	63

FIGURAS

Figura 1. Ubicación geográfica del municipio de Ventaquemada Boyacá.	¡Error! Marcador no definido.
Figura 2. Ubicación geográfica de los predios para la toma de las muestras	29
Figura 3. Comportamiento electrolítico de glifosato (a) y estructura de glifosato (b)	32
Figura 4. Voltagrama anódico del glifosato.....	33
Figura 5. Curva de calibración del método de glifosato.....	33
Figura 6. Voltagrama anódico del paraquat.....	36
Figura 7. Curva de calibración del método de paraquat	36
Figura 8. Evaluación del rango de pH para el mancozeb	38
Figura 9. Voltagrama del mancozeb.....	38
Figura 10. Curva de calibración del método de mancozeb	39
Figura 11. pH en los suelos analizados	42
Figura 12. Fósforo en los suelos analizados.....	43
Figura 13. Concentraciones de calcio encontradas en los suelos analizados	44
Figura 14. Resultados de magnesio en suelos	45
Figura 15. Concentraciones de potasio en suelos.....	46
Figura 16. Sodio en los suelos analizados	47
Figura 17. Salinidad o conductividad eléctrica en los suelos analizados	48
Figura 18. Resultados de materia orgánica del suelo	49
Figura 19. Concentraciones de aluminio en los suelos	50
Figura 20. pH de las fuentes hídricas aledañas a los cultivos	51
Figura 21. Conductividad de las fuentes hídricas aledañas a los cultivos.....	52
Figura 22. Turbiedad de las muestras de agua analizadas.	53
Figura 23. Nitritos en las muestras de agua analizadas.....	54
Figura 24. Nitratos de las fuentes hídricas aledañas a los cultivos.	55
Figura 25. Cloruros en aguas aledañas a cultivos de papa.	56
Figura 26. Resultados del contenido de fosfato en aguas	57

ANEXOS

Anexo 1. Información plaguicidas	81
Anexo 2. Análisis de varianza	91
Anexo 3. Tablas caracterización fisicoquímica de aguas y suelos	95

INTRODUCCIÓN

La carrera por aumentar la producción, el control de plagas y enfermedades en el cultivo de papa ha dado paso al uso excesivo de productos agroquímicos, entre ellos los plaguicidas, los cuales, debido a múltiples factores como la llegada de nuevas plagas, la adaptación y resistencia desarrollada a muchas de las moléculas utilizadas, generan un uso cada vez más frecuente y en cantidades más altas, muchas veces de forma indiscriminada, sin medir las consecuencias para el medio ambiente y la persistencia de estas moléculas en el agroecosistema del cultivo.

Por esta razón, este estudio se centró en evaluar el contenido de glifosato, paraquat y mancozeb en suelos y aguas de la zona norte del municipio de Ventaquemada (Boyacá) que cuenta con la mayor producción de papa, cultivo en el cual es reconocida la extensa aplicación de este tipo de compuestos para el tratamiento de malezas y mohos. Este proyecto se desarrolló en tres fases dentro de las que están la validación de la técnica analítica de Voltametría de Onda Cuadrada (VOC) para la cuantificación de glifosato, paraquat y mancoze junto con el proceso de toma de muestras en la zona objetivo, caracterización fisicoquímica y finalmente la cuantificación de los compuestos antes mencionados para determinar la residualidad en los sistemas agua y suelo.

Este proyecto hizo parte del Convenio Colciencias-UPTC 0212-2013 titulado “Sistema de detección *in situ* de plaguicidas en la cadena de la papa al alcance de los agricultores”.

1. OBJETIVOS

1.1 OBJETIVO GENERAL

Determinar la concentración de los plaguicidas glifosato, paraquat y mancozeb en suelo y aguas de la zona de mayor producción de papa del municipio de Ventaquemada (Boyacá).

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Validar la técnica de Voltametría de Onda Cuadrada en la cuantificación de glifosato, paraquat y mancozeb estableciendo parámetros como límite de detección, límite de cuantificación, precisión, exactitud.
- ✓ Caracterizar fisicoquímicamente el suelo y agua muestreados bajo las condiciones agroecológicas.
- ✓ Cuantificar los plaguicidas en las matrices suelo y agua.

2. MARCO TEÓRICO Y ESTADO DEL ARTE

2.1 LA PAPA

La papa es un alimento de la canasta familiar muy consumido en el mundo, pues ocupa el cuarto lugar como alimento de mayor importancia después del maíz, trigo y arroz, ya que se adapta fácilmente a los distintos climas y sistemas de cultivo. La superficie cultivada y el consumo per cápita de este alimento ha aumentado en más de 45% desde 1960 (FAO, 2014). Este producto es obtenido a partir de la planta solanácea (*Solanum tuberosum* L) y corresponde al tubérculo subterráneo formado por engrosamiento y formada por piel, cáscara y zona medular, ésta última compuesta de tejido parenquimatoso, almidón y energía (Scott, 2011). El valor nutritivo de la papa es aportado por la proteína, carbohidratos, potasio, vitamina C, otras vitaminas y minerales, además es rico en celulosa, hemicelulosa, pectina, glucoalcaloides, ácidos orgánicos, enzimas, entre otros. Después de la cosecha, contiene un 80% de agua y un 20% de materia seca, de los cuales 60% corresponde a almidón. Su composición varía de acuerdo a factores como variedad de la semilla, localidad donde se produce, tipo de suelo, clima y determinadas condiciones de cultivo, principalmente, aunque también influyen las enfermedades, las plagas, la duración de los ciclos productivos, al igual que se modifica con la preparación a nivel casero y con su procesamiento a nivel industrial (Arismendi, 2002). Debido al contenido nutricional de carbohidratos, vitaminas y minerales, el cultivo de la papa se considera decisivo para la seguridad alimentaria de cientos de millones de personas del mundo en desarrollo (FAO, 2014).

En Colombia, la papa es el producto agrícola de mayor consumo per cápita aparente en el país (62 kg/año), especialmente de la población de estratos socio económicos bajos (Fedepapa, 2015). Aproximadamente 90000 familias se benefician con la explotación directa de este cultivo y se generan cerca de 20 millones de jornales al año; algunas estimaciones consideran que en todo el país el cultivo de la papa genera unos 104456 empleos directos, junto con otros empleos que crea la cadena con relación a los procesos de distribución de insumos, empaques, maquinaria, semillas, procesamiento y comercialización (Fedepapa, 2014). Los departamentos que presentaron mayor producción de papa en el 2014 fueron Boyacá, Cundinamarca, Nariño y Antioquia, entre otros, con un total de 2.490.800 Ton, con un rendimiento de 20,4 Ton/Ha (Fedepapa, 2015). Según datos consolidados para el año 2012 se sembraron un total de 130.525 Ha reportadas a nivel nacional de las cuales 34.880 Ha corresponden al departamento de Boyacá por parte de 50.000 productores de 81 municipios, con una producción de 764.500 toneladas, reflejando un rendimiento promedio de 21.9

ton/ha. Dentro de los municipios boyacenses productores de papa se destacan Toca, Viracacha, Ciénega, Ramiriquí, Boyacá, Úmbita, Turmequé, Ventaquemada, Soracá, Tunja, Samacá, Siachoque, Arcabuco, Cómbita, Chíquiza, Motavita, Tutazá, Belén, Santa Rosa de Viterbo y Pesca (Gobernación de Boyacá, 2014). Ventaquemada se ha caracterizado por ser un municipio con vocación agrícola, gracias a la fertilidad de sus tierras y a su clima especial, destacándose a nivel Departamental y Nacional como productor de papa (Alcaldía de Ventaquemada, 2014).

Desafortunadamente, estudios han encontrado un exceso de plaguicidas como organofosforados y carbamatos en papa, lo que se establece un problema para el consumidor, ya que la fritura no garantiza que se pierdan estas sustancias tóxicas, lo que puede ser un riesgo para éste (Borráez, 2011). Sin embargo, el cultivador reconoce un deterioro en la rentabilidad del producto, por la disminución del rendimiento debido a la presencia de enfermedades y plagas como malezas y enfermedades infecciosas inducidas por hongos como tizón tardío, alternariosis, verruga, roña, sarna pulverulenta, pudrición seca y carbón de la papa (Vademécum y Wale *et al.*, 2008). Como estrategia, las actividades de manejo integrado de las enfermedades se basan en la detección temprana, y el uso de plaguicidas que sirven para prevenir y controlar la aparición de este tipo de estrés biótico (Álvarez, 2004; Zapata, 2000).

2.2 PLAGUICIDAS

La FAO (2012) define el término plaguicida como “cualquier mezcla de sustancias destinadas para prevenir, destruir o controlar cualquier plaga, las especies de plantas no deseadas o animales que causan algún perjuicio en la producción, elaboración, almacenamiento y transporte de productos agrícolas”. La naturaleza de estos compuestos puede ser biológicos, químicos inorgánicos o químicos orgánicos de origen natural o sintético (Tabla 1).

Tabla 1. Clasificación de Plaguicidas

Biológicos (Acción biológica)	Químicos
Bactericidas	Hidrocarburos clorados
Fungicidas	Pesticidas organofosforados
Insecticidas	Carbamatos
Herbicidas	S- triazinas

Fuente: Riaño (2012).

La FDA en sus programas de protección alimentaria ha desarrollado un sistema de control de pesticidas en alimentos, disponiendo de análisis estandarizados en

manuales como el Pesticide Analytical Manual (PAM) (Trujillo, 2006). Actualmente se utilizan plaguicidas en todo el mundo de diferente naturaleza química principalmente en el sector agrícola, la utilización de éstos a nivel mundial ha originado problemas que afectan el medio ambiente y la salud humana, ya que la liberación de plaguicidas puede provocar procesos de transformación que permite su transporte a través de agua, aire, subsuelo y organismos vivos (Comisión Nacional del Medio Ambiente, 1998).

Los plaguicidas utilizados en la prevención y control de las plagas causantes de enfermedades infecciosas de la papa (*Solanum tuberosum*) en cualquiera de las actividades de producción o comercialización del producto son compuestos químicos sintéticos que resultan tóxicos a los insectos u organismos vivos que acechan los cultivos agrícolas. Se clasifican conforme al grupo funcional que contienen así: organoclorados, organofosforados, carbamatos, piretroides y otros (Insecticidas); dinitrofenoles, triazinas, ácidos tricloroacéticos y otros (herbicidas) y compuestos de cobre y/o azufre, fenoles y otros (fungicidas), (ICA, 2010) y la toxicidad es determina por la Dosis letal 50 (DL50) y los niveles extremadamente (IA), altamente (IB), moderadamente (II) y ligeramente peligrosos (III), (International Program of Chemical Safety).

En Boyacá, los pequeños cultivadores de papa que corresponden al 90% de los productores, adquieren los plaguicidas de acuerdo con la disponibilidad de recursos técnicos y financieros; y estos productos se aplican conforme a las prácticas culturales de la región que se caracterizan por un uso excesivo, cambios de dosis y en la frecuencia de aplicación. Como resultado del uso ineficiente y no seguro de estas sustancias químicas, se presentan una serie de posibles amenazas, tanto para la salud humana como para la calidad del medio ambiente, (Borraez, 2011; Monroy, 2009). El impacto de los plaguicidas sobre la productividad agrícola se relaciona con la adición de plaguicidas químicos sin control y por la resistencia de los organismos patógenos, que demandan un incremento en la cantidad del producto durante las siguientes aplicaciones (Castro, 2003). Como resultado, se presenta un riesgo a la salud humana debido a un posible desplazamiento de los residuos de los plaguicidas a las fuentes hídricas lo que puede lograr a originar una acumulación en especies superiores de la cadena trófica, (National Research Council, 1986).

Adicionalmente, el recurso suelo se ve alterado en los niveles de salinidad, fertilidad y la disminución de la fauna y flora. Un estudio de auditoría de la contraloría señala que el 50% de los plaguicidas utilizados se depositan en los suelos, impidiendo el proceso natural de fertilización porque elimina los sistemas bioquímicos naturales, es decir, especies que contribuyen al equilibrio natural y

especies benéficas que mantienen normalmente bajo control la proliferación de plagas potenciales. Como consecuencia de ello, los suelos pierden la capacidad de ser soporte activo de distintas especies, los productos son de menor calidad nutritiva, y las enfermedades parasitarias se pueden incrementar, (Contraloría General de la República de Colombia, 2004).

2.2.1 Glifosato

El glifosato, N-(fosfometil) glicina, es un herbicida no selectivo de amplio espectro usado en la agricultura para el control de hierbas indeseables para los cultivos (Williams *et al.*, 2000). En la Anexo 1 se muestran las propiedades fisicoquímicas de este compuesto. El glifosato es el ingrediente activo de muchos herbicidas comercializados en todo el mundo y es ampliamente utilizado para el control de malezas ya que no es selectivo pues elimina toda la vegetación (Barpen, 2004). Se ha demostrado que los productos a base de glifosato pueden tener efectos adversos sobre la salud humana y animal que se necesita con urgencia una revisión de seguridad. Este producto ha sido considerado de baja toxicidad para los mamíferos (Vreeken *et al.*, 1998), sin embargo, hay estudios que sugieren que este compuesto es tóxico (Dallegrave *et al.*, 2003; Gasnier *et al.*, 2009). El uso generalizado y cada vez más intenso del glifosato en asociación con los cultivos plantea riesgos adicionales para el medio ambiente y la salud humana, pero se utiliza en cultivos de soja, maíz, algodón, arroz y papa entre otros (Riley *et al.*, 2011). El límite residual máximo de este herbicida en aguas es de 0,7 mg/L (EPA, 2014).

Se ha incrementado el desarrollo de técnicas analíticas para la cuantificación de glifosato dentro de las que se encuentran espectroscopía UV-Vis (Waiman *et al.*, 2012; Hu *et al.*, 2011; Rasul *et al.*, 2009), cromatografía líquida de estas técnicas tienen problemas con la inestabilidad de los reactivos, los equipos son costosos o el pretratamiento de las muestras es complejo.

El glifosato ha sido registrado como un herbicida que se inactiva cuando entra en contacto con el suelo, sin embargo, investigaciones realizadas por Bustos (2012), han reportado una movilidad de la molécula, que ocurría cuando esta es desorbida. En Colombia se han realizado estudios recientes, con resultados que muestran la alta persistencia del glifosato en suelos locales, los cuales incluyen suelos donde se cultiva arroz, con vida media de mineralización entre 90 y 100 días (Cuervo, 2007; Melgarejo, 2008). La dinámica y transporte de la molécula del glifosato por el método de adsorción y desorción en el suelo de tipo alfisol mostró una alta movilidad (Bustos, 2012), donde probablemente se asocia a los coloides del suelo, formando uniones similares a las que pueden desarrollar minerales como los fosfatos, en el proceso de fijación (Bozzo, 2010). Fosfatos que pueden tener diferentes adicionales a la adsorción y desorción, como son la formación de complejos organo-minerales, la quelación y la unión con cationes, entre otros

(Syers, 2001). La presencia de esta molécula en el suelo ha sido catalogado como factor incidente en la modificación de las poblaciones microbianas, como inhibidor o estimulante de patógenos, reportándose fuerte correlación entre la presencia de la molécula y la actividad de estas poblaciones, como se ha reportado con *phytophthora* en soya, *Rizoctonia* en cebada, *fusarium* en tomate, *colleotrichum* en frijol, entre otros (Tesmariam, 2009).

Una solución al manejo de la contaminación y del riesgo por la aplicación de plaguicidas, lo constituye la estrategia de la prevención de la contaminación. Este consiste en reemplazar las actividades que producen consecuencias ambientales negativas por otros menos contaminantes, por ejemplo, al adoptar prácticas de recolección de los empaques de las sustancias químicas y la recolección de las aguas de lavado. También incluye la minimización, que consiste en usar los plaguicidas en concentraciones sugeridas, con la frecuencia recomendada y la aplicación controlada en cantidades mínimas sobre áreas donde se requieren específicamente la aplicación. De esta manera, se minimiza la cantidad y peligrosidad de los residuos generados y se controla la contaminación de suelo y las fuentes hídricas (Decreto 4741 de 2005).

2.2.2 Paraquat

El paraquat (1,1- dimetil-4,4- bipyridilo cloruro) es un herbicida no selectivo, post-emergente y de contacto, que es aplicado a las malezas, posee un amplio espectro de control (Bromilow, 2004) y es uno de los compuestos más usados junto con el glifosato y glufosinato (Bajwa, 2014). Sus principales características se pueden observar en el Anexo 1. Es un herbicida de contacto, que afecta todas las partes verdes expuestas de una planta y no tiene movimiento dentro de la planta (es no sistémico). Este compuesto es un herbicida tóxico altamente utilizado en el mundo desde hace 60 años (Pesticide action network Asia and the pacific, 2011). Sin embargo, se sabe que es una de las sustancias más tóxicas debido a que ha causado muchas intoxicaciones en humanos, cuyos principales órganos afectados son los pulmones (Li *et al.*, 2014; Chen y Lua, 2000). El fallo respiratorio se asocia con el daño oxidativo del epitelio alveolar produciendo fibrosis (Suntres, 2002). La Agencia de Protección del medio ambiente de Estados Unidos (EPA, 2014) destaca los niveles máximos de contaminantes (LMC) dentro de los que no está el paraquat, porque en este país es de “uso restrictivo” (CDC, 2013), pero que para el diquat (compuesto de la familia del paraquat) es de 0,02 mg/L (EPA, 2014). La cuantificación de este herbicida se ha llevado a cabo por espectrofotometría UV-Vis (Rai *et al.*, 1997), espectrometría de masas (recomendado por la EPA) cromatografía líquida de alta resolución (Zou *et al.*, 2011; Paixao *et al.*, 2002), potenciometría (Saad *et al.*, 1998), cromatografía líquida acoplada a espectrometría de masas (Taguci *et al.*, 1998), voltametría (El-Mhammedi *et al.*, 2010; Souza y Machado, 2005; Monk *et al.*, 1999) y sensores amperométricos (Dedzo *et al.*, 2012).

2.2.3 Mancozeb

El mancozeb es la sal de etilenbisditiocarbamato usada ampliamente para proteger cultivos agrícolas de enfermedades fúngicas (Paro *et al.* 2012). Los carbamatos son ésteres del ácido carbámico, que tiene la estructura general $R_1NHC(O)OR_2$, en el que R_1 y R_2 son fragmentos aromáticos y/o alifáticos (Anexo 1) (Vasilescu *et al.*, 2005). El Mancozeb se clasifica como un fungicida de contacto con actividad preventiva. El Mancozeb inhibe la actividad de la enzima en los hongos mediante la formación de un complejo con enzimas que contienen metal, incluyendo los implicados en la producción de trifosfato de adenosina (ATP). Se utiliza para proteger muchas de las frutas, vegetales, nueces y cultivos de campo frente a un amplio espectro de enfermedades causadas por hongos, como plaga de la patata, mancha de la hoja, sarna (en manzanas y peras) y roya (de rosas). También se utiliza para el tratamiento de semillas de algodón, papas, maíz, cártamo, sorgo, maní, tomate, lino, cereales y granos (Vasilescu *et al.*, 2005). La etilentiourea (ETU), un metabolito del Mancozeb con efectos carcinogénicos, es un marcador ambiental de la aplicación de Mancozeb y otros ditiocarbamatos (Colosio *et al.*, 2002). Su toxicología en humanos y en el medio ambiente es ampliamente conocida por basarse en su principal analito, la etilentiourea (ETU), que se forma al disociarse en el agua en presencia de oxígeno y tiene alta movilidad en suelos debido a su elevada solubilidad en agua (Easton *et al.* 2001). La toxicidad del mancozeb se relaciona con la contaminación del suelo por labores agrícolas (que involucra no sólo plaguicidas, sino también fertilizantes y contaminantes industriales), elevándose el interrogante de cómo se afecta el metabolismo de las plantas y cómo es su impacto en la composición de los alimentos y en su calidad nutricional (Pereira *et al.* 2014). El mancozeb es prácticamente insoluble en solventes orgánicos e inorgánicos y los métodos indirectos para su cuantificación incluyen espectrofotometría (Caldas *et al.* 2001), cromatografía de gases (GC), Espectrometría Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR) (Armenta *et al.* 2005), cromatografía líquida acoplada a espectrometría de masas (Blasco *et al.* 2004) y métodos vibracionales (Moros *et al.* 2007).

2.2.4 Persistencia Ambiental

La persistencia de los plaguicidas a la degradación es función de la estructura molecular y se define como el tiempo que se requiere para que su concentración se reduzca a la mitad de la inicial. De esta manera algunos plaguicidas persisten varios años, mientras que otros son solo meses o incluso semanas (Tabla 2).

Tabla 2. **Persistencia relativa de plaguicidas**

Clase	Acción	Persistencia	Proceso Inicial de degradación
Organoclorados	Insecticidas	2-5 años	Deshidrohalogenación / epoxidación

Ureas	Herbicidas	4-10 meses	Desalquilación
Ácidos Benzoicos	Herbicidas	3-12 meses	Deshalgenacióndescarboxilación
Amidas	Herbicidas	2-10 meses	Desalquilación
Ditiocarbamatos	Herbicidas Fungicidas Insecticidas	2-8 semanas	Hidrólisis de ésteres (Condiciones anaerobias)
Ácidos alifáticos	Herbicidas	3-10 semanas	Deshalogenación
Organofosforados	Insecticida	7-84 semanas	Hidrólisis de ésteres

Fuente: Cavoski, 2008.

2.2.5 Hidrólisis Química

La hidrólisis química de los plaguicidas está relacionada con el pH y ocurre mediante ataques nucleofílicos o electrofílicos (Liu *et al.*, 2001). En general, los plaguicidas que tengan vidas medias superiores a 2 ó 3 semanas deben ser cuidadosamente evaluados antes de ser aplicados de cara a la posibilidad de que contaminen las aguas subterráneas (Cavoski *et al.*, 2008; Belfroid *et al.*, 1998). La hidrólisis química potencia el efecto de otros procesos de transformación debido a que los metabolitos de la hidrólisis pueden ser menos tóxicos para los microorganismos que los compuestos del cual procede (Rani y Lalithakumari, 1994).

Los ácidos y bases actúan como catalizadores al activar grupos funcionales para un ataque de nucleófilos y de electrófilos del entorno. El pH del medio es un factor determinante de la vida media de muchas sustancias orgánicas (Macalady y Wolfe, 1983). El pH en el agua de algunos lagos y lagunas se encuentra entre 8 y 10, favoreciendo la hidrólisis de enlaces éster en el plaguicida Mancozeb, para su degradación a sus metabolitos (Liu *et al.*, 2001). El Mancozeb se degrada con un tiempo de vida media ($t_{1/2}$) de 1 a 2 días a pH 5, 7, y 9; la estabilidad de 10 mg/L en agua destilada a pH 5,0 es de 36 horas; pH 7,0 es de 55 horas y pH 9,0 es a 19 horas (FAO, 2005). La etilentiourea (ETU) metabolito del mancozeb hidroliza a un pH 5 y 7 y muy lentamente hidroliza a pH 9. Esta situación dificulta el análisis de metabolitos en diferentes matrices ambientales, debido a la complejidad del tratamiento de las muestras, la falta de especificidad de los métodos y el problema de la identificación de cada uno de los productos de degradación (Cáceres *et al.*, 2007).

2.2.6 Análisis Químico

La inestabilidad térmica conocida de los ditiocarbamatos ha llevado al uso de técnicas instrumentales como la cromatografía líquida de alta resolución (HPLC), pero los métodos más habituales tienen una sensibilidad limitada. En la década de 1980, algunos utilizaban la hidrólisis post-columna y derivatización con detección de fluorescencia para superar estas desventajas. A pesar de un control cuidadoso de las condiciones experimentales se puede realizar la determinación directa de

carbamatos por cromatografía de gases (GC), pero afectan los resultados gran número de factores experimentales, tales como: la temperatura del inyector, tiempo de permanencia en el inyector, la naturaleza y el modo de inyección del solvente. Por tanto, se requieren reacciones de derivatización antes de aplicar este método de análisis (Soloneski, 2011). Además, las metodologías analíticas empleadas para realizar la separación, identificación y cuantificación miden residuos a niveles de concentración en ppm, y proveen evidencia confiable para confirmar la identidad y la magnitud de los residuos detectados. Los métodos analíticos descritos en la literatura incluyen generalmente cromatografía de gases (GC) o cromatografía líquida de alta resolución (HPLC), acopladas a un detector selectivo o universal. Los detectores empleados son de conductividad térmica, de ionización de llama, de captura de electrones, de fotometría de llama y de nitrógeno-fósforo, detector Hall, detector infrarrojo de transformada de Fourier y espectrómetro de masas (Lambropoulou y Albanis, 2007; Rubinson y Rubinson, 2001). La electroforesis capilar (CE) es una técnica alternativa rápida y altamente eficiente para la separación de los residuos de plaguicidas, tiene eficiencia similar a la cromatografía de gases (GC) y determina térmicamente moléculas no volátiles o degradables, como la cromatografía líquida (LC) (Menzinger *et al.*, 2000).

2.3 VALIDACIÓN DE MÉTODOS ANALÍTICOS

La validación de un método analítico es el que permite establecer por medio de estudios experimentales una base de datos que demuestren científicamente que un método analítico tiene características de desempeño que son adecuadas para cumplir los requerimientos de las aplicaciones analíticas pretendidas. Implica la demostración de la determinación de las fuentes de variabilidad y del error sistemático y al azar de un procedimiento, no sólo dentro de la calibración sino en el análisis de muestras reales (Eurachem, 2016).

En el proceso de validación del método analítico está implícito que los estudios para determinar los parámetros de desempeño se realizan usando equipos dentro de especificaciones, que están trabajando correctamente y que están calibrados adecuadamente. En general, se dice que los métodos analíticos consisten en una etapa de medición, la cual puede o no ser precedida de una etapa de separación. Es necesario establecer que la señal producida en la etapa de medición o alguna otra propiedad medida, la cual se atribuye al analito, se debe únicamente al analito y no a la presencia de algo química o físicamente similar o que surja como una coincidencia. Esta es la confirmación de la identidad. La interferencia de otros compuestos en la medición del analito dependerá de la efectividad de la etapa de separación y de la selectividad/especificidad de la etapa de medición (Eurachem, 2016).

Según la FDA y la EPA organismos relacionados con las buenas prácticas de laboratorio recomiendan que los métodos analíticos sean sometidos a un proceso

de validación con el objetivo de demostrar que los datos obtenidos a través de un método son aceptables para el fin que se pretende. La validación de un método es el proceso de demostración experimental y documentada de un método analítico. Las exigencias para la validación de un método son estudios de exactitud, precisión, linealidad, selectividad, sensibilidad, intervalo de linealidad, límite de detección, límite de cuantificación y robustez. Los parámetros nombrados anteriormente son criterios cuantitativos que son utilizados para determinar si un método analítico es adecuado para determinado problema analítico, tales parámetros demuestran la calidad a través de una expresión numérica (Alonso, 2010).

2.3.1 Atributos del método

✓ **Exactitud:** ‘Es la proximidad de concordancia entre el resultado de una medición y el valor de referencia aceptado.’ (ISO 3534-1)].

✓ **Precisión:** “El grado de concordancia entre los resultados independientes de un ensayo obtenido bajo condiciones estipuladas”; la precisión depende sólo de la distribución de errores aleatorios y no se relaciona con el valor verdadero ni con el valor especificado. Otra forma de expresar la precisión es con la Desviación Estándar Relativa o Coeficiente de Variación (Cv). La “precisión” es una medida de que tan cercanos están los resultados unos con respecto a los otros y por lo general se expresa mediante medidas tal como la desviación estándar, la cual describe la dispersión de los resultados. La precisión en condiciones de repetibilidad dará una idea del tipo de variabilidad que se espera en condiciones en las que se obtienen resultados independientes aplicando el mismo método para ensayos idénticos, en el mismo laboratorio, a cargo del mismo operador, usando el mismo equipo, en intervalos cortos, es decir, cuando una muestra es analizada por duplicado (Eurachem, 2016).

✓ **Recuperación:** Según la Association of Official Analytical Chemists, AOAC, recuperación es la fracción del analito que se añade a una muestra de ensayo (muestra fortalecida o adicionada) antes del análisis “. La recuperación porcentual (%R) de muestras no fortificadas y fortificadas se calcula con la ecuación 1.

$$\%R = \frac{xMA - XMN}{ppm} \times 100 \quad \text{Ecuación 1}$$

$\% R$ = porcentaje de recuperación

xMA = Concentración de la Muestra adicionada

XMN = Concentración de la muestra natural

ppm = Concentración utilizada para fortificar la muestra

✓ **Intervalo de Linealidad:** “Ámbito entre la menor y la mayor concentración de analito en la muestra (incluyendo éstas concentraciones) para las cuales se ha demostrado que el procedimiento analítico tiene el nivel adecuado de precisión, exactitud y linealidad”.

✓ **Linealidad:** La linealidad, según la Association of Analytical Communities, AOAC, “define la capacidad del método para obtener resultados de ensayos proporcionales a la concentración del analito”; por inferencia, el rango lineal es el rango de concentraciones del analito a lo largo del cual el método es, en el ensayo, proporcional a la concentración del analito. Habilidad (dentro de un ámbito dado) del procedimiento analítico de obtener resultados de prueba que sean directamente proporcionales a la concentración de analito en la muestra. El rango lineal se establece al evaluar el rango de trabajo debido a que la señal (respuesta) debe tener una relación lineal con la concentración del analito. La determinación de la linealidad se realiza preparando una serie de por lo menos seis concentraciones diferentes más el blanco. Estas concentraciones deben encontrarse dentro del rango de trabajo del método; se miden en el instrumento en las mismas condiciones que las usadas para las muestras problema. Los resultados que se obtienen se utilizan para construir la curva de calibración mediante el método de los mínimos cuadrados, con la cual se puede obtener la concentración del analito en cualquier muestra problema por interpolación. La variable por predecir, la respuesta del instrumento se representa en el eje vertical y la concentración estándar sobre el eje horizontal.

✓ **Selectividad:** Describe la habilidad de un procedimiento analítico para diferenciar entre varias sustancias en la muestra y es aplicable a métodos en los que dos o más componentes son separados y cuantificados en una matriz compleja. Medidas que garantizan la confiabilidad de las mediciones en presencia de interferencias. La especificidad se considera generalmente que es el 100 % de la selectividad, pero el acuerdo no es universal (Eurachem, 2016).

✓ **Límite de detección (LD):** La definición que proporciona la AOAC para límite de detección es “El mínimo contenido que puede medirse con razonable certeza estadística” o “El mínimo contenido de analito, de existir analito presente, que se detectará y se podrá identificar”. El límite de detección es un número expresado en unidades de concentración (o cantidad) que describe el más bajo nivel de concentración (o cantidad) de una sustancia que puede determinarse estadísticamente diferente del blanco (Ecuación 2).

✓

$$LD = B + 3\sigma$$

Ecuación 2

Donde:

B= Valor promedio de los blancos

σ = Desviación estándar de la media de los blancos

✓ **Límite de cuantificación:** Cantidad más pequeña del analito en una muestra que puede ser cuantitativamente determinada con exactitud aceptable. Es un parámetro del análisis cuantitativo para niveles bajos de compuestos en

matrices de muestra y se usa particularmente para impurezas y productos de degradación. Se expresa como concentración del analito con base en la desviación estándar de los blancos (Ecuación 3) (Harris, 2001).

$$LC = B + 10 \sigma$$

Ecuación 3

B = valor promedio de los blancos.

σ = desviación estándar de la media de los blancos

✓ **Reproducibilidad:** Precisión bajo condiciones de reproducibilidad, es decir, condiciones según las cuales los resultados de prueba se obtienen con el mismo método, sobre objetos de prueba idénticos, en diferentes laboratorios, por diferentes operadores, usando diferentes equipos (Harris, 2001).

2.4 VOLTAMETRÍA

La voltimetría es el estudio de las relaciones entre la corriente y el voltaje en un electrodo de trabajo. En la voltimetría voltamperométrica hay una relación entre la corriente de un analito cuando se modifica el potencial y su concentración, por tanto, puede ser usado como método analítico para la cuantificación de plaguicidas. En el procedimiento, se investiga la reactividad de un analito, controlando el potencial (voltios) de un electrodo en contacto con la muestra analizada, mientras se mide la corriente resultante (amperios). En el experimento se requieren al menos dos electrodos: 1) electrodo de trabajo, que hace contacto con el analito, que debe aplicar el potencial deseado de forma controlada, facilitando la transferencia de electrones desde o hacia el analito, 2) el electrodo de referencia, que es una semicelda con un potencial de reducción conocido, cuya función es actuar como patrón en la medición, controlar el potencial de los electrodos de trabajo y en ningún momento pasar corriente y, 3) el electrodo auxiliar, que pasa toda la corriente necesaria para equilibrar la corriente observada en el electrodo de trabajo (Basil y Bassos, 1987).

2.4.1 Voltimetría de barrido lineal

Es un método voltamperométrico en el que se mide la corriente en el electrodo de trabajo mientras se hace un barrido lineal del potencial entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia. La oxidación o la reducción del analito son registrados como un pico en la señal, en el potencial al cual la especie comienza a oxidarse o reducirse (Basil y Bassos, 1987).

2.4.2 Voltametría de onda cuadrada

La corriente es medida durante intervalos de tiempo muy cortos en la parte final de la onda positiva, al tiempo t_{i1} , y en la parte final de la onda negativa, al tiempo t_{i2} , de cada onda cuadrada. La diferencia entre las intensidades de corriente, i_1-i_2 , se registra en función del potencial en escalón, y el voltograma obtenido es un pico simétrico idéntico al obtenido en la voltametría diferencial de pulso. La voltametría de onda cuadrada, en relación con la voltametría diferencial de pulso, es más rápida y presenta una sensibilidad mayor, ya que la intensidad de corriente global resulta en la suma de dos corrientes: anódica (fase positiva del impulso, oxidación) y catódica (fase negativa del impulso, reducción) (Basil y Bassos, 1987).

2.4.3 Voltametría diferencial de pulso

En esta técnica, la forma de la onda en la señal de excitación consiste en una serie de pulsos a manera de escalera, donde el potencial de base aumenta gradualmente en pequeños intervalos entre 10 y 100 mV. La amplitud de pulso se mantiene constante con respecto al potencial de base, la corriente resultante del proceso electroquímico se mide justo antes de la aplicación del pulso 1 y al final de la aplicación del mismo, de esta manera al graficar la diferencia de corrientes obtenidas ($I_1 - I_2$) en función del potencial aplicado (usualmente el potencial en 1), se obtienen respuestas donde la intensidad máxima de corriente es proporcional a la concentración de especies reactantes (Basil y Bassos, 1987).

3. METODOLOGÍA

3.1 MATERIALES

Todos los reactivos empleados durante el estudio fueron de grado analítico: glifosato 99,9% (N-fosfonometil glicina de isopropilamina) de Sigma, paraquat 99,9% (1,1'-Dimetil-4,4'-dicloro bipyridina) de Sigma; y mancozeb 99,9% (etileno bis ditiocarbamato de manganeso coordinado con iones de zinc) de Sigma, hidróxido de sodio 98% Panreac, ácido bórico 99,8% Merck, ácido fosfórico 85% Carlos Herba, ácido perclórico 65% Panreac, ácido acético 99,5–100,5% Panreac, ácido sulfúrico 98% de M&B, perclorato de sodio 98% de Alfa Aesar, EDTA 99-101% de Panreac. Todas las soluciones se prepararon con agua desionizada de conductividad 0,05uS (Sistema Milli-DiTM y Simplicity).

3.2 EQUIPOS

El estudio se llevó a cabo en un polarógrafo BAS CV 50W equipado con un analizador voltamperométrico, y estación electroquímica CGME analizador, la estación electroquímica estaba conformada de un electrodo de trabajo de carbón vítreo BASI MF-2070, electrodo de referencia Ag/AgCl BASI MF-2052 y un electrodo auxiliar de platino BASI MW-1032, adicional se usó una balanza analítica BOECO BAS 32 resolución 0.0001g, pH-metro Schott CG 842 resolución 0.01 y conductivímetro YSI 63 resolución 0.1. Todos los equipos cuentan con sus certificados de calibración.

3.3 PREVALIDACIÓN DE LOS MÉTODOS

Para esta etapa y con el fin de reducir posibles inconvenientes durante la validación de los métodos se llevaron a cabo las actividades de:

- ✓ Verificación de reactivos, materiales, equipos y potencial del electrodo auxiliar de platino: El material de vidrio y los equipos cuentan con certificado de calibración. Se llevó a cabo la comparación del potencial del electrodo auxiliar con un multímetro Univolt modelo DT-888 obteniendo un valor de $6,02 \pm 0,11 \Omega$, lo que indica que el electrodo de platino se encontró dentro del rango de potencial tolerable: 0-20 Ω , siendo apto para ser empleado en las técnicas voltamétricas.
- ✓ Optimización de los parámetros de medida voltamétrica: Al sistema de electrodos se le realizó una limpieza química y electroquímica, primero se efectuó un ataque químico con solución de HNO₃ al 10% durante 300s a 100 rpm, luego se sometió a modo de Voltametría cíclica en una solución de NaCl saturado en un rango de 2000 a -2000 mV a 100 rpm. Esta última operación se repitió durante cinco ciclos consecutivos; realizando

enjuagues en el intermedio y al final de cada procedimiento con agua desionizada por 120s a 100 rpm. La optimización de las condiciones para la determinación de la señal de cada plaguicida se evaluó mediante un diseño factorial 3^4 (Sensibilidad 1, 10 y 100 μ A/V; Tiempo de quietud 5, 10 y 15s; Amplitud de onda 20, 25 y 30mV y Tiempo de desoxigenación 20, 60 y 100s) y los resultados se muestran en la Tabla 3. Para la medida voltamétrica (paraquat y glifosato) se agregó un volumen conocido de solución de trabajo en un rango de 0,1-3,0 mg/L, 3 mL de agua y 4 mL de la solución electrolítica. La mezcla obtenida, se transfirió a la celda electroquímica y el equipo se programó según las condiciones optimizadas. Los potenciales seleccionados para la determinación cuantitativa de cada plaguicida fueron tomados según la respuesta voltamétrica de oxidación que el compuesto generaba.

Tabla 3. Condiciones optimizadas para cada técnica de análisis por Voltametría de Onda Cuadrada

PARÁMETRO	PLAGUICIDA		
	Glifosato	Paraquat	Mancozeb
Potencial inicial (mV)	-400	-500	-750
Potencial final (mV)	-800	-1100	-300
Sensibilidad (μ A/V)	10	10	10
Tiempo de quietud (s)	5	5	5
Amplitud de onda (mV)	20	25	20
Frecuencia de onda (Hz)	15	15	15
Tiempo de desoxigenación (s)	60	60	60

- ✓ Selección del pH de trabajo
- ✓ Linealidad del método: Se evaluó mediante la construcción de curvas de calibración (Eurachem, 2016). Las concentraciones de las soluciones estándar de paraquat fueron 0.2, 0.3, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5 y 3.0 mg/L, para glifosato 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 1.0, 1.5 y 2.0 mg/L y para mancozeb 0.3, 0.5, 0.7, 0.9, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0 y 5.0 mg/L.

3.4 VALIDACIÓN DE LOS MÉTODOS

Se determinaron los principales atributos de los métodos: límite de detección (DL), límite de cuantificación (QL), sensibilidad, precisión (con desviación estándar y

coeficiente de variación) y exactitud (con porcentaje de error) (parámetros según Eurachem, 2016), lo que se logró mediante la evaluación de seis lotes de soluciones compuestas por un blanco (solución Britton Robinson), un estándar alto, un estándar bajo, dos muestras naturales (dos muestras de agua y dos de suelo recolectadas en la zona norte del Municipio de Ventaquemada (Boyacá)), un adicionado alto y uno bajo llevando a cabo la comparación con dos analistas. Los resultados fueron contrastados con los obtenidos en contra-muestras por la técnica de espectroscopia UV-Vis para paraquat el método 969.09 de la AOAC (1990), para glifosato el método de Besagarahally, Bhaskara y Padmarajaiah (2006) y para el mancozeb el método de Kaur et al., (2011). Las diferencias significativas se determinaron mediante un Análisis de Varianza utilizando el software estadístico SPSS 18 para Windows.

Diseño experimental de la validación: La validación se evaluó a través de un diseño factorial 2^6 , las muestras se analizaron al azar por triplicado, en total se realizaron 64 ensayos por dos analistas.

3.5 MUESTREO

3.5.1 Suelos

El 3 de agosto de 2014 se firmó el Acuerdo de Cooperación entre la Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia y la Asociación de Productores de Papa, leche y cultivos de clima frío de Ventaquemada ASOPALVENT. Por tanto, el muestreo estuvo dirigido a los cultivos de papa de la asociación ubicados en la zona norte del municipio (Figura 2), veredas: Montoya, Bojirque y Puente de Boyacá, donde se estima un 40,8 % de uso de suelo para cultivos (cifras extraídas del EOT del municipio 2011, mediante el uso del programa ArcGIS 10.1). Ventaquemada está ubicado en el centro del Departamento de Boyacá, colindando con Tunja y Samacá (norte), Boyacá, Jenesano y Nuevo Colón (oriente), Turmequé y Villapinzón (Sur) y Guachetá, Lenguazaque y Villapinzón (occidente). Tiene una extensión total de 159.329 Km², de la cual solamente el área urbana presenta 0,5 Km², lo que indica que el resto se dedica a labores agrícolas, dentro de lo que se destaca los cultivos de papa y zanahoria (Alcaldía de Ventaquemada, 2016). La temperatura media oscila entre 8 y 14°C. La mayor extensión de cultivos se encuentra en las tres veredas seleccionadas para el muestreo, el cual fue realizado entre los meses de mayo y octubre de 2014, bajo las siguientes condiciones: Temperatura ambiente 10,7 – 15,1 °C, Humedad relativa 42,3 – 89,3 %HR y Precipitación de la región en milímetros de mercurio 0.0 – 24.4 datos suministrado por la Estación Climatológica de la Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia y tabulados por el autor. El tipo de muestreo que se aplicó fue un diseño de bloques aleatorizados y el tamaño de la

muestra fueron 30 fincas con 3 réplicas cada uno para un total de 90 análisis. La toma de muestra de suelo se llevó a cabo según las indicaciones del Instituto Geográfico Agustín Codazzi (2010).

3.5.2 Aguas

Diez muestras de agua (2 litros por cada muestra y por triplicado para cada plaguicida) fueron recolectadas en forma aleatoria en cada una de las veredas Montoya, Bojirque y Puente Boyacá, del municipio de Ventaquemada (Boyacá), en diferentes fuentes hídricas aledañas a los cultivos como quebradas y reservorios. La toma, transporte, conservación y pretratamiento de las muestras se llevó a cabo según las directrices de la APHA (2012) para análisis fisicoquímico y de plaguicidas en aguas. Las muestras fueron almacenadas a temperatura de refrigeración ($4^{\circ}\pm 1^{\circ}\text{C}$), protegidas de la luz y analizadas en un tiempo no mayor a 2 semanas después de su recolección.

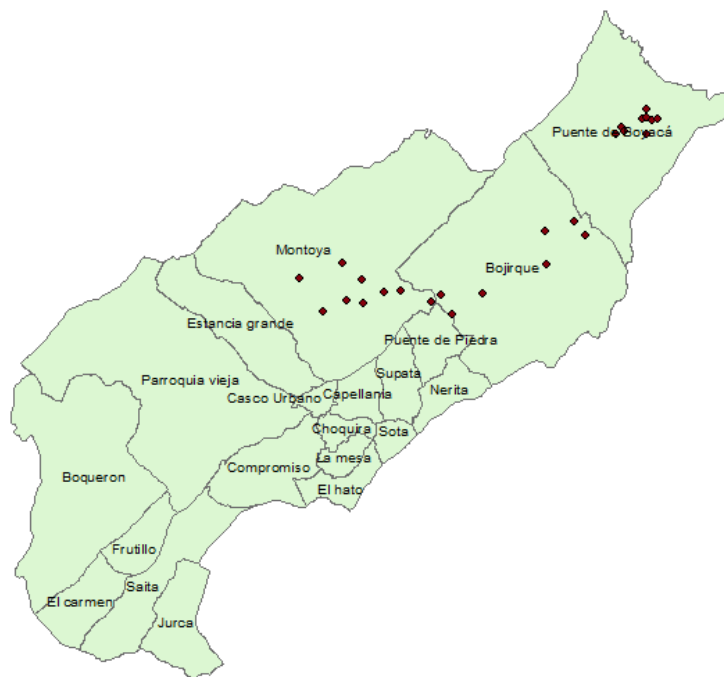


Figura 2. Ubicación geográfica de los predios para la toma de las muestras. Nota: extraído del EOT del municipio 2011, modificado mediante el uso del programa ArcGIS 10.1 (Fuente: Autor).

3.6 CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DEL SUELO Y AGUA

3.6.1 Suelos

Teniendo en cuenta que la propuesta de investigación hizo parte del proyecto “Sistema de detección *in situ* de plaguicidas en la cadena de la papa al alcance de los agricultores”, financiado por Colciencias y por la Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, se seleccionaron 10 muestras de suelo al azar con el fin de obtener un promedio aproximado del contenido composicional de los nutrientes de la zona de estudio. Las muestras seleccionadas fueron embaladas y entregadas al Laboratorio de Suelos de la Facultad de Agronomía de la Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia para su respectivo análisis, siguiendo la guía de muestreo del Instituto Geográfico Agustín Codazzi (2010).

3.6.2 Aguas

Las características evaluadas fueron pH, conductividad, cloruros, fosfatos, nitratos y nitritos en el Laboratorio del Grupo de Investigación de Química Ambiental (GIQUA) LS-218 Centro de Laboratorios de la Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia.

3.7 CUANTIFICACIÓN DE PLAGUICIDAS EN SUELOS Y AGUAS MEDIANTE LOS MÉTODOS VALIDADOS

3.7.1 Extracción de los plaguicidas

Glifosato y mancozeb del suelo: Las muestras de suelo fueron secadas en el Horno de calentamiento (marca MLW) a una temperatura de $55 \pm 1^\circ\text{C}$ hasta peso constante con el fin de eliminar la humedad contendida, luego fueron almacenadas en un desecador hasta su proceso de extracción, para lo cual se pesaron 20g de cada una de las muestras y se le adiciono 100 mL de diclorometano (CH_2Cl_2) grado analítico en un sistema Soxhlet por un tiempo de 1 h (Qiu y Nian, 2008 modificado); el solvente fue recuperado por presión reducida en un rotador orbital (marca UNICO, modelo L-RT28) obteniendo un residuo orgánico a partir del cual se realizará el análisis químico para la determinación de glifosato y mancozeb.

Paraquat del suelo: La extracción para cada muestra se realizó de acuerdo con lo descrito por Kolberg *et al.* (2012) citado por Raúl García *et al.* (2014). Para lo cual se secó previamente el suelo, luego se pesaron 10g de muestra en un tubo de centrífuga y se le adicionó 10 mL de la mezcla 1:1 de ácido clorhídrico:metanol (HCl 0.1M:MeOH) se homogeneizó y se llevó a baño maría por 15 min. Posteriormente, se dejó enfriar por 30 min, y se centrifugó a 4000 rpm durante 5

min. El extracto se obtuvo de la separación del sobrenadante con la ayuda de un papel filtro de tamaño de poro 0.22 μm .

Para la medida voltamétrica de glifosato, paraquat y mancozeb se agregó un volumen conocido de solución de trabajo, 3mL de extracto obtenido y 4mL de la solución electrolítica. La mezcla obtenida, se transfirió a la celda electroquímica, se programó el equipo según las condiciones óptimas y se procedió a la medición.

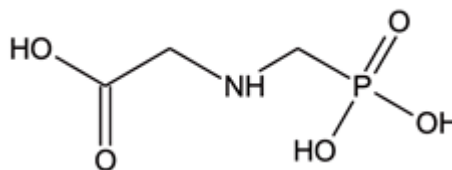
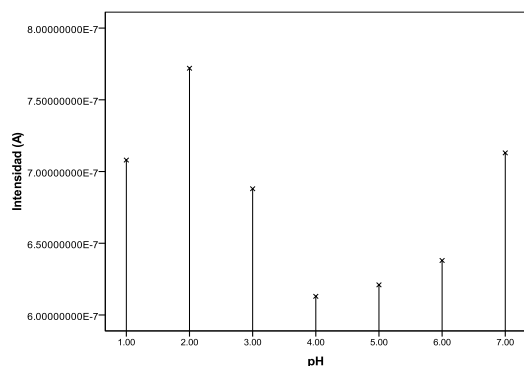
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 VALIDACIÓN DE LOS MÉTODOS ANALÍTICOS PARA LA CUANTIFICACIÓN DE PLAGUICIDAS

4.1.1 Glifosato

✓ Selección del pH de trabajo

El comportamiento electroquímico se evaluó en un rango de pH de 1 a 7. La mayor intensidad de reducción se presentó a pH 2.0 ± 0.2 (Figura 3).



(a)

(b)

Figura 3. Comportamiento electroquímico de glifosato (a) y estructura de glifosato (b)

El glifosato (ácido fosfometil amino acético, $C_3H_8NO_5P$, (Figura 3b), determinado por reacción catódica por la técnica de voltametría de onda cuadrada (VOC) a pH 2.0 ± 0.2 ; presentó un comportamiento reproducible, el potencial de oxidación obtenido -545 ± 10 mV (Figura 4), contrastado con otros reportes, presenta similitud. Teófilo *et al.* (2004) llevaron a cabo la determinación catódica de glifosato con previa derivatización, empleando la técnica VOC y determinaron un potencial de reducción de -700 mV, el mismo autor reportó en 2008 estudios por la técnica de Voltametría Diferencial de Pulso (VDP) hallando el mismo potencial de reducción para este compuesto. Electrodo de cobre y níquel han sido utilizados para obtener señales de oxidación de glifosato, Sierra *et al.* (2008) realizaron la detección de glifosato con estos electrodos, según este estudio, primero se involucra la oxidación electro-catalítica del analito en un medio fuertemente alcalino y luego ocurre un proceso de complejamiento entre los iones cobre y el analito en medio neutro.

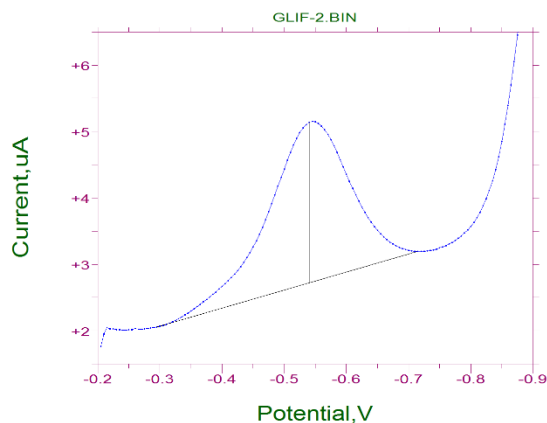


Figura 4. Voltagrama anódico del glifosato

✓ *Linealidad del método*

Se graficó la respuesta generada por el equipo, intensidad (A) contra concentración (mg/L), lo cual permitió establecer el rango lineal del método y la construcción de la curva de calibración como se observa en la Figura 5, obteniéndose un coeficiente de correlación de 0,9919. Las concentraciones de las soluciones estándar de glifosato fueron 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5 1.0, 1.5 y 2.0 mg/L.

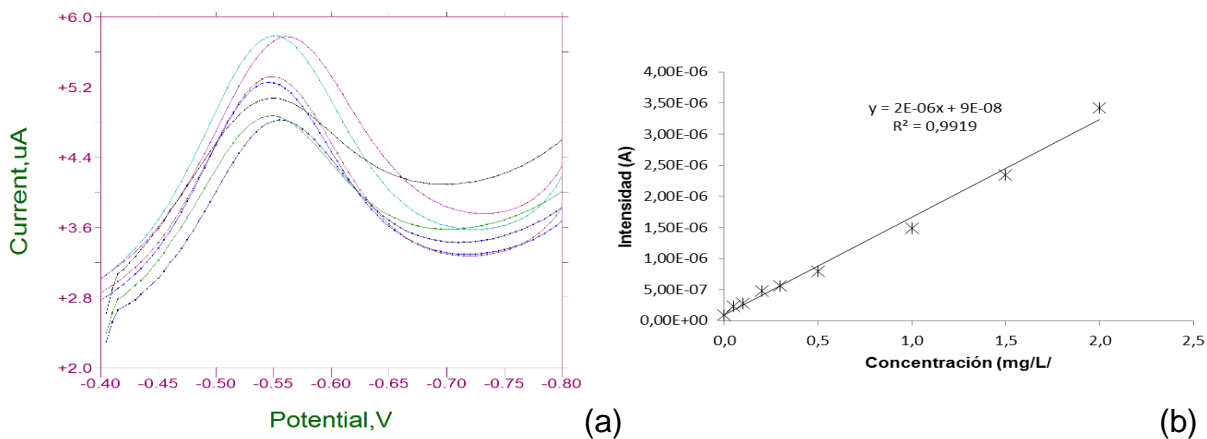


Figura 5. Voltagrama (a) y Curva de calibración del metodo de glifosato (b).

✓ Validación

El método voltamétrico para la cuantificación de glifosato fue validado y en la Tabla 4 se presentan los atributos evaluados. El límite de detección determinado fue de 40µg/L, resultados mucho más bajo que los reportados para otros pesticidas (0,12-0,26 mg/L) por espectrofotometría cinética (Ni *et al.*, 2004) y por técnicas voltamétricas (0,3-0,8 mg/L) (Luciana *et al.*, 2009). La exactitud determinada fue del 3,10%, la cual se encuentra por debajo del valor de control del 10% . En cuanto a la precisión expresada como el porcentaje del coeficiente de variación, evidencian un valor menor al 7%, lo que indica la baja dispersión de los datos. El análisis de varianza de las soluciones analizadas en la validación indicó que no había diferencia significativa entre los lotes y entre los analistas, lo que muestra que los métodos son reproducibles (Anexo 2).

Tabla 4. Atributos determinados de los métodos de validación

ATRIBUTO	GLIFOSATO
Número de estándares	8
Rango lineal (mg/L)	0,05-2,0
Regresión lineal	$y = 2 \times 10^{-6} X + 9 \times 10^{-8}$
Coefficiente de correlación	$R^2 = 0,9919$
Nivel de confianza (%)	95
Límite de detección (µg/L)	40
Límite de cuantificación (µg /L)	50
Sensibilidad (mg/L)	2×10^{-6}
Recuperación adicionado alto (%)	85,32
Recuperación adicionado bajo (%)	87,54
Precisión (coeficiente de variación) (%)	6,04
Exactitud (Error) (%)	3,10

Fuente: Autor

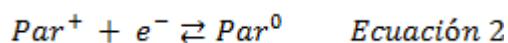
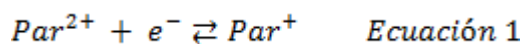
Los métodos validados fueron comparados con los obtenidos por espectrofotometría UV-Vis y los resultados revelaron que los métodos voltamétricos fueron superiores, es decir, el método es más sensible y detecta concentraciones bajas de analito. Esta diferencia se evaluó por medio de un análisis de varianza de un factor donde se tuvo como referencia la concentración de los estándares evaluados. No se presentó diferencia significativa en la concentración de los estándares de los plaguicidas por los dos métodos (Anexo 2). El análisis fue realizado con un nivel de confiabilidad del 95%. Con una muestra de agua, el primer método dio una concentración promedio de $5,29 \pm 0,70$ mg/L y el de voltametría $5,35 \pm 0,40$ mg/L.

Pavarani *et al.*, (2016) implementaron la técnica de Elisa para determinar la presencia o ausencia de glifosato en aguas de escorrentía en sistemas agrícolas, pero especificaron que debe contarse con la técnica de cromatografía líquida de ultra alta eficiencia acoplada a espectrometría de masa en tándem (UPHPLC-MS/MS) para la cuantificación exacta de las concentraciones de glifosato, lo que incrementa los costos del análisis.

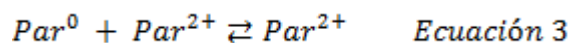
4.1.2 Paraquat

✓ Selección del pH de trabajo

El comportamiento electroquímico de paraquat fue llevado a cabo por la técnica de voltametría de onda cuadrada (VOC), a pH 5,0±0,2, según lo reportado por De Souza y Machado (2005). El paraquat presentó dos potenciales de oxidación: -650 y -985 ± 6mV (Figura 5). Reportes de Rühling *et al.* (1998), empleando la técnica de voltametría diferencial de pulso (VDP) y electrodo de gota de mercurio, determinaron tres plaguicidas entre ellos paraquat, hallando dos potenciales de oxidación -600 y -1400 mV para este herbicida; De Souza *et al.* (2005), empleando microelectrodos de oro por la técnica de análisis VOC, hallaron potenciales de oxidación de -640 y -940 mV; Monk *et al.* (1999) estudiaron el comportamiento electroquímico del paraquat en medio acuoso usando voltametría cíclica y detectaron dos picos, el primero en -700 mV y el segundo en -1200 mV. El primer pico es generado por la formación del catión radical ($Par^{2+} + e^{-} \rightleftharpoons Par^{+}$) y el segundo pico a la formación de la especie neutral ($Par^{+} + e^{-} \rightleftharpoons Par^0$). De acuerdo con los autores, era seguido por una dimerización química. Se considera ambos procesos como totalmente reversibles. El proceso electroquímico de paraquat es cuasi reversible según lo describe De Souza *et al.* (2005), la primera señal -650 ± 6mV (Figura 6), representa el primer proceso de oxidación (ecuación 1) escaneado de -500 a -1100 mV, este proceso es seguido por una segunda oxidación (ecuación 2) a -985 ± 6mV, finalmente hay formación de un dímero con dos cargas positivas cuasi reversible (ecuación 3).



Y subsecuente formación de un dímero:



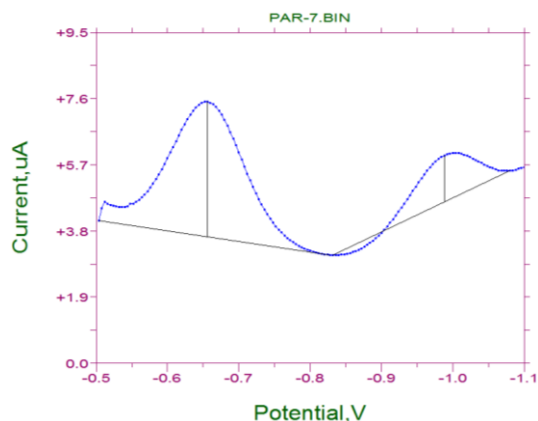


Figura 6. Voltagrama anódico del paraquat

Las concentraciones de las soluciones estándar de paraquat fueron 0.2, 0.3, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5 y 3.0 mg/L y en la construcción de la curva de calibración se logró un coeficiente de correlación de 0,9949 (Figura 7).

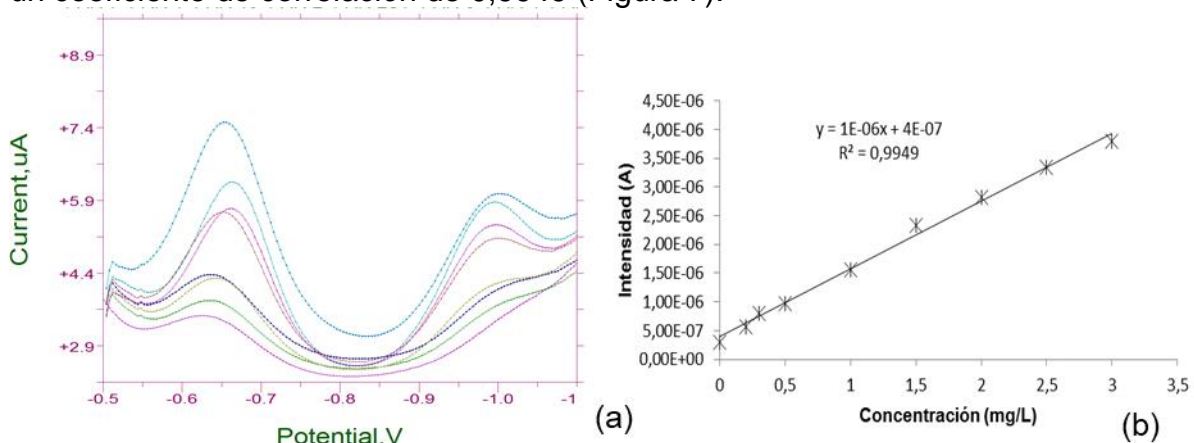


Figura 7. Voltagrama (a) y Curva de calibración del método de paraquat (b).

✓ *Validación*

En la Tabla 5 se reportan los parámetros de validación del método voltamétrico para la cuantificación de paraquat. El límite de cuantificación es bajo comparado con otras técnicas y para otros plaguicidas (Luciana *et al.*, 2009; Ni *et al.*, 2004). La exactitud fue de 3,93% expresada en términos de error y la precisión expresada como porcentaje del coeficiente de variación fue menor del 5%, lo que indica que el método es confiable. El porcentaje de recuperación indica que el método es mejor para cuantificar cantidades bajas, lo que indica que es muy

sensible. El Análisis de varianza indicó que no hay diferencias significativas entre analista y lotes (Anexo 2).

Tabla 5. Parámetros de la validación del método voltamétrico para la cuantificación de paraquat

ATRIBUTO	Paraquat
Número de estándares	8
Rango lineal (mg/L)	0,2 - 3,0
Regresión lineal	$y = 1 \times 10^{-06} X + 4 \times 10^{-07}$
Coefficiente de correlación	$R^2 = 0,9949$
Nivel de confianza (%)	95
Límite de detección ($\mu\text{g/L}$)	130
Límite de cuantificación ($\mu\text{g/L}$)	190
Sensibilidad (mg/L)	$1,0 \times 10^{-06}$
Recuperación adicionado alto (%)	81,28
Recuperación adicionado bajo (%)	90,16
Precisión (coeficiente de variación) (%)	4,23
Exactitud (Error) (%)	3,93

Fuente: Autor

4.1.3 Mancozeb

✓ *Selección del pH de trabajo*

La oxidación de mancozeb se evaluó en un rango de pH de 1-10 con el método de voltametría de onda cuadrada (VOC), presentando mejor respuesta a pH $5,0 \pm 0,2$ (Figura 8). Swarupa *et al.* (2013) determinaron que la mejor respuesta de este compuesto se presentaba a pH 4,5 empleando buffer de acetato, lo que es similar a lo hallado en este estudio.

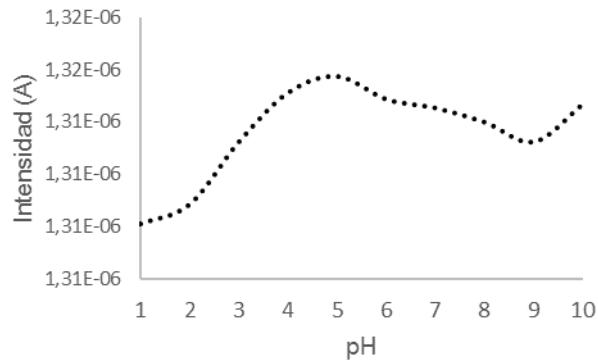


Figura 8. Evaluación del rango de pH para el mancozeb

El mancozeb en su proceso de oxidación que genera una señal, hacia $-590 \pm 12\text{mV}$ (Figura 9), la intensidad de corriente máxima se presenta a $\text{pH } 5,0 \pm 0,2$. Swarupa *et al.* (2013) emplearon un electrodo modificado de carbón vítreo para detectar mancozeb catódicamente por voltametría cíclica y diferencial de pulso, encontrando un potencial de reducción de 410mV .

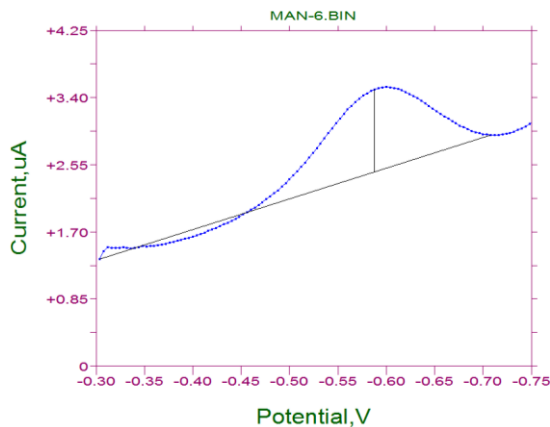


Figura 9. Voltograma del mancozeb

✓ *Linealidad del método*

Las concentraciones de las soluciones estándar de mancozeb fueron 0.3, 0.5, 0.7, 0.9, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0 y 5.0 mg/L y la linealidad mostró un coeficiente de correlación de 0,9948 (Figura 10).

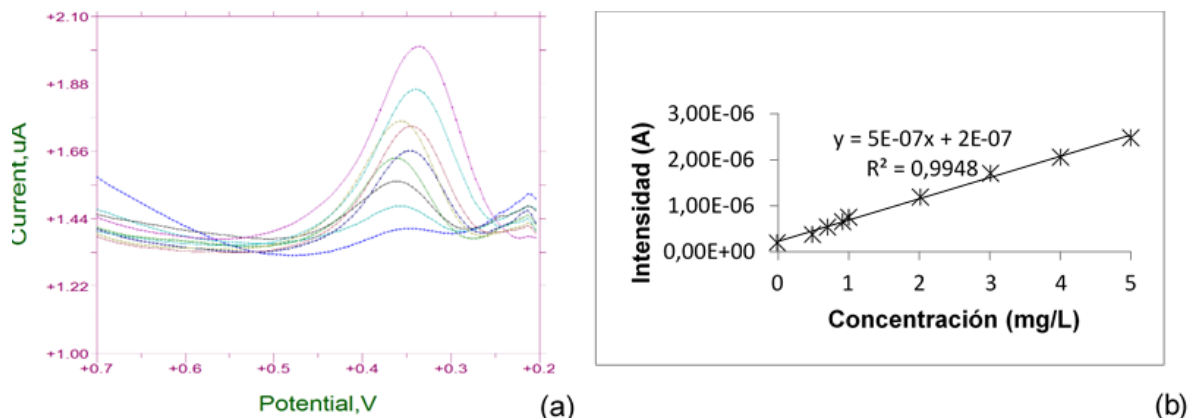


Figura 10. Voltagrama (a) y Curva de calibración del método de mancozeb

✓ *Validación*

Los atributos de validación (Tabla 6) indican que la exactitud se encuentra por debajo del 5,31% en términos de porcentaje de error y precisión está por debajo del 8,23% en términos de coeficiente de variación. Los límites de detección y cuantificación fueron de 0,0003 y 0,5 mg/L respectivamente, valores similares a los encontrados en otros plaguicidas reportados recientemente por técnicas voltamétricas (0,3-0,8mg/L) (Nia *et al.* 2005 y Swarupa *et al.* 2013). La selectividad del método es alta porque otros pesticidas pueden estar presentes como residuos en las muestras analizadas (por ejemplo, organofosforados), pero estos no son interferencias para el análisis debido a que el pH encontrado para este herbicida tiene su mayor intensidad de reducción a pH <3,0 unidades (Nia *et al.* 2004). El análisis de varianza de las soluciones analizadas en la validación indicó que no había diferencia significativa entre los lotes y entre los analistas, lo que indica que el método es reproducible (Anexo 2). Además, los resultados presentaron coeficientes de variación inferiores al 10%, lo que indica que el método es preciso. En cuanto a los porcentajes de recuperación presentaron valores superiores al 85%, indican que los métodos son exactos.

Los métodos validados fueron comparados con las técnicas de espectrofotometría UV-Vis y los resultados indicaron que los métodos voltamétricos fueron superiores, es decir, el método es más sensible y registra concentraciones más bajas del analito en muestras de agua (Tabla 7 y 8). Esta diferencia se evaluó por medio de un análisis de varianza de un factor donde se tuvo como referencia la concentración de los estándares evaluados. No se presentó diferencia significativa en la concentración de los estándares de los plaguicidas por los dos métodos (Anexo 2). El análisis fue realizado con un nivel de confiabilidad del 95%.

Tabla 6. Parámetros de validación para el mancozeb

ATRIBUTO	Mancozeb
Numero de estándares	8
Rango lineal	0,5-5,0mg/L
Regresión lineal	$y = 5 \times 10^{-07} x + 2 \times 10^{-07}$
Coefficiente de correlación	$R^2 = 0,9948$
Nivel de confianza (%)	95
Límite de detección (mg/L)	0,0003
Límite de cuantificación (mg/L)	0,5
Sensibilidad (mg/L)	2×10^{-11}
Recuperación adicionado alto (%)	96,13
Recuperación adicionado bajo (%)	91,13
Precisión (coeficiente de variación) (%)	8,23
Exactitud (%)	5,31

Fuente: Autor

Tabla 1. Barrido de exploración por la técnica espectrofotométrica

PARÁMETRO	PLAGUICIDA		
	Glifosato	Paraquat	Mancozeb
Método de análisis	Pintado <i>et al.</i> 2012	A.O.A.C 969.09 (2000)	Kaur <i>et al.</i> 2011
Barrido de exploración (m)	$5,1 \times 10^{-7}$ a $6,1 \times 10^{-7}$	$5,5 \times 10^{-7}$ a $6,5 \times 10^{-7}$	$6,5 \times 10^{-7}$ a $7,5 \times 10^{-7}$
Máxima longitud de onda (m)	$5,7 \times 10^{-7}$	$6,0 \times 10^{-7}$	$6,7 \times 10^{-7}$
Energía de la transición electrónica KJ/mol	209,6	199,5	178,7
Color que absorbe	Amarillo	Naranja	Rojo
Color que emite	Violeta	Azul	Azul verdoso

Tabla 8. Comparación de atributos para las técnicas instrumentales usadas para la cuantificación de plaguicidas.

ATRIBUTO	ESPECTROFOTOMETRÍA			VOLTAMETRÍA		
	Glifosato	Paraquat	Mancozeb	Glifosato	Paraquat	Mancozeb
Técnica y métodos de análisis	Pintado <i>et al.</i> 2012	A.O.A.C 969.09 (2000)	Kaur et, al. 2011	VOC		
Rango lineal ppm	1 - 6	0,025 - 3	0,25-20	0,05-2,0	0,2-3,0	0,5-5,0
coeficiente de correlación	0,9999	0,9998	0,9906	0,9919	0,9949	0,9948
Límite de detección (ppm)	0,619	0,017	0,072	0,040	0,130	0,300
Límite de cuantificación (ppm)	0,920	0,020	0,150	0,050	0,190	0,5
Sensibilidad (ppm)	$8,1 \times 10^{-02}$	$7,8 \times 10^{-02}$	$4,0 \times 10^{-02}$	$2,0 \times 10^{-06}$	$1,0 \times 10^{-07}$	$2,0 \times 10^{-11}$
Exactitud (%Error)	-	-	-	3,10	3,93	5,31
Precisión (coeficiente de variación) (%)	-	-	-	6,04	4,23	8,23
Porcentaje de recuperación estándar alto (%)	101,24	103,92	95,81	85,32	81,28	96,126
Porcentaje de recuperación estándar bajo (%)	78,920	105,040	69,130	87,54	90,16	91,130

*

4.2 CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DEL SUELO Y AGUA

4.2.1 Suelo

pH

La importancia de medir el pH del suelo radica en que es un factor determinante para la disponibilidad de nutrientes necesarios para el crecimiento de las plantas que tienen su máxima solubilidad en un rango de 5,0 a 7 unidades decreciendo por encima y por debajo de dicho rango, los responsables de dar esta característica al pH del suelo son la composición y naturaleza de los cationes intercambiables, la composición y naturaleza y concentración de las sales solubles y la presencia o ausencia de yeso y carbonatos de metales alcalinos- térreos (SENA, 2013).

El valor promedio de pH de las muestras analizadas en las veredas Montoya, Bojirque y puente de Boyacá fueron 5,3; 5,2 y 5,0, respectivamente (Figura 11). El valor óptimo de pH se encuentra en un rango de 5,0 a 5,8 para el cultivo de papa (SENA, 2013). A medida que cambia el valor de pH, también lo hace la disponibilidad de nutrientes. Los suelos analizados presentan un carácter fuertemente ácido (pH entre 5,1 y 5,5) lo que implica deficiente asimilación de algunos elementos (La Torre, 2012).

Adicional a lo anteriormente descrito y la naturaleza de las muestras analizadas las cuales se encuentran en un rango muy ácido de 4,5 a 5,5 unidades de pH, indicando la presencia de aluminio intercambiable y provocando toxicidad para el cultivo y la afectación en su rendimiento (Castellanos J. Z, 2000).

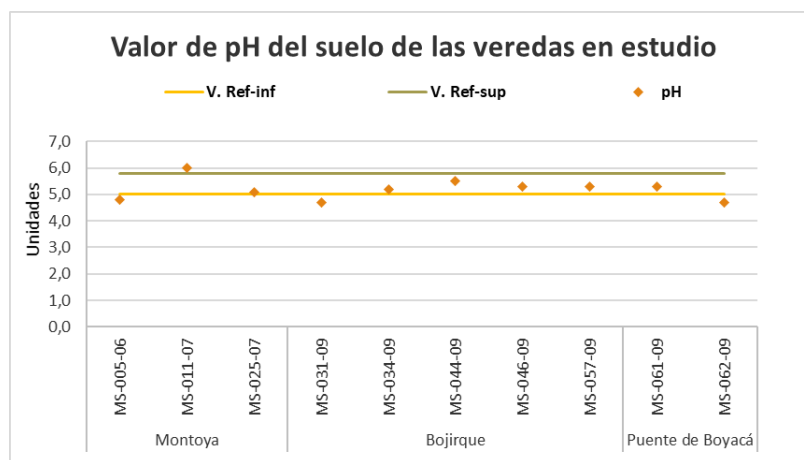


Figura 11. pH en los suelos analizados

Fósforo

El fósforo es un micronutriente primario de los 17 nutrientes esenciales para el crecimiento de las plantas. Sus funciones no pueden ser ejecutadas por ningún otro nutriente y se requiere un adecuado suplemento de éste para que la planta crezca y se reproduzca de forma óptima. Se clasifica como un nutriente primario, razón por la cual es comúnmente deficiente en la producción agrícola y los cultivos lo requieren en cantidades relativamente grandes. La concentración total de P en los cultivos varía de 0,1 a 0,5 % (Munera y Meza, 2012). La característica general de los compuestos fosfatados inorgánicos en los suelos es que tienen baja solubilidad, por tanto, tienen algunas ventajas como ser relativamente estables en los suelos y no perderse por lixiviación, pero los inconvenientes por su alta estabilidad y baja solubilidad, es causa inmediata de deficiencias en las plantas y los niveles alcanzados por la fertilización irán disminuyendo con el tiempo (Ferrando, 2013). Los resultados obtenidos muestran que la mayoría de los suelos están en un rango entre 5 y 70 ppm (0,5 y 7%) (Figura 12), lo que indica que el contenido de este mineral es óptimo (Molina y Meléndez, 2002).

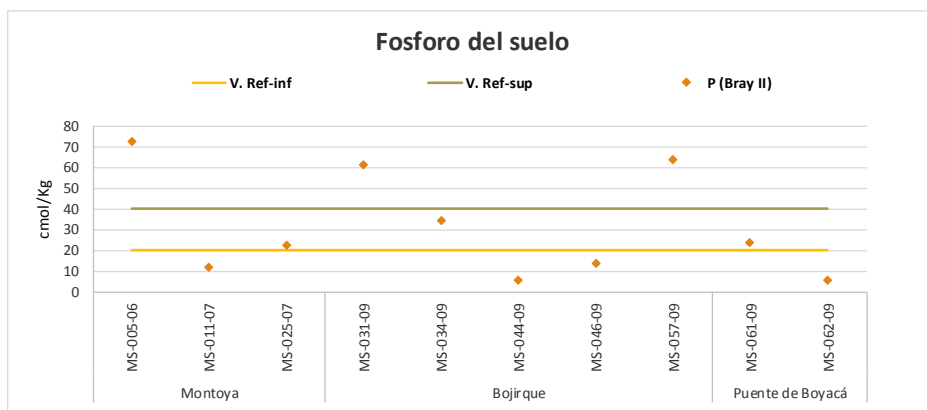


Figura 12. Fósforo en los suelos analizados

Calcio

El calcio es un elemento que se encuentra en gran cantidad en los suelos por ser derivados de las rocas originarias, su mayor o menor concentración depende de la saturación de la arcilla (Gutiérrez, 1995). La mayoría de los suelos arenosos tienen concentraciones menores de 400 a 500 ppm de calcio, los suelos arcillosos usualmente contienen arriba de 2,500 ppm. Normalmente, el contenido de arcilla incrementa con altos contenidos de calcio. Aplicaciones recientes de cal pueden resultar en niveles más altos de calcio (Espinosa *et al.*, 2012). Las plantas absorben el calcio en su forma catiónica y en el interior de éstas es un elemento

poco móvil, interviniendo en la formación de los pectatos de calcio en las paredes celulares.

Además, este elemento forma sales con los ácidos orgánicos e inorgánicos del interior de las células, regulando la presión osmótica de éstas. Interviene en la formación de la lecitina, fosfolípido importante en la membrana celular, siendo un factor importante en la impermeabilidad de éstas. También actúa en la división mitótica de las células, en el crecimiento de los meristemos y en la absorción de nitratos (Rodríguez, 1992). El contenido de calcio en los suelos analizados estuvo en un rango entre 1,8 y 2,0 cmol/kg (Figura 13). La mayoría de los resultados están dentro de los límites recomendados para la fertilidad de un suelo. Molina y Méndez (2002) indican un rango bajo menor a 4 cmol/kg, de 4-6 cmol/kg es un contenido medio, de 6-15 cmol/kg es óptimo y mayor de 15 cmol/kg es alto. Según estas indicaciones, siete de las diez muestras tienen una concentración baja de calcio, lo que demostraría que se pueden producir problemas como una menor capacidad de síntesis de proteínas en las plantas, menor desarrollo radical, clorosis marcada en hojas principalmente jóvenes, poco crecimiento de los tallos y hojas, produciéndose, además, una muerte de los meristemos, la planta se muestra menos crecida y desarrollada.

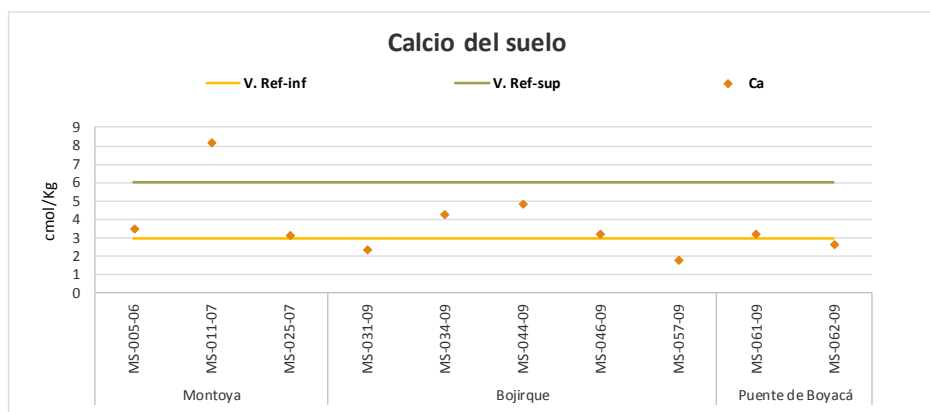


Figura 13. Concentraciones de calcio encontradas en los suelos analizados

Magnesio

El Magnesio en el suelo puede existir en tres formas: como constituyente de minerales, como catión intercambiable y en la solución del suelo; lo anterior sin tener en cuenta que pequeñas cantidades de Mg se encuentran presentes en la fracción orgánica (Barber Barber, 1995).

El Magnesio intercambiable es por lo general del orden del 5% del Mg total, y constituye habitualmente entre un 10 a 20% de la capacidad de intercambio catiónico (Mengel y Kirkby, 2000).

Adicionalmente un exceso de calcio intercambiable puede dificultar la absorción del magnesio, esto puede ser determinado mediante la relación Ca/Mg expresada en cmol/Kg donde, si el valor es superior a 10, es posible que se produzca una deficiencia de magnesio o si este valor se encuentra alrededor de 5 indica una relación óptima (Bernier Villarroel R, 2001).

Por otro lado, la relación K/Mg debe encontrarse entre 0.2 a 0.3, de no ser así y por el contrario el valor es superior a 0,5 también puede llegar a producirse deficiencia de magnesio, en cambio si el valor es menor a 0,1 la deficiencia es del potasio inducida por el magnesio. (Bernier Villarroel R, 2001).

En la figura 14 se puede inducir que el magnesio intercambiable se encuentra deficiente debido inicialmente a que los valores en promedio se encuentran alrededor de 0,4 cmol/Kg, así mismo lo corroboran las relaciones de Ca/Mg y K/Mg donde los valores promedio obtenidos son 10 y 0,5, respectivamente y sus valores óptimos según Bernier son para la relación Ca/Mg < 0,5 y para la relación K/Mg entre 0,2 a 0,3.

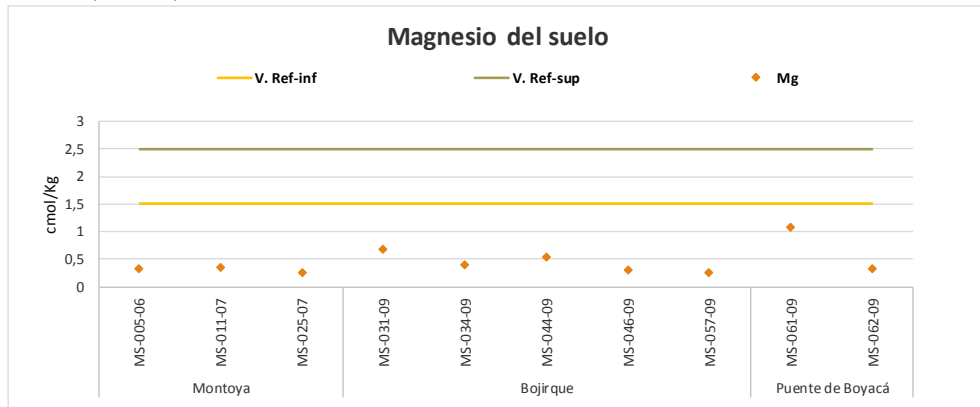


Figura 14. Resultados de magnesio en suelos

Potasio

El potasio es uno de los tres macronutrientes (junto con el fósforo y el nitrógeno) requeridos por las plantas para su crecimiento óptimo (Espinosa *et al.*, 2012). El

potasio al entrar en el sistema metabólico de las células forma sales con los ácidos orgánicos e inorgánicos del interior de éstas, que sirven para regular el potencial osmótico celular, normalizando así el contenido de agua interna. También interviene en la síntesis de azúcar y almidones, en el traslado de azúcares, en la síntesis de proteínas y en la estimulación enzimática (Rodríguez, 1992).

Las deficiencias de este metal pueden ocasionar varios trastornos como la disminución de la fotosíntesis, el descenso del traslado de los azúcares a la raíz, la acumulación de compuestos orgánicos que contienen nitrógeno, la aparición en las células de las hojas de sustancias catabólicas, como la putrescina, que inicia los procesos de muerte celular y de tejidos, es decir, la necrosis de los tejidos vivos, se promueve la susceptibilidad al ataque de los hongos, pues se disminuye la presión osmótica de las células, favoreciendo la entrada de los patógenos (Rodríguez, 1992).

Los valores de potasio obtenidos en los suelos analizados oscilan entre 0,1 y 0,7 cmol/kg, la mayoría están dentro del rango sugerido según el Laboratorio de Suelos de la UPTC. Según Molina y Méndez (2002), concentraciones de potasio menores a 0,2 cmol/kg indican un rango bajo, entre 0,2 y 0,5 cmol/kg contenido medio, entre 0,5 a 0,8 cmol/kg rango óptimo y sobre 0,8 cmol/kg es alto. En la Figura 15 se puede observar que un 30% de las muestras están en rango bajo, 50% en rango medio y un 20% en rango alto. Lo que indica que en la mayoría de los suelos el contenido de potasio es el indicado para las funciones fisiológicas y de metabolismo de la planta.

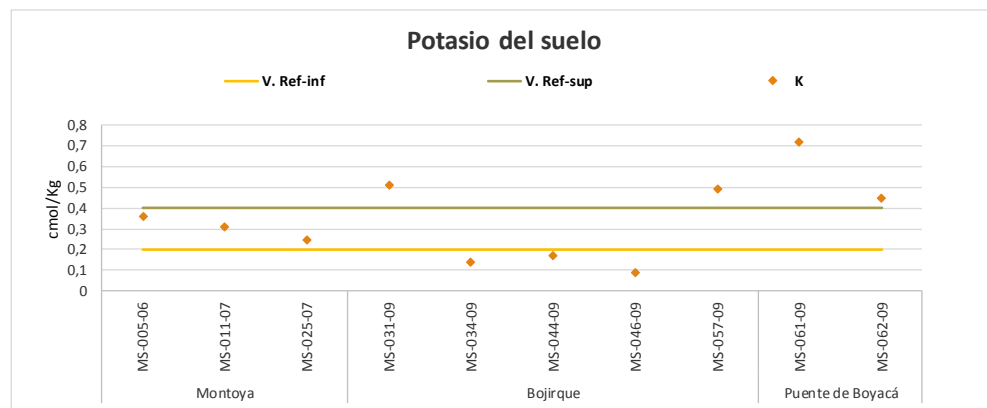


Figura 15. Concentraciones de potasio en suelos

Sodio

En el crecimiento de las plantas, el sodio (Na) no es considerado un elemento esencial, pero es de suma importancia en el análisis de suelos debido a que en elevadas concentraciones puede afectar la estructura del suelo, la permeabilidad del suelo y crecimiento de las plantas (Sullivan *et al.*, 2011). Cuando el sodio intercambiable supera el 15%, el suelo se considerado “francamente sódico,” siendo necesario realizar aplicaciones de yeso para rehabilitar el suelo; pero pueden ocurrir problemas de producción en el cultivo a niveles más bajos. Porcentajes de sodio intercambiable < 5% no causan problemas (Castellanos, 2000).

De acuerdo a los resultados obtenidos en la caracterización se puede obtener la sodicidad del suelo mediante la relación del sodio y la capacidad de intercambio catiónico (CIC), es decir mediante el porcentaje de Sodio Intercambiable (PSI) (Castellanos, 2000), lo cual se observa en la Figura 16 que los valores del porcentaje de sodio se encuentran por debajo del valor de referencia (5%) permitiendo concluir que no hay problemas de manejo y además no es necesario la aplicación de rehabilitadores de calcio o formadores de calcio en el suelo.

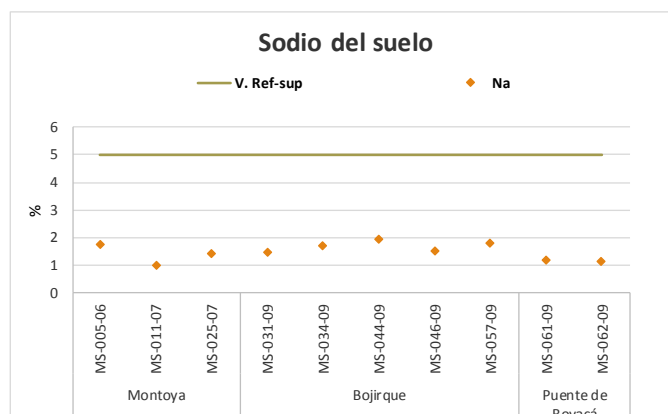


Figura 16. Sodio en los suelos analizados

Salinidad o Conductividad Eléctrica (CE)

La conductividad eléctrica se considera una medida indirecta de la cantidad de sales que puede llegar a tener un suelo y se mide por conductividad eléctrica (EC) a partir de un extracto de tierra o pasta saturada expresando el resultado en dS/m. Los suelos con conductividades excesivas detienen el buen desarrollo de las plantas (Garrido, 1994). Así mismo los suelos con niveles altos de sales solubles suelen llamarlos suelos salinos (Sullivan *et al.*, 2011).

La salinidad tiene dos efectos en el cultivo: Los efectos generales y los efectos específicos. Los efectos generales se refieren a la dificultad que tiene la planta para absorber el agua del suelo y los específicos hacen relación a la toxicidad por presentar un ion específico como cloro (Cl^-), boro (B^{3+}) y en algunos casos sodio (Na^+) (Castellanos, 2000).

Los valores de conductividad eléctrica menores a 2 dS/m en suelos son considerados libres de sales, indicando una situación ideal para producir cualquier tipo de cultivo. Caso contrario para conductividades mayores a 4 dS/m, el rendimiento de los cultivos tolerantes puede verse afectado, pero para los cultivos susceptibles el daño puede llegar a ser muy severo (Castellanos, 2000).

La Figura 17 señala que los valores de las muestras analizadas se encuentran por debajo del valor de referencia indicando que los cultivos que sean plantados en estos suelos no se verán afectados por la absorción de ningún tipo de sal.

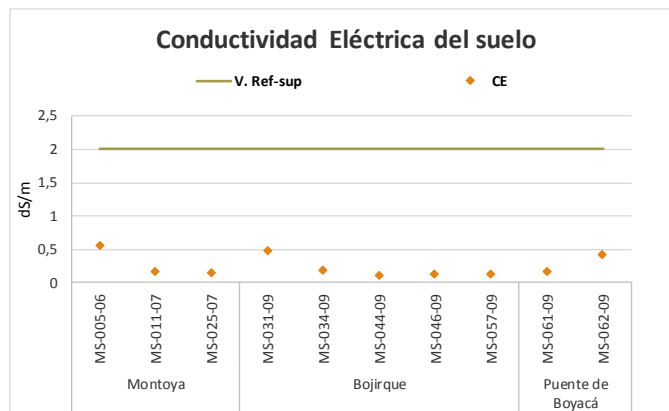


Figura 17. Salinidad o conductividad eléctrica en los suelos analizados

Materia Orgánica

La materia orgánica se incorpora al suelo gracias a la descomposición del residuo de plantas y animales, su resultado es expresado en porcentaje (Kass 1996). La materia orgánica posee la capacidad de intercambio catiónico de forma excepcional, esto lo realiza mediante la retención de los cationes en el suelo (Garrido S, 1994). Por otro lado, la materia orgánica es considerada un análisis indispensable, debido a que a niveles bajos se presumen dificultades en las propiedades físicas del suelo (estructura, dureza y flujo del agua), además puede verse afectado por la disponibilidad del Zn (Castellanos, 2000).

La materia orgánica mejora numerosas propiedades químicas, físicas y microbiológicas, favoreciendo el crecimiento de las plantas. Según la disponibilidad de la materia orgánica pueden clasificarse en contenido bajo <2%, contenido medio entre 2 a 5% y contenido deseable > 5% (Kass 1996).

Como se puede observar en la figura 18 los valores del porcentaje de materia orgánica de las muestras analizadas todas se encuentran por encima del 5%, evidenciando que la zona de estudio cuenta con suelos de concentraciones deseables para la siembra del tubérculo (*Solanum tuberosum*). Además, se puede argumentar que estos valores encontrados permiten un intercambio de los cationes disponibles en el suelo.

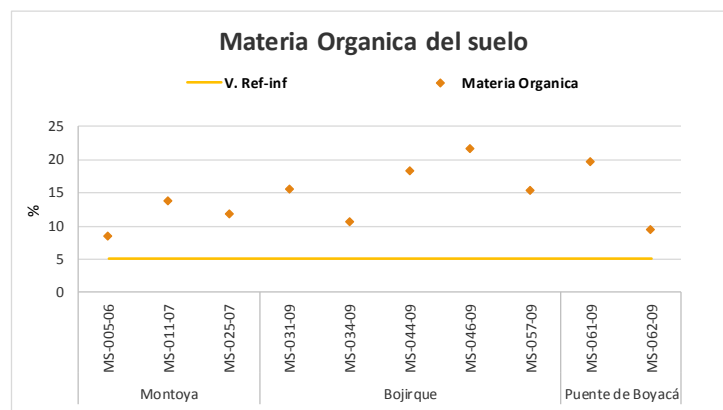


Figura 18. Resultados de materia orgánica del suelo

Aluminio

El aluminio soluble (Al^{3+}) es uno de los factores más limitantes para el crecimiento y la producción de los cultivos en suelos ácidos (Cristancho *et al.*, 2010; Liao *et al.*, 2006), como es el caso de las muestras analizadas que oscilan entre un valor del 5,0 al 5,5%. Una alta concentración involucra la disminución de la solubilidad del fósforo y del molibdeno, y contribuye al descenso de la concentración de macronutrientes en el suelo (Rout *et al.*, 2001). En la planta, este elemento causa una alteración del metabolismo general, especialmente inhibe el crecimiento radical, lo cual tiene como consecuencia una reducción en la toma de agua y nutrientes (Barceló y Poschenrieder, 2002). Sin embargo, el impacto de estos efectos depende de las propiedades fisicoquímicas del suelo y de la tolerancia de las especies vegetales (Casierra y Aguilar, 2007). El contenido de aluminio en los suelos analizados está por encima del rango dado por el laboratorio.

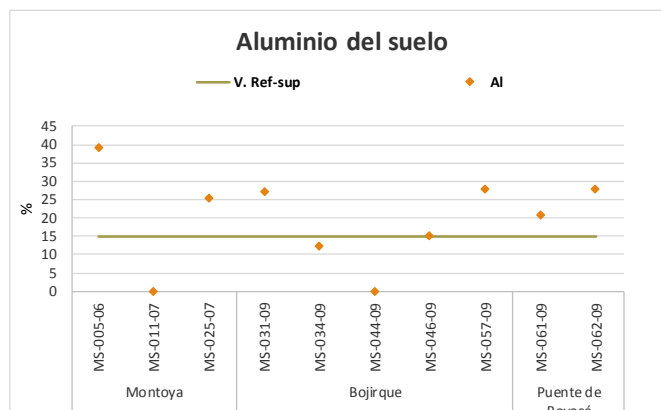


Figura 19. Concentraciones de aluminio en los suelos

4.2.2. Aguas

pH

El pH de las aguas depende del equilibrio carbónico y de la actividad vital de los microorganismos acuáticos. Con relación al primero, la disolución de carbonatos e insolubilidad de carbonatos alteran drásticamente el pH del agua. Además, la actividad fotosintética disminuye el contenido de CO₂ disuelto en un agua, mientras que la respiración de los organismos heterótrofos produce CO₂ causando un efecto contrario. Por otro lado, el aporte de ácidos que naturalmente pueden llegar al recurso hídrico lo podría acidificar. Además, efectos de alcalinización natural de un agua pueden detectarse debido a la disolución de rocas y minerales de metales alcalinos y alcalinotérreos del terreno drenado por un agua. Este parámetro oscila entre 6.0 y 8.5 dependiendo del tipo de agua que sea analizada (APHA, 1992; Catalán, 1990).

La Resolución 2115 de 2007 indica un rango de 6,5 a 9,0 para aguas de consumo humano (Ministerio de la Protección Social, 2007). El pH de las aguas analizadas oscila entre 5,20 a 8,01 (Vereda Montoya), 5,00 a 6,04 (Vereda Bojirque) y 5,15 a 8,72 (Puente de Boyacá) (Figura 20) (Anexo 2). El promedio por vereda fue de 6,3, 5,8 y 6,7, respectivamente. El pH promedio de los reservorios de la Vereda Bojirque está por fuera de la normatividad vigente. Teniendo en cuenta que estas aguas pueden ser consumidas por los campesinos, éstas pueden provocar irritaciones de mucosas y órganos internos, e incluso procesos ulcerosos. Además, aguas con pH inferiores a 7 favorecen corrosiones en las tuberías y la aparición de condiciones fisicoquímicas que permiten la formación de H₂S en casos extremos mediante concurso microbiano (Catalán, 1990).

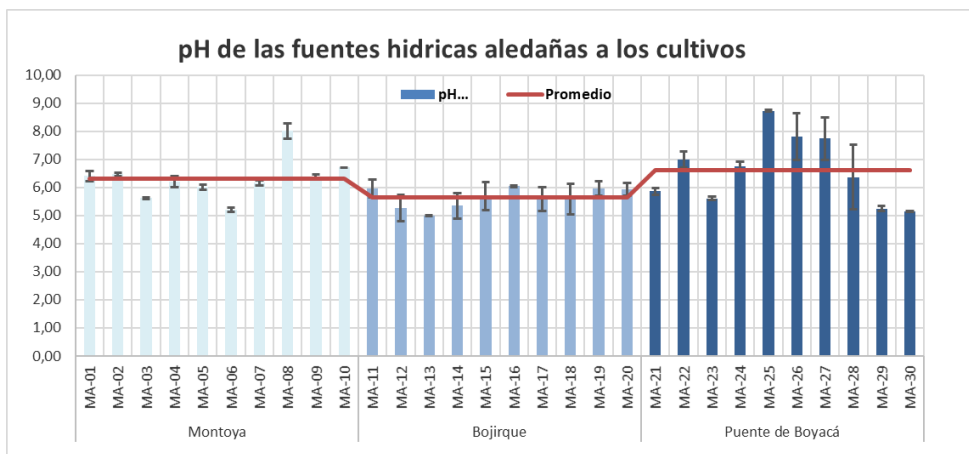


Figura 20. pH de las fuentes hídricas aledañas a los cultivos

Conductividad

La conductividad eléctrica es una medida de la capacidad del agua para transportar la corriente eléctrica y permite conocer la concentración de especies iónicas presentes. La conductividad es producida por los electrolitos que lleva disueltos un agua y es muy baja en el agua pura (pocas centésimas de $\mu\text{S}/\text{cm}$). Este parámetro en un agua natural depende del terreno que atraviesa y por la posibilidad de disolución de rocas y materiales, el tipo de sales presentes, el tiempo de disolución, temperatura, gases disueltos, pH y todos aquellos factores que pueden afectar la solubilidad de un soluto en agua (APHA, 1992; Catalán, 1990).

La Resolución 2115 de 2007 permite un valor máximo de $1000 \mu\text{S}/\text{cm}$ (Ministerio de la Protección Social, 2007). Los resultados encontrados están en un rango de $9,1$ a $239,4 \mu\text{S}/\text{cm}$ (Vereda Montoya), $16,2$ a $219,8 \mu\text{S}/\text{cm}$ (Vereda Bojirque) y $16,2$ a $87,8 \mu\text{S}/\text{cm}$ (Vereda Puente de Boyacá) (Figura 21). El promedio por vereda fue de $67,5$; $64,6$ y $41,6 \mu\text{S}/\text{cm}$, respectivamente. La conductividad se encuentra dentro del rango que sugiere la normatividad vigente para aguas de consumo, sin embargo, hay muestras que tienen este parámetro muy alto, aunque sin salir del límite. Una conductividad superior a $1000 \mu\text{S}/\text{cm}$ es propia de aguas residuales o aguas de industrias metalúrgicas o de mataderos, que indica una concentración elevada de iones.

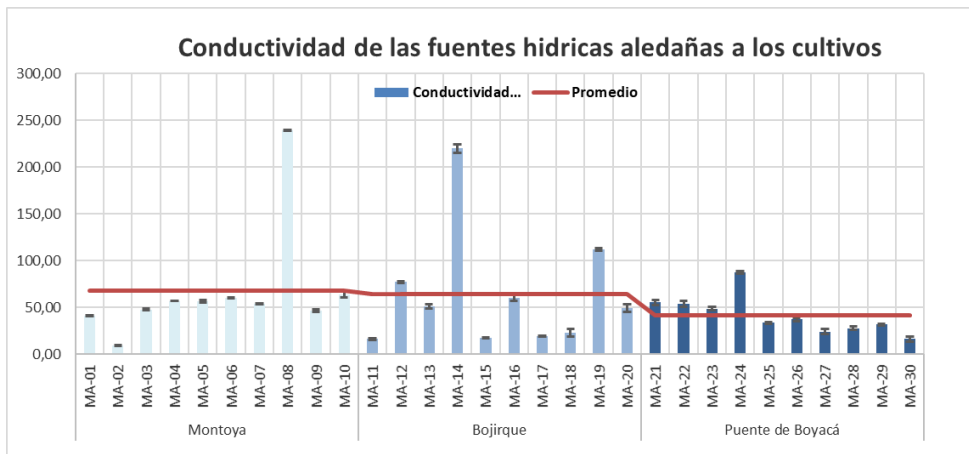


Figura 21. Conductividad de las fuentes hídricas aledañas a los cultivos

Turbiedad

La turbiedad del agua se debe principalmente a la presencia de diversas partículas en suspensión, coloides orgánicos, arcilla, suelos, plancton y otros organismos microscópicos. Estas sustancias tienen dimensiones variables entre 10 nm hasta 0,1 mm y pueden asociarse a tres categorías: minerales, partículas orgánicas húmicas (provenientes de la descomposición de restos vegetales) y partículas filamentosas. La fracción mineral proviene de la erosión de suelos y rocas, están revestidas de restos orgánicos y conforman la mayor fracción de las materias en suspensión de la mayoría de las aguas naturales. Las aguas turbias provenientes de escorrentías en época de lluvias ricas en materias minerales causan un incremento en la turbidez de aguas de ríos y pozos (APHA, 1992; Catalán, 1990).

La Resolución 2115 de 2007 permite un valor máximo de 2 NTU (Ministerio de la Protección Social, 2007). Este parámetro tuvo valores de 0,76 a 8,66 NTU (Vereda Montoya), 1,66 a 11,00 NTU (Vereda Bojirque) y 1,12 a 43,27 NTU (Vereda Puente de Boyacá) (Figura 22). El promedio por vereda fue de 3,9; 4,59 y 9,73 NTU, respectivamente. En todas las veredas, el promedio se sale del rango permitido por la norma, lo que indica que no cumple con ésta. Estos valores altos a menudo se relacionan con la aparición de bacterias y virus. Por otro lado, los compuestos orgánicos que producen la turbidez poseen un notable efecto adsorbente sobre los posibles plaguicidas existente en un agua, dificultando su eliminación.

La turbidez es un factor ambiental importante en las aguas naturales, y afecta al ecosistema ya que la actividad fotosintética depende en gran medida de la penetración de la luz. Las aguas turbias tienen, por supuesto, una actividad

fotosintética más débil, lo que afecta a la producción de fitoplancton y también a la dinámica del sistema. La turbidez constituye un obstáculo para la eficacia de los tratamientos de desinfección, y las partículas en suspensión pueden ocasionar gustos y olores desagradables por lo que el agua de consumo debe estar exenta de las mismas. Por otra parte, la transparencia del agua es especialmente importante en el caso de aguas potables y también en el caso de industrias que producen materiales destinados al consumo humano, tales como: las de alimentación, fabricación de bebidas, etc (Catalán, 1990).

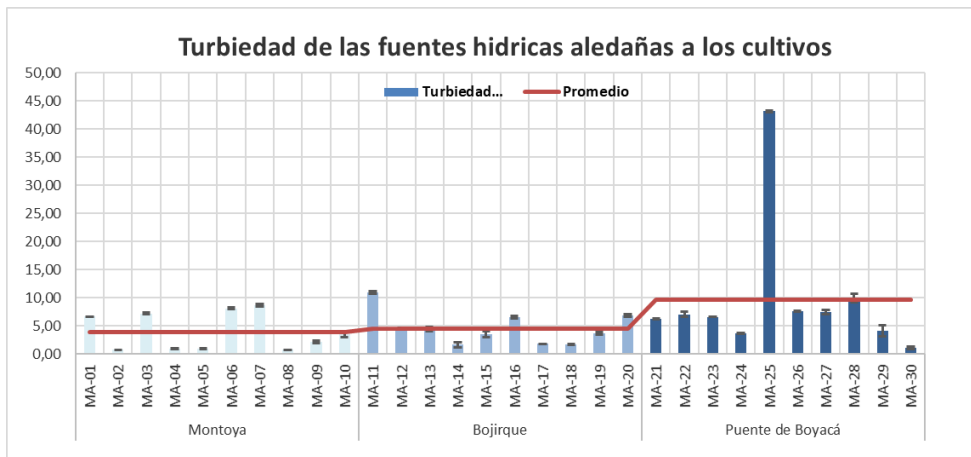


Figura 22. Turbiedad de las muestras de agua analizadas.

Nitritos

Estos compuestos nitrogenados se relacionan con contaminación de carácter fecal reciente cuando se encuentran en aguas. Por tanto, en aguas superficiales bien oxigenadas, su concentración no debe ser superior a 0,1 mg/L. De hecho, la Resolución 2115 de 2007 coloca el mismo límite y la clasifica dentro de las sustancias que tienen implicaciones en la salud humana, ya que pueden ser tóxicos debido a su capacidad de transformar la hemoglobina de la sangre en metahemoglobina incapaz de fijar el oxígeno. Además, reaccionan dentro del organismo con aminas y amidas secundarias y terciarias formando nitrosaminas de alto poder cancerígeno (Ministerio de la Protección Social, 2007; Catalán, 1990).

Los resultados para nitritos fueron de 0,003 a 0,592 mg/L (Vereda Montoya), 0,067 a 0,784 mg/L (Vereda Bojirque) y 0,148 a 0,880 mg/L (Vereda Puente de Boyacá) (Figura 23). El promedio por vereda fue de 0,20, 0,35 y 0,46 mg/L, respectivamente. Se puede observar que los promedios son más altos que la normatividad vigente para aguas de consumo humano, lo que indica que se

presenta posiblemente contaminación por aguas residuales domésticas o por lixiviación de aguas del suelo que están en contacto con heces de animales.

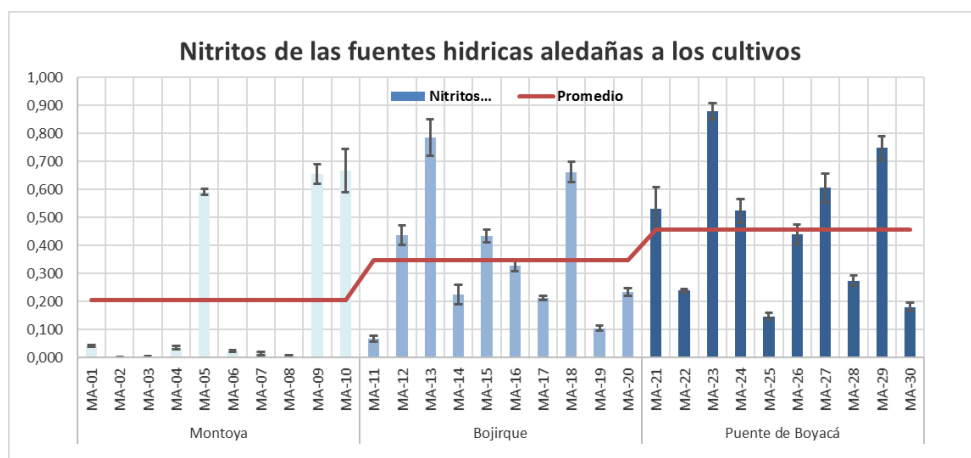


Figura 23. Nitritos en las muestras de agua analizadas.

Nitratos

La presencia de nitratos en aguas procede de la disolución de rocas y minerales, de la descomposición de materias vegetales y animales, de efluentes industriales y del lixiviado de tierras para cultivos donde se usan abonos que los contienen profusamente como componentes en sus formulaciones. En general, las aguas naturales de superficie no contienen más de unos 10 mg/L e incluso con frecuencia no pasan de 1 mg/L de nitratos. Sin embargo, desde hace unos 20 años se ha comprobado un incremento de este compuesto, sobre todo en aguas subterráneas, relacionado con el uso de fertilizantes nitrogenados (Catalán, 1990).

La normatividad presenta un límite de 10 mg/L de nitratos en aguas potables (Ministerio de la Protección Social, 2007). Los resultados oscilaron entre 0,53 a 21,55 mg/L (Vereda Montoya), 0,51 a 1,58 mg/L (Vereda Bojirque) y 0,13 a 1,41 mg/L (Puente de Boyacá). Los promedios por vereda fueron de 3,55, 0,97 y 0,90, respectivamente. Todos los valores cumplen con la resolución para aguas potables, pero se nota que un dato alto en la vereda Montoya sube el promedio de esta vereda (Figura 24). Los nitratos también son catalogados como compuestos que tienen implicaciones en la salud humana porque transforman la hemoglobina de la sangre, al igual que los nitritos.



Figura 24. Nitratos de las fuentes hídricas aledañas a los cultivos.

Cloruros

El cloro es un gas amarillo-verdoso muy soluble en agua. Cuando se disuelve en ausencia de sustancias nitrogenadas (con la materia orgánica nitrogenada forma cloraminas) u otros compuestos que puedan interferir, el cloro es rápidamente hidrolizado a ácido hipocloroso (HOCl) y ácido clorhídrico (HCl). Éste último se disocia fácilmente a iones hidrógeno y cloruro, mientras que el HOCl, que es un ácido débil, se disocia parcialmente en iones hidrógeno e hipoclorito (OCl⁻). Las proporciones relativas de Cl₂, HOCl y OCl⁻ en equilibrio (denominado cloro libre disponible) se encuentran controladas por el pH, la temperatura y la fuerza iónica. El cloro en agua reacciona fácilmente con las sustancias nitrogenadas para producir mono, di y triaminas, N-cloraminas, N-cloramidas y otros compuestos N-clorados (reconocidos como cloro libre combinado). Tanto las formas de cloro libre como combinado participan en diversas reacciones con compuestos orgánicos para generar productos clorados. El gran inconveniente de los cloruros es el sabor desagradable que comunican al agua. Son también susceptibles de ocasionar una corrosión en las canalizaciones y en los depósitos, en particular para los elementos de acero inoxidable. Los cloruros son un indicador de la contaminación residual doméstica vertida a un cauce natural. También es una señal de alerta de que posiblemente hay contaminación de carácter microbiológico patógeno (APHA, 1992; Catalán, 1990).

La Resolución 2115 de 2007 permite un valor máximo de 250 mg/L. Los resultados estuvieron entre 2,4 y 5,6 mg/L (Montoya), 2,7 y 21,7 gm/L (Bojirque) y 3,4 a 24,0 mg/L (Puente de Boyacá) (Figura 25). Los promedios fueron 4,03, 11,01 y 11,15 mg/L. Los resultados están dentro de los parámetros establecidos por la norma.

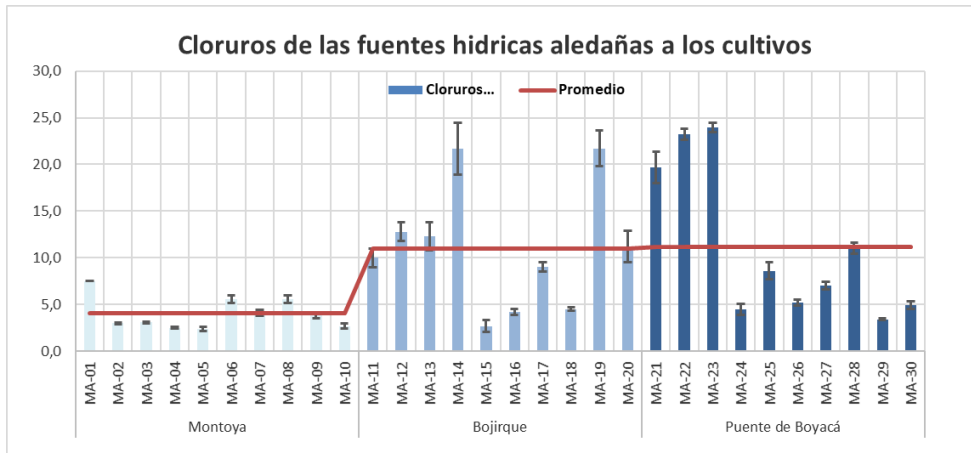


Figura 25. Cloruros en aguas aledañas a cultivos de papa.

Fosfatos

El fósforo elemental no se encuentra habitualmente en el medio natural, pero los ortofosfatos, pirofosfatos, metafosfatos, polifosfatos y fosfatos orgánicamente unidos sí se detectan en aguas naturales y residuales. El fósforo es considerado como un macronutriente esencial, siendo acumulado por una gran variedad de organismos vivos. Este elemento está implicado en un complejo ciclo bioquímico que implica el tránsito del elemento a través de una serie de estados inorgánicos y orgánicos, que lo transforman fundamentalmente por vía microbiana. El fósforo de un agua puede venir de tres fuentes: 1) disolución de rocas y minerales que lo contienen, 2) lavado de suelos en los que se encuentra como resto de actividades ganaderas o agrícolas y 3) aguas residuales domésticas vertidas a las aguas naturales. Respecto a esta última, los detergentes utilizados en limpieza doméstica son los causantes del 50% del fósforo presente en agua contaminadas con vertidos urbanos (Catalán, 1990).

La normatividad presenta un límite máximo de 0,5 mg/L para aguas potables (Ministerio de la Protección Social, 2007). Los resultados para las tres veredas oscilaron entre 0,05 a 0,38 mg/L (Montoya), 0,02 a 0,38 mg/L (Bojirque) y 0,11 a 0,40 mg/L (Puente de Boyacá) (Figura 26), con un promedio de 0,17; 0,19 y 0,23 mg/L, respectivamente. Los datos están dentro de los límites establecidos por la Resolución 2115 del 2007.

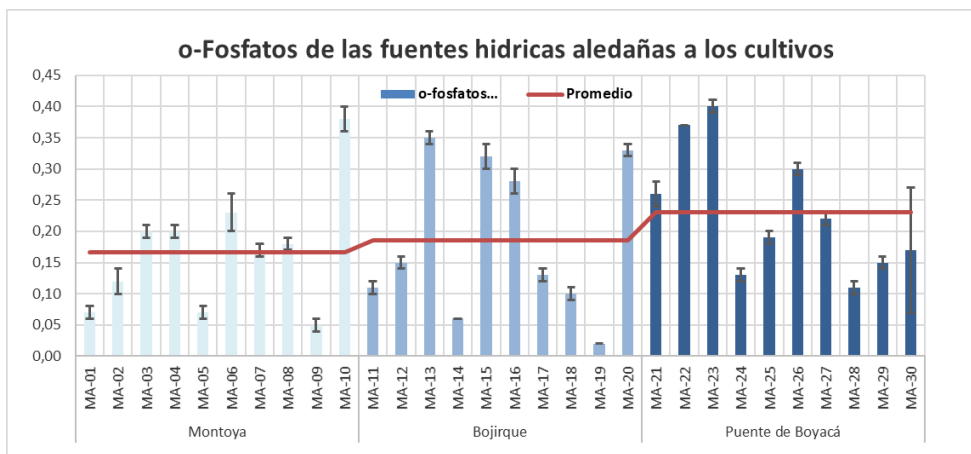


Figura 26. Resultados del contenido de fosfato en aguas

4.3 CUANTIFICACIÓN DE PLAGUICIDAS

4.3.1 Aguas

Glifosato

El glifosato es uno de los herbicidas más usados del mundo (Pavarani *et al.*, 2016). El recurso hídrico es uno de los más vulnerables y debido a los altos costos que involucra la cuantificación de este compuesto en aguas, se han llevado a cabo pocos estudios en la región y en general, en el país. Los resultados obtenidos (Tabla 9) muestran valores entre 0,202 y 2,510 mg/L (Montoya), 0,547 y 1,818 mg/L (Bojirque) y 0,609 y 1,633 mg/L (Puente de Boyacá). Según la Resolución 2115 de 2007 (Ministerio de Protección Social, 2007) la suma total de las concentraciones de plaguicidas no podrá ser superior a 0,1 mg/L, lo que indica que casi todas las muestras no cumplen con la normatividad para aguas potables. La contaminación con plaguicidas puede producirse por el aporte de fugas de agroquímicos por lixiviación, deriva o escurrimiento, por el aporte puntual de las malas prácticas agrícolas, como lavado de equipos o recipientes en arroyos, fuentes hídricas cercanas a los cultivos y por escurrimiento por lluvias intensas. Estudios de lixiviación y escurrimiento indican que el glifosato puede ser transportado hacia las capas profundas de suelos debido al flujo preferencial por macroporos o hacia cursos de agua superficiales cuando su aplicación se realiza antes de lluvias intensas (Sasal *et al.*, 2010).

Los resultados obtenidos son altos comparados con un estudio realizado en aguas de escorrentía en sistemas agrícolas de cultivos de soja en Argentina, donde se hallaron concentraciones inferiores a 250 µg/L en el 75% de las muestras analizadas (Pavarani *et al.*, 2016). Sánchez *et al.* (2005) determinaron glifosato en muestras de agua del río Catatumbo, debido a que este herbicida se usó mucho

en el Plan Colombia para la erradicación de cultivos ilícitos, y estas fumigaciones constantes realizadas específicamente al norte de Santander podían afectar a los ríos Zulia y Tarra los cuales desembocan directamente en el río Catatumbo. Para la cuantificación de este compuesto, se usó la técnica de cromatografía líquida de alta eficiencia con un detector de conductividad eléctrica, pero no se detectaron residuos de este herbicida en 12 muestras de agua tomadas en dos épocas distintas del año.

En la Tabla 10 se pueden observar estudios de cuantificación de glifosato en varios lugares del mundo. Se puede determinar que las concentraciones halladas son más bajas que las encontradas en las veredas de Ventaquemada, por tanto, se evidencia que los campesinos pueden estar contaminando las fuentes hídricas con plaguicidas, presentándose un alto riesgo en su salud, lo que se ve confirmado con los boletines epidemiológicos, donde se reporta que este municipio es uno de los que presentan más intoxicaciones agudas por plaguicidas.

Tabla 10. Estudios de cuantificación de glifosato en otros países del mundo

País	Año	Presencia de glifosato y concentraciones	Autores
Canadá	2002	22% de las muestras positiva, hasta 6,07 µg/L	Humphries <i>et al.</i> , 2005
Estados Unidos (medio oeste)	2002	36% de las aguas positiva, hasta 8,7 µg/L	Battaglin <i>et al.</i> , 2005
Estados Unidos (medio oeste)	2013	44% de las muestras positivas, hasta 27,8 µg/L	Mahler <i>et al.</i> , 2017
Estados Unidos (Washington, Maryland, Iowa, Wyoming)	2005-2006	Todas las muestras positivas, hasta 328 µg/L	Battaglin <i>et al.</i> , 2009
Estados Unidos (Iowa, Indiana, Mississippi)	2004-2008	La mayoría de los ríos positivo, hasta 430 µg/L después de una tormenta	Coupe <i>et al.</i> , 2011
México	2015	Todas las muestras de agua subterránea positivas, hasta 1,42 µg/L	Rendón-von Osten y Dzul-Caamal, 2017
Argentina	2012	35% de las aguas superficiales positivas, rango 0,1 -7,6 µg/L	Aparicio <i>et al.</i> , 2013
Alemania	1998	Pocas muestras positivas en dos afluentes del río Ruhr, hasta 0,59 µg/L	Skark <i>et al.</i> , 1998
Suiza	2016	La mayoría de las muestras positivas, hasta 2,1 µg/L	Poiger <i>et al.</i> , 2017
España	2007-2010	41% de las muestras de agua subterránea positivas, hasta 2,5 µg/L	Sanchis <i>et al.</i> , 2012
Hungría	2010-2011	La mayoría de los ríos y aguas subterráneas positivas, hasta 0,001 µg/L	Mörtl <i>et al.</i> , 2013
Dinamarca	1999-2009	25% de las muestras de aguas superficiales positivas, hasta 31 µg/L; 4% de las aguas subterráneas positivas, hasta 0,67 µg/L	Rosenbom <i>et al.</i> , 2010
Francia	2003-2004	91% de las muestras positivas, hasta 165 µg/L	Villeneuve <i>et al.</i> , 2011

Fuente: Bruggen *et al.* (2018)

Mancozeb

El mancozeb es uno de los fungicidas más usado en Colombia y está clasificado en la categoría toxicológica IV, mientras que su principal producto de degradación, la etilentiourea, está en la categoría I por ser carcinogénico y mutagénico (López, 2015). El único estudio de cuantificación de mancozeb en el área se hizo en Mérida (Venezuela) entre los años de 2008 y 2010, mostrando reportes de 0,030 a 108 µg/L en tres ríos de este estado (Molina *et al.*, 2012). Estos valores son más bajos que los encontrados en las aguas de Ventaquemada, que dieron entre 0,484 y 2,453 mg/L (Montoya) y 0,058 y 0,725 mg/L (Bojirque). En la Vereda Puente de Boyacá no fue detectado este fungicida.

Paraquat

El paraquat es uno de los herbicidas más usados en el mundo, que destruye las plantas al inhibir la fotosíntesis (Péguy Nanseu-Njiki *et al.*, 2010). Debido a su alta solubilidad en agua y baja volatilidad tiene tendencia a permanecer en el recurso hídrico. La Agencia de Protección Medioambiental de los Estados Unidos (USEPA) estableció un límite máximo de contaminación para este herbicida en aguas potables de 3 µg/L. Los resultados en el Municipio de Ventaquemada oscilaron entre 0,428 y 1,498 mg/L (Montoya), 0,151 y 0,929 mg/L (Bojirque) y 0,419 y 1,253 mg/L (Puente de Boyacá). Estos datos sobrepasan lo establecido en la Resolución 2115 de 2007 y la recomendación de la USEPA, por tanto, son un riesgo para la salud de los agricultores. Chuntib y Jakmune (2015) determinaron paraquat en aguas naturales mediante un sistema colorimétrico de flujo simple y hallaron concentraciones entre 0,54 y 5,09 mg/L en el Rio Ping en Tailandia. Estos resultados son más altos que los encontrado por Ibañez *et al.*, (1999) en aguas superficiales del Parque Nacional de Torreblanca en Castelló (España), donde oscilaron entre 0,1 y 0,2 µg/L. En Costa Rica, Mora (1990), halló concentraciones menores de 5 µg/L de paraquat en aguas superficiales. Aunque los resultados obtenidos no son tan altos como los de Tailandia, están más elevados que en otros sitios del mundo. Las intoxicaciones con este compuesto se asocian a problemas pulmonares. El fallo respiratorio se asocia con el daño oxidativo del epitelio alveolar produciendo fibrosis.

Tabla 9. Residuos de paraquat, glifosato y mancozeb en aguas provenientes de (Ventaquemada). En esta tabla se resumen los resultados obtenidos con los pesticidas objeto de este estudio.

Vereda	Cód. Muestra	Glifosato (mg/L)	Mancozeb (mg/L)	Paraquat (mg/LÑ)
Montoya	MS-01	1,059 ± 0,030	2,453 ± 0,203	1,498 ± 0,077
	MS-02	0,628 ± 0,022	< LD	1,413 ± 0,061
	MS-03	0,202 ± 0,002	1,315 ± 0,130	1,414 ± 0,127
	MS-04	1,657 ± 0,054	< LD	0,428 ± 0,031
	MS-05	1,490 ± 0,065	0,510 ± 0,044	0,638 ± 0,048
	MS-06	2,510 ± 0,243	< LD	0,652 ± 0,035
	MS-07	1,112 ± 0,062	< LD	0,431 ± 0,009
	MS-08	0,728 ± 0,066	0,484 ± 0,044	0,770 ± 0,040
	MS-09	1,011 ± 0,058	0,512 ± 0,037	0,508 ± 0,020
	MS-10	0,748 ± 0,050	< LD	0,648 ± 0,011
Bojirque	MS-11	0,775 ± 0,048	0,058 ± 0,005	0,929 ± 0,027
	MS-12	0,547 ± 0,045	0,486 ± 0,044	0,470 ± 0,019
	MS-13	1,818 ± 0,129	0,397 ± 0,033	0,873 ± 0,015
	MS-14	0,854 ± 0,052	< LD	0,656 ± 0,039
	MS-15	1,093 ± 0,053	< LD	0,491 ± 0,012
	MS-16	0,739 ± 0,043	0,725 ± 0,035	< LD
	MS-17	0,590 ± 0,043	< LD	< LD
	MS-18	0,677 ± 0,040	< LD	0,407 ± 0,006
	MS-19	1,087 ± 0,040	< LD	0,151 ± 0,011
	MS-20	0,737 ± 0,035	< LD	< LD
Puente de Boyacá	MS-21	0,801 ± 0,052	< LD	< LD
	MS-22	1,044 ± 0,004	< LD	0,797 ± 0,047
	MS-23	1,537 ± 0,072	< LD	1,155 ± 0,039
	MS-24	1,215 ± 0,019	< LD	0,620 ± 0,016
	MS-25	0,739 ± 0,021	< LD	0,419 ± 0,034
	MS-26	1,814 ± 0,029	< LD	1,253 ± 0,026
	MS-27	1,993 ± 0,071	< LD	1,030 ± 0,025
	MS-28	1,150 ± 0,056	< LD	1,065 ± 0,027
	MS-29	1,695 ± 0,068	< LD	0,829 ± 0,012
	MS-30	0,609 ± 0,021	< LD	0,962 ± 0,012

4.3.2 Suelos

Glifosato

El glifosato encontrado en los suelos de Ventaquemada (Boyacá) está entre 0,231 y 2,191 mg/kg (Montoya), 0,650 y 1,460 mg/kg (Bojirque) y 0,648 y 1,700 mg/kg (Puente de Boyacá) (Tabla 10). No existe una normatividad que indique los límites máximos permisibles para plaguicidas en suelos.

El glifosato ha sido objeto de muchos estudios que discuten su capacidad como contaminante del suelo (Toni, *et al.*, 2006; Getenga y Kengara, 2004; Baylis, 2000; Piccolo *et al.*, 1994; WHO, 1994). La aplicación de glifosato en forma de aspersión permite que una gran cantidad de este compuesto llegue al suelo e interactúe con él. El suelo ocupa un papel fundamental en la regulación de los contaminantes, condicionando el comportamiento y evolución de éstos, su dispersión en el ambiente, la contaminación de acuíferos de reservas, la disminución de residuos en productos alimentarios y la conservación de la biodiversidad de fauna y flora autóctonas. El primer proceso que se espera que ocurra es la adsorción, determinada por la composición del suelo, seguida de una distribución del compuesto químico entre la fase adsorbida y la solución del suelo hasta alcanzar un equilibrio (Yong *et al.*, 1992). Si disminuye la concentración en la solución del suelo, el glifosato podría resorberse para restituir dicho equilibrio (Barriuso *et al.*, 1996). Se ha evidenciado que las condiciones climáticas son relevantes en la adsorción de este compuesto, pues éste se disipa más rápido en lugares cálidos y húmedos, pero persiste 30 veces más en condiciones frías y secas, lo que es característico de la zona de muestreo, por consiguiente, esta puede ser una de las causas del hallazgo de cantidades altas de este herbicida en los suelos analizados (Bento *et al.*, 2016). Además, Bento *et al.* (2018) determinaron que el tamaño de partícula y la materia orgánica influyen la movilidad del glifosato y su metabolito el ácido aminometilfosfónico (AMPA) en las áreas de su estudio. El tipo de suelo y la formulación del herbicida también son aspectos relevantes para evaluar los impactos potenciales de este compuesto en la funcionalidad del suelo (Nguyen *et al.*, 2018).

Zhang *et al.* (2015) evaluaron la dinámica de la degradación del glifosato en suelos de China y concluyeron que la cantidad de glifosato y su producto de degradación el AMPA se reducen con el incremento del tiempo después de la aplicación. La mayor concentración se observa en el día 1 después de la aspersión y en 2 de los suelos luego de 14 días, la concentración está en 0,3 mg/Kg. En el muestreo en Ventaquemada no se recogieron datos sobre la última fumigación, pero las altas concentraciones pueden ser ocasionadas por el tiempo reciente de aspersión del herbicida. Por tanto, para estudios futuros se

recomienda llevar a cabo una encuesta a los propietarios de los predios que incluya preguntas de este tipo.

Mancozeb

El mancozeb tiene efectos adversos en los microorganismos del suelo y en la interrupción del ciclo del nitrógeno (Kinney *et al.*, 2005; Pell *et al.*, 1998). El contenido de mancozeb en suelos estuvo entre 0,718 y 3,446 mg/kg (Montoya), 0,689 y 2,724 mg/kg (Bojirque) y 0,232 y 4,261mg/kg (Puente de Boyacá). Desafortunadamente, no se encontraron reportes de este fungicida en suelos, para tener un patrón de comparación. Sin embargo, es importante resaltar que la presencia de este fungicida en suelos puede pasar por lixiviación a las fuentes hídricas y ser un riesgo para la salud de los campesinos.

Paraquat

El paraquat es un defoliante y herbicida no selectivo, post-emergente de contacto, que tiene la capacidad de enlazarse fuertemente a las arcillas del suelo, donde es difícil desplazarlo (Mendoza *et al.*, 1999). La unión de este compuesto a los componentes del suelo se debe principalmente a la interacción electrostática entre los cationes del herbicida y la carga negativa de los componentes del suelo y la materia orgánica, así que la interacción depende del pH y la fuerza iónica (Gondar *et al.*, 2012). La cantidad de este herbicida en Ventaquemada está entre 0,417 y 1,514 mg/kg (Montoya), 0,522 y 0,988 mg/kg (Bojirque) y 0,569 y 1,191 mg/kg (Puente de Boyacá). Mora (1990) reportó un contenido de paraquat entre 1 y 46,6 ppm en suelos de Guápiles (Costa Rica). Aunque no hay una normativa que indique la cantidad máxima de herbicida en el suelo, los resultados no son lo suficientemente altos como los mencionados anteriormente en los suelos de Guápiles Costa Rica. En trabajos posteriores, es necesario realizar encuestas para determinar qué tiempo ha pasado desde que se hizo la aplicación del herbicida, porque puede que sólo hayan sido semanas después de la fumigación que se tomaron las muestras y por eso los resultados son elevados.

Tabla 11. Residuos de paraquat, glifosato y mancozeb en suelos

Vereda	Cód. Muestra	Glifosato (mg/kg)	Mancozeb (mg/kg)	Paraquat (mg/kg)
Montoya	MS-01	< LD	0,718 ± 0,067	1,514 ± 0,076
	MS-02	0,835 ± 0,082	0,928 ± 0,092	1,417 ± 0,060
	MS-03	0,231 ± 0,016	0,845 ± 0,074	1,386 ± 0,112
	MS-04	2,191 ± 0,142	2,235 ± 0,127	0,481 ± 0,044
	MS-05	1,380 ± 0,127	1,665 ± 0,147	0,691 ± 0,035
	MS-06	2,177 ± 0,134	3,446 ± 0,264	0,700 ± 0,034
	MS-07	1,112 ± 0,062	< LD	0,752 ± 0,070
	MS-08	1,068 ± 0,085	1,285 ± 0,105	0,661 ± 0,056
	MS-09	1,256 ± 0,111	< LD	0,490 ± 0,033
	MS-10	0,718 ± 0,065	< LD	0,720 ± 0,068
Bojirique	MS-11	0,737 ± 0,068	0,689 ± 0,043	0,988 ± 0,062
	MS-12	1,460 ± 0,135	1,231 ± 0,111	0,605 ± 0,049
	MS-13	0,938 ± 0,083	1,614 ± 0,528	0,909 ± 0,050
	MS-14	1,014 ± 0,088	1,837 ± 0,171	0,663 ± 0,048
	MS-15	0,927 ± 0,087	2,724 ± 0,224	< LD
	MS-16	0,650 ± 0,047	1,151 ± 0,108	< LD
	MS-17	0,810 ± 0,011	0,746 ± 0,064	0,544 ± 0,042
	MS-18	0,856 ± 0,062	1,031 ± 0,102	0,522 ± 0,044
	MS-19	1,170 ± 0,094	< LD	< LD
	MS-20	0,849 ± 0,068	1,888 ± 0,176	< LD
Puente de Boyacá	MS-21	1,048 ± 0,058	< LD	0,748 ± 0,045
	MS-22	1,633 ± 0,126	4,261 ± 0,307	1,191 ± 0,087
	MS-23	1,012 ± 0,092	< LD	0,679 ± 0,032
	MS-24	0,684 ± 0,053	1,544 ± 0,141	0,569 ± 0,057
	MS-25	1,247 ± 0,122	2,061 ± 0,189	1,100 ± 0,100
	MS-26	1,700 ± 0,143	< LD	0,919 ± 0,086
	MS-27	1,406 ± 0,139	1,106 ± 0,104	1,104 ± 0,061
	MS-28	< LD	0,232 ± 0,022	0,928 ± 0,074
	MS-29	< LD	< LD	1,119 ± 0,110
	MS-30	< LD	< LD	0,821 ± 0,074

5. CONCLUSIONES

- ✓ Se validó el método para la cuantificación de glifosato en aguas y suelos mediante la técnica de voltametría de onda cuadrada a pH 2, logrando un límite de detección de 40 ppb, un límite de cuantificación de 50 ppb, una precisión expresada como porcentaje del coeficiente de variación de 6,04% y una exactitud en términos de porcentaje de error del 3,10%.
- ✓ Se validó el método para la determinación de paraquat en aguas y suelos usando la técnica de voltametría de onda cuadrada a pH 5. Se obtuvo un límite de detección de 130 ppb, un límite de cuantificación de 190 ppb, una precisión expresada como porcentaje del coeficiente de variación de 4,23 % y una exactitud expresada como porcentaje de error del 3,93%
- ✓ El método voltamétrico para la cuantificación de mancozeb en aguas y suelos fue validado. El límite de detección fue de 0,0003 ppm, el límite de cuantificación 0,5 ppm, la precisión expresada como porcentaje del coeficiente de variación de 8,23% y la exactitud en términos de porcentaje de error de 5,31%.
- ✓ El pH de las aguas analizadas osciló entre 5,20 a 8,01 (Vereda Montoya), 5,00 a 6,04 (Vereda Bojirque) y 5,15 a 8,72 (Puente de Boyacá). El promedio por vereda fue de 6,3, 5,8 y 6,7, respectivamente. La Resolución 2115 de 2007 indica un rango de 6,5 a 9,0 para aguas de consumo humano, lo que indica que la vereda de Bojirque tiene aguas ácidas que pueden ser un riesgo para la salud de los agricultores, porque pueden provocar irritaciones de mucosas y órganos internos, e incluso procesos ulcerosos.
- ✓ La turbiedad promedio de las aguas analizadas fue de 3,9; 4,59 y 9,73 NTU para las veredas de Montoya, Bojirque y Puente de Boyacá. Para la cual la Resolución 2115 de 2007 establece un valor máximo de 2 NTU, así que todas las aguas no cumplen con este parámetro. Estos valores altos son relacionados con la aparición de bacterias y virus. Por otro lado, los compuestos orgánicos que producen la turbidez poseen un notable efecto adsorbente sobre los posibles plaguicidas existente en un agua, dificultando su eliminación.
- ✓ Los resultados para nitritos en aguas fueron de 0,20, 0,35 y 0,46 mg/L, respectivamente para las veredas señaladas anteriormente. Se puede observar que el promedio es más alto que la normatividad vigente para

aguas de consumo humano, lo que indica que se presenta posiblemente contaminación por aguas residuales domésticas o por lixiviación de aguas del suelo que están en contacto con heces de animales.

- ✓ Las concentraciones de glifosato en las muestras de aguas analizadas se encontraron entre 0,202 y 2,510 mg/L (Montoya), 0,547 y 1,818 mg/L (Bojirque) y 0,609 y 1,633 mg/L (Puente de Boyacá). Según la Resolución 2115 de 2007 la suma total de las concentraciones de plaguicidas no podrá ser superior a 0,1 mg/L, lo que indica que todas las muestras no cumplen con la normatividad para aguas potables, encontrando un aporte del plaguicida a las fuentes hídricas.
- ✓ Las concentraciones de mancozeb en las aguas analizadas estuvo entre 0,484 y 2,453 mg/L (Montoya) y 0,058 y 0,725 mg/L (Bojirque). En la Vereda Puente de Boyacá no fue detectado este fungicida. Sin embargo, las otras dos veredas superan el valor permitido por la Resolución 2115 de 2007 del 0,1mg/L.
- ✓ Los resultados de paraquat en aguas oscilaron entre 0,428 y 1,498 mg/L (Montoya), 0,151 y 0,929 mg/L (Bojirque) y 0,419 y 1,253 mg/L (Puente de Boyacá). Estos datos sobrepasan la Resolución 2115 de 2007 y la recomendación de la USEPA, por tanto, son un riesgo para la salud de los agricultores. Las intoxicaciones con este compuesto se asocian a problemas pulmonares. El fallo respiratorio se asocia con el daño oxidativo del epitelio alveolar produciendo fibrosis.
- ✓ El glifosato encontrado en los suelos de Ventaquemada (Boyacá) estuvo entre 0,231 y 2,191 mg/kg (Montoya), 0,650 y 1,460 mg/kg (Bojirque) y 0,648 y 1,700 mg/kg (Puente de Boyacá). Indicándonos que probablemente puede ser debida a la persistencia del plaguicida o de aplicaciones sobre la última fumigación.
- ✓ El mancozeb tiene efectos adversos en los microorganismos del suelo y en la interrupción del ciclo del nitrógeno. El contenido de mancozeb en suelos estuvo entre 0,718 y 3,446 mg/kg (Montoya), 0,689 y 2,724 mg/kg (Bojirque) y 0,232 y 4,261mg/kg (Puente de Boyacá).
- ✓ La cantidad de paraquat en suelos de Ventaquemada está entre 0,417 y 1,514 mg/kg (Montoya), 0,522 y 0,988 mg/kg (Bojirque) y 0,569 y 1,191 mg/kg (Puente de Boyacá).

6. RECOMENDACIONES

- ✓ Se recomienda llevar a cabo un estudio para el monitoreo de estos plaguicidas en otras fuentes hídricas de varios municipios del Departamento de Boyacá con el fin de tener un panorama más amplio en cuanto al problema de este tipo de sustancias en la región y sobre todo en el recurso hídrico.

- ✓ Realizar encuestas a los agricultores sobre tipo de plaguicidas usados con mayor frecuencia en sus cultivos, formas de uso, protección personal para la aplicación, entre otras preguntas para tener en cuenta a la hora de llevar a cabo la validación de métodos para la cuantificación de plaguicidas.

BIBLIOGRAFÍA

Alcaldía de Ventaquemada. 2014. Nuestro Municipio. Información general. Recuperado de: http://www.ventaquemada-boyaca.gov.co/informacion_general.shtml

Alonso, N. K. 2010. Analisis instrumental. Coruña, España: Netbiblo,S.L. P. 53.

Alvarez, M. 2004. Integrated approaches for detection of plant pathogenic bacteria and diagnosis of bacterial diseases. Annu. Rev. Phytopathol. 42: 339-366.

American Public Health Association APHA, American Works Association, Water Environment Federation. Standard methods for the examination of water and wastewater. 6651 Glyphosate herbicide#1. 1999.

AOAC. 2000 Paraquat in pesticide formulations spectrophotometric method. En a. o. chemists, Official methods of analysis (págs. 227-228). Viginia, USA: Association of Official Analytical Chemists.

Aparicio, V.C., De Gerónimo, E., Marino, D., Primost, J., Carriquiriborde, P., Costa, J.L., 2013. Environmental fate of glyphosate and aminomethylphosphonic acid in surface waters and soil of agricultural basins. Chemosphere 93, 1866–1873.

APHA. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Pollution Control Federation. 2012. Standard methods for the examination of water and wastewater. Edición 22.

APHA-AWWA- AWWA CF. 1992. Métodos normalizados para el análisis de aguas potables y residuales. Díaz de Santos, Madrid.

Arismendi, L. G. 2002. Investigación sobre el cultivo de la papa (*Solanum tuberosum* L.) en el Oriente de Venezuela. *Revista UDO Agrícola*, 2:1-7.

Armenta, S.; Garrigues, S.; De la Guardia, M. 2005. Solid sampling Fourier transform infrared determination of Mancozeb in pesticide formulations. *Talanta*. 65(4):971-979.

Bajwa, A.A. 2014. Sustainable weed management in conservation agriculture. *Crop Protection*. 65:105-113.

Barceló, J., y Poschenrieder, C. 2002. Fast root growth responses, root exudates, and internal detoxification as clues to the mechanisms of aluminum toxicity and resistance: A review. *Environmental & Experimental Botany*, 48(1), 75-92.

Barpen. 2004. Ficha de seguridad glifosato. Bogotá. Recuperado de: http://www.bam.com.co/admin_internas/fichas/BARPEN/H/HELOSATE.pdf

Basil, G. W. E. y Vasssos, H. 1987. Electroquímica Analítica. *Electroanalytical Chemistry*. Editorial Limusa pp. 1-303.

Battaglin, W.A., Kolpin, D.W., Scribner, E.A., Kuivila, K.M., Sandstrom, M.W., 2005. Glyphosate, other herbicides, and transformation products in Midwestern streams, 2002. *J. Am. Water Resour. Assoc.* 41, 323–332.

Battaglin, W.A., Rice, K.C., Focazio, M.J., Salmons, S., Barry, R.X., 2009. The occurrence of glyphosate, atrazine, and other pesticides in vernal pools and adjacent streams in Washington, DC, Maryland, Iowa, and Wyoming, 2005–2006. *Environ. Monit. Assess.* 155, 281–307.

Baylis S. A. 2000. Why glyphosate is a global herbicide: strengths, weaknesses and prospects. *Pest Management Science* 56: 299-308.

Belfroid, A.C, 1998. Relative risks of transformation products of pesticides for aquatic ecosystems. *The Science of The Total Environment*. 222(3): p. 167-183.

Bento, C., Commelin, M., Baartman, J., Yang, X., Peters, P., Mol, H., Ritsema, C. y Geissen, V. 2018. Spatial glyphosate and AMPA redistribution on the soil surface driven by sediment transport processes e A flume experiment. *Environmental Pollution* 234: 1011-1020.

Bento, C., Yang, X., Gort, G., Xue, S., Dam, R., Zomer, P., Mol, H., Ritsema, C. y Geissen, V. 2016. Persistence of glyphosate and aminomethylphosphonic acid in loess soil under different combinations of temperature, soil moisture and light/darkness. *Science of the Total Environment* 572: 301–311.

Barber, S.A. 1995. Soil nutrient bioavailability; a mechanistic approach. John Wiley y Sons. New York. 414 p.

Bernier Villarroel R, 2001. Análisis de suelo metodología e interpretación, centro regional de investigación Remehue, Serie acta No.2

Blasco, C.; Font, G.; Picó, Y. 2004. Determination of dithiocarbamates and metabolites in plants by liquid chromatography–mass spectrometry. *J. Chromatogr. A.* 1028:267-276.

Borraez, A. Detectan exceso de químicos en cultivos de papa. En: Periódico Universidad Nacional, Bogotá D.C.:(07 de octubre, 2011), N.º 370.

Bromilow, R. 2004. Paraquat and sustainable agriculture. *Pest Management Science*. 60(4): 340-349.

Cáceres, T, He W. y Naidu R., 2007. Toxicity of chlorpyrifos and TCP alone and in combination to *Daphnia carinata*: The influence of microbial degradation in natural water. *Water Research*. 41(19):4497-503.

Caldas, E.D., Conceicao, M.H., Miranda, M.C.C., De Souza, L.C., Lima, J.F. 2001. Determination of dithiocarbamate fungicide residues in food by a spectrophotometric method using a vertical disulfide reaction system. *J. Agric. Food Chem*. 49 (10): 4521- 4525.

Castellanos, J.Z.; J.X. Uvalle-Bueno y A. Aguilar S. 2000 *Manual de Interpretación de Análisis de suelo y agua 2ª. Edición*, México.

Casierra, F, y Aguilar, O. 2007. Estrés por aluminio en las plantas: reacciones en el suelo, síntomas en vegetales y posibilidades de corrección. *Revista Colombiana de Ciencias Hortícolas*, 1(2), 246-256

Castro, R. 2003. Evaluación del efecto residual de la aplicación de plaguicidas n-metil carbamato en el cultivo de papa parda pastusa en Cundinamarca y Boyaca. Tesis Maestría en Ciencias Químicas. Universidad Nacional. Bogotá, 114 p.75.

Catalán Lafuente, J. 1990. *Química del Agua*. Ed. Bellisco, Madrid.

Cavoski, I, 2008. Degradation and Persistence of Rotenone in Soils and Influence of Temperature Variations. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 56(17): p. 8066-8073.

Chen, M.X., Cao, Z. Y., Zhu, Z.W. 2013. Direct determination of glyphosate and its major metabolite, aminomethylphosphonic acid, in fruits and vegetables by mixed-mode hydrophilic interaction/weak anion-exchange liquid chromatography coupled with electrospray tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*. 1272: 90-99.

CDC. Centers for Disease Control and Prevention. 2013. Facts about paraquat. [Artículo de internet]. <http://emergency.cdc.gov/agent/paraquat/basics/facts.asp>. [Consulta: 28 de septiembre de 2015].

Consejo Nacional de la papa. Producción año 2010. <http://www.sioc.gov.co/AREAPRODUCCION/AreaProduccion17.pdf>.

Comisión Nacional del Medio Ambiente. 1998. *Guía para control y prevención de contaminación industrial*. Santiago de Chile. P. 43.

Colosio, F., Abbiati, M., Airoldi, L., 2002. Ethylenethiourea in urine as an indicator of exposure to mancozeb in vineyard workers. *Toxicology letters*, 134 (1-3):133-40.

Contraloría General de la República de Colombia. 2004. Auditoría analítica de gestión al uso y manejo de plaguicidas en Colombia, Bogotá D.C.

Coupe, R.H., Kalkhoff, S.K., Capel, P.D., Gregoire, C., 2011. Fate and transport of glyphosate and aminomethylphosphonic acid in surface waters of agricultural basin. *Pest Manag. Sci.* 68, 16–30.

Chen, C.M., Lua, A.C. 2000. Lung toxicity of paraquat in the rat. *Journal of Toxicology Environmental Health A.* 60:477–487.

Cristancho, J., Hanas, M., Syed, R., y Rafii, M. 2010. Variations in oil palm (*Elaeis guineensis Jacq.*) progeny response to high aluminum concentrations in solution culture. *Plant Biology*, 13(2): 33-42.

Dallegrave, E., DiGiorgio Mantese, F., Soares Coelho, R., Drawans Pereira, J., Dalsenter, P.R., Langeloh, A., 2003. The teratogenic potential of the herbicide glyphosate-Roundup in Wistar rats. *Toxicology Letters* 142, 45–52.

Dedzo, G. K.; Nanseú, C.P.; Ngameni, E. 2012. Amperometric sensors based on sawdust film modified electrodes: Application to the electroanalysis of paraquat. *Talanta*. 99: 478-486.

Departamento de Boyacá. Evaluaciones Agropecuarias Año 2010 - Consolidado Agrícola. <http://www.boyaca.gov.co/?idcategoria=24976#>

Easton, A., Guven, K., Pomerai, D. I. 2001. Toxicity of the dithiocarbamate fungicide mancozeb to the nontarget soil nematode, *Caenorhabditis elegans*. *J. Biochem Mol Toxic*, 15: 15–25.

El-Mhammedi, M.A., Achak, M., Bakasse, M., Bachirat, M., Chtaini, A. 2010. Accumulation and trace measurement of paraquat at kaolin-modified carbón paste electrode. *Materials Science and Engineering C.* 30: 833.838.

EPA. Agencia de Protección del medio ambiente de Estados Unidos. 2014. [Artículo de internet]. <http://water.epa.gov/drink/contaminants/index.cfm#List>. [Consulta: 30 de septiembre de 2015].

Espinosa, L., Slaton, N. y Mozzafari, M. 2012. Cómo interpretar los resultados de los análisis de suelos. Universidad de Arkansas.

Eurolab España. P.P. Morillas y colaboradores. Guía Eurachem: La adecuación al uso de los métodos analíticos – Una Guía de laboratorio para la validación de métodos y temas relacionados (1ª ed. 2016)

FAO. 2012. Actualización del código Internacional de Conducta para la distribución y utilización de plaguicidas. <http://www.fao.org/docrep/meeting/024/md332s.pdf>

FAO. 2014. Agricultura Familiar en América Latina y el Caribe. Disponible desde internet en: <http://www.fao.org/docrep/019/i3788s/i3788s.pdf>. 11/10/2014.

FEDEPAPA, 2015. Estadísticas. Disponible desde internet en: http://www.fedepapa.com/?page_id=409 14/02/2015

FEDEPAPA. 2014. Cultivo de la papa. Disponible desde internet en: http://www.fedepapa.com/?page_id=401. 14/02/2015.

Ferrando, M. 2013. Fósforo. Curso de fertilidad de suelos. Recuperado de: <http://www.fagro.edu.uy/fertilidad/curso/docs/Fosforo.pdf>

Garrido Valero M, 1994. Interpretación de análisis de suelos, ed Instituto Nacional de Reforma y Desarrollo Agrario ISBN: 978-84-341-0810-3.

Gasnier, C., Dumont, C., Benachour, N., Clair, E., Chagnon, M.-C., Séralini, G.-E., 2009. Glyphosate-based herbicides are toxic and endocrine disruptors in human cell lines. *Toxicology* 262, 184–191.

Getenga, Z.M. y F.O. Kengara. 2004. Mineralization of Glyphosate in Compost-Amended Soil under Controlled Conditions. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 72: 266-275.

Gobernación de Boyacá. 2014. Encadenamiento de papa. Recuperado de: <http://www.boyaca.gov.co/SecFomento/14-agroindustria-y-encadenamientos-productivos/29-cadena-agroalimentaria-de-la-papa>

Gondar, D., López, R., Antelo, J., Fiol, S. y Arce, F. 2012. Adsorption of paraquat on soil organic matter: Effect of exchangeable cations and dissolved organic carbon. *Journal of Hazardous Materials.* 235– 236: 218– 223.

Gutiérrez, C.M.A. 1995. Nutrición vegetal y uso de fertilizantes. Instituto Tecnológico de Sonora, Cd. Obregón, Son. 115 p.

Harris, D. 2001. Validación de Metodos Analiticos. *Análisis Químico Cuantitativo*. Editorial Reverté S.A. P. 31-35.

Hu, Y.S., Zhao, Y.Q. 2011. Removal of glyphosate from aqueous environment by adsorption using water industrial residual. *Desalination*. 271(1-3): 150-156.

Humphries, D., Brytus, G., Anderson, A.M., 2005. Glyphosate residues in Alberta's Atmospheric Deposition, Soils and Surface Waters. Water Research Users Group Alberta Environment Pub No. T/806. <https://extranet.gov.ab.ca/env/infocentre/info/library/6444.pdf>.

Ibañez, M., Pozo, O. J., Sancho, J.C., López, F. J., Hernández, F. 2006. Re-evaluation of glyphosate determination in water by liquid chromatography coupled to electrospray tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1134(1-2): 51-55.

Ibañez, M., Picó, Y. y Mañes, J. 1997. On-Line Determination of Bipyridylum Herbicides in Water by HPLC. *Chromatographia*, 45: 402-407.

ICA. (1998). Decisión 436 Norma Andina para el Registro y Control de Plaguicidas Químicos de Uso Agrícola, Convenio de Cartagena.

International Program of Chemical Safety. The WHO recommended classification of pesticides by hazard and guidelines to classification 1990-1991. Geneva: IPCS. 1990 WHO/IPCS/90.

Instituto Geográfico Agustín Codazzi. 2010. Guía de Muestreo. Disponible desde internet en: http://www2.igac.gov.co/igac_web/UserFiles/File/pdf_2010/Guia_de_muestreo_para_clientes.pdf

Jiang J. y Lucy, C. 2007. Determination of glyphosate using off-line ion exchange preconcentration and capillary electrophoresis-laser induced fluorescence detection. *Talanta*, 72(1): 113-118.

Kass, D. 1996. Fertilidad de Suelos. Editorial EUNED, San José, Costa Rica. 272 p.

Kinney, C.A., Mandernack, K.W., Mosier, A.R., 2005. Laboratory investigations into the effects of the pesticides mancozeb, chlorothalonil, and prosulfuron on nitrous oxide and nitric oxide production in fertilized soil. *Soil Biol. Biochem.* 37, 837–850.

Kodama, S., Ito, Y., Taga, A., Nomura, Y., Yamamoto, A., Chinaka, S., Suzuki, K., Yamashita, T., Kemmei, T., Hayakawa, K., 2008. A fast and simple analysis of glyphosate in tea beverages by capillary electrophoresis with on-line copper(II)-Glyphosate complex formation. *Journal of Health Science*. 54 (5): 602–606.

Laguarda, N., Werner, F., García, E., Ibañez, J., Gil, L., Garrigues, J. 2012. Glyphosate detection by voltammetric techniques. A comparison between statistical methods and an artificial neural network. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 171-172: 528-536.

Lambropoulou, D. A.; Albanis, T. A. 2007. Methods of sample preparation for determination of pesticide residues in food matrices by chromatography-mass spectrometry-bases techniques: a review. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 389, 1663-1683.

Lan, H., Jiao, Z., Zhao, X., He, W., Wang, A., Liu, H., Liu, R., Qu, J. 2013. Removal of Glyphosate from Water by Electrochemically Assisted MnO₂ Oxidation Process. *Separation and Purification Technology*. 117: 30-34.

La Torre, B. 2012. Asistencia Técnica dirigida en fertilización en el cultivo de papa. Agrobanco. Recuperado de: <http://www.agrobanco.com.pe/data/uploads/ctecnica/032-h-papa.pdf>

Li, S.P., Han, J.Y., Wu, G. Y., Bai, X. Y. 2014. Effect of SP-A/B in lipoic acid on acute paraquat poisoning. *World Journal of Emergency Medicine*. 5(1): 57-62.

Liao, H., Wan, H., Sha', J., Wang, X., Yan, X., y Kochian, L. 2006. Phosphorus and Aluminum interactions in soybean in relation to aluminum tolerance. Exudation of specific organic acids from different regions of the intact root system. *Plant Physiology*, 141, 674-684.

Liu, J. Slotine y A. Barabási N. 2001. Hydrolysis of chlorpyrifos in natural waters of the Chesapeake Bay. *Chemosphere*. 44(6): p. 1315-323.

López, O., Barroso, F., Fernandes, D., Rial, R., Gandara, J., Morais, S., Nouws, H., Freire, C. y Matos, C. 2015. Voltammetric analysis of mancozeb and its degradation product ethylenethiourea. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 758: 54–58.

Macalady, D y Wolfe, N.1983. New perspectives on the hydrolytic degradation of the organophosphorothioate insecticide chlorpyrifos. *Journal of agricultural and food chemistry*. 31(6): p. 1139-47.

Mahler, B.J., Van Metre, P.C., Burley, T.E., Loftin, K.A., Meyer, M.T., Nowell, L.H., 2017. Similarities and differences in occurrence and temporal fluctuations in glyphosate and atrazine in small Midwestern streams (USA) during the 2013 growing season. *Sci. Total Environ*. 579, 149–158.

Mendoza, D., Peña, J. y Franco, A. 1999. Efecto del glifosato y paraquat sobre el proceso de nitrificación en un suelo del corregimiento de Río Frío (Magdalena, Colombia). *Revista Colombiana de Química*. 28(1):87-95.

Mengel, K.; Kirkby, E. A. 2000. Principios de nutrición vegetal. Traducción al español de la 4a edición (1987). Internacional Potash Institute. Basel, Switzerland. 692 p.

Menzinger, F., Schmitt-Kopplin, P., Freitag, D., y Kettrup, A. 2000. Analysis of agrochemicals by capillary electrophoresis. *Journal of Chromatography A*, 891,45–67.

Mhammedi, M. A. E., Bakasse, M. y Chtaini, A. 2007. Electrochemical studies and square wave voltammetry of paraquat at natural phosphate modified carbon paste electrode. *Journal of Hazardous Materials*. 145:1-7.

Ministerio del Medio Ambiente. 2005. Decreto 4741 de 2005. Plan de Gestión Integral de Residuos Peligrosos.

Ministerio de la Protección Social. (2007). Resolución 2115 de 2007. Recuperado de:

http://www.minambiente.gov.co/images/GestionIntegraldelRecursoHidrico/pdf/Legislacion_del_agua/Resoluci%C3%B3n_2115.pdf

Molina, E. y Meléndez, G. 2002. Tabla de interpretación de análisis de suelos. Centro de Investigaciones Agronómicas, Universidad de Costa Rica. Mimeo.

Monk, P.M., Turner, S. C., Akhtar, S.P. 1999. Electrochemical behaviour of methyl viologen in a matrix of paper. *Electrochimica Acta*. 44(26): 4817 - 4826.

Monroy, O. 2009. Caracterización de las prácticas agrícolas asociadas con el uso y manejo de plaguicidas en cultivos de papa establecidos en la zona de páramo. Caso vereda mata de mora, municipio de Saboya, Boyacá. Trabajo de grado, Magister en Gestión Ambiental. Universidad Javeriana. 97p.

Mora, L. 1990. Determinación de paraquat en aguas, suelos y sedimentos por cromatografía de extracción en fase sólida: niveles de paraquat en suelos y sedimentos en Guápiles. Tesis, Licenciatura en Química, Universidad de Costa Rica, Escuela de Química, San José (Costa Rica).

Moros, J.; Armenta, S.; Garrigues, S.; La Guardia, M. 2007. Comparison of two vibrational procedures for the direct determination of mancozeb in agrochemicals. *Talanta* 72: 72–79.

Mörthl, M., Németh, G., Juracsek, J., Darvas, B., Kamp, L., Rubio, F., Székács, A., 2013. Determination of glyphosate residues in Hungarian water samples by immunoassay. *Microchem. J.* 107, 143–151.

Munera, G. y Meza, D. 2012. El fósforo elemento indispensable para la vida vegetal. Universidad Tecnológica de Pereira. Recuperado de: <http://repositorio.utp.edu.co/dspace/bitstream/handle/11059/5248/el%20fosforo%20elemento.pdf?sequence=1>

National Research Council. 1986. Committee on Strategies for the Management of Pesticide Resistant Pest Populations, Pesticide Resistance: Strategies and Tactics for Management. Washington, DC: The National Academies Press.

Ni, Y. Qiu, P. Kokotc, S. 2005. Simultaneous voltammetric determination of four carbamate pesticides with the use of chemometrics. *Anal Chim Acta.* 537(1):321-330.

Nguyen, D., Rose, M., Rose, T. y Zwieten, L. 2018. Effect of glyphosate and a commercial formulation on soil functionality assessed by substrate induced respiration and enzyme activity. *European Journal of Soil Biology* 85: 64–72.

Paixao, P. Costa, P., Bugalho T., Fidalgo C. y Pereira L.M. 2002. Simple method for determination of paraquat in plasma and serum of human patients by high-performance liquid chromatography. *Journal of Chromatography B.* 775: 109-113.

Paro, R., Tiboni, G. M., Buccione, R., Rossi, G., Cellini, V., Canipari, R. 2012. The fungicide mancozeb induces toxic effects on mammalian granulosa cells. *Toxicol. Appl. Pharm.* 260: 155–161.

Pavarani, E., Sasal, M., Sione, S., Gabioud, E., Oszust, J., Wilson, M., Demonte, L. y Repetti, M. (2016). Determinación de la concentración de glifosato en agua mediante la técnica de inmunoabsorción ligada a enzimas (Elisa). *Rev. Int. Contam. Ambie.* 32(4):399-406.

Pell, M., Stenberg, B., Torstensson, L., 1998. Potential denitrification and nitrification tests for evaluation of pesticide effects in soil. *Ambio* 27, 24–28.

Pereira, S. I.; Figueiredo, P. I.; Barros, A. S.; Dias, M.C.; Santos, C.; Duarte, L. F.; Gil, A. M. 2014. Changes in the metabolome of lettuce leaves due to exposure to mancozeb pesticide. *Food Chem.* 154: 291–298.

Pesticide action network Asia and the pacific. 2011. *Paraquat.* <http://www.stop-paraquat.net>

- Petersen, I.B., Tomasi, G., Sorensen, H., Boll, E. S., Bruun, H.C., Christensen, J. H. 2011. The use of environmental metabolomics to determine glyphosate level of exposure in rapeseed (*Brassica napus* L.) seedlings. *Environmental Pollution*, 159(10): 3071-3077.
- Péguy Nanseu-Njiki, C., Kenne Dedzo, G., Ngameni, E., 2010. Study of the removal of paraquat from aqueous solution by biosorption onto *Ayous* (*Triplochiton schleroxylon*) sawdust. *Journal of Hazardous Materials* 179, 63–71.
- Piccolo, A., Celano, G., Arienzo, M. y Mirabella, A. (1994). Adsorption and desorption of glyphosate in some european soils. *J. Environ. Sci. Health B29*, (6): 1105-115.
- Poiger, T., Buerge, I.J., Bächli, A., Müller, M.D., Balmer, M.E., 2017. Occurrence of the herbicide glyphosate and its metabolite AMPA in surface waters in Switzerland determined with on-line solid phase extraction LC-MS/MS. *Environ. Sci. Poll. Res.* 24, 1588–1596.
- Rai, M.K.; Das, J.V.; Gupta, V.K. 1997. A sensitive determination of paraquat by spectrophotometry. *Talanta*. 45(2): 343-348.
- Rani, N y Lalithakumari D.1994. Degradation of methyl parathion by *Pseudomonas putida*. *Canadian Journal of Microbiology*. 40(12): p. 1000-1006.
- Rasul, M., Shah, J., Muhammad, M., Ara, B. 2009. Glyphosate herbicide residue determination in samples of environmental importance using spectrophotometric method. *Journal of Hazardous materials*, 169(1-3): 742-745.
- Rendón-von Osten, J., Dzul-Caamal, R., 2017. Glyphosate residues in groundwater, drinking water and urine of subsistence farmers from intensive agriculture localities: a survey in Hopelchén, Campeche, Mexico. *Int. J. Environ. Res. Public Health* 14:595.
- Riaño, F. 2011. Encadenamiento productivo de la papa en el Departamento de Boyacá. Informe Ejecutivo.
- Riley, P., Cotter, J., Contiero, M. y Watts, M. 2011. Tolerancia a herbicidas y cultivos transgénicos. *Greenpeace*, 2-3.
- Rodríguez, B. 1997. Generalidades del Cultivo de la papa en Colombia. En la Federación Colombiana de Productores de Papa. Vademécum del cultivo de la papa. Generalidades sobre el cultivo y guía técnica sobre insumos. Grafemas Ltda. Bogotá. D.C. p 172.

Rodríguez, S.A. 1992. Fertilizantes, nutrición vegetal. AGT editor. Segunda reimpresión. México, D.F.

Rosenbom, A.E., Brüsch, W., Juhler, R.K., Ernstsén, V., Gudmundsson, L., Kjær, J., Plauborg, F., Grant, R., Nyegaard, P., Olsen, P., 2010. The Danish Pesticide Leaching Assessment Programme Monitoring Results May 1999–June 2009. Geological Survey of Denmark and Greenland Ministry of Climate and Energy and Faculty of Agricultural Sciences.

Rout, G., Samantara, S., y Das, P. 2001. Aluminum toxicity in plants: A review. *Agronomie*, 21(1), 3-21.

Rubinson, K. A.; Rubinson, J. F. 2001. Análisis Instrumental. 1ra. Edición. Pearson Editorial, S. A. Madrid, España. Pp. 872

Saad, B.; Ariffin, M.; y Saleh, M.I. 1998. Flow injection potentiometric determination of paraquat in formulations and biological samples. *Talanta*. 47(5):1231-6

Skark, C., Zullei-Seibert, N., Schottler, U., Schlett, C., 1998. The occurrence of glyphosate in surface water. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 70, 93–104.

Sánchez-Bayo, F., Hyne, R.V., Deseille, K.L., 2010. An amperometric method for the detection of amitrole, glyphosate and its aminomethyl-phosphonic acid metabolite in environmental waters using passive samplers. *Analytica Chimica Acta* 675(2): 125–131.

Sánchez, J.M., Ettiéne, G. y Rivas, Z. 2005. Determinación de Glifosato en muestras de agua en la Cuenca del Río Catatumbo. *Revista Ciencia*. 13(2): 211-217.

Sanchis, J., Kantiani, L., Llorca, M., Rubio, F., Ginebreda, A., Fraile, J., Garrido, T., Farré, M., 2012. Determination of glyphosate in groundwater samples using an ultrasensitive immunoassay and confirmation by on-line solid-phase extraction followed by liquid chromatography coupled to tandem mass spectrometry. *Anal. Bioanal. Chem.* 402, 2335–2345.

Sasal, M.C., Andriulo, A. E., Wilson, M. G. y Portela, S. I. (2010). Pérdidas de glifosato por drenaje y escurrimiento en Molisoles bajo siembra directa. *Información Tecnológica*. 21:135-142.

Scott, G. J. 2011. Tendencias cruzadas: El consumo y utilización de la papa en América Latina entre 1961 y 2007 y sus implicancias para la industria. *Revista Latinoamericana de la papa*, 16:1-38.

SENA. 2013. Manual de Prácticas de campo y de laboratorio de suelos. Recuperado de: http://repositorio.sena.edu.co/bitstream/11404/2785/1/practicas_campo_laboratorio_suelos.pdf

Soloneski, S. y Larramendy, M. L. Herbicides, Theory and Applications. En: InTechJanezaTrdine 9, 51000 Rijeka, Croatia. (2011), P. 265

Songa, E. A., Arotiba, O. A., Owino, J. H., Jahed, N., Baker, P. G., Iwuoha, E. I. 2009. Electrochemical detection of glyphosate herbicide using horseradish peroxidase immobilized on sulfonated polymer matrix. *Bioelectrochemistry*, 75(2): 117-123.

Souza, D.; y Machado, S. A. 2005. Electrochemical detection of the herbicide paraquat in natural water and citric fruit juices using microelectrodes. *Analytica Chimica Acta*. 546(1): 85–91.

Suntres, Z. E. 2002. Role of antioxidants in paraquat toxicity. *Toxicology* 180(1): 65-77.

Sullivan, J.S. Owen, and J.M. Hart, 2011. Soil Test Interpretation Guide D.A. Horneck, D.M. EC 1478

Taguchi, V. Y.; Jenkins, S. W.; Crozier, P.W.; y Wang, D.T. 1998. Determination of diquat and paraquat in water by liquid chromatography (electrospray ionization) mass spectrometry. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*. 9(8): 830-839.

Teófilo, R. F., Rris, E. da Silva, G. A., Paiva, J. F. y Kubota, L. T. 2008. Glyphosate Determination in Soil, Water and Vegetables Using DPV Optimized by Response Surface Methodology. *Portugaliae Electrochimica Acta*. 26(4):325-337.

Toni, L., de Santana, H.y Zaia, D. 2006. Adsorção de glifosato sobre solos e minerais. *Quim. Nova*, 29 (4): 829-833.

Trujillo, O. 2006. Análisis de pesticidas por cromatografía de gas (un modelo operacional). Manizales: Universidad Nacional de Colombia. P.17.

Tseng, S.H., Lo, Y.W., Chang, P.C., Chou, S.S., Chang, H.M., 2004. Simultaneous quantification of glyphosate, glufosinate, and their major metabolites in rice and soybean sprouts by gas chromatography with pulsed flame photometric detector. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 52(13): 4057–4063.

United Nations Environment Programme. Caribbean Environment Programme. 2010. Guía para la gestión ambiental responsable de los plaguicidas químicos de uso agrícola en Colombia. 225p.

Vasilescu, M.N., Medvedovici, A.V., Paul, W., Alan, T. y Colin, P. 2005. Herbicides. *Encyclopedia of Analytical Science* pp. 243-260.

Villeneuve, A., Larroudé, S., Humbert, J.F., 2011. Herbicide contamination of freshwater ecosystems: impact on microbial communities. In: Stoytcheva, M. (Ed.), *Pesticides -Formulations, Effects, Fate*:pp. 285–312. <https://www.intechopen.com/books/pesticides-formulations-effects-fate/herbicide-contamination-of-freshwater-ecosystems-impact-on-microbial-communities>.

Vreeken, R.J., Speksnijder, P., Bobeldijk-Pastorova, I., Noij, Th.H.M., 1998. Selective analysis of the herbicides glyphosate and aminomethylphosphonic acid in water by online solid-phase extraction-high-performance liquid chromatography-electrospray ionization mass spectrometry. *Journal of Chromatography. A.* 794(1-2), 187–199.

Waiman, C.V.; Avena, M. J; Garrido, M.; Fernández, B.; Zanini, G. P. 2012. A simple and rapid spectrophotometric method to quantify the herbicide glyphosate in aqueous media. Application to adsorption isotherms on soils and goethite. *Geoderma*, 170: 154-158.

Wale, S.; Platt, H.W. y Cattlin, N. 2008. Diseases, pests and disorders of Potatoes- A colour handbook. Manson Publishing Ltd. London, UK. p176.

World Health Organization (WHO). 1994. Environmental Health Criteria. Geneva. 59. Glyphosate, 177 p.

Williams, G.M., Kroes, R., Munro, I.C., 2000. Safety evaluation and risk assessment of the herbicide Roundup and its active ingredient, glyphosate, for humans. *Regulatory Toxicology and Pharmacology* 31(2), 117–165.

Yong, R., Mohamed, A. y Warkentin, B. 1992. Principles of contaminant transport in soils. *Development in Geotechnical Engineering*, 73. Elsevier. 326 pp.

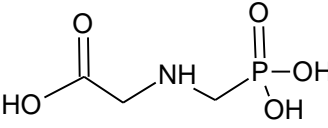
Zhang, C., Hu, X., Luo, J., Wu, Z., Wang, L., Li, B., Wang, Y. y Sun, G. 2015. Degradation Dynamics of Glyphosate in Different Types of Citrus Orchard Soils in China. *Molecules*. 20(1): 1161-1175.

Zapata, J. L. 2000. Manejo integrado de las enfermedades de la papa. Manejo Integrado del cultivo de la papa. Manual Técnico. Carlos A. Herrera, Luis H. Fierro y Jose D. Moreno EDs. CORPOICA Tibaitatá.

Zou Y, Shi Y, Bai T, Tang J, Chen Y, Wang L. 2011. An improved approach for extraction and high-performance liquid chromatography analysis of paraquat in human plasma. *J Chromatogr B Analyt Technol Biomed Life Sci.* 879(20):1809-1812.

ANEXO 1. INFORMACIÓN PLAGUICIDAS

GLIFOSATO

GENERALIDADES	
Estructura	 <p style="text-align: center;">Glifosato</p>
Fórmula química:	C₃H₈NO₅P
Peso molecular:	169,1g/mol
Clasificación:	Fosfonometilglicina
Nombre químico (IUPAC)*:	N-(fosfonometil) glicina
PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS*:	<p>Aspecto físico: Sólido amarillo a ámbar. Olor: Característico pH: 4 - 6 Densidad: 1,16 g/mL (20°C, sal). Temperatura de descomposición: > 190 °C. Punto de fusión: 184 °C. Punto de congelación: No disponible Punto de ebullición: 187°C.</p> <p>N.A.: No aplica</p> <p>Punto de inflamación: N.A. Material no combustible.</p> <p>Tasa de evaporación: No determinada. Límites de Inflamabilidad: LFL y UFL: N.A.</p> <p>Presión de vapor: 9 × 10⁻³ mPa (25°C). Solubilidad en agua: Soluble, 1.445 g/l (20°C) Viscosidad: N.A.</p> <p>Coeficiente octanol/agua: N.A. Densidad de vapor: N.A</p>

SINONIMOS*:	Glifosato-isopropilamonio; Bronco; Glifonox; Glicina, N-(Fosfonometil)-, Componente con 2-Propanamina (1:1); Sal de Glyphosate Mono(Isopropilamina); Isopropilamina sal de N-(fosfono-metil)glicina; Landmaster; Mon 39; Mon 139; Mon-2139; Nitosorg; Sal de N-(Fosfonometil)Glicina Isopropilaminal; Sal de N-(Fosfonometil)Glicina Isopropilamonio; Sal de N-(Fosfonometil)Glicina Monoisopropilamina; Rodeo; Round-up; Spasor; Sting
Clasificación toxicidad OMS	IV (ligeramente peligroso)
Datos relevantes en salud humana	
Síntomas de intoxicación	Dolor de cabeza, debilidad, excitabilidad, nauseas, vómitos, diarreas, dolor abdominal. Mareos depresión parálisis y pérdida de conciencia. Irrita la piel, inhibe los grupos SH de las enzimas y actúa como agente quelante de los sistemas enzimáticos que contienen metales. Tiene actividad alergénica positiva.
Toxicidad crónica	El glifosato también se ha encontrado tóxico a largo plazo en estudios con animales. Con dosis altas en ratas (900-1.200 mg/kg/día), se ha reportado disminución del peso del cuerpo en hembras; mayor incidencia de cataratas y degeneración del cristalino en machos y mayor peso del hígado en machos. En dosis bajas (400 mg/kg/día) ocurrió inflamación de la membrana mucosa estomacal en los dos sexos.
Datos relevantes en ambiente	
Toxicidad en fauna acuática	Su toxicidad varía de ligera a moderada en peces.
Comportamiento ambiental	Se adsorbe fuertemente a los suelos, en los cuales permanece en las capas superiores debido a su bajo potencial de lixiviación. Es ligeramente tóxico para anfibios y moluscos, pero prácticamente no es tóxico para anélidos y de ligera a prácticamente nula en crustáceos, insectos y zooplancton.

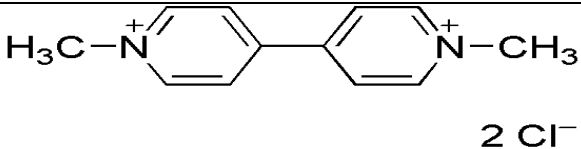
Residuos	
Límites	El límite máximo de residuos (MRLs) fue propuesto por la FAO/OMS en la Reunión para residuos de pesticidas. La cantidad admitida aceptable diariamente (ADI) fue establecida en 0-0,3 mg/kg b.w.
Residuos en alimentos	<p>Los análisis de residuos de glifosato son complejos y costosos, por eso no son realizados rutinariamente por el gobierno en Estados Unidos. Pero existen investigaciones que demuestran que el glifosato puede ser tomado por las plantas y movido a las partes que se usan como alimento. Por ejemplo, se ha encontrado glifosato en fresas, moras azules, frambuesas, lechugas, zanahoria y cebada después de su aplicación.</p> <p>Su uso antes de la cosecha de trigo para secar el grano resulta en "residuos significativos" en el grano según la Organización Mundial de la Salud; el afrecho contiene residuos 2 a 4 veces mayores que el grano completo y no se pierden durante el horneado.</p> <p>Se han encontrado residuos de glifosato en lechuga, zanahoria y cebada, sembrados un año después de que el glifosato fue aplicado.</p>
Residuos en el ambiente	Se biodegrada de forma fácil y completa en este medio, mostrando una vida media de aproximadamente 60 días. En el follaje de las plantas y en la hojarasca su persistencia es un poco menor. En los cuerpos de agua se disipa rápidamente debido a su adsorción y posible biodegradación. El sedimento es el principal sitio de almacenamiento de este plaguicida. En él se incrementan los niveles de Glifosato tras su aplicación y después declinan significativamente en pocos meses. No se bioconcentra en los organismos acuáticos ni se biomagnifica a lo largo de la cadena trófica.
Otros datos importantes	

La acción herbicida del glifosato probablemente se debe a la inhibición de la biosíntesis de aminoácidos aromáticos (fenilalanina, tirosina y triptofano), usados en la síntesis de proteínas y que son esenciales para el crecimiento y sobrevivencia de la mayoría de las plantas. El glifosato inhibe la enzima 5-enolpiruvilchiquimato-3-fosfato sintasa, importante en la síntesis de aminoácidos aromáticos; también puede inhibir o reprimir la acción de otras dos enzimas involucradas en otros pasos de la síntesis de los mismos aminoácidos, la clorismato mutasa y prefrenato hidratasa. Todas estas enzimas forman parte de la vía del ácido chiquímico, presente en plantas superiores y microorganismos pero no en animales. El glifosato puede afectar también otras enzimas no relacionadas con la vía del ácido chiquímico. En caña de azúcar reduce la actividad de una de las enzimas involucradas en el metabolismo del azúcar, la ácido invertasa. Esta reducción parece estar mediada por auxinas, hormonas de las plantas.

Observaciones

Fuente: Barpen (2004) y Universidad Nacional Instituto Regional de Estudios en Sustancias Tóxicas IRET-UNA, 2004.

PARAQUAT

GENERALIDADES	
Estructura	 <p style="text-align: center;">$\text{H}_3\text{C}-\text{N}^+ \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{N}^+-\text{CH}_3$ 2 Cl^-</p>
Fórmula química:	$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{N}_2$
Peso molecular:	257,2 g/mol
Clasificación:	Bipiridilo
Nombre químico (IUPAC)*:	Dicloruro de 1,1'-dimetil-4,4'-bipiridinio
PROPIEDADES FÍSICAS QUÍMICAS*:	<p>Punto de fusión: 180°C</p> <p>Densidad relativa (agua = 1): 1,25 g/cm³</p> <p>Solubilidad en agua, g/100 ml a 20°C: 70</p> <p>Presión de vapor, Pa a 20°C: <10</p> <p>El principio activo del paraquat es un sólido cristalino blanco no volátil, que se funde y se descompone a 300°C. Muy soluble en agua, es prácticamente insoluble en la mayoría de los solventes orgánicos. El paraquat se formula como sal de dicloruro.</p>
SINONIMOS*:	Dicloruro de 1,1'-dimetil-4,4'-bipiridinio; Dicloruro de 1,1'-dimetil-4,4'-bipiridinio
Clasificación toxicidad OMS	II (moderadamente peligroso)
Datos relevantes en salud humana	
Síntomas de intoxicación	<p>Causa dolor abdominal, diarrea, dificultad para respirar, tos, inflamación de garganta y vómito.</p> <p>Puede ser absorbido a través de la piel causando enrojecimiento y quemaduras en la piel.</p> <p>En contacto con los ojos causa irritación, quemaduras y dolor.</p>

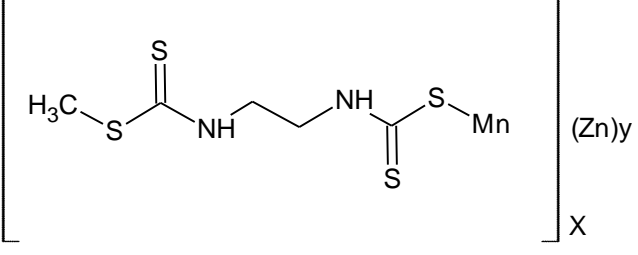
Toxicidad crónica	<p>Estudios con animales han demostrado que las dosis repetidas no producen efectos carcinogénicos, teratogénicos o mutagénicos.</p> <p>Un estudio en animales ha demostrado que las dosis repetidas no producen efectos adversos en la reproducción.</p> <p>Se reportaron efectos oculares (cataratas) luego de exposiciones prolongadas sobre animales de laboratorio. No hay riesgos a largo plazo para el hombre asociados con este material cuando se maneja y utiliza como se indica.</p>
Datos relevantes en ambiente	
Toxicidad en fauna acuática	Muy tóxico para los organismos acuáticos, puede causar efectos adversos duraderos en el ambiente acuático.
Comportamiento ambiental	En el suelo, el paraquat no está a disposición de las plantas y de todas las formas de animales y de microorganismos, de modo que no puede afectarles.
Residuos	
Límites	Está autorizado en más de 100 cultivos entre ellos los cereales, las oleaginosas, las frutas, las verduras y las hortalizas, en todos los climas.
Residuos en los cultivos	Los residuos del paraquat no plantean problema alguno en los cultivos cosechados. El paraquat se pulveriza para controlar las malas hierbas alrededor de las plantas cultivadas con fines alimentarios. Es muy difícil que las gotas de paraquat que puedan caer sobre las hojas lleguen a penetrar e incluso es más difícil que pasen a los granos o los tubérculos. Asimismo, la radiación ultravioleta de la luz solar degrada el paraquat sobre las superficies de las hojas y su adsorción en el suelo evita que penetre a través de las raíces. El paraquat puede ser utilizado en los cultivos para ayudar en la cosecha, pero el grano y los tubérculos no quedan expuestos.
Residuos en el ambiente	Dado que el paraquat no está biológicamente activo en el suelo, no tiene efectos adversos en la fauna del suelo.

Otros datos importantes
El paraquat actúa en los cloroplastos de las plantas verdes. Aquí, los sistemas fotosintéticos absorben la energía lumínica para producir azúcares de los que se nutre la planta. El paraquat se dirige exactamente al sistema bioquímico conocido como fotosistema I. Éste produce electrones libres, que impulsan la fotosíntesis. El ión del paraquat reacciona con estos electrones para formar "radicales libres". El oxígeno transforma rápidamente los radicales libres en superóxidos. Éstos reaccionan de inmediato con los componentes ácidos grasos insaturados de las membranas celulares. Como consecuencia de estos grandes cambios químicos, las membranas se destruyen, el contenido de la célula se vierte y se mezcla, causando aún más destrucción. Todo este proceso se desarrolla con tanta rapidez que no hay traslocación mensurable de paraquat.
Observaciones

Fuente: Nurfarm (2007).

Universidad Nacional Instituto Regional de Estudios en Sustancias Tóxicas IRET-UNA, 2004.

MANCOZEB

GENERALIDADES	
Estructura	 <p style="text-align: center;">Mancozeb</p>
Fórmula química:	$C_4H_6MnN_2S_4)_x(Zn)_y$ ($C_4H_6N_2S_4Mn + C_4H_6N_2S_4Zn$)
Peso molecular:	266.31
Clasificación:	Ditiocarbamato
Nombre químico (IUPAC)*:	Etilenbis(ditiocarbamato) de manganeso con sal de zinc
PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS*:	Polvo amarillo grisáceo, con olor rancio. Es soluble en agua a un pH de 7.5 y a 25 °C y prácticamente insoluble en la mayoría de los disolventes orgánicos. Su presión de vapor es igual a 9.8×10^{-8} mm Hg a 25 °C. Es estable bajo condiciones secas de almacenamiento. Esta sustancia se descompone lentamente por calor (204 °C) y humedad y en condiciones de acidez y basicidad. No tiene propiedades corrosivas.
SINONIMOS*:	Acarie M; Blecar MN; Crittox MZ; Dithane M-45; Dithane945; Dithane M45; Dithane Ultra; Mancozin; Manzate; Manzeb; Nemispor; Penncozeb; Sandozebe; Vondozeb plus
Clasificación toxicidad OMS	IV (ligeramente peligroso)
Datos relevantes en salud humana	

Síntomas de intoxicación	Dolor de cabeza, debilidad, excitabilidad, náuseas, vómitos, diarreas, dolor abdominal. Mareos depresión parálisis y pérdida de conciencia. Irrita la piel, inhibe los grupos SH de las enzimas y actúa como agente quelante de los sistemas enzimáticos que contienen metales. Tiene actividad alergénica positiva.
Toxicidad crónica	Neurotoxicidad no es clara, mutagenicidad no es clara. Es un conocido oncogénico, teratogénico en animales de experimentación. La US-EPA los clasifica como probable cancerígeno humano (B2). Su producto de degradación es la etilenoitiourea (ETU) que afecta el sistema digestivo y la glándula tiroides y es cancerígeno (EPA, 2001).
Datos relevantes en ambiente	
Toxicidad en fauna acuática	Extrema para peces y crustáceos. Alta para algas
Toxicidad en aves y abejas	Ligera
Comportamiento ambiental	No es persistente y es inmóvil en el suelo
Acciones Regulatorias	
Suecia	Severamente restringido
USA	Restringido: oncogenicidad (ratas y ratones) y teratogenicidad (conejos)
Residuos	
Límites	Está autorizado en 56 cultivos de los cuales 53 son frutas y verduras en concentraciones que van desde 0,1 a 10 mg/kg (expresado como CS ₂) No hay límite para la presencia del metabolito ETU en alimentos. No hay legislación que establezca límites máximos para agua potable ni residual.
Capacidad analítica	El Mancozeb se determina como determinación de ditiocarbomatos expresado en CS ₂

Residuos en alimentos	<p>Análisis de <u>productos vegetales</u> realizados entre 2001 y 2003 por el Ministerio de Agricultura y Ganadería (MAG) lo encontraron en el 37% de las muestras tomadas (niveles <0,08 hasta 8,7 mg/kg) y en el 12% de éstas en concentraciones por encima de los permitidos.</p> <p>Los vegetales con residuos fueron: apio, cebolla, coliflor, culantro, chile dulce, lechuga, mini vegetales, fresa, papa, repollo, tomate, vainica, zanahoria (Ministerio de Agricultura y Ganadería, 2003).</p>
Residuos en el ambiente	<p>No hay residuos de Mancozeb reportados en muestras ambientales.</p> <p>Esto se debe principalmente a que este plaguicida no se incluye en los monitoreos de agua y sedimento que se realizan.</p>
Otros datos importantes	
<p>El metabolito etileno tiourea (ETU) se genera por la síntesis del Mancozeb, además puede formarse durante su almacenamiento. La FAO definió un máximo de ETU de 0,5% como impureza en Mancozeb (Ambrush, 2003). Por el alto uso de Mancozeb, sus aplicaciones áreas en zonas pobladas y la toxicidad del ETU el control sobre el contenido de esta impureza es muy importante.</p> <p>El ETU es altamente móvil en suelo (soluble en agua) y podría llegar a contaminar las aguas subterráneas, es ligeramente tóxico para peces y moderadamente tóxico para crustáceos. De sus metabolitos DITD es muy tóxico para organismos acuáticos. Los ditiocarbamatos pueden provocar efectos embriológicos y teratogénicos en peces.</p>	
Observaciones	

Fuente: Universidad Nacional Instituto Regional de Estudios en Sustancias Tóxicas IRET-UNA, 2004.

ANEXO 2. ANÁLISIS DE VARIANZA DE LA VALIDACIÓN DE LOS MÉTODOS

VALIDACIÓN GLIFOSATO

ANÁLISIS DE VARIANZA ESTÁNDAR 1 GLIFOSATO (0,25 ppm)						
<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Grados de libertad</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F</i>	<i>Probabilidad</i>	<i>Valor crítico para F</i>
Filas	0,11061307	5	0,02212261	0,9762555 8	0,51019779	5,05032906
Columnas	0,04953754	1	0,04953754	2,1860570 7	0,19932168	6,60789097
Error	0,11330339	5	0,02266068			
Total	0,27345399	11				

ANÁLISIS DE VARIANZA ESTÁNDAR 2 GLIFOSATO (1,8 ppm)						
<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Grados de libertad</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F</i>	<i>Probabilidad</i>	<i>Valor crítico para F</i>
Filas	0,49472829	5	0,09894566	3,28626465	0,10879799	5,05032906
Columnas	0,19965214	1	0,19965214	6,63101125	0,04972819	6,60789097
Error	0,15054426	5	0,03010885			
Total	0,84492469	11				

ANÁLISIS DE VARIANZA MUESTRA NATURAL 1 (AGUA DE POZO)						
<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Grados de libertad</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F</i>	<i>Probabilidad</i>	<i>Valor crítico para F</i>
Filas	0,01881457	5	0,00376291	1	0,5	5,05032906
Columnas	66,4372499	1	66,4372499	17655,7962	4,5795E-10	6,60789097
Error	0,01881457	5	0,00376291			
Total	66,474879	11				

VALIDACIÓN PARAQUAT

ANÁLISIS DE VARIANZA ESTÁNDAR 1 PARAQUAT (0,5 ppm)						
<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Grados de libertad</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F</i>	<i>Probabilidad</i>	<i>Valor crítico para F</i>
Filas	0,00159175	5	0,00031835	0,79017913	0,59880614	5,05032906
Columnas	0,00011408	1	0,00011408	0,28316717	0,61741985	6,60789097
Error	0,00201442	5	0,00040288			
Total	0,00372025	11				

ANÁLISIS DE VARIANZA PARAQUAT ESTÁNDAR 2 (2 ppm)						
<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Grados de libertad</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F</i>	<i>Probabilidad</i>	<i>Valor crítico para F</i>
Filas	0,05320163	5	0,01064033	0,58025532	0,7175951	5,05032906
Columnas	0,00049741	1	0,00049741	0,02712581	0,87563219	6,60789097
Error	0,09168658	5	0,01833732			
Total	0,14538562	11				

ANÁLISIS DE VARIANZA PARAQUAT MUESTRA NATURAL 1 (AGUA DE POZO)						
<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Grados de libertad</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F</i>	<i>Probabilidad</i>	<i>Valor crítico para F</i>
Filas	0,03264335	5	0,00652867	0,16137633	0,96656155	5,05032906
Columnas	0,00044406	1	0,00044406	0,01097643	0,92063255	6,60789097
Error	0,20228092	5	0,04045618			
Total	0,23536834	11				

ANÁLISIS DE VARIANZA MUESTRA NATURAL 2 (AGUA DE LLAVE)						
<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Grados de libertad</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F</i>	<i>Probabilidad</i>	<i>Valor crítico para F</i>
Filas	0,08747967	5	0,01749593	0,56922395	0,72433613	5,05032906
Columnas	0,00478622	1	0,00478622	0,15571799	0,70940012	6,60789097
Error	0,15368234	5	0,03073647			
Total	0,24594823	11				

ANÁLISIS DE VARIANZA PARAQUAT MUESTRA 1 + ADICIONADO 1						
<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Grados de libertad</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F</i>	<i>Probabilidad</i>	<i>Valor crítico para F</i>
Filas	0,27058955	5	0,05411791	0,49040258	0,77356669	5,05032906
Columnas	0,01766566	1	0,01766566	0,16008167	0,70560261	6,60789097
Error	0,55177023	5	0,11035405			
Total	0,84002544	11				

ANÁLISIS DE VARIANZA PARAQUAT MUESTRA 2 + ADICIONADO 2						
<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Grados de libertad</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F</i>	<i>Probabilidad</i>	<i>Valor crítico para F</i>
Filas	0,49327693	5	0,09865539	1,97496941	0,23651398	5,05032906
Columnas	0,13672884	1	0,13672884	2,73715701	0,15894435	6,60789097
Error	0,24976434	5	0,04995287			
Total	0,87977011	11				

VALIDACIÓN MANCOZEB

ANÁLISIS DE VARIANZA ESTÁNDAR 1 (150 ppb)						
<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Grados de libertad</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F</i>	<i>Probabilidad</i>	<i>Valor crítico para F</i>
Filas	36511,1375	8	4563,89219	1,38207022	0,32901281	3,43810123
Columnas	5049,28753	1	5049,28753	1,52906108	0,2513229	5,31765507
Error	26417,7153	8	3302,21441			
Total	67978,1403	17				

ANÁLISIS DE VARIANZA MANCOZEB ESTÁNDAR 2 (350 ppb)						
<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Grados de libertad</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F</i>	<i>Probabilidad</i>	<i>Valor crítico para F</i>
Filas	4712,99187	7	673,284554	0,54770101	0,777293	3,78704354
Columnas	81,9025	1	81,9025	0,06662574	0,80373901	5,59144785
Error	8605,045	7	1229,29214			
Total	13399,9394	15				

ANÁLISIS DE VARIANZA MANCOZEB MUESTRA 1						
<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Grados de libertad</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F</i>	<i>Probabilidad</i>	<i>Valor crítico para F</i>
Filas	13064,8625	9	1451,65139	1,41500856	0,30669484	3,1788931
Columnas	577,8125	1	577,8125	0,56322726	0,47212671	5,11735503
Error	9233,0625	9	1025,89583			
Total	22875,7375	19				

ANÁLISIS DE VARIANZA MANCOZEB MUESTRA 2						
<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Grados de libertad</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F</i>	<i>Probabilidad</i>	<i>Valor crítico para F</i>
Filas	5277	8	659,625	0,32626437	0,93307356	3,43810123
Columnas	760,5	1	760,5	0,37615927	0,55669713	5,31765507
Error	16174	8	2021,75			
Total	22211,5	17				

ANÁLISIS DE VARIANZA MANCOZEB MUESTRA 1 + ADICIONADO 1						
<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Grados de libertad</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F</i>	<i>Probabilidad</i>	<i>Valor crítico para F</i>
Filas	14648,2625	9	1627,58472	1,16140257	0,41363375	3,1788931
Columnas	577,8125	1	577,8125	0,41231213	0,53680886	5,11735503
Error	12612,5625	9	1401,39583			
Total	27838,6375	19				

ANÁLISIS DE VARIANZA MANCOZEB MUESTRA 2+ ADICIONADO 2						
<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Grados de libertad</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F</i>	<i>Probabilidad</i>	<i>Valor crítico para F</i>
Filas	3048,6125	9	338,734722	2,8738467	0,06584354	3,1788931
Columnas	300,3125	1	300,3125	2,54787015	0,14490747	5,11735503
Error	1060,8125	9	117,868056			
Total	4409,7375	19				

ANEXO 3. TABLAS RESULTADOS

Caracterización fisicoquímica de las fuentes hídricas aledañas a los cultivos.

Vereda	Cód. Muestra	pH (Unidades)	Conductividad ($\mu\text{s/cm}$)	Turbiedad (NTU)	Nitritos (mg/L NO_2)	Nitratos (mg/L NO_3)	Cloruros (mg/L Cl)	o-fosfatos (mg/L PO_4)
Montoya	MA-01	6,41 \pm 0,18	40,8 \pm 0,3	6,66 \pm 0,04	0,042 \pm 0,003	21,55 \pm 0,64	7,5 \pm 0	0,07 \pm 0,01
	MA-02	6,47 \pm 0,06	9,1 \pm 0,2	0,79 \pm 0,02	0,003 \pm 0,001	1,20 \pm 0,07	3,0 \pm 0,1	0,12 \pm 0,02
	MA-03	5,62 \pm 0,04	47,9 \pm 1,0	7,26 \pm 0,08	0,003 \pm 0,002	6,30 \pm 0,14	3,1 \pm 0,1	0,20 \pm 0,01
	MA-04	6,21 \pm 0,19	57,0 \pm 0,3	0,98 \pm 0,03	0,036 \pm 0,006	1,04 \pm 0,13	2,5 \pm 0,1	0,20 \pm 0,01
	MA-05	6,01 \pm 0,08	56,4 \pm 1,2	0,96 \pm 0,03	0,592 \pm 0,011	0,90 \pm 0,04	2,4 \pm 0,2	0,07 \pm 0,01
	MA-06	5,20 \pm 0,07	60,3 \pm 0,3	8,14 \pm 0,11	0,023 \pm 0,003	0,90 \pm 0,02	5,6 \pm 0,4	0,23 \pm 0,03
	MA-07	6,17 \pm 0,09	53,9 \pm 0,6	8,66 \pm 0,20	0,015 \pm 0,005	0,53 \pm 0,06	4,1 \pm 0,3	0,17 \pm 0,01
	MA-08	8,01 \pm 0,26	239,4 \pm 0,6	0,76 \pm 0,02	0,007 \pm 0,001	1,30 \pm 0,09	5,6 \pm 0,4	0,18 \pm 0,01
	MA-09	6,36 \pm 0,09	46,6 \pm 1,3	2,17 \pm 0,18	0,655 \pm 0,035	0,68 \pm 0,04	3,8 \pm 0,3	0,05 \pm 0,01
	MA-10	6,71 \pm 0,01	63,8 \pm 2,8	3,48 \pm 0,44	0,667 \pm 0,077	1,07 \pm 0,09	2,7 \pm 0,3	0,38 \pm 0,02
Bojirque	MA-11	5,96 \pm 0,31	16,2 \pm 1,0	11,00 \pm 0,26	0,067 \pm 0,010	1,15 \pm 0,00	10,0 \pm 1,0	0,11 \pm 0,01
	MA-12	5,26 \pm 0,47	77,3 \pm 0,9	4,54 \pm 0,19	0,436 \pm 0,035	0,52 \pm 0,02	12,8 \pm 1,0	0,15 \pm 0,01
	MA-13	5,00 \pm 0,02	51,0 \pm 2,0	4,47 \pm 0,40	0,784 \pm 0,065	1,58 \pm 0,15	12,3 \pm 1,5	0,35 \pm 0,01
	MA-14	5,35 \pm 0,45	219,8 \pm 4,2	1,66 \pm 0,41	0,224 \pm 0,035	0,98 \pm 0,11	21,7 \pm 2,8	0,06 \pm 0,00
	MA-15	5,69 \pm 0,50	17,6 \pm 0,2	3,58 \pm 0,54	0,433 \pm 0,023	0,81 \pm 0,06	2,7 \pm 0,6	0,32 \pm 0,02
	MA-16	6,04 \pm 0,03	60,6 \pm 3,6	6,55 \pm 0,22	0,329 \pm 0,019	0,51 \pm 0,10	4,2 \pm 0,3	0,28 \pm 0,02
	MA-17	5,58 \pm 0,42	19,5 \pm 0,3	1,82 \pm 0,02	0,213 \pm 0,008	0,63 \pm 0,06	9,0 \pm 0,5	0,13 \pm 0,01
	MA-18	5,59 \pm 0,54	23,1 \pm 4,3	1,75 \pm 0,10	0,662 \pm 0,036	0,88 \pm 0,04	4,5 \pm 0,2	0,10 \pm 0,01
	MA-19	5,96 \pm 0,26	112,0 \pm 1,8	3,65 \pm 0,21	0,105 \pm 0,009	1,31 \pm 0,11	21,7 \pm 1,9	0,02 \pm 0,00
MA-20	5,93 \pm 0,22	49,2 \pm 3,8	6,87 \pm 0,18	0,234 \pm 0,013	1,34 \pm 0,13	11,2 \pm 1,7	0,33 \pm 0,01	
Fuente de Boyacá	MA-21	5,86 \pm 0,12	55,2 \pm 3,0	6,26 \pm 0,05	0,532 \pm 0,075	1,26 \pm 0,16	19,7 \pm 1,7	0,26 \pm 0,02
	MA-22	6,99 \pm 0,29	53,6 \pm 3,1	7,10 \pm 0,41	0,240 \pm 0,006	1,04 \pm 0,01	23,2 \pm 0,6	0,37 \pm 0,00
	MA-23	5,61 \pm 0,06	48,6 \pm 1,8	6,62 \pm 0,01	0,880 \pm 0,028	1,00 \pm 0,06	24,0 \pm 0,5	0,40 \pm 0,01
	MA-24	6,76 \pm 0,17	87,8 \pm 1,3	3,69 \pm 0,03	0,524 \pm 0,042	0,74 \pm 0,08	4,5 \pm 0,6	0,13 \pm 0,01
	MA-25	8,72 \pm 0,03	33,6 \pm 1,0	43,27 \pm 0,15	0,148 \pm 0,011	0,13 \pm 0,04	8,6 \pm 0,9	0,19 \pm 0,01
	MA-26	7,80 \pm 0,83	37,2 \pm 1,7	7,62 \pm 0,05	0,440 \pm 0,034	0,86 \pm 0,08	5,2 \pm 0,3	0,30 \pm 0,01
	MA-27	7,74 \pm 0,76	24,1 \pm 2,7	7,55 \pm 0,37	0,606 \pm 0,051	0,87 \pm 0,08	7,0 \pm 0,4	0,22 \pm 0,01
	MA-28	6,37 \pm 1,16	27,9 \pm 1,7	10,08 \pm 0,77	0,275 \pm 0,017	1,05 \pm 0,12	11,0 \pm 0,6	0,11 \pm 0,01
	MA-29	5,25 \pm 0,10	31,6 \pm 1,1	4,16 \pm 0,92	0,748 \pm 0,042	1,41 \pm 0,06	3,4 \pm 0,1	0,15 \pm 0,01
	MA-30	5,15 \pm 0,02	16,2 \pm 2,7	1,12 \pm 0,19	0,181 \pm 0,015	0,60 \pm 0,06	4,9 \pm 0,4	0,17 \pm 0,10