

VARIACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DEL FURADÁN EN EL PERFIL DE UN ANDISOL

*Gloria Patricia Góez G.**

*Raúl Zapata H.***

*Jairo González G.****

1. RESUMEN

Con el objetivo de determinar el movimiento del Furadán en el suelo, se muestrearon las fases sólidas y líquidas de dos Andisoles ubicados bajo pasto y bajo bosque. El muestreo se hizo instalando un lisímetro en cada horizonte, luego se aplicaron 3 ml de Furadán disueltos en 6 litros de agua, equivalentes a una concentración de 181.1 mg/ml, en la superficie de los dos Andisoles. El monitoreo se realizó durante seis meses. Para extraer el Furadán de las fases líquida y sólida del suelo se usaron los métodos de extracción por fase sólida y extracción líquido-líquido, respectivamente. La cuantificación del Furadán se realizó por cromatografía líquida de alta resolución; la fase móvil empleada fue acetonitrilo – agua 75:25, el límite de cuantificación fue de 0.005 mg/ml. Se encontró movimiento del Furadán hasta 90 cm de profundidad y la máxima cantidad hallada en los lixiviados equivalió al 50 % del aplicado. Después de 61 días de la aplicación no se volvió a detectar el insecticida en los lisímetros. Al finalizar el experimento a los 97 días se encontraron cantidades muy pequeñas de Furadán en el suelo de dos horizontes de bosque.

Palabras claves: Furadán, lixiviados, suelos, lisímetros, percolación, cromatografía líquida, contaminación, Carbofurán, plaguicidas, Andisol.

ABSTRACTS

In order to establish the Furadan movement through the soil, solid (soil) and liquid (lixivates) samples were taken from Andisoles located below pasture and forest from a rural area (Santa Elena) near Medellín city. The water samples were grabbed by means of lisimeters placed at each soil horizon after the application of Furadan (six liters of water solution at a given concentration). The sampling was made through six months.

Solid phase extraction methods were used to extract the residues of Furadan from liquid samples and liquid extraction was used for soil extraction. HPLC was used to identify and to quantite the extracted residues by using a

* Ingeniera agrónoma. M.Sc. Ingeniera ambiental, Universidad de Antioquia.

** Ph.D. Ciencia del suelo. Docente Universidad Nacional, Medellín.

*** M.Sc. Química analítica. Centro Investigaciones Ambientales, Universidad de Antioquia.

movil phase acetonitrile – water 75:25. Furdan was found down to 90 cm depth in the soil samples. Fifty percent of the Furdan applied was found on the lixiviates. No pesticide was detected in the lixiviated water after sixty one days of its application to the soil surface. However, at the end of the experiment (97 days) traces of the pesticide were detected in two forest soil horizons.

Key words: Furdan (Carbofuran), lixiviates, lisimeter, HPLC, contamination, soil (Andisol), pesticide.

2. INTRODUCCIÓN

El Furdán es uno de los insecticidas más ampliamente usado en Colombia para controlar lepidópteros y nemátodos en el follaje y suelos de diferentes cultivos. Según el ICA en 1997 ocupó el cuarto lugar entre los insecticidas con una producción de 216 896.10 kg. (5.72%) y 194 525.28 Kg. vendidos (7.08%) del total de pesticidas producidos y vendidos en el país, precedido del Clorpirifos cuya producción fue de 738 675.23 kg. (19.48%) y ventas de 317 563.25 kg. (11.56%) del Metamidofos con producción de 612 654.00 Kg. (16.16%) y ventas de 420 857.40 Kg. (15.32%) y del Monocrotofos con producción de 548 538.00 Kg. y ventas de 185 678.00 Kg. (6.76%).

Es un carbamato extremadamente tóxico (Categoría I) del que se tiene poca información acerca de su movilidad, actividad contaminante y de los límites permisibles en suelos y aguas subterráneas (para aguas potables el Ministerio de Salud en el Artículo 11 del Decreto 475 de 1998 establece una concentración máxima de 0.0001 mg/litro).

Con el fin de contribuir al conocimiento del movimiento de este insecticida en el suelo se realizó el presente estudio con la financiación de Corantioquia y la Universidad de Antioquia y con el apoyo técnico del Laboratorio de suelos de la Universidad Nacional y del profesor Daniel Jaramillo J. experto en suelos de esta universidad. Los trabajos de extracción y análisis de los residuos tanto de suelos como de aguas se realizaron en los Laboratorios del Centro de Investigaciones Ambientales de la Facultad de Ingeniería de la Universidad de Antioquia.

El presente artículo se refiere a la variación de la concentración del Furdán en el suelo y por ello no se detallan los procesos analíticos que se consignan

en otro artículo, “Análisis del Furdán en muestras de agua y suelo por HPLC” que se espera publicar próximamente.

3. MATERIALES Y MÉTODOS

Materiales. Para la cuantificación del Furdán en el suelo y en el agua lixiviada se utilizaron reactivos de la más alta pureza (grado HPLC), Furdán de alta pureza como estándar analítico y el producto comercial, previamente analizado, para las soluciones aplicadas en el campo. Para los análisis se empleó un Cromatógrafo de Alta Resolución para Líquidos, Hewlett Packard, Modelo 1100 con detector ultravioleta, columna cromatográfica ODS C -18 de 4.6 mm DI x 25 cm con un tamaño de partículas de 5 mm.

Instalación y muestreo. El trabajo de campo se realizó en zona rural de Santa Elena a 18Km.m de Medellín (Colombia) a unas condiciones de 15 °C de temperatura promedio, 3000 mm de precipitación anual, a una altitud de 2600 msnm. Se construyeron dos calicatas en dos Andisoles localizados en suelos bajo pasto y bajo bosque. Después de describir el perfil se colocó por cada horizonte un lisímetro, el cual es un recipiente cubierto en la parte superior con sarán y geotextil para asegurar el paso del agua sin partículas de suelo. En las Figuras 1 y 2 se presenta la ubicación de estos, indicando la profundidad de cada horizonte. En la Figura 3 se observa la conexión del lisímetro con una manguera a una botella recolectora del líquido percolado; se cubrieron las calicatas dejando sobresalir el extremo de las mangueras para acoplar jeringas y tomar las muestras de agua extrayendo el líquido del fondo de las botellas. Cada dos semanas se monitoreaban los lisímetros para verificar su funcionamiento, a los 34 días se registraron 450 ml en el lisímetro 1. A los 57 días se extrajeron 700 ml en este mismo lisímetro. Ese mismo día se aplicaron sobre 8960 cm² de suelo en pasto y 7500 cm² en bosque, soluciones de 3 ml. de Furdán

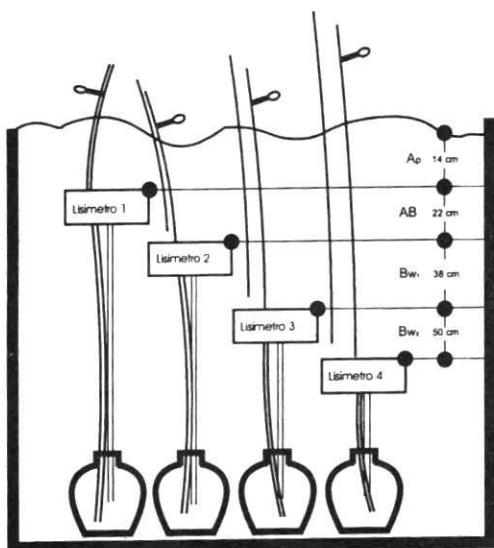


Figura 1. Distribución frontal de los lisímetros en el perfil del suelo bajo pasto

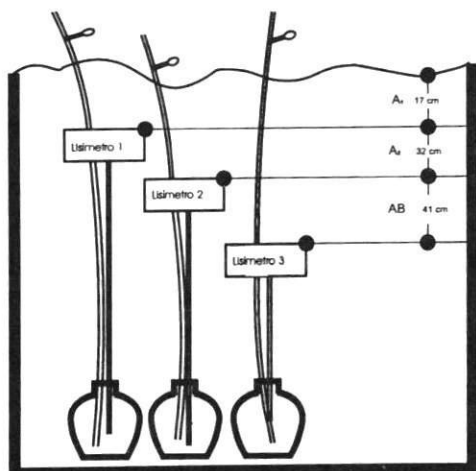


Figura 2. Distribución frontal de los lisímetros en el perfil del suelo bajo bosque

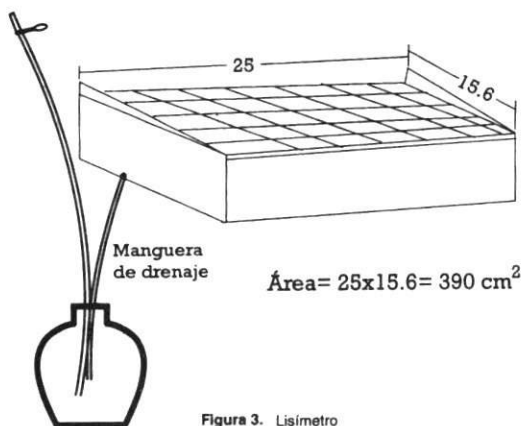


Figura 3. Lisímetro

comercial disueltos en 6 litros de agua, lo cual dio una concentración de 181.1 mg/ml, para usar dosis similares a las aplicadas comúnmente.

Este se consideró como el primer día de muestreo; 17 días más tarde se hizo el segundo muestreo; 35 días después de la aplicación se hizo el tercero y así sucesivamente extrayendo el volumen acumulado durante cada período (ver tabla 1). Se colocó un pluviómetro en el área de pasto para registrar el agua precipitada en los suelos bajo estudio; el volumen precipitado se convirtió a lámina dividiendo por el área del pluviómetro. Se tomaron muestras de suelos en cada horizonte antes de aplicar Furdán, para asegurarse de la inexistencia previa del insecticida en ellos. En el último muestreo, se extrajeron tres muestras de suelo por horizonte, para determinar la concentración presente del insecticida.

Extracción de Furdán de muestras de suelo. Las muestras se secan al aire, se pasan por tamiz de 0.5 mm, se lleva a un frasco erlenmeyer una porción de 50 gramos y se extrae por agitación manual con una mezcla de metanol-agua (60:40), se separan las dos fases por centrifugación y al líquido sobrenadante se le extrae el pesticida por partición líquido-líquido con cloruro de metileno repitiendo dos veces la operación para asegurar una extracción completa. El extracto se seca pasándolo por columna de sulfato de sodio anhidro, se pasa por filtro de 0.5 mm, se evapora a sequedad y se redisuelve en acetonitrilo. Los extractos se analizan por HPLC.

Para determinar el porcentaje de recuperación de este método, se aplicaron 55 mg de Furdán sobre 50 g de suelo libre del insecticida (1.1 mg/g) y se procedió a hacer la extracción siguiendo el mismo procedimiento que para la extracción de las muestras.

Extracción de Furdán de muestras de agua. Aun cuando existen numerosas referencias (EPA, Métodos 531.1 y 632) para la extracción del Furdán y de otros carbamatos de muestras de aguas, muchos de los cuales se revisaron para el presente trabajo (Goéz, G.P., 1999), entre ellos el de Grou y Radulescu, se siguió básicamente el procedimiento descrito por Thapar y Bhushan (1994) y por Schuster y Gratzield (1994) por utilizar materiales y reactivos disponibles en el Laboratorio. La extracción se hizo por fase sólida, usando una columna empacada con octadecilsilano, C-18. La

columna se acondiciona con 5 ml de acetonitrilo seguidos de 5 ml de metanol y se lava luego con una porción similar de agua aplicando vacío hasta que la superficie del esté a 0.5 cm por encima de la silica. Luego se pasa la muestra por la columna aplicando vacío sin dejar secar el agua del acondicionamiento. Al terminar de pasar la muestra, se aplica vacío por siete minutos más para secar completamente la columna.

Se cambia el vaso de precipitados que recibe los solventes y el agua sobrante de la muestra, se coloca un tubo colector graduado para recibir el extracto. Se eluye la columna de C18 dos veces con 2 ml de acetonitrilo (Los detalles se dan en el artículo “Análisis del Furadán en Muestras de agua y suelo por HPLC”, de los mismos autores).

Para determinar el porcentaje de recuperación del anterior procedimiento analítico, a 25 ml de agua grado reactivo, se le adicionaron 120 mg del insecticida. Los porcentajes de recuperación se dan más adelante.

Cuantificación del Furadán. El método seleccionado para la cuantificación del Furadán en las muestras de agua y suelo fue HPLC, fase inversa. Las condiciones cromatográficas optimizadas para su detección, fueron: fase móvil: acetonitrilo: agua (75: 25); flujo de la fase móvil: 1.5 ml/min; columna: Hypersil ODS C-18 de 25 cm x 4.6 mm de diámetro interno y con un tamaño de 5 mm; temperatura de la columna: 25 °C; detección UV a 280 nm.

El método analítico se validó determinando su especificidad, precisión, rango lineal, límites de detección y cuantificación y el porcentajes de recuperación en aguas y suelos.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Validación del método analítico. El método es específico para el Furadán ya que las condiciones cromatográficas establecidas permiten diferenciar claramente la señal del Furadán de otras sustancias que pueden estar presentes en la muestra analizada, como puede observarse en las figuras 4 y 5.

Los porcentajes de recuperación del método para extraer Furadán fueron del $58.11 \pm 9.19 \%$ ($n=9$; $\sigma_{n-1} = 9.9$, $\%CV = 1.3$) para suelos y de $100.66 \pm 1.28 \%$ ($n=9$; $\sigma_{n-1} = 1.28$, $\%CV = 16$) para aguas.

El porcentaje de recuperación de suelos es relativamente bajo y se compara con las recuperaciones menores de algunos investigadores como Caro et al. (1972) que reportan promedios desde 57.5 a 92.5% en diferentes clases de suelos a niveles de enriquecimiento de 1 ppm. El único investigador colombiano según nuestras informaciones, Sanabria (1988), quien también investigó sobre el movimiento del Furadán y del Diurón en dos suelos, Andisol y Molisol, no reporta porcentajes de recuperación de ninguno de ellos. Además, no se encontró mucha literatura relacionada con la extracción de estos pesticidas de suelos. Abunda sí la literatura acerca de su extracción de aguas y productos agrícolas.

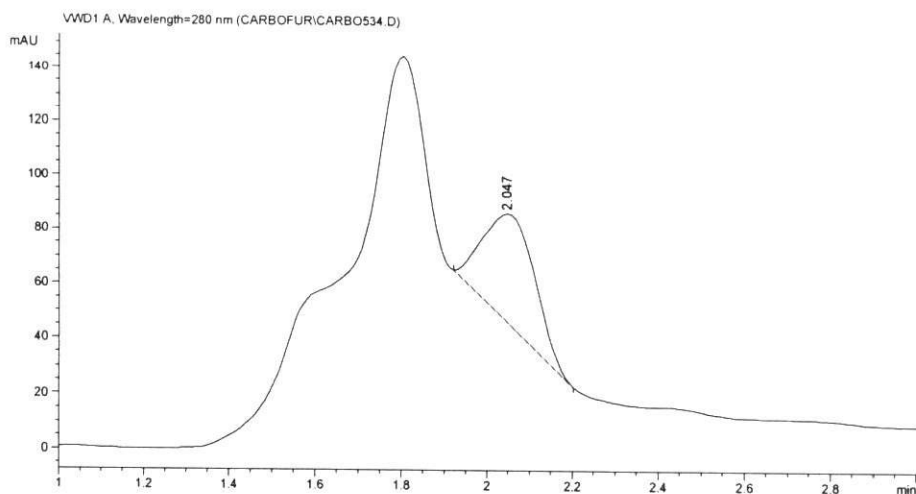


Figura 4. Señal de Furadán a 2.047 min registrada en una muestra de suelos

La recuperación más baja en suelos puede deberse en parte a la complejidad de esta matriz, en la cual ocurren fuertes interacciones entre el pesticida agregado, las sustancias orgánicas y las arcillas. Es posible que además los suelos requieran un tratamiento adicional antes de proceder a la extracción del pesticida para facilitar su extracción de esta matriz. Esto queda como inquietud para futuras investigaciones ya que en el presente trabajo no fue posible hacerlo por limitaciones de tiempo.

Lámina precipitada y volumen de agua percolada en los lisímetros. La lámina precipitada y el volumen de agua percolado en cada uno de los lisímetros (Lis) localizados en los horizontes (H) del suelo bajo pasto y en el suelo bajo bosque se presentan en la tabla 1, en él se observa como los mayores volúmenes percolados en los lisímetros de pasto y bosque se registraron a los 35 días cuando la lámina precipitada también fue la más alta de todo el período de muestreo. La mayor percolación

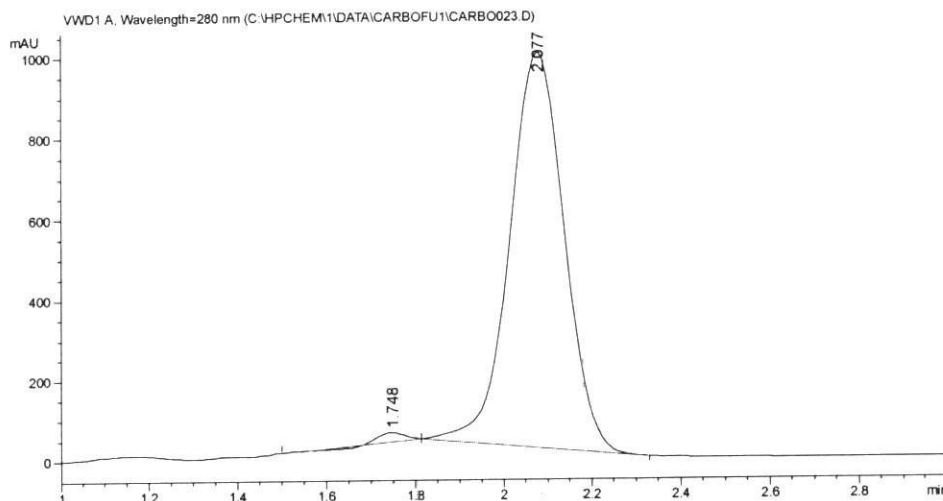


Figura 5. Señal de Furadán a 2.077 min registrada en una muestra de agua

Las recuperaciones obtenidas de un 100% del Furadán en aguas están por encima del $89.8 \pm 4.3\%$ reportado por Grou y Radulescu. La mayoría de los autores reportan porcentajes de recuperación cercanos al 100%

Siguiendo un diseño estadístico se estableció para el método cromatográfico utilizado, un rango lineal del sistema desde 0.0052 mg/ml hasta 400 mg/ml (Detalles en el otro artículo mencionado)

El límite inferior de detección del sistema cromatográfico, se estableció a una concentración de 0.0005 $\mu\text{g/ml}$ de Furadán y el límite de cuantificación se fijó en 0.005 $\mu\text{g/ml}$ cuya altura de pico es 13.5 veces la altura del límite de detección del sistema (en exceso del límite de sensibilidad que usualmente se fija como $\text{Sens.} \geq (2.5 - 5) S/R$ donde S es la altura de la señal y R la del ruido.

se presentó en los lisímetros ubicados en los horizontes más superficiales y disminuyó con la profundidad. En el lisímetro 1 de bosque no se registró percolación de agua debido probablemente a daños el sistema de recolección.

Cantidad de Furadán lixiviado en el perfil del Andisol. En la tabla 2 se presenta la variación de la concentración del Furadán durante el tiempo de muestreo y el porcentaje lixiviado de éste, con respecto al aplicado. Este porcentaje se calculó estableciendo la relación entre la masa de insecticida lixiviada en cada horizonte y la de Furadán aplicada sobre el suelo. A su vez, la masa lixiviada se obtuvo multiplicando la concentración encontrada en cada lisímetro por el volumen de agua percolada.

Tabla 1. Volumen de agua percolado y lámina precipitada durante el tiempo de muestreo en los lisímetros colocados en pasto y bosque

Día de muestreo	Volumen percolado por lisímetro en pasto (ml)				Volumen percolado por lisímetro en bosque (ml)		Lámina precipitada (cm)
	Lis 1	Lis 2	Lis 3	Lis 4	Lis 2	Lis 3	
	H : Ap	H : AB	H : Bw ₁	H : Bw ₂	H : A ₂	H : AB	
1*	350						
17	1417	420					8.95
35	2000	1710			190	200	26.0
48	1860	1638	134		118		11.8
61	1585	1380	4.1	18.9	107		9.2
75	968	1550	123	37	7.2		10.1
97	1910	1650	171	58	101	160	23.1
TOTAL	10090	8348	432.1	114	523.2	360	111.1

* Día de aplicación de Furdán

Obsérvese que los horizontes en los cuales están ubicados los lisímetros son de diferente tipo (Ap, AB, etc.) por lo cual no tiene sentido tratar de establecer correlaciones entre los volúmenes recolectados en cada uno de ellos. Se observa que los volúmenes percolados se ven afectados por el tiempo de muestreo y por la lámina precipitada.

En la tabla 2 se aprecia que la concentración de Furdán lixiviada en los horizontes varió en cada período de muestreo y disminuyó hasta no ser detectado. Pero al comparar los totales se observa cómo las cantidades lixiviadas disminuyeron a medida que aumentaba la profundidad de los horizontes; también es evidente la disminución de las cantidades lixiviadas a medida que disminuye el volumen de agua percolado.

Los valores encontrados en suelos se consignan en las tablas 3 y 4.

Es importante destacar que después de 48 y 61 días en pasto y bosque, respectivamente, no se volvió a detectar Furdán en las aguas de los lisímetros. Además en ninguno de ellos se lixivió más del 50 % del insecticida aplicado. Hay muchos factores que afectan la movilidad de los pesticidas en los suelos, unos tienen que ver con la naturaleza misma del pesticida como su persistencia, su solubilidad en el agua y su mayor o menor tendencia a ser absorbidos por el sue-

lo, otras tienen que ver con las condiciones climatológicas, la topografía, los métodos y condiciones de aplicación, la microbiología del suelo o combinaciones de algunos de ellos (Instituto Tecnológico Geomínero de España, 1992).

Análisis del Furdán en el suelo. Como se observa en la tabla 2, a los 97 días no se detectó Furdán en los lixiviados, por lo que se podría esperar que éste no se encontrara en las muestras de suelo, situación que resultó cierta en el suelo bajo pasto, pero no en el suelo bajo bosque. En éste, según la metodología usada se detectó el insecticida retenido en el suelo a las profundidades de 17 cm y 90 cm, las cantidades halladas fueron 0.088mg/g y 0.024 mg/g de Furdán, respectivamente. En cuanto a esta situación, los dos suelos se comportaron de manera diferente, debido posiblemente a que fueron lavados por diferentes cantidades de agua como puede observarse en la tabla 1, basándose en los volúmenes de agua total que recogieron los lisímetros.

Tabla 2. Concentración ($\mu\text{g/mL}$) y porcentaje del Furadán aplicado lixiviado en cada lisímetro durante los días de muestreo en pasto y bosque

Día muestreo§	Furadán lixiviado por lisímetro en pasto										Furadán lixiviado por lisímetro en bosque				
	Lisímetro 1"		Lisímetro 2"		Lisímetro 3"		Lisímetro 4"		Lisímetro 2"		Lisímetro 3"				
	Conc	%	Conc	%	Conc	%	Conc	%	Conc	%	Conc	%			
1	26.99	19.96													
17	8.97	26.86	9.69	8.60											
35	0.73	3.07	0.11	0.40					1.03	0.30	0.94	0.30			0.30
48	0.01*	0.04	0.02	0.06	0.05	0.01			0.94	0.20					
61	0	0	0	0	0	0	0	0	0.55	0.10					
75	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0					
97	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
TOTAL	36.70	49.93	9.82	9.06	0.05	0.01	0	0	2.51	0.60	0.94	0.30			

♣ El día de muestreo corresponde a los días transcurridos después de la aplicación de Furadán

♦ La profundidad de los lisímetros 1 a 4 de pasto fue: 14, 36, 74 y 124 cm y de los lisímetros 1 a 3 de bosque fue 17,49 y 90 cm

* Esta concentración supera los límites permisibles en agua establecidos en los decretos 1594 de 1984 y 475 de 1998

Tabla 3. Repetitividad de los análisis de las muestras tomadas en suelos bajo pasto

Día Muestreo	Lisímetro 1			Lisímetro 2			Lisímetro 3			Lisímetro 4		
	($\mu\text{g/ml}$)*	σ_{n-1}	C.V	($\mu\text{g/ml}$)*	σ_{n-1}	C.V	($\mu\text{g/ml}$)*	σ_{n-1}	C.V	($\mu\text{g/ml}$)*	σ_{n-1}	C.V
1	26.99	3.54	0.13									
17	8.97	0.44	0.05	9.69	1.61	0.16						
35	0.73	0.04	0.05	0.11	0.01	0.11						
48	0.01	1.1e-3	0.11	0.02	5.3e-4	0.03	0.05	1.8e-3	0.03			
61	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
75	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D

* Concentración promedio de 9 determinaciones

Tabla 4. Repetitividad de los análisis de las muestras tomadas en suelos bajo bosque

Día Muestreo	Lisímetro 2			Lisímetro 3		
	($\mu\text{g/ml}$)*	σ_{n-1}	c.v.	($\mu\text{g/ml}$)*	σ_{n-1}	c.v.
35	1.03	0.02	0.02	0.94	0.05	0.05
48	0.94	0.06	0.07			
61	0.55	0.02	0.03			
75	N.D	N.D	N.D			

* Concentración promedio de 9 determinaciones

N.D no se detecta

Como las últimas concentraciones de Furadán se registraron entre los días 48 a 61, es probable que el Furadán que aún se encontrara en el suelo al finalizar el experimento fuera tan baja que no pudiera extraerse y detectarse. Además es necesario considerar que el porcentaje de recuperación del método empleado para la extracción de suelos fue del 58.11 %, por lo cual también es posible que el Furadán restante se encontrara retenido por la materia orgánica y las arcillas del suelo lo que podría impedir la determinación de la concentración total en estas muestras.

Los análisis efectuados a los suelos dieron un pH en el rango de 4.7 a 5.8, clasificándolos como ácidos y en estos suelos la degradación microbiana es un mecanismo importante para la descomposición del Furadán. Probablemente los restos de raíces muertas y la materia orgánica en general proporcionaron nutrientes y energía capaces de sostener una actividad microbiana que podría provocar la descomposición del Furadán.

No se consideraron pérdidas de Furadán por escorrentía ya que los terrenos en pasto y bosque son bastante planos. La estructura superficial del suelo en pasto era granular y permeable y en bosque el colchón de hojarasca retuvo el agua.

5. OBSERVACIONES

Es necesario recordar que el trabajo de investigación se efectuó sobre muestras de campo en donde no es posible controlar las variables experimentales, las condiciones climáticas no son reproducibles de un muestreo al otro y ni la topografía ni la estructura de los suelos es idéntica en cada uno de los sitios muestreados, por tanto hay algunas comparaciones y correlaciones que simplemente no es posible establecer.

Por otra parte, no se pretendió realizar un estudio comparativo del comportamiento del Furadán en este Andisol con el de otros tipos suelos, ni con otros pesticidas en este Andisol porque hasta donde lo pudimos establecer no existen tales estudios aunque no negamos que puedan existir.

Esperamos que este estudio sirva como base de comparación para otros estudios y sobre todo que ayude a una mejor comprensión del comportamiento de los pesticidas en los Andisoles.

6. CONCLUSIONES

La investigación puso de manifiesto la diferencia de comportamiento del Furadán en un Andisol bajo bosque y bajo pasto (pradera).

En el suelo bajo pasto es muy probable que por debajo de los 124 cm de profundidad el Furadán aplicado en la superficie ya no afecte las aguas subterráneas.

En el suelo bajo bosque a profundidades mayores de 100 cm es muy probable que el Furadán aplicado en la superficie ya no afecte las aguas subterráneas. Es sin embargo recomendable que en ambos casos se compruebe experimentalmente la ausencia de un pesticida de tan alta toxicidad como este.

Como es de esperarse existe una correlación entre la concentración del pesticida en las aguas y en los suelos y la profundidad a la cual se toman las muestras. A mayor profundidad, menor o ninguna concentración halladas.

Igualmente existe una correlación entre la concentración y el tiempo de muestreo. A mayor tiempo después de la aplicación, la concentración del pesticida disminuye o desaparece después de unos 90 días.

Los dos suelos estudiados muestran una capacidad de fijación del Furadán que se manifiesta mayor en los suelos bajo bosque que en los de pradera.

Con las debidas precauciones estos hallazgos pueden emplearse para establecer el uso de las aguas subterráneas y para establecer controles sobre el uso del Furadán.

La investigación no obstante deja en evidencia la necesidad de ejercer monitoreos frecuentes sobre aguas que puedan estar afectadas por el uso del Furadán bien sea que estas se vayan a utilizar para el consumo

humano o animal y para el riego de productos alimenticios.

Se desarrolló y optimizó un método rápido y eficiente (recuperaciones del 100%) para la extracción del Furadán de aguas con muy bajo consumo de solventes lo cual redonda en economía e impacto ambiental.

Se desarrolló un método fácil de implementar para la extracción de este pesticida de suelos, pero debe mejorarse para superar la recuperación del 58% logrado.

Se estableció un método analítico para la identificación y cuantificación del Furadán por Cromatografía Líquida de Alta Resolución, HPLC/UV.

6. BIBLIOGRAFÍA

- CAMPER, N. D. et al. Biodegradation of carbofuran in pretreated and nonpretreated soils. *In: Bull. Environ. Contam. Toxicol.* Vol. 39. no.4. 1987. p. 571-578.
- CARO, J.H., GLOTFELTY, D.E., FREEMAN, H.P. and TAYLOR, A.W. *J. Ass. Offic. Anal. Chem.* 56 (1973) 1319.
- EPA, "Methods for the Determination of Nonconventional Pesticides in Municipal and Industrial Wastewater" United States Environmental Protection Agency, revision 1, 1993.
- GROU, E. and RADULESCU V., *J. of Chrom.* 260 (1988), 502-507.
- ICA, "Comercialización de Plaguicidas Importación-Producción Ventas-Exportaciones".
- División de Insumos Agrícolas Instituto Colombiano Agropecuario, Santafé de Bogotá, 1999.
- INSTITUTO TECNOLÓGICO GEOMINERO DE ESPAÑA, "Las Aguas Subterráneas y Los Plaguicidas", 1992
- JARAMILLO J., Daniel F. " Andisoles del Oriente Antioqueño. Caracterización química y fertilidad". Universidad Nacional de Colombia. Medellín. 1995, 35 p.
- MORI, H: et al., "A high performance liquid chromatographic method for determination of benfuracarb and carbofuran residues in soil and water" *In: J. Pesticide Sci.*, No 12 (1987), 491-497 p.
- MURRAY B., Mc Bride. *Environmental chemistry of soils.* New York: Oxford University Press, 1994. P. 308-391.
- SANABRIA, R. J., "Modelo de simulación para el movimiento de productos químicos en el suelo", *En Suelos Ecuatoriales*, Vol. 18, No. 1 (1988), p 25-31.
- SCHUSTER, R. and GRATZIELD-HÜSGEN, A, "HPLC analysis of pesticide traces in the ppt range" Hewlett-Packard Company, 1994, 8 p.
- STOLPE NEAL, et. al., " Importance of soil map detail in predicting pesticide mobility in terrace soils". *In: Soil Science.* Vol 163, No. 5 (1998), p. 394-403.
- THAPAR, S. & BHUSHAN, R., "Simultaneous determination of a mixture of organophosphorus and carbamate pesticides by high performance liquid chromatography". *In: Biomedical Chromatography.* Vol. 8, (1994), p. 153-57