

INFLUENCIA DE LAS CONDICIONES FISICOQUÍMICAS DEL SEDIMENTO Y LA INTERFASE AGUA-SEDIMENTO EN LA TRANSFERENCIA EXPERIMENTAL DEL O,O-DIETIL O- 3,5,6 TRICLORO-2-PIRIDINIL FOSFOROTIATO (CLORPIRIFOS) Y EL 3,5,6 TRICLORO-2-PIRIDINOL (TCP), EN EL EMBALSE RIOGRANDE II

Diana María Agudelo*

María Teresa Flórez**

Carlos López***

Jaime Palacio****

Recibido: 08/03/2013

Aceptado: 25/10/2013

RESUMEN

En esta investigación experimental se evaluó la influencia de algunas variables fisicoquímicas de sedimentos procedentes del embalse Riogrande II y de la interfase agua-sedimento en la transferencia de Clorpirifos y TCP. El análisis de clorpirifos y TCP en sedimentos y agua se realizó por extracción en fase sólida. Las muestras fueron detectadas por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (Trace GC Ultra MS 2030 - Thermo Scientific). Se evidenció una fuerte adsorción de ambos compuestos en los sedimentos, dado el alto contenido de arcillas y de carbono orgánico, lo cual limitó su movilidad hacia la interfase. La interfase agua-sedimento se caracterizó por una condición de hipoxia durante toda la fase experimental, mientras que la conductividad eléctrica aumento en el tiempo. Se determinó que un pH neutro o ligeramente alcalino favoreció el aumento de la concentración de clorpirifos en la interfase agua-sedimento, lo cual sugiere un incremento de su transferencia desde el sedimento a la interfase, mientras que un pH ligeramente ácido favorece la transformación del compuesto parental en el sedimento.

Palabras clave: sedimento, interfase agua-sedimento, transferencia, clorpirifos, TCP.

* Diana María Agudelo Echavarría. Ingeniera biológica. Estudiante de Maestría en Ingeniería Énfasis Ambiental. Estudiante Grupo de Investigación en Gestión y Modelación Ambiental –GAIA–, Sede de Investigación Universitaria Calle 62 52-59, laboratorio 230. Tel. 2196568. Correo: diana.agudelo@gmail.com

** María Teresa Flórez Molina. Ingeniera geóloga. M. Sc. Ph. D., Profesora Titular, Facultad de Ingeniería, Grupo de Investigación GAIA, Sede de Investigación Universitaria Calle 62 52-59, laboratorio 230. Tel. 2196568. Correo: mtflores@udea.edu.co

*** Carlos López. Químico. M. Sc. Ciencias Químicas. Grupo de Investigación Análisis de Residuos, Universidad de Antioquia. Calle 67 N.º 53-108, Medellín-Colombia. carlopez@exactas.udea.edu.co. Tel: 054-2195663

**** Jaime Palacio. Biólogo. Ph. D., Profesor Titular. Docente investigador. Grupo de Investigación en Gestión y Modelación Ambiental –GAIA–, Universidad de Antioquia, Sede de Investigación Universitaria Calle 62 52-59, laboratorio 230. Tel. 2196568. Correo: japalaci@udea.edu.co

INFLUENCE OF PHYSICAL-CHEMICAL CONDITIONS OF SEDIMENT AND WATER-SEDIMENT INTERFACE ON EXPERIMENTAL TRANSFER OF O,O-DIETHYL O-(3,5,6-TRICHLORO-2-PYRIDINYL PHOSPHOROTHIOATE AND 3,5,6-TRICHLORO-2-PYRIDINOL (TCP) AT “RIOGRANDE II” RESERVOIR

ABSTRACT

By this experimental research influence of some physical-chemical variables of sediments coming from “Riogrande II” Reservoir and water-sediment interface on the transfer of Chlorpyrifos and TCP has been evaluated. The analysis of Chlorpyrifos and TCP in sediments and water was performed by extraction in solid phase. Samples were detected by gas chromatography coupled to mass spectrometry (Trace GC Ultra MS 2030-Thermo Scientific). There were evidences of a strong adsorption of both compounds in sediments given the elevated content of clays and organic carbon, which limited their mobility towards the interface. The water-sediment interface was characterized by a condition of hypoxia during the entire experimental phase, while electrical conductivity increased through time. It was determined that a neutral pH or a slightly alkaline pH caused an increase of chlorpyrifos concentration in the water-sediment interface, which suggests a transfer increase from the sediment to the interface, while a slightly acid pH caused the transformation of parental compound in the sediment.

Key words: Sediment; water-sediment interface; transfer; chlorpyrifos; TCP.

INTRODUCCIÓN

En la zona de influencia del embalse Riogrande II se desarrollan actividades fundamentalmente agropecuarias, lo cual significa el empleo de numerosas sustancias químicas para el control de plagas y la aplicación de fertilizantes orgánicos e inorgánicos a los suelos [1]. Las características geomorfológicas, geoambientales y climáticas de las cuencas de los principales tributarios favorecen el lavado de los suelos y el ingreso de las sustancias por escorrentía a las corrientes, las corrientes superficiales y finalmente al embalse, donde se pueden acumular en los sedimentos. Teniendo en cuenta que el embalse surte de agua a la planta de potabilización Manantiales, fuente de agua potable para parte de la población del Valle de Aburrá, el conocimiento del comportamiento ambiental de los plaguicidas es de vital importancia para aplicar estrategias eficaces que permitan minimizar sus impactos sobre el ambiente. En un estudio de la Universidad de Antioquia [2] se evidenció la presencia de clorpirifos en el agua del embalse Riogrande II en concentraciones de 0.00022 mgL^{-1} y 0.00056 mgL^{-1} .

El comportamiento de los plaguicidas en la fase ambiental depende de innumerables factores que están asociados a la naturaleza de las sustancias y a las condiciones fisicoquímicas de los compartimentos [3]. El uso indebido (aplicaciones continuas, dosis excesivas, mala manipulación, entre otras) de estos compuestos favorece el ingreso de estas sustancias al ambiente en niveles muy superiores a los esperados en condiciones adecuadas de aplicación. La transferencia de los plaguicidas entre los diversos compartimentos ambientales (suelo, aire, agua, sedimento y biota) es un fenómeno complejo que incorpora procesos como la volatilización, la adsorción/desorción, la hidrólisis química y biológica, entre otros [4].

El clorpirifos (figura 1-A) es empleado en cultivos de papa, tomate de árbol, aguacate y pastos, entre otros, y es considerado moderadamente

tóxico (clase II) [5], además de que presenta gran afinidad por suelos y sedimentos [6]. El principal metabolito del clorpirifos es el 3, 5, 6 triclora-2-piridinol (figura 1-B), el cual es más persistente, soluble y móvil que el compuesto parental y, por tanto, se transfiere fácilmente a la fase acuosa.

El estudio de la transferencia de estas sustancias entre diferentes fases permite establecer el riesgo potencial de la presencia de los compuestos parentales y sus metabolitos en cada compartimento. En esta investigación se analizó la transferencia del clorpirifos y del 3,5, 6 triclora-2-piridinol (TCP) desde el sedimento hacia la interfase agua-sedimento bajo condiciones de laboratorio y se estableció la relación de la concentración del clorpirifos y del TCP con algunas variables fisicoquímicas.

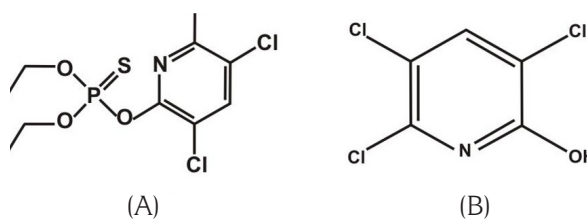


Figura 1. Estructura química del Clorpirifos (A) y del TCP (B)

Fuente: elaboración propia.

1. MATERIALES Y MÉTODOS

1.1 Área de estudio

El embalse Riogrande II está localizado al noroccidente de la ciudad de Medellín (Antioquia), en jurisdicción de los municipios de Don Matías, San Pedro, Belmira, Santa Rosa de Osos y Entreríos, entre $75^{\circ}32'30'' \text{ W}$ - $75^{\circ}26'10'' \text{ W}$ y $6^{\circ}33'50'' \text{ N}$ - $6^{\circ}28'07'' \text{ N}$. El embalse, que entró en operación en 1991, recibe las aguas de los ríos Grande y Chico y de la quebrada Las Ánimas. Tiene un volumen máximo de 240 millones de m^3 y cubre un área media de 1214 ha.

1.2 Muestreo

En marzo de 2011 se muestreó el sedimento superficial (20 cm) y el agua de la interfase agua-sedimento en las tres estaciones (figura 2 y tabla 1). Las muestras de sedimentos se tomaron por medio de una draga Eckman, se almacenaron en bolsas sello pack, previamente rotuladas y se refrigeraron hasta su tratamiento en el laboratorio. Las muestras de agua de interfase se tomaron mediante una botella Van dorn, se almacenaron en recipientes plásticos

de 20 litros y se refrigeraron hasta las pruebas de laboratorio.

1.3 Montaje en laboratorio

El análisis de la transferencia de clorpirifos y TCP se realizó en columnas experimentales de 20 cm de diámetro, altura efectiva de 70 cm, con un volumen de trabajo de aproximadamente 22 litros. Las columnas se perforaron a 6, 11, 16, 26, 41 y

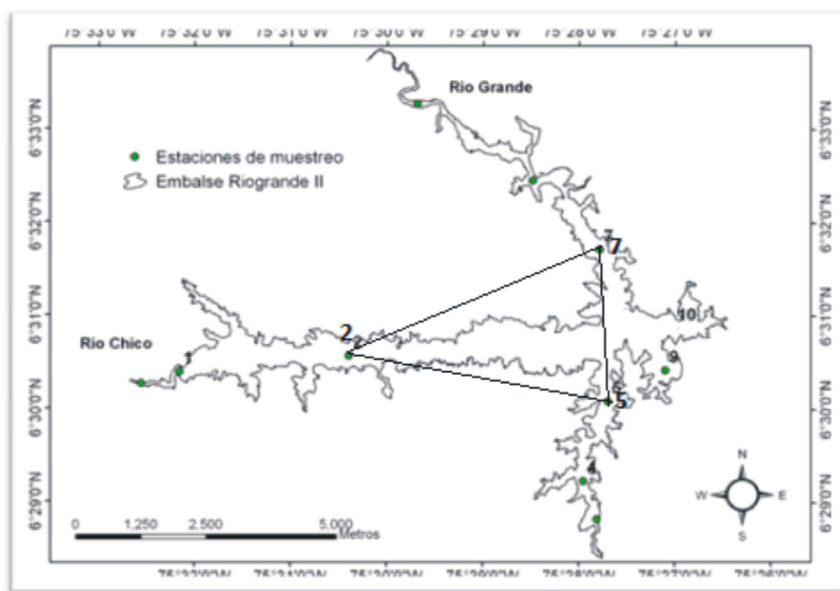


Figura 2. Localización de los sitios de muestreo.
Fuente: elaboración propia.

Tabla 1. Características de las estaciones de muestreo.

Estación	Latitud (N)	Longitud (W)	Descripción de la localización	Características generales
2	6°30'34.128"	75°30'23.648"	Confluencia quebrada Yerbabuena y río Chico	Potreros, donde se hace uso extensivo de agroquímicos, en cultivos de papa, maíz y frijol.
5	6°30'4.997"	75°27'41.9"	Parte media brazo quebrada Las Ánimas	Zona afectada por los residuos agroindustriales, cultivos de tomate de árbol y aguas residuales sin tratamiento de las viviendas localizadas en el área.
7	6°31'42.523"	75°27'47.303"	Parte media brazo río Grande	Zona receptora de la mayoría de vertimientos de aguas residuales, agroquímicos y fertilizantes del Altiplano Norte. Uso del suelo principalmente pastos para la ganadería y cultivos de tomate de árbol.

Fuente: elaboración propia

56 cm desde la base de la columna, con el objeto de evaluar los cambios de concentración. Las columnas se cubrieron para garantizar condiciones de oscuridad.

1.4 Variables fisicoquímicas

En cada columna se establecieron las características mineralógicas, el tamaño de partícula, la humedad (%), la densidad (kg m^{-3}), la porosidad y el carbono orgánico (%) en los sedimentos. En el agua de la interfase se midieron la temperatura ($^{\circ}\text{C}$), el oxígeno disuelto (mg L^{-1}) y la conductividad eléctrica ($\mu\text{S cm}^{-1}$). Para evaluar el efecto del pH en la transferencia de los compuestos desde los sedimentos hacia el agua de la interfase, se montaron tres columnas con pH diferentes (5, 7 y 9) y un tratamiento con agua destilada (T_{ad}) por estación.

1.5 Análisis cromatográfico

Los analitos se extrajeron en fase sólida (SPE) mediante cartuchos de Florisil para la matriz sedimento, y cartuchos Isolute 101 para la matriz agua. La identificación y cuantificación de clorpirifos y TCP, se hicieron en un cromatógrafo de gases Trace GC Ultra MS 2030 Thermo Scientific, acoplado a un detector selectivo de masas ISQ 101130 Single Quadrupole. Para el análisis de TCP por cromatografía de gases se realizó una derivatización final con N-Metil-N-tert-butyl dimetilsilil trifluoroacetamida (MTBSTFA).

1.6 Ensayos de transferencia

Se inyectaron 9.5 mg/kg de clorpirifos en los sedimentos y luego se cuantificaron el clorpirifos y TCP en los sedimentos a 6, 11 y 16 cm de altura de la columna y en el agua de interfase a 26, 41 y 56 cm a las 0, 12, 24 y 168 horas.

1.7 Procesamiento y análisis de la información

Los resultados fueron descritos con base en la media aritmética, la desviación estándar y el coefi-

ciente de variación. Adicionalmente, se exploró la relación entre las variables fisicoquímicas y las concentraciones de clorpirifos y TCP en cada matriz, mediante un análisis de componentes principales (ACP). Se realizó un análisis de varianza para establecer si existían diferencias espacio-temporales en las concentraciones del clorpirifos y el metabolito, en los sedimentos y en la interfase. El análisis fue ejecutado en el software STATGRAPHICS Centurión XVI.

2. RESULTADOS

Mientras en los sedimentos procedentes de las estaciones 2 y 7 predominaron minerales y silicofósiles, en los sedimentos de la estación 5 prevalecieron los silicofósiles. En los sedimentos se registraron bajos contenidos de organominerales. Las medidas de tendencia central y dispersión de las variables fisicoquímicas de los sedimento se presentan en la tabla 2. De acuerdo con el análisis de varianza, el contenido de humedad en los sedimentos de las estaciones 2 y 5 no presentó diferencias estadísticamente significativas.

Tabla 2. Variables fisicoquímicas del sedimento.

Variable	Media Aritmética	Desviación estándar	Coficiente de Variación (%)
Humedad (%)	76.25	5.59	7.34
CO (%)	6.04	1.19	19.77
Densidad (kg/m^3)	2413.47	26.99	1.12
Arenas (%)	1.45	1.78	122.94
Limos (%)	44.56	9.25	20.76
Arcillas (%)	46.93	9.59	20.44

Fuente: elaboración propia.

El mayor promedio en el contenido de carbono orgánico (CO) en los sedimentos se encontró en la estación 2 (7.25 %) y, además, se observaron diferencias estadísticamente significativas en el CO asociadas a la procedencia de los sedimentos. La densidad también presentó diferencias estadís-

ticamente significativas, con un mayor promedio para la estación 7 (2442.2 kg/m³). La granulometría de los sedimentos mostró diferencias estadísticamente significativas para arenas, limos y arcillas, mientras que en la estación 5 se registró un mayor contenido de arenas, en las columnas con material procedente de las estaciones 2 y 7, predominó la fracción limosa.

Como se evidencia en la tabla 3, se registraron condiciones hipóxicas en el agua de la interfase de las columnas experimentales, con un mayor promedio en la estación 2 (1.8 mg/L). La temperatura no varió en forma importante y se mantuvo en promedio en 21.5 °C. La conductividad eléctrica presentó diferencias significativas, con los valores más bajos en el agua de las columnas con el material de la estación 7 y los más altos para las columnas con material proveniente de la estación 5.

Tabla 3. Variables fisicoquímicas de la interfase agua-sedimento.

Variable	Media Aritmética	Desviación estándar	Coefficiente de Variación (%)
Temperatura (°C)	21.63	0.63	2.93
Conductividad Eléctrica (µS/cm)	58.47	37.66	64.41
Oxígeno Disuelto (mg/L)	1.17	0.92	70.06

Fuente: elaboración propia

El comportamiento experimental de la concentración de clorpirifos y TCP en sedimento mostró un decaimiento exponencial con respecto a la profundidad y al tiempo. Sin embargo, la concentración de TCP aumentó a los 11 cm de profundidad (figuras 3-A y 3-B).

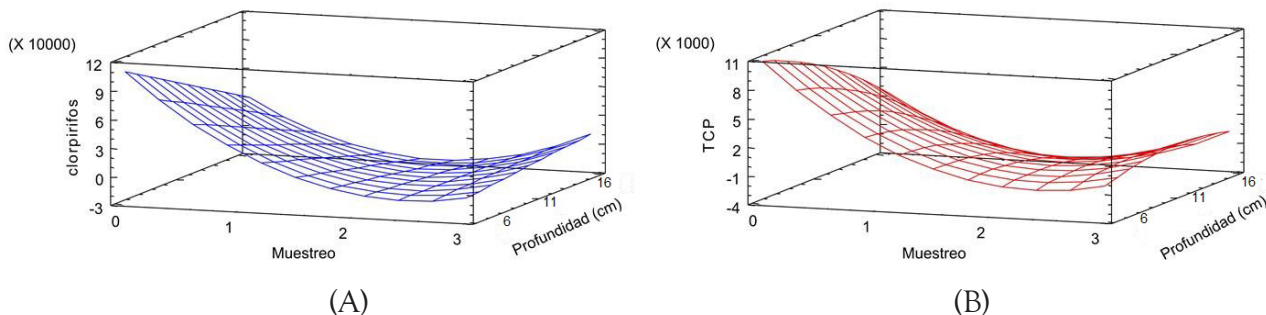


Figura 3. Superficie de respuesta de la concentración (µg.kg-1) de clorpirifos (A) y TCP (B) en sedimento.

Fuente: elaboración propia.

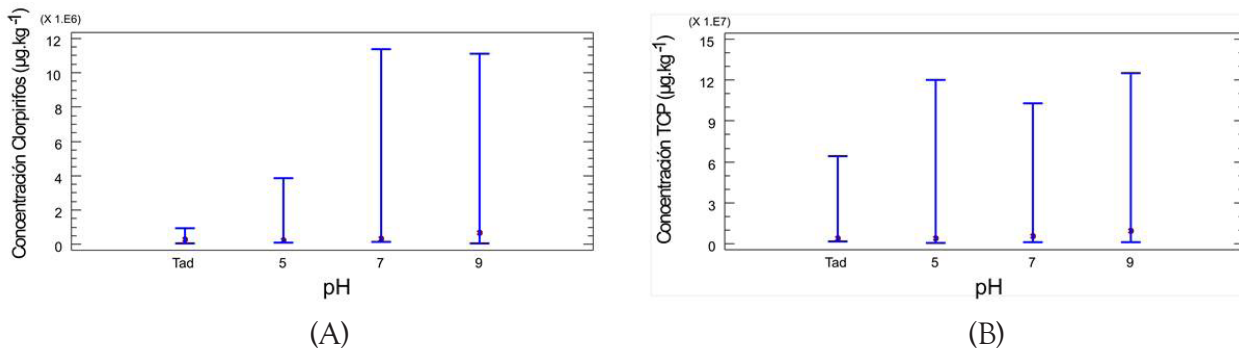


Figura 4. Análisis de varianza para la concentración (µg.kg-1) del clorpirifos (A) y TCP (B) con respecto al pH.

Fuente: elaboración propia.

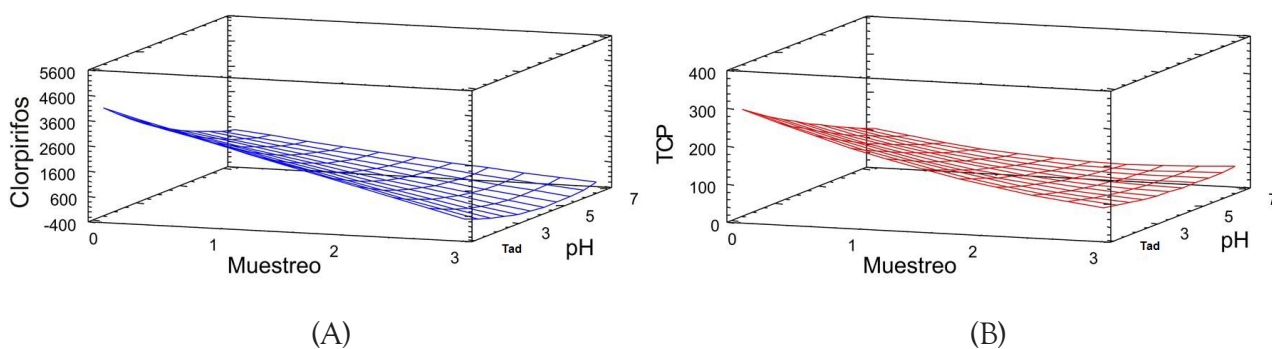


Figura 5. Superficie de respuesta de la concentración ($\mu\text{g.L}^{-1}$) de clorpirifos y TCP en la interfase agua-sedimento.

Fuente: elaboración propia.

No se presentaron diferencias estadísticamente significativas en las concentraciones de clorpirifos y TCP entre los tratamientos con diferentes valores de pH y el tratamiento con agua destilada (T_{ad}) (figura 4).

La concentración de clorpirifos en las columnas con valores de pH 7 y 9 alcanzó un valor medio mayor que en las columnas con tratamientos para pH 5 y T_{ad} , mientras que para el TCP no se evidenció una tendencia definida.

En el agua de la interfase agua-sedimento, el clorpirifos y el TCP no presentaron diferencias estadísticamente significativas con respecto a la profundidad de la columna. En consecuencia, el comportamiento de las concentraciones de estos dos compuestos depende fundamentalmente del tiempo y del pH. Como se observa en la figura 5 las mayores concentraciones de clorpirifos y TCP se encontraron en el tratamiento con agua destilada.

El pH presentó un efecto estadísticamente significativo sobre la concentración del clorpirifos y del TCP en la interfase agua-sedimento. El análisis de varianza mostró diferencias con respecto al tratamiento con agua destilada, lo que podría indicar una resistencia por parte de la interfase a la transferencia del plaguicida y su metabolito (figura 6). De acuerdo con el análisis de componentes principales (figura 7-A) la fracción de arcillas tiene una relación directa con clorpirifos y TCP en sedimento, mientras que el pH y las fracciones de limos y arenas presentan correlaciones inversas. Como se evidencia en la figura 7-B las concentraciones de clorpirifos y TCP en el agua de la interfase se relacionan directamente con el oxígeno disuelto e inversamente con la conductividad eléctrica, el pH y la temperatura.

3. DISCUSIÓN

Los sedimentos de las columnas experimentales presentaron tamaños de partículas fundamental-

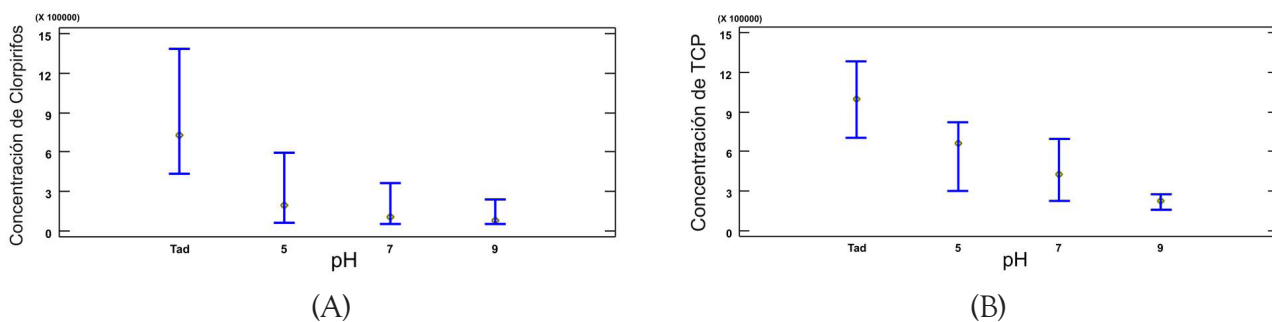


Figura 6. Efecto del pH en la concentración ($\mu\text{g.L}^{-1}$) de clorpirifos (A) y TCP (B) en agua.

Fuente: elaboración propia.

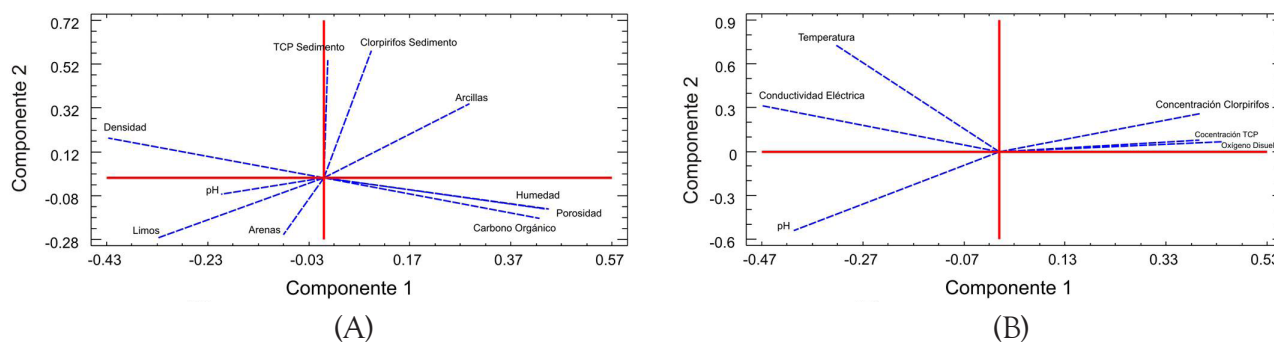


Figura 7. Análisis de componentes para las variables en sedimento (A) y agua de interfase agua-sedimento (B).

Fuente: elaboración propia

mente limo-arcillosas, lo cual implica una fuerte adsorción del clorpirifos. Castro [10] sostiene que los plaguicidas organofosforados experimentan procesos de hidrólisis en la superficie arcillosa, debido a su interacción con el agua retenida en el interior de estas partículas [7]. La concentración de clorpirifos fue mucho mayor en el sedimento que en el agua en todos los muestreos, lo cual corrobora la adsorción del plaguicida.

El carbono orgánico es responsable en gran medida de la adsorción de contaminantes orgánicos y metales [8]. Un promedio de 6.04 % del contenido de carbono orgánico sugiere importantes aportes de materia orgánica de los afluentes al embalse, especialmente en la confluencia de la quebrada Yerbabuena y río Chico (7.25 %) [9]. Estos aportes son producto de las actividades agroindustriales en la zona de influencia, al igual que del vertimiento de aguas residuales por parte de la población cercana al embalse. El contenido de carbono orgánico está frecuentemente asociado a partículas inorgánicas del sedimento, tales como las arcillas, formando complejos importantes que determinan las dinámicas de adsorción del sedimento [10]. De esta forma la transferencia bajo condiciones de laboratorio fue determinada en gran medida por el contenido de carbono orgánico de los sedimentos provenientes del embalse.

Bajo condiciones de laboratorio, la temperatura 21.63 °C fue superior a los valores registrados en

condiciones naturales (en promedio 16 °C). Este hecho pudo acelerar considerablemente el proceso, ya sea por aumento de la actividad microbiana o por la aceleración de los procesos fisicoquímicos que median la transformación, tales como la reducción de oxígeno o procesos de hidrólisis [10].

La conductividad eléctrica mostró incrementos importantes a través de los muestreos (coeficiente de variación de 64.41 %), lo cual indica un aumento progresivo de los sólidos y un aporte constante de material desde el sedimento a la interfase en las columnas. Estos sólidos pueden poseer una gran capacidad de adsorción de compuestos orgánicos, debido a la naturaleza hidrofóbica de estas sustancias [11]. Por tanto, un aumento en la conductividad eléctrica puede sugerir una interacción importante entre las partículas suspendidas o disueltas en la interfase agua sedimento, con la adsorción de sustancias orgánicas como los plaguicidas.

Tao *et al.* indicaron que valores bajos de pH favorecen la solubilización de clorpirifos en agua, reducen la adsorción en sedimento y aumentan su movilidad [12]. En las columnas experimentales, se evidenció la retención del clorpirifos en el sedimento a pH cercanos a la neutralidad y ligeramente alcalinos (pH 9). La estabilidad del clorpirifos en ambientes acuosos decrece al incrementar el pH [13], lo cual corrobora lo obtenido experimentalmente.

Aunque no se presentó un comportamiento definido del TCP con respecto al pH, se ha estable-

cido que las reacciones de hidrólisis de plaguicidas organofosforados como el clorpirifos, predominan a pH y temperaturas elevadas, y son catalizadas por cationes metálicos como Cu^{2+} y Mn^{2+} [7]. En consecuencia, se podría afirmar que las condiciones en el sedimento y en el agua de la interfase provenientes del embalse, y analizadas bajo condiciones de laboratorio, favorecen la degradación hidrolítica del clorpirifos. La degradación de clorpirifos en suelos aumenta al incrementarse el pH [14], lo cual sugiere que el proceso que predomina a valores de pH altos en las columnas y posiblemente en el embalse es la transformación del clorpirifos y no su transferencia entre las fases.

La concentración de clorpirifos descendió a través del tiempo debido a los procesos de transformación en las columnas, los cuales se hicieron evidentes con la presencia de TCP. En todos los sitios de muestreo se presentó la mayor concentración de TCP al inicio del experimento, disminuyó a las 12h, aumento a las 24h y finalmente se redujo a las 168h. Este comportamiento sugiere en principio la degradación del clorpirifos, lo cual implica un aumento en la concentración de TCP y posteriormente una posible degradación del TCP en otros compuestos como 3, 5, 6-tricloro-2-metoxipiridina, ácidos orgánicos, CO_2 [15].

4. CONCLUSIONES

Las características fisicoquímicas de los sedimentos del embalse Riogrande II favorecen la inmovilización del clorpirifos en el sistema. Los valores de variables como el carbono orgánico, tamaño de partícula (predominancia de limos y arcillas), porosidad, humedad y densidad facilitan el proceso de adsorción del plaguicida y limitan su transferencia a la interfase. En contraste, la transferencia del TCP al agua de la interfase se favorece por su alta solubilidad.

Las condiciones de hipoxia en la interfase agua-sedimento favorecen la degradación del clorpirifos, por lo cual la fracción transferida desde los

sedimentos podría sufrir una rápida degradación debido a la baja concentración de oxígeno presente. Por otro lado, el incremento de la conductividad con el tiempo de los ensayo puede afectar la adsorción del plaguicida por parte de los sólidos, lo que de igual manera afecta directamente la concentración del clorpirifos.

De acuerdo con los resultados, se tiene que valores de pH cercanos a la neutralidad o ligeramente alcalinos (pH 7 y pH 9) en la interfase agua-sedimento favorecen la degradación del clorpirifos en el agua y la inmovilización de este en los sedimentos. Es decir el clorpirifos se transfiere a una baja tasa y la fracción que es transferida se degrada fácilmente, lo cual determina el incremento en la concentración de TCP en la interfase.

5. AGRADECIMIENTOS

El estudio fue realizado en el marco del macroproyecto “*Estudio de la problemática ambiental de tres embalses de empresas públicas de Medellín para la gestión integral y adecuada del recurso hídrico en los procesos de generación de energía y suministro de agua potable*” liderado por el Grupo de Investigación en Gestión y Modelación Ambiental (GAIA) de Universidad de Antioquia y por el Posgrado de Recursos Hidráulicos de la Universidad Nacional de Colombia- Sede Medellín y con la financiación de Empresas Públicas de Medellín.

REFERENCIAS

- [1] J. Dickinson. Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura-FAO. “Report on natural resources for food and agriculture in Latin America and the Caribbean”. *FAO Environment and Energy Paper*. N° 8, pp. 107, 1986.
- [2] Universidad de Antioquia. “Análisis de calidad del agua de los embalses y quebradas que abastecen el acueducto de EPM”. Grupo de Investigación en Gestión y Modelación GAIA, Grupo en ingeniería y gestión ambiental (GIGA), Grupo de Limnología básica y experimental, Medellín. 2002.

- [3] J. Palacio. "Ecotoxicología acuática". *Imprenta Universidad de Antioquia*. pp. 45-62, 2007.
- [4] D. Yanggen, C. Crissman, y P. Espinosa. "Los plaguicidas: impactos en producción, salud y medio ambiente en Carchi, Ecuador". *International Potato Center*. 2003.
- [5] A World Compendium The Pesticide Manual. Fourteenth Edition. British Crop Production Council (BCPC). UK. pp. 1347, 2006.
- [6] NIST (National Institute of Standards and Technology). "Libro Web de Química". *Base de Datos de Referencia Estándar del NIST*. <http://webbook.nist.gov/chemistry/>. No 69, 2005. (última entrada: noviembre 7 de 2011).
- [7] U. Mingelgrin, S. Saltzman, y B. Yaron. "A possible model for the surfaceinducted hydrolysis of organophosphorus pesticides on kaolinite clays". *Soil Sci. Soc. Am. J.* Vol. 41, pp. 519-523, 1977.
- [8] A. N. Al-Ghadban, P. G. Jacob, y F. Abdali. "Total organic carbon in the sediments of the Arabian Gulf and need for biological productivity Investigations". *Marine Pollution Bulletin*. Vol. 28, pp. 356-362, 1994.
- [9] M. Jacome de Solorzano, y L. Llanos de Bonilla. "Estudio de la materia orgánica en los sedimentos del río Jubones, en el área comprendida entre el puente La Iberia hasta su desembocadura". *Acta oceanográfica del pacífico*. INOCAR. Ecuador 6 (1). 1990
- [10] J. Castro. "Determinación, persistencia y distribución de insecticidas de uso agrícola en el medio ambiente". *Tesis doctoral. Universidad autónoma de Madrid. Facultad de ciencias*. Departamento de Química Agrícola, Geología y Geoquímica. 2002.
- [11] E. M. Perdue. "Chemical composition, structure and metal binding properties". En: Hessen D. O. y Tranvik L. J. (eds). *Aquatic Humic Substances: Ecology and Biogeochemistry*. Springer-Verlag. Heidelberg, Alemania. pp. 41-61, 1998.
- [12] S. Tao, L. Guo, X. Wang, X. Liu, T. Ju, R. Dawson, J. Cao, F. Xu, y B. Li. "Use of sequential ASE extraction to evaluate the bioavailability of DDT and its metabolites to wheat roots in soils with various organic carbon contents". *Sci. Total Environ.* Vol. 320, pp. 1-9. 2004.
- [13] T. Joo, M. Mohd, y N. Mohd. "Hydrolysis oh Chlorpyrifos in Aqueous solutions at diferent temperatures y pH". *The Malasian Journal of Analytical Sciences*. Vol. 14, N° 2, pp. 50-55, 2010.
- [14] A. Vijaya, V. Madhavi, y G. Madhavi. "Remediation of chlorpyrifos contaminated soils by laboratory synthesized zero-valent nano iron (zvn) particles: effect of pH and aluminium salts". *International Journal of Chemistry Research*. Vol. 3, N° 2, pp. 30-35, 2012.
- [15] B. Liu, L. McConnell, y A. Torrents. "Hydrolysis of chlorpyrifos in natural waters of the Chesapeake Bay". *Chemosphere*. Vol. 44, N° 6, pp. 1315-1323, 2001.