



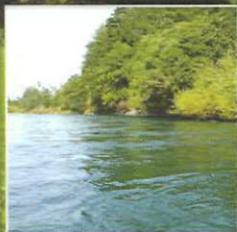
GOBIERNO DE CHILE
MINISTERIO DE AGRICULTURA
INIA - SAG

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES AGROPECUARIAS

Guía para la Toma de Muestras de Residuos de Plaguicidas Agua, Sedimento y Suelo

Jaime Mejías B., *Ing. Agr. Ph.D.*

Jorge Jerez B., *Ing. Agr. Ph.D.*



ISSN 0717-4829

Temuco, 2006

BOLETIN INIA N° 154



GOBIERNO DE CHILE
MINISTERIO DE AGRICULTURA
INIA - SAG

Guía para la toma de muestras de residuos de Plaguicidas Agua, Sedimento y Suelo

Jaime Mejías B., Ing. Agr. Ph.D.

Jorge Jerez B., Ing. Agr. Ph.D.

Centro Regional de Investigación Carillanca

Temuco, Chile, 2006

Autores:

Jaime Mejías B., Ing. Agr. Ph.D.

Jorge Jerez B., Ing. Agr. Ph.D.

Director Regional INIA:

Fernando Ortega K., Ing. Agr. Ph.D.

Comité Editor Regional:

Lilian Avendaño F., Periodista, Lic. en Com. Social

José María Peralta A., Ing. Agr. PhD.

Adolfo Montenegro B., Ing. Agr. M.SC.

Boletín INIA N° 154

Este boletín fue preparado por el Centro Regional de Investigación Carillanca del Instituto de Investigaciones Agropecuarias (INIA), Ministerio de Agricultura, producto de la Licitación 612-807-LE05. "Estudio de Metodologías para la Evaluación de Riesgo Ambiental de la Aplicación de Plaguicidas", financiado por el Servicio Agrícola y Ganadero, SAG.

Permitida su reproducción total o parcial citando la fuente y el autor.

Diseño y diagramación : Miguel Véjar C.
Composición texto : Marta Díaz R.
Impresión : Imprenta Austral
Cantidad de ejemplares : 100
Portada : Foto Gorbea, Región de La Araucanía.

Temuco, 2006

INDICE

| | | |
|-----------|------------------------------------------------|-----------|
| 1. | INTRODUCCIÓN | 5 |
| 1.1 | Aspectos Generales | 6 |
| 1.1.1 | Aspectos relacionados con el sitio de muestreo | 8 |
| 1.1.2 | Tipos de muestreo | 9 |
| 1.1.3 | Tipo de Muestras | 11 |
| 1.1.4 | Número mínimo de muestras | 12 |
| 1.1.5 | Implementos y equipos necesarios | 18 |
| 1.1.6 | Contaminación de las muestras | 19 |
| 2. | MUESTREO DE PLAGUICIDAS EN AGUAS | 21 |
| 2.1 | Materiales y equipos | 21 |
| 2.2 | Muestreo | 22 |
| 2.3 | Manejo y transporte de las muestras | 24 |
| 3. | MUESTREO DE PLAGUICIDAS EN SEDIMENTOS | 25 |
| 3.1 | Materiales y equipos | 25 |
| 3.2 | Muestreo | 26 |
| 3.3 | Manejo y transporte de las muestras | 29 |
| 4. | MUESTREO DE PLAGUICIDAS EN SUELOS | 30 |
| 4.1 | Materiales y equipos | 30 |
| 4.2 | Muestreo | 30 |
| 4.3 | Manejo y transporte de las muestras | 33 |
| 5. | RECOMENDACIONES FINALES | 33 |
| 6. | LITERATURA CONSULTADA | 34 |

1. INTRODUCCIÓN

Los plaguicidas son parte importante de los sistemas de producción agrícolas y forestales modernos. Su adecuada utilización contribuye a la producción de alimentos de calidad y además, a un bajo costo. Sin embargo, dada su naturaleza, ellos presentan riesgos tanto para la salud de las personas, como para la vida silvestre y los ecosistemas. Existen efectos no evaluados en la utilización de plaguicidas que han llevado a prohibir o restringir el uso de algunos compuestos considerados riesgosos. En efecto, el uso del DDT y de varios plaguicidas organoclorados ha ocasionado daños importantes en el medio ambiente y las personas, originando la necesidad de monitorear constantemente diversos compartimentos ambientales tales como, agua superficial, agua subterránea, suelo, sedimentos y aire. Con ésto se previene que el inadecuado uso de los plaguicidas o alguna circunstancia no prevista desencadene algún desequilibrio medio ambiental posterior.

La concentración de plaguicidas en diferentes matrices ambientales se estima en base a muestreos basados en métodos estadísticos. En general, debido a la gran variabilidad espacial de las concentraciones de los distintos plaguicidas en el medio, los valores obtenidos en un muestreo sólo son una aproximación a la realidad. Por lo tanto, el mayor o menor grado de certeza en la obtención de los datos colectados y su interpretación depende en gran medida de un adecuado muestreo, de la recolección de la muestra y de la preservación de éstas. Es decir, para obtener datos representativos, la planificación de un muestreo debe considerar la aplicación de un apropiado diseño estadístico el cual generará información sobre el mínimo número de muestras con un nivel de confianza y un margen de error técnicamente aceptable. El uso de materiales y equipos no apropiados puede ocasionar una disminución de la concentración o la transformación del plaguicida y por tanto, los resultados obtenidos no serán representativos de la concentración del producto existente en el ambiente.

Dada la importancia que tiene el proceso de muestreo y la preservación de las muestras, éstas deben coordinarse en base a un protocolo coherente y consistente con las normas establecidas. Por ejemplo, el Instituto Nacional de Normalización ha establecido las siguientes normas de calidad:

- NCh 411/1 Calidad de Agua. Guía para el diseño de programa de muestreo.
- NCh 411/2 Calidad de Aguas. Guía sobre técnicas de muestreo.
- NCh 411/3 Calidad de Agua. Guía sobre la preservación y manejo de las muestras.
- NCh 411/4 Calidad de Agua. Guía para el muestreo de lagos naturales y artificiales.
- NCh 411/6. Calidad de Agua. Guía para el muestreo de ríos y cursos de agua.

El presente documento ha sido desarrollado de forma tal que sea compatible técnicamente con los protocolos establecidos en las normas citadas. Su objetivo, es establecer los principios básicos de un muestreo para plaguicidas en tres matrices ambientales: agua, sedimento y suelo. Esto comprende la selección del sitio, tipos de muestreos, número de muestras a coleccionar, materiales y equipos más comunes y el manejo y transporte de las muestras. En esta guía no se discuten metodologías analíticas, por lo que los protocolos específicos para la detección y medición de plaguicidas deben ser consultadas en fuentes bibliográficas especializadas.

1.1 Aspectos generales

El muestreo de plaguicidas requiere un conocimiento adecuado del tipo de producto a monitorear o analizar, ya que los compuestos químicos tienen distintas propiedades que definirán el protocolo de muestreo. Por ejemplo, existen plaguicidas que son adsorbidos por materia orgánica y sedimentos, los cuales se distribuyen de distinta forma en la profundidad de un cuerpo de agua. En este caso debe adoptarse una metodología de muestreo diferente a la usada con compuestos químicos que no reaccionen con sedimentos. Similarmente, en el caso de compuestos orgánicos volátiles el muestreo deberá considerar protocolos especiales para evitar la pérdida gaseosa del producto, lo que comprende por ejemplo, el uso de envases adaptados para minimizar el intercambio gaseoso con la atmósfera y evitar así cambios de presión entre el origen de la muestra, lugar de muestreo y laboratorio donde se procesarán las muestras.

El procedimiento lógico en un proceso de toma de muestras de plaguicidas debe iniciarse con una evaluación "a priori" de los ingredientes activos que se desea monitorear. Claramente existirán algunas diferencias específicas en el protocolo de muestreo, si se trata de un producto u otro. Por lo tanto es importante que el laboratorio que procesará las muestras indique las condiciones y materiales que se utilizarán en el muestreo. Por tales razones, en este documento no se entregan detalles acerca de condiciones específicas para grupos de ingredientes activos, sino más bien, principios generales que deben considerarse al monitorear plaguicidas en las distintas matrices ambientales.

Los muestreos de plaguicidas generalmente se realizan para:

- **Controlar la concentración:** Los programas de muestreos destinados a controlar la concentración de un determinado plaguicida se aplican cuando se requiere chequear que las concentraciones de un producto no se desvíen de los niveles ambientalmente propuestos por la autoridad pertinente. Estos

programas se caracterizan por ser rigurosos estadísticamente para detectar la variabilidad propia que se presenta entre las mediciones.

- **Caracterizar una matriz ambiental:** Se refiere a los programas destinados a caracterizar una matriz ambiental en términos de la concentración de un producto. Aquí es importante la obtención de parámetros estadísticos que describan el comportamiento de un plaguicida específico en las diferentes matrices ambientales.

- **Identificar fuentes emisoras:** Los programas destinados a identificar fuentes emisoras son diseñados para encontrar el origen y caracterizar descargas o eventos específicos basado en un muestreo dirigido y de alta frecuencia.

En un programa de muestreo se pueden considerar las siguientes etapas:

a) Establecer los objetivos del programa

Lo primero que debe tenerse en cuenta antes de realizar un muestreo es entender el propósito para el cual los datos serán colectados y el compartimiento ambiental que se quiere representar o caracterizar a través de las muestras. Los objetivos del estudio ayudan a determinar la selección del sitio de muestreo, frecuencias, duración del muestreo, métodos de muestreos, análisis necesarios, y tratamiento y manejo de las muestras.

b) Obtener información preliminar

Antes de iniciar el estudio de una matriz ambiental es fundamental recopilar la información existente de estudios previos sobre la calidad del agua, datos hidrológicos y climatológicos. Este conocimiento permite conocer si las condiciones locales pueden influir o condicionar la presencia de plaguicidas en una u otra matriz ambiental.

c) Definir el grado de precisión requerido

El grado de precisión determinará el número mínimo de muestras y permitirá afinar las técnicas de muestreo. Por ejemplo, si se requieren muestras simples, compuestas, en continuo o integradas. La definición de cada una de éstas se presenta en el punto 1.1.3.

d) Identificar el tipo de análisis

Los procedimientos analíticos deben ser conocidos de antemano, ya que éstos entregan datos importantes para definir qué tipo de precauciones deben ser adoptadas al momento del muestreo y el manejo posterior de las muestras.

1.1.1 Aspectos relacionados con el sitio de muestreo

Al seleccionar un sitio deben tomarse en cuenta los objetivos iniciales del estudio, tipo de datos requeridos y métodos de muestreo a utilizar. En este punto se debe tener acceso y recopilar toda la información histórica disponible del sitio. Además, es importante considerar las características físicas del área a muestrear tales como tamaño y relieve, uso de la tierra, tributarios, características de escurrimiento superficial de laderas, geología, condiciones hidráulicas, clima, profundidad del agua y características de transporte de sedimentos del cuerpo de agua. Es muy importante para el caso de muestreo de plaguicidas el conocimiento o identificación de posibles fuentes de contaminación de punto y difusa existentes en el área de estudio.

La determinación de latitud y longitud es útil para identificar la ubicación del sitio de muestreo, tanto previamente, como posterior al muestreo en el caso de que se necesite su repetición, utilizando para esto mapas o también técnicas de posicionamiento global (GPS).

En el caso del muestreo de agua y sedimentos en ríos, los sitios sugeridos para el muestreo son aquellos:

- Donde existan estaciones de medición de caudal. Esto tiene la ventaja que la concentración de los plaguicidas puedan expresarse como carga total utilizando los datos de caudal existentes en estas estaciones.
- Secciones de ríos rectas, con flujos uniformes, lechos estables y donde los constituyentes estén mezclados uniformemente a través de la sección transversal del río (evite muestrear en turbulencias o remolinos).
- Alejados suficientemente de desembocaduras de otros ríos o de fuentes de contaminación para evitar muestrear una sección del río donde los flujos estén pobremente mezclados.
- Alejados de puentes u otras estructuras para evitar contaminación por efecto de la estructura misma o constituyentes de la superficie de caminos (aceites, asfalto, etc.).

1.1.2 Tipos de muestreo

El tipo de muestreo dependerá de factores tales como la existencia de datos preliminares que indiquen la presencia de un problema específico o la presencia de fuentes emisoras. La ausencia absoluta de datos por ejemplo, ameritaría un muestreo exploratorio. Además, es importante considerar el rigor científico que se quiera alcanzar, dependiendo de estos factores se pueden definir al menos tres tipos de muestreo:

- a) Muestreo aleatorio simple
- b) Muestreo sistemático
- c) Muestreo dirigido

Un esquema indicando los distintos tipos de muestreo se presenta en la Figura 1. El muestreo aleatorio simple y el sistemático se basan en técnicas estadísticas elementales. En el primero las muestras son tomadas al azar sin considerar criterios temporales ni tampoco de localización o espaciales (Figura 1A).

El muestreo sistemático es utilizado comúnmente para garantizar una completa cobertura de un área o de un determinado periodo de tiempo. Generalmente se comienza a muestrear en un punto seleccionado al azar y se continúa con muestreos en sub-áreas contiguas definidas en base a un patrón de muestreo a intervalos fijos. Los intervalos pueden ser espaciales o temporales. Por ejemplo se puede elegir un patrón temporal (15, 30 días, etc.), o un patrón espacial, es decir muestrear cada 50 metros a lo largo del río (cuadrícula). También, es aceptable utilizar una combinación de patrones temporales y espaciales, vale decir, muestrear cada 50 metros a lo largo del río y repetir el muestreo cada 15 días. Por lo tanto, en el muestreo sistemático no se tiene ningún juicio previo acerca del movimiento y de la distribución potencial de un determinado plaguicida (Figura 1B). El muestreo sistemático es preferido al muestreo aleatorio simple cuando se requiere detectar tendencias de largo plazo tales como ciclos estacionales. En la figura 1B se eligió comenzar muestreando al centro de la cuadrícula (círculo relleno), y se mantuvo esta ubicación de muestreo en las restantes cuadrículas. Una segunda opción es elegir el primer punto al azar y mantener esta ubicación en las siguientes cuadrículas. Otra posibilidad es definir el primer punto al azar manteniendo la posición de la coordenada "x" fija y eligiendo al azar la coordenada "y" en las siguientes cuadrículas.

Por último, el muestreo dirigido se basa en la experiencia y en el juicio de los profesionales encargados del estudio (Figura 1C). Por ejemplo, las observaciones y los antecedentes previos pueden indicar la

posible presencia de plaguicidas en una determinada área, o por ejemplo identificar la presencia y el grado de ocurrencia de un plaguicida específico. Es decir, muestrear en las desembocaduras de los ríos, cerca de las jaulas de salmones, en zonas contiguas a la salida de "riles" desde las industrias, etc.

Basado en la experiencia, también se puede definir un determinado sitio para establecer una red de monitoreo medio ambiental para determinar la presencia de un plaguicida en particular. Los muestreos aleatorios en general son económicamente más costosos ya que se hacen sin juicios previos, requiriéndose en éstos un mayor número de muestras. Por el contrario, en el método de muestreo dirigido se elaboran hipótesis acerca del posible movimiento, distribución y destino de los plaguicidas, para lo cual se requiere de una mayor experiencia y conocimiento de la problemática.

En general, en todo plan de muestreo los recursos son escasos y por lo tanto, se busca obtener la mayor representatividad en la presencia de plaguicidas al menor costo posible. En este caso, si se investiga la presencia de un plaguicida en particular se recomienda adoptar un sistema de muestreo dirigido. Sin embargo, si se requiere implementar un plan de monitoreo, o si no se tiene información previa de fuentes emisoras, datos de concentración anteriores, presencia de ciclos, etc., será mas aconsejable adoptar un muestreo sistemático.

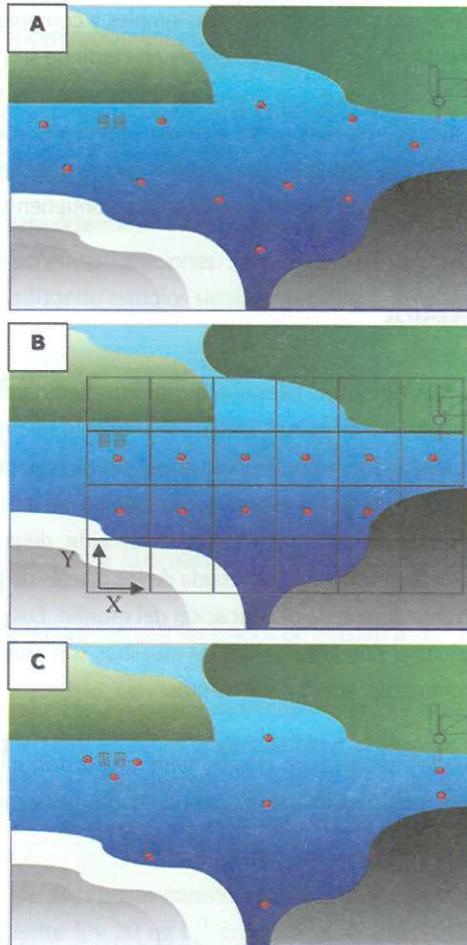


Figura 1. Tipos de muestreo: Aleatorio simple (A), sistemático (B) y dirigido (C).

1.1.3 Tipo de muestras

En general las muestras pueden ser simples o compuestas. La muestra simple entrega información sobre la concentración de un determinado plaguicida en un punto y momento en particular. La muestra compuesta en cambio se obtiene mezclando una serie de submuestras tomadas en distintos momentos o frecuencias que se mezclan finalmente en un solo envase. Este tipo de muestras se aplica en los casos en que la muestra puede presentar mucha variabilidad espacial o temporal.

En el caso de las muestras de agua, además de muestras simples y compuestas, se pueden definir las muestras en continuo y muestras integradas. Las muestras en continuo son aquellas que se obtienen principalmente en procesos industriales en los cuales se requiere monitorear en forma permanente la presencia de un producto químico específico. Por ejemplo, la presencia de cloro en plantas de agua potable. Las muestras integradas por otro lado, son aquellas que se obtienen, por ejemplo, desde un pozo con un flujo de bombeo continuo donde las muestras se obtienen cada ciertos intervalos de tiempo y se mezclan en un solo envase.

1.1.4 Número mínimo de muestras

En caso de requerir análisis más rigurosos, tales como estudios medioambientales cuyos objetivos sean, por ejemplo, estimar transporte, magnitud, carga y abatimiento de un determinado plaguicida, con variación espacial y temporal lo más recomendado es utilizar un método estadístico para calcular el número mínimo de muestras. Uno de los aspectos que más incide en los costos de este tipo de estudios es el valor del análisis de las muestras. Consecuentemente, determinar el número mínimo de muestras que asegure una representatividad adecuada de los niveles de plaguicidas en una matriz ambiental, es un hecho relevante durante la planificación del estudio. Los métodos que se describen a continuación para determinar el número mínimo de muestras son aplicables para las diferentes matrices ambientales tales como agua, suelo y sedimentos.

Generalmente, se asume que la variable bajo estudio tiene una distribución normal, por lo que el número mínimo de muestras puede estimarse estadísticamente utilizando una de las siguientes metodologías.

Método 1.

La primera metodología utiliza la distribución de "t-student" de la siguiente forma:

$$n = \left(\frac{ts}{e} \right)^2 \quad (1)$$

Donde **n** es el número mínimo de muestras a tomar, **t** es el valor de t obtenido desde la tabla "t de Student" para un determinado nivel de confianza, **s** es la desviación estándar y **e** es el nivel de error aceptable. El valor de **t** en la tabla se busca utilizando los grados de libertad (**n-1**) y el nivel de confianza. El valor de **e** representa el error o la diferencia entre la media de la muestra y la media de la población

o media "real" de la concentración del plaguicida con un determinado valor de confianza. El valor de **e** es definido arbitrariamente, por ejemplo si se considera que un valor aceptable es de un 20% de variación y el promedio es de 15 ug L⁻¹, el error sería entre -3 y +3. Por lo tanto, se utilizó **e=3** en la ecuación (1).

Los grados de libertad para determinar **t** son al principio elegidos arbitrariamente para luego encontrar el valor final mediante sucesivas iteraciones. Si no se dispone de un valor experimental de **s** se puede hacer una estimación utilizando estudios similares previos.

Los pasos a seguir para aplicar el método 1 son los siguientes:

Paso 1. Asuma arbitrariamente un valor inicial de grados de libertad **e**, y el valor de **t** desde la Tabla 1.

Paso 2. Con estos valores aplique la ecuación 1 y obtenga **n**.

Paso 3. Use el valor de **n** para calcular los grados de libertad **n-1**.

Paso 4. Compare este valor con los grados de libertad asumidos arbitrariamente en el paso 1. Elija el valor de **n** en que la diferencia entre los grados de libertad elegidos arbitrariamente y los grados de libertad calculados en el paso 3 sea mínima.

Ejemplo:

Un análisis preliminar de unas pocas muestras desde un sitio dado determinó que la concentración de atrazina fluctuaba entre 5 y 20 ug L⁻¹ con una desviación estándar (**s**) de 3.25. El equipo de investigación ha determinado que la concentración media del plaguicida obtenida en el muestreo debiera tener un error (**e**) entre -1.5 y +1.5 ug L⁻¹ de la concentración media de la población o media "real". Con esta información se procede a estimar el número mínimo de muestras **n**.

Valores iniciales:

$$s = 3.25$$

$$e = 1.5$$

$$\text{nivel de confianza} = 95\%$$

Primera iteración:

Paso 1. Asumiendo arbitrariamente 5 grados de libertad el valor de t en la tabla 1 es 2.571.

Recuerde que un nivel de confianza de 95% implica que el 5% restante debe dividirse en los dos extremos de la curva. Por lo tanto, en la tabla 1 debe utilizarse la columna correspondiente al 0.975.

Paso 2. Aplicando la ecuación 1 tenemos:

$$n = \left(\frac{2.571 * 3.25}{1.5} \right)^2 = 31.03$$

Paso 3. $n-1 = 31.03-1 = 30.03$

Paso 4. El valor 30.03 es significativamente mayor a los 5 grados de libertad que se escogieron al principio. Por lo tanto, deben repetirse los mismos pasos, pero con un valor más alto de grados de libertad.

Segunda iteración:

Paso 1. Si asumimos 25 grados de libertad, el valor de t , con un nivel de confianza de 95%, es 2.06 (Tabla 1).

Paso 2. Aplicando la ecuación (1) el número mínimo de muestras (n) requerido es.

$$n = \left(\frac{2.06 * 3.25}{1.5} \right)^2 = 19.92$$

Paso 3. $n-1 = 19.92-1 = 18.92$

Paso 4. En este caso ocurre lo contrario que en el caso anterior. El valor obtenido 18.92 es menor a los 25 grados de libertad escogidos arbitrariamente en esta segunda iteración. Sin embargo la diferencia es menor que en la primera iteración. Esto indica que el valor de n está más cerca de 25 que de 5 y deben repetirse los mismos pasos, pero ahora con un valor más bajo.

Tercera iteración:

Paso 1. Si asumimos 19 grados de libertad, el valor de t , con un nivel de confianza de 95%, es 2.093 (Tabla 1).

Tabla 1. Valores "t de Student".

| Grados de libertad | Nivel de Confianza | | | | |
|--------------------|--------------------|-------|--------------|--------|--------|
| | 0.90 | 0.95 | 0.975 | 0.99 | 0.995 |
| 1 | 3.078 | 6.314 | 12.706 | 31.821 | 63.657 |
| 2 | 1.886 | 2.920 | 4.303 | 6.965 | 9.925 |
| 3 | 1.638 | 2.353 | 3.182 | 4.541 | 5.841 |
| 4 | 1.533 | 2.132 | 2.776 | 3.747 | 4.604 |
| 5 | 1.476 | 2.015 | 2.571 | 3.365 | 4.032 |
| 6 | 1.440 | 1.943 | 2.447 | 3.143 | 3.707 |
| 7 | 1.415 | 1.895 | 2.365 | 2.998 | 3.499 |
| 8 | 1.397 | 1.860 | 2.306 | 2.896 | 3.355 |
| 9 | 1.383 | 1.833 | 2.262 | 2.821 | 3.250 |
| 19 | 1.328 | 1.729 | 2.093 | 2.539 | 2.861 |
| 21 | 1.323 | 1.721 | 2.080 | 2.518 | 2.831 |
| 22 | 1.321 | 1.717 | 2.074 | 2.508 | 2.819 |
| 23 | 1.319 | 1.714 | 2.069 | 2.500 | 2.807 |
| 24 | 1.318 | 1.711 | 2.064 | 2.492 | 2.797 |
| 25 | 1.316 | 1.708 | 2.060 | 2.485 | 2.787 |

Paso 2. Aplicando la ecuación (1) el número mínimo de muestras (n) requerido es.

$$n = \left(\frac{2.093 * 3.25}{1.5} \right)^2 = 20.56$$

Paso 3. $n-1 = 20.56-1 = 19.56$

Paso 4. El valor 19.56 es prácticamente igual a los 19 grados de libertad escogidos al principio. En este caso la diferencia es mínima y se asume que 20.56 es el valor de **n** que se está buscando. Por razones prácticas, el valor final de **n** es igual a 20.

Una forma alternativa de encontrar el valor de **n** es mediante una planilla de cálculo donde se obtienen los valores para un rango de grados de libertad, aplicando la ecuación 1. Luego se calculan los grados de libertad como en el paso 3, obteniéndose las diferencias absolutas entre los grados de libertad obtenidos y los grados de libertad escogidos al principio, como en el paso 4. El valor escogido de **n** será el que presente la mínima diferencia (ver Tabla 2).

Otros métodos iterativos también pueden ser implementados en una planilla de cálculos para estimar el valor de **n**, pero no serán abordados en este documento.

Método 2:

Un segundo método para calcular el número mínimo de muestras, considerando que la desviación estándar puede ser obtenida de muestreos similares anteriores, es el siguiente:

$$n = \left(\frac{Z_{\alpha/2} \cdot s}{e} \right)^2 \quad (2)$$

Para un intervalo de confianza de 95% en una prueba bilateral $Z_{\alpha/2}$, corresponde a un valor de 1.96 de acuerdo a la tabla de distribución normal estandarizada (Tabla z_{α}). El valor 1.96 es el número de desviaciones estándar que, aplicadas a ambos lados de la curva con un promedio $z=0$, excluyen a ambos lados un área de 5% ($\alpha/2=0.025$ a cada lado). Utilizando los valores del ejemplo anterior $n=(1.96*3.25/1.5)^2=18$.

Tabla 2. Método para calcular **n** mediante una planilla de cálculo.

| Grados de libertad (A) | t al 95% | n | n-1 (B) | Diferencia absoluta (A-B) |
|------------------------|--------------|-------------|-------------|---------------------------|
| 5 | 2.571 | 31.0 | 30.0 | 25.0 |
| 6 | 2.447 | 28.1 | 27.1 | 21.1 |
| 7 | 2.365 | 26.3 | 25.3 | 18.3 |
| 8 | 2.306 | 25.0 | 24.0 | 16.0 |
| 9 | 2.262 | 24.0 | 23.0 | 14.0 |
| 10 | 2.228 | 23.3 | 22.3 | 12.3 |
| 11 | 2.201 | 22.7 | 21.7 | 10.7 |
| 12 | 2.179 | 22.3 | 21.3 | 9.3 |
| 13 | 2.16 | 21.9 | 20.9 | 7.9 |
| 14 | 2.145 | 21.6 | 20.6 | 6.6 |
| 15 | 2.131 | 21.3 | 20.3 | 5.3 |
| 16 | 2.12 | 21.1 | 20.1 | 4.1 |
| 17 | 2.11 | 20.9 | 19.9 | 2.9 |
| 18 | 2.101 | 20.7 | 19.7 | 1.7 |
| 19 | 2.093 | 20.6 | 19.6 | 0.6 |
| 20 | 2.086 | 20.4 | 19.4 | 0.6 |
| 21 | 2.08 | 20.3 | 19.3 | 1.7 |
| 22 | 2.074 | 20.2 | 19.2 | 2.8 |
| 23 | 2.069 | 20.1 | 19.1 | 3.9 |
| 24 | 2.064 | 20.0 | 19.0 | 5.0 |
| 25 | 2.06 | 19.9 | 18.9 | 6.1 |
| 26 | 2.056 | 19.8 | 18.8 | 7.2 |
| 27 | 2.052 | 19.8 | 18.8 | 8.2 |
| 28 | 2.048 | 19.7 | 18.7 | 9.3 |
| 29 | 2.045 | 19.6 | 18.6 | 10.4 |
| 30 | 2.042 | 19.6 | 18.6 | 11.4 |

Método 3:

Una tercera aproximación para determinar el número mínimo de muestras es expresar el error en términos relativos al promedio (\bar{X}) (ecuación 3).

$$n = \left(\frac{Z_{\alpha/2} \text{ CV}}{\frac{e}{\bar{X}}} \right)^2 \quad (3)$$

Donde cv es el coeficiente de variación ($cv = s/\bar{x}$). En general, la ventaja de este método es que puede existir una idea del valor del cv , pero no de la concentración promedio de un pesticida. En este, sin conocer el promedio es posible fijar un porcentaje de error sobre el promedio (e/\bar{x}), por ejemplo se puede decir que se necesita que el error sea un 15% sobre o bajo del promedio. En este caso, con un $cv=30\%$, el número mínimo de muestras, n es 15.

La norma chilena NCh411/1 referida a la calidad del agua, sugiere utilizar la ecuación (2), pero multiplicando el numerador por 2. Esto finalmente ocasiona que el número mínimo de muestras (n) necesarias para obtener un valor representativo sea mayor al obtenido con los otros métodos.

1.1.5 Implementos y equipos necesarios

Todos los detalles necesarios para la toma de muestras en terreno deben planificarse con anticipación. Antes de seleccionar los equipos para el muestreo, es necesario conocer sus limitaciones de manera de cumplir con los objetivos del estudio y los requerimientos de calidad de los datos. Verifique y pruebe en lo posible los equipos antes del evento de muestreo.

Entre los materiales, equipos e implementos necesarios para iniciar un programa de muestreo se pueden mencionar los siguientes:

- cuaderno de notas
- reporte climático
- calculadora con baterías de repuesto
- cronómetro y reloj
- botas largas y cortas
- traje de agua

- salvavidas
- botiquín de primeros auxilios
- herramientas básicas
- linterna con baterías de repuesto
- cámara fotográfica
- guantes de trabajo y de látex
- bote, remos, motor fuera de borda
- jabón desinfectante
- toallas de papel
- mapas

1.1.6 Contaminación de las muestras

La contaminación de las muestras es un aspecto relevante que debe prevenirse en cualquier protocolo de muestreo. Siempre existen riesgos potenciales de contaminación, los cuales deben ser reducidos a un mínimo consistente con el tipo de análisis que se requiere. El uso de guantes por parte de los operadores debe considerarse una regla a seguir en cualquier muestreo de plaguicidas. Posibles fuentes de contaminación incluyen, por ejemplo, aquellas relacionadas con la manipulación de la muestra, como la contaminación con sedimento, compuestos tales como grasas o sedimentos que flotan en la superficie, y contacto con agentes externos a través de las manos de la persona que colecta las muestras. El uso de bloqueadores solares o repelentes orgánicos de insectos son algunos posibles agentes que pudieran alterar la muestra.

Tabla 3. Ejemplo de un programa de muestreo: Muestreo de atrazina en sedimento y aguas superficiales.

| Etapa | Observaciones |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <p>Matriz ambiental Sedimento y agua superficial.</p> | <p>Puede ser más de una matriz ambiental, dependiendo de las propiedades químico-físicas del plaguicida.</p> |
| <p>Objetivo del estudio Estudiar la presencia de atrazina en un lecho de río para determinar la presencia de fuentes emisoras.</p> | <p>El plan de trabajo debe contemplar el objetivo del estudio y los requerimientos de la calidad de los datos a coleccionar, tipo de mediciones y muestras que se necesitan.</p> |
| <p>Información preliminar Obtener información preliminar para apoyar la toma de decisiones antes de iniciar el muestreo.</p> | <ul style="list-style-type: none"> • Se debe tener conocimiento previo acerca del comportamiento del plaguicida en el ambiente. • Tener un conocimiento previo del lugar geográfico del sitio de muestreo, accesos, condiciones climáticas, etc. • Conocer "in situ" las condiciones que podrían afectar la operación de muestreo y evaluar las potenciales fuentes de contaminación por atrazina. • Conocer el historial de aplicación del plaguicida en el área que se desea muestrear. • Recopilar antecedentes bibliográficos del lugar, e investigar acerca de muestreos anteriores si los hubiere. El conocimiento de la vegetación, pendiente y el régimen pluviométrico de una cuenca indicará el riesgo de escurrimiento superficial que posee la cuenca. Esto ayudará a seleccionar estratégicamente los sitios a muestrear. |
| <p>Tipo de muestreo Definir el tipo de muestreo de acuerdo al objetivo del estudio.</p> | <p>El muestreo que se debe utilizar en este caso sería de tipo dirigido, ya que se busca determinar una fuente emisora. En este caso se seleccionan puntos estratégicos de muestreo tales como desembocadura de ríos, esteros que desembocan en el río y que atraviesan por campos agrícolas, etc.</p> |
| <p>Número de muestras Determinar el mínimo número de muestras en base a los métodos estadísticos descritos en el punto 1.1.4.</p> | <p>En base a la información preliminar obtener información de muestreos anteriores acerca concentración de atrazina y su desviación estándar. Si no existen datos asumir parámetros iniciales de estudios similares.</p> |
| <p>Tipo de análisis requeridos Conocer el tipo de análisis de laboratorio requerido.</p> | <p>Es muy importante determinar si los equipos y la metodología a utilizar son apropiados y no alterarán las condiciones físicas y/o químicas de la muestra. Esta información debe ser obtenida del laboratorio respectivo.</p> |
| <p>Lista de materiales y equipos Reunir los materiales y equipos necesarios. Calibrar y descontaminar equipos de muestreo.</p> | <p>Los materiales y equipos que se utilizarán de acuerdo a los objetivos del programa. Esto incluye también los equipos y materiales no relacionados con la toma de muestras pero que son de apoyo logístico, mencionados en el punto 1.1.5.</p> |
| <p>Manejo y envío de muestras Coordinar plan de muestreo con el laboratorio. Reunir materiales necesarios para el envío de las muestras.</p> | <p>Coordinarse con el laboratorio para obtener envases y la disponibilidad de tiempo para analizar las muestras. Además obtener información adicional acerca del manejo de las muestras de manera de facilitar el trabajo del laboratorio.</p> |

2. MUESTREO DE PLAGUICIDAS EN AGUAS

Independiente del tipo de muestreo que se elija, es recomendable conocer el historial de uso de plaguicidas en la zona para identificar los sitios con mayor probabilidad de presencia de plaguicidas. Este debe considerar la cantidad del plaguicida aplicado y su distribución, propiedades químicas, factores relacionados con la aplicación (épocas, tasas y métodos de aplicación), movilidad y toxicidad.

Los métodos y equipos para muestreo de agua varían si se trata de aguas superficiales o subterráneas. Incluso la metodología usada para muestrear aguas superficiales puede ser distinta si se requiere muestrear aguas en movimiento (ríos, esteros, etc.) o aguas detenidas como son lagunas y lagos. Antes de coleccionar las muestras se requiere seleccionar un sitio adecuado. Para eso el personal a cargo debe elegir sitios y condiciones de muestreo representativos. Vale decir, época del año, caudal, o estado hídrico que asegure la mayor calidad de las muestras y una alta representatividad del sistema que se quiere caracterizar.

2.1 Materiales y equipos

Algunos laboratorios proveen el material a utilizar en los muestreos, con el objeto de asegurar que el procedimiento de lavado sea el adecuado. Por lo tanto, debe establecerse un contacto previo con el laboratorio que procesará las muestras a fin de determinar si éste proveerá el material de vidrio necesario para ello.

Para limpiar la botella de muestreo se recomienda usar agua destilada seguida de un proceso de secado en estufa a temperatura entre 70°C y 105°C. Luego que el envase se ha enfriado, es enjuagado con acetona, metanol u otro solvente. Finalmente el envase debe ser sellado con papel aluminio para evitar contaminación. Para mayor información acerca de la limpieza de los envases refiérase a la norma chilena NCh411/3.

Los materiales utilizados en el muestreo de aguas para la detección de plaguicidas son los siguientes:

- botella de 1L de capacidad (vidrio color ámbar, o teflón®) con tapa de teflón® (se pueden utilizar ambos materiales indistintamente, dependerá de la disponibilidad de uno u otro)
- agua destilada
- solvente (acetona)
- etiquetas adhesivas a prueba de agua

- marcador indeleble
- hielera con hielo picado o en cubos

Cuando el objetivo del estudio sea detectar la presencia de un plaguicida con características específicas, tales como compuestos volátiles, que podrá darse en algunos casos, se requerirán muestreadores especiales como el presentado en la figura 2.

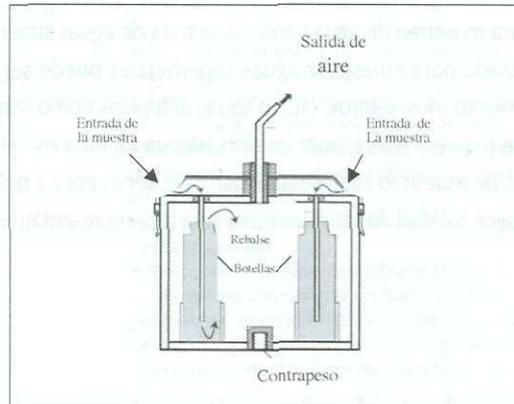


Figura 2. Aparato para muestrear compuestos orgánicos volátiles en aguas (obtenido desde U.S. Geological Survey 1999).

2.2 Muestreo

En lo posible, es aconsejable coleccionar la muestra directamente en el envase que se trasladará al laboratorio. Antes del muestreo debe adherirse una etiqueta en el tercio superior de la botella con el nombre del colector, fecha, hora y sitio de colección. Se recomienda hacer este procedimiento antes del viaje al sitio del muestreo, ya que en la mayoría de las veces las muestras deben ser coleccionadas rápidamente y trasladadas al laboratorio en forma inmediata. Por lo general, esto no permite completar los detalles a registrar entre sucesivos muestreos.

Seleccione un sector representativo del cuerpo de agua, en el caso de un río, de preferencia, tome la muestra en un punto medio de la corriente principal y donde la velocidad sea máxima. Evite muestrear en sectores muy bajos, en orillas o agua detenida. Utilizando guantes de látex, lave la botella varias veces usando del mismo sitio agua que se va a muestrear. Luego introduzca la botella tapada a una

profundidad intermedia entre la superficie y el fondo del lecho. Mantenga la boca del envase en contra de la corriente y sus manos alejadas del flujo, a objeto de evitar contaminación de la muestra. Una vez alcanzada la profundidad requerida saque la tapa y permita que la botella se llene completamente con agua, mantenga la botella sumergida durante 30 segundos y tape nuevamente (Figura 3). Evite golpear la botella con el fondo o con elementos del lecho del río que puedan remover sedimento y alterar el muestreo. Si se está muestreando desde una embarcación evite hacerlo directamente desde la turbulencia generada por el movimiento de ésta, la que puede remover sedimento desde el fondo. Para aumentar la certeza y representatividad del muestreo, las muestras pueden ser compuestas, es decir en el lugar elegido se toman tres o cuatro submuestras a lo ancho del cauce y a la misma profundidad, mezclándose posteriormente para originar una muestra final para el análisis de laboratorio.

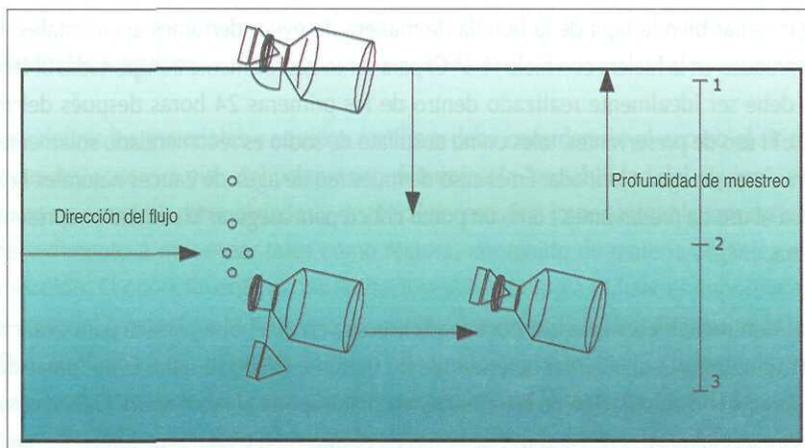


Figura 3. Procedimiento para la toma manual de muestras en cuerpos de agua en movimiento (ríos, esteros).

En cuerpos de agua "estáticos" tales como lagos y lagunas, es necesario tomar muestras a distintas profundidades. Esto se debe a que en estos casos se produce un fenómeno denominado "turn over", definido como el intercambio vertical del agua ubicada a distintas profundidades producto de un cambio en la densidad del agua como respuesta a los cambios de temperatura. Otra razón que justifica el muestreo a distintas profundidades es que el sedimento ejerce una influencia importante sobre la concentración de un plaguicida o de sus metabolitos debido a mecanismos de disolución, desorción, o precipitación asociados con la interacción sedimento-plaguicida. Por último, se sabe que los materiales en suspensión sedimentan a distintas velocidades, provocando heterogeneidad vertical. Esto es

especialmente importante cuando se trata de plaguicidas reactivos con partículas en suspensión. En este caso, la concentración varía en función de la profundidad, por lo tanto una muestra representativa deberá integrar esta variable. Debido a que existen sectores en que puede ocurrir un movimiento de agua durante el muestreo, se recomienda utilizar muestreadores en serie de forma tal que se extraigan las muestras a diferente profundidad, pero simultáneamente. Esto asegura la compatibilidad de las muestras y su posterior comparación y análisis.

2.3 Manejo y transporte de las muestras

Debido a que los análisis de las muestras se realizan lejos del sitio de colección, es recomendable seguir ciertos protocolos para evitar alteraciones de ellas durante su transporte. Se recomienda, en primer lugar, sellar bien la tapa de la botella de manera de evitar derrames accidentales. Luego la botella se introduce en la hielera con hielo (4-5° C) para ser inmediatamente transportadas al laboratorio. El análisis debe ser idealmente realizado dentro de las primeras 24 horas después del muestreo (NCh411/3). El uso de preservantes, tales como tiosulfato de sodio es recomendado solamente cuando se toman muestras de agua clorinada. En el caso de muestreo de agua de cauces naturales la literatura no menciona el uso de preservantes como un punto crítico para asegurar la calidad y representatividad de la muestra.

Es aconsejable introducir el envase que contiene la muestra en una bolsa plástica para evitar derrames en caso del rompimiento accidental de éste o de un derrame desde su tapa. Evite fumar durante el muestreo, durante la manipulación de la muestra y en su transporte al laboratorio. Deben considerarse precauciones especiales, tales como el uso de bolsas de plástico con espacios de aire, o de otro material resistente a golpes cuando se requiera enviar las muestras a laboratorios ubicados en otra ciudad o región del país.

3. MUESTREO DE PLAGUICIDAS EN SEDIMENTOS

El sedimento es un material compuesto por organismos vivos, material inerte, materiales orgánicos e inorgánicos que varían en su composición física, química y biológica, que han sido transportados por el agua, hielo y viento y depositados en sistemas acuáticos. Las muestras de sedimentos son utilizadas para determinar la ocurrencia y distribución de un determinado plaguicida en sistemas de agua superficial. El análisis químico del sedimento para un determinado plaguicida entrega valiosa información acerca del transporte, cargas totales, cambios y distribución espacial y temporal de un compuesto químico. Este análisis también es útil para evaluar la efectividad o el resultado de un determinado programa de abatimiento de un plaguicida.

3.1 Materiales y equipos

Antes de definir los materiales y equipos a utilizar debe considerarse el acceso al sitio de muestreo (bote, puente, acceso a pie, etc) porque eso determina la "portabilidad del equipo", especialmente cuando se muestrean lugares alejados y de difícil acceso. Son importantes algunas características del tipo de sedimento a muestrear tales como textura, contenido de materia orgánica y su grado de consolidación. El conocimiento de las limitaciones del equipo a utilizar es importante, ya que si el tipo de material a muestrear es muy fino, un equipo determinado podría disturbar más la muestra que otro. Por otro lado, si el sedimento tiene un alto grado de consolidación deberá elegirse un equipo con ciertas características que permitan penetrar fácilmente hasta la profundidad que se requiera. El material utilizado para construir los equipos muestreadores podría eventualmente, liberar residuos que pueden afectar los resultados de los análisis.

Existen básicamente dos tipos de muestreadores de sedimentos; muestreadores superficiales tipo pala (muestras disturbadas) y en profundidad tipo barreno (muestras intactas). Existe una diversidad de modelos que varían en tamaño y grado de dificultad de uso. La selección de un tipo u otro dependerá de los objetivos del estudio, de los recursos disponibles y del tipo de muestreo. El muestreo de sedimentos puede ser simple como el uso de una pequeña pala manual para coleccionar material desde un lecho de río a baja profundidad.

Los muestreadores tipo pala son recomendados para flujos pequeños de agua y para aguas estáticas. Este tipo de muestreadores coleccionan muestras superficiales de sedimento que sirven generalmente para comparaciones temporales y espaciales. La desventaja de los muestreadores tipo pala es su susceptibilidad al lavado y a la dispersión del material más fino al momento de obtener una muestra.

Los muestreadores cilíndricos son usados para coleccionar material para comparaciones temporales y espaciales de la distribución de un plaguicida. La desventaja de estos equipos es que pueden producir un cierto grado de compactación de la muestra en sedimentos con bajo grado de consolidación cuando se necesite coleccionar una muestra intacta a una profundidad específica.

Los materiales básicos para coleccionar sedimentos desde lechos de cuerpos de agua son los siguientes:

- envase de vidrio o teflón
- muestreador (superficial, o barreno)
- cuerdas
- agua destilada
- solvente (acetona)
- etiquetas adhesivas a prueba de agua
- marcador indeleble
- hielera
- hielo en cubos o picado

3.2 Muestreo

Si se requiere muestrear el sedimento de un cuerpo de agua de flujo permanente es recomendable elegir la época de menor flujo. En el caso de aguas de flujo no permanente se deberá muestrear el sedimento inmediatamente después de un evento de lluvia, pues aquí se produce escurrimiento superficial y subsuperficial desde los sectores aledaños. Para muestrear sedimentos en cuerpos de mayor volumen de agua se recomienda utilizar equipos de seguridad tales como: chalecos salvavidas, cables, boyas, etc.

Durante el muestreo de sedimentos se deben tomar una serie de precauciones para asegurar la buena calidad de las muestras. Por ejemplo, la aproximación de la persona al punto de muestreo debe realizarse siempre desde corriente abajo. Esto evita que la muestra no se contamine con sedimento proveniente desde una zona distinta a la que se desea muestrear. La alteración del sedimento puede ser causada también por la presión y la resistencia a la fricción ejercida durante la penetración del muestreador.

a) **Colección de las muestras usando muestreador tipo pala (ejemplo "van Veen Grab"):** se debe abrir las paletas del muestreador, luego bajar el equipo hasta el fondo sin realizar movimientos bruscos que puedan causar que el cable o la cuerda se suelte antes de tiempo. Una vez que el muestreador tope el fondo, éste se debe sacar lentamente para que las paletas se cierren por completo antes de subirlo. Introduzca la muestra en el envase previamente etiquetado (Figura 4).

b) **Uso de palas pequeñas (cucharas):** las palas pequeñas son económicas, ampliamente disponibles, portátiles, capaces de muestrear la mayoría de los tipos de sedimentos y fáciles de usar. Estas son utilizadas para coleccionar muestras de sedimentos principalmente en cuerpos de agua poco profundos. Sin embargo, en aguas más profundas se pueden utilizar garrochas fijas o telescópicas (Figura 5). Una vez que la pala alcance el fondo del lecho, debe evitarse subir la muestra muy rápido o pasarla a través de una corriente, para disminuir la pérdida de material fino.

c) **Colección de las muestras usando muestreador cilíndrico (barreno):** los muestreadores cilíndricos son generalmente baratos y construidos con una variedad de materiales. La ventaja de éstos, es que pueden coleccionar muestras a diferentes profundidades, lo que representa mejor las variaciones de la concentración vertical de plaguicidas en el perfil del sedimento. A la vez, producen una menor alteración durante el muestreo y coleccionan sedimentos consolidados. El muestreador cilíndrico consiste en un tubo en el que en su parte interior se ubica un cilindro con bordes biselados y que calza con las paredes interiores del tubo. Este cilindro es el que finalmente contiene la muestra no disturbada. Estos muestreadores no funcionan bien en sedimentos arenosos, ya que la muestra que se obtiene es muy pequeña. La diferencia con los típicos muestreadores de suelo, es que éstos poseen una válvula en la parte superior que permite la salida del agua y así facilitan el proceso de colección de la muestra (Figura 7).

El muestreo se realiza ubicando lentamente el muestreador sobre el sedimento, luego se empuja hacia abajo de manera vertical hasta alcanzar la profundidad deseada. Cuidadosamente se retira y extrae el cilindro, poniendo de inmediato la tapa en ambos lados para evitar pérdida de la muestra. El cilindro que contiene la muestra se introduce en un envase de teflón o de vidrio, y es transferido a la hielera con hielo picado. Se requieren submuestras en cada punto para obtener inferencias estadísticas válidas. En la etiqueta debe incluirse el nombre del sitio de muestreo, fecha, profundidad de muestreo y nombre del colector.

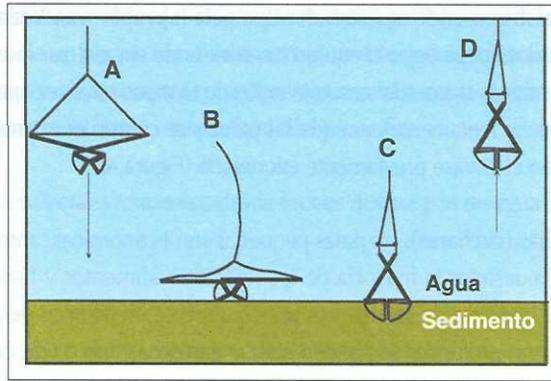


Figura 4. Muestreo superficial de sedimentos utilizando un muestreador tipo van Veen Grab. Desde un bote se baja el muestreador (A), muestreador toma contacto con el fondo (B), colecta la muestra de sedimento (C) y se eleva hasta el bote donde la muestra es extraída (D).

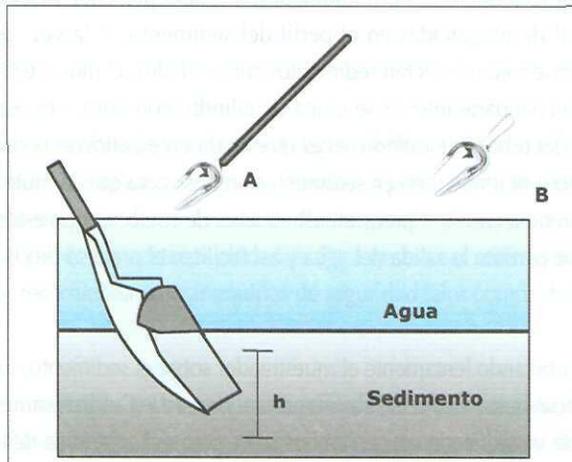


Figura 5. Uso de muestreadores manuales para la colecta de sedimento a distintas profundidades (h) para pequeños cuerpos de agua (esteros) y para zonas de aguas poco profundas (< 1 m). Las zonas con mayor profundidad pueden ser muestreadas con la ayuda de una garrocha (A) unida a una pala pequeña o cuchara (B).

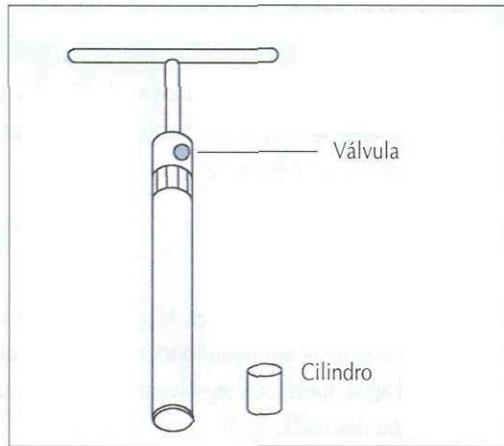


Figura 7. Muestreador de sedimento cilíndrico. La figura muestra una válvula ubicada en la parte superior para facilitar la salida de agua y aire durante el muestreo.

3.3 Manejo y transporte de las muestras

En el caso de muestras disturbadas, vacíe la muestra hasta que el envase en el cual se trasladará la muestra quede casi lleno (2/3) y complete el resto del volumen del envase con agua obtenida desde el mismo lugar donde se extrajo la muestra. Luego introduzca la muestra en la hielera con hielo picado a 4°C, cubriendo el envase completamente. En caso de muestras no disturbadas, se debe introducir el cilindro conteniendo la muestra en una bolsa plástica y transportarlo en la hielera bajo las mismas condiciones anteriores.

4. MUESTREO DE PLAGUICIDAS EN SUELOS

Debido a que la distribución de residuos de plaguicidas en los suelos es muy variable, debe realizarse un procedimiento de muestreo más riguroso que aquel usado normalmente para muestreos de fertilidad de suelo.

4.1 Materiales y equipos

Los materiales y equipos deben ser descontaminados antes de usarlos. Luego de realizado el muestreo anterior debe lavarse repetidamente con agua eliminando todos los restos de sedimentos. Antes del muestreo debe repetirse el lavado con agua, luego con un solvente para remover residuos de plaguicidas remanentes y un lavado final con agua destilada.

- barreno muestreador cilíndrico (Figura 6)
- envase de vidrio con tapas de teflón ®
- solvente
- navegador satelital (GPS)
- etiquetas
- lápiz marcador permanente
- cuaderno de notas
- hielera con cubos de hielo o hielo picado

4.2 Muestreo

El muestreo requiere dividir el lugar a muestrear en sectores homogéneos y coleccionar las muestras en cada uno de esos sectores por separado. A pesar que cualquiera de los métodos de muestreo descritos en el punto 1.1.2 pueden ser adoptados, es recomendable que las muestras sean coleccionadas siguiendo un método sistemático, como por ejemplo el de transecto fijo (Figura 8). Esto implica trazar una o más líneas sobre el área de muestreo. Las muestras son coleccionadas a intervalos regulares sobre las líneas del transecto que en lo posible deben ser georeferenciadas. Este método permite muestrear de nuevo en el mismo lugar cuando ello se requiera y monitorear en consecuencia temporalmente los cambios en la concentración de plaguicidas, a diferencia del método aleatorio lo cual es imposible. El método de transecto fijo permite además definir los gradientes de contaminación existentes en un área determinada.



Figura 6. Barrenos y muestreadores cilíndricos comúnmente utilizados para extraer muestras de suelo.

Después de identificar sectores homogéneos se procede al muestreo. En un muestreo de suelos típico, por lo general se analizan muestras compuestas, que es el proceso de combinar y homogenizar varias muestras individuales. De este proceso se obtiene una concentración promedio del plaguicida desde varios puntos de muestreo, reduciendo el número requerido de análisis de laboratorio y variabilidad de la muestra. Si bien es cierto que esta técnica puede resultar útil, en el caso de muestreo de plaguicidas ella siempre debe ser implementada con cuidado. Si los objetivos del estudio contemplan analizar la variabilidad espacial de un plaguicida en el suelo deben obtenerse muestras individuales junto a su ubicación geoespacial establecida, usando tecnologías de posicionamiento global (GPS). La elección de tomar una muestra compuesta o muestras individuales dependerá de los objetivos del estudio, el historial de aplicación del plaguicida y del tipo de plaguicida.

La mayoría de los plaguicidas se adsorben fácilmente en la materia orgánica o en las arcillas del suelo. Por esta razón, los residuos de pesticidas tienden a concentrarse en la superficie decreciendo éstos en profundidad. Por lo tanto, su concentración depende de la profundidad de muestreo. El muestreo se realiza insertando el barreno a la profundidad deseada, por ejemplo 10 cm. En el caso que los análisis indiquen una alta concentración de un plaguicida en la superficie, es necesario realizar análisis adicionales a mayor profundidad. Luego de obtener la muestra ésta se introduce en un envase de vidrio con tapa de teflón® con el cuidado de no contaminarla. Evite muestrear materiales existentes en la superficie del suelo tales como, material vegetal o materia orgánica. En el caso de una "muestra

compuesta", la regla general es que a mayor número de submuestras mayor será la calidad y representatividad de la muestra que se enviará al laboratorio. Un mapa del área y un plan escrito del protocolo de muestreo ayudarán en la interpretación de los análisis de laboratorio y será esencial para el desarrollo de estudios posteriores.

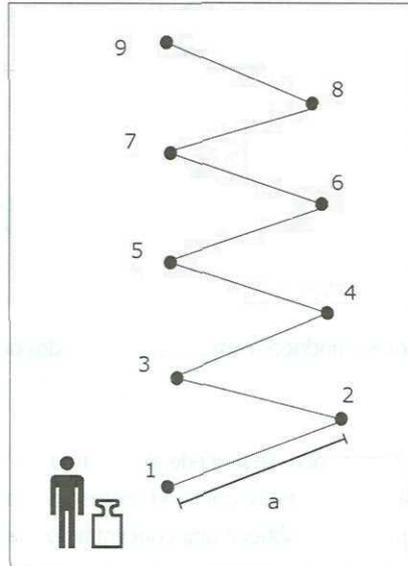


Figura 8. Método sistemático como el de transecto fijo con la ayuda adicional de un posicionador global (GPS) permite monitorear espacial y temporalmente las concentraciones de un determinado plaguicida.

Para el caso de muestras intactas los barrenos poseen un cilindro interior que calza en las paredes del barreno, colectando la muestra y manteniendo la estructura física del suelo. Los barrenos para colectar muestras disturbadas no permiten hacer análisis físicos, como por ejemplo determinar la densidad aparente del suelo. El procedimiento de muestreo de suelo con barreno para muestras intactas o no disturbadas exige retirar cuidadosamente el barreno, luego se extrae el cilindro conteniendo la muestra. El cilindro debe sellarse de inmediato, poniendo tapas plásticas en ambos lados para evitar pérdida de la muestra. Las tapas deben ser fabricadas en teflón®. Se debe poner el cilindro conteniendo la muestra en una bolsa plástica y transfiriéndola a la hielera con hielo picado. En el caso que se escoja el procedimiento que requiera una muestra "disturbada", ésta es extraída desde el barreno y transferida con una espátula o cuchara de teflón® directamente a un envase de teflón® o de vidrio.

4.3 Manejo y transporte de las muestras

Una vez que las muestras han sido colectadas deben enviarse inmediatamente al laboratorio. Los envases con las muestras individuales son sellados, con el objeto de evitar pérdidas de material. Es recomendable introducir los envases con las muestras en bolsas plásticas en caso de derrames accidentales. Los paquetes que contienen las muestras deben estar bien identificados y etiquetados. En el caso que existan sospechas de altas concentraciones de plaguicidas en las muestras, ello debería indicarse en la identificación de la misma, de manera que el personal que las transporte tome las precauciones del caso. Las muestras deben ser mantenidas en frío, tomando las precauciones para mantenerlas a baja temperatura.

5. RECOMENDACIONES FINALES

Un aspecto al que en general se le da poca importancia son las observaciones de terreno. Estas observaciones adquieren mucha relevancia especialmente cuando se trata de explicar resultados atípicos o tendencias de largo plazo que no son fácilmente deducibles solamente analizando los datos de laboratorio. Por lo tanto es de gran utilidad considerar algunas características que ayudan a explicar y complementar los resultados. Por ejemplo en el caso del agua, observar su color, claridad, y su olor. Importante es también el crecimiento excesivo de algas, presencia de espuma en la superficie, vegetación muerta, y peces enfermos o muertos. Algunas observaciones adicionales tales como actividades de construcción o movimiento de tierras en los alrededores, actividades agrícolas o acuícolas pueden influir en los resultados. Debido a que no siempre es fácil describir en forma adecuada las observaciones de terreno, se recomienda utilizar fotografías o videos manteniendo un riguroso orden y coherencia del número de la fotografía con las notas que se hacen en forma escrita.

Por último se debe tener siempre presente que el mayor costo de un programa de muestreo lo constituyen los análisis de laboratorio, por lo tanto el desarrollo de un buen plan o programa debe asegurar la buena calidad de las muestras, a través de una buena elección del sitio y un exhaustivo manejo y preservación de ellas. Esto evitará tener que repetir muestreos y análisis con un alto costo económico asociado.

6. LITERATURA CONSULTADA

- EPA. 2001. Sediment Sampling Guide (2nd Edition). Lazarus Government Center P.O. Box 1049. Columbus, Ohio 43216-1049. 35 p.
- IAEA. International Atomic Energy Agency. 2004. Soil sampling for environmental contaminants. TECDOC-1415. Vienna, Austria. 81 p.
- INN-CHILE. 2001. Decreto Supremo N(90/2000. Instituto Nacional de Normalización, División Difusión e información. Normas Chilenas de calidad de agua.
- USEPA. 2001. Methods for Collection, Storage and Manipulation of Sediments for Chemical and Toxicological Analyses: Technical Manual. Office of Science & Technology Office of Water U.S. Environmental Protection Agency Washington, DC 20460. 208 p.
- U.S. Geological Survey. 1999. National Field Manual for the Collection of Water-Quality Data. Book 9. Handbooks for Water-Resources Investigations. Chapter A4. 60 p.