



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
POSGRADO EN CIENCIAS DE LA TIERRA
INSTITUTO DE GEOLOGÍA
GEOLOGÍA AMBIENTAL

**MODELO CONCEPTUAL DE CONTAMINACIÓN DE AGUAS
SUPERFICIALES POR USO DE ATRAZINA EN ZONAS AGRÍCOLAS**

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
DOCTOR EN CIENCIAS DE LA TIERRA

PRESENTA:

M.I. ARTURO HERNÁNDEZ ANTONIO

TUTORES:

**DRA. ANNE M. HANSEN (IMTA)
DRA. SUSANA SAVAL BOHÓRQUEZ (II)
DR. MARIO VILLALOBOS PEÑALOSA (IGI)**

JURADO EXAMINADOR:

**DRA. ANNE M. HANSEN (IMTA)
DRA. BLANCA JIMÉNEZ CISNEROS (II)
DRA. CHRISTINA SIEBE GRABACH (IGI)
DR. MARIO VILLALOBOS PEÑALOSA (IGI)
DR. RAMIRO RODRÍGUEZ CASTILLO (IGf)**

MÉXICO D.F., MAYO DE 2013



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

OFICIO/PCT/GTJ/872/11.

Asunto: Aprobación de título, asesor de Tesis y jurado para examen de grado.

ARTURO HERNANDEZ ANTONIO
Estudiante de Doctorado
Geología Ambiental
P r e s e n t e .

El Comité Académico del Posgrado, reunido en sesión ordinaria el día 30 de agosto del presente año, analizó y APROBO el tema de tesis titulado "**Modelo conceptual de contaminación de Aguas Superficiales por uso de atrazina en zonas agrícolas**" y a los siguientes investigadores como su jurado para examen de grado:

Dr. Ramiro Rodríguez Castillo	Presidente
Dra. Blanca Jiménez Cisneros	Vocal
Dra. Anne Hansen Hansen	Secretario
Dra. Christina Siebe Grabach	Suplente
Dr. Mario Villalobos Peñalosa	Suplente

Así mismo le informo que la Dra. Anne Hansen Hansen, fue designada como su asesora de tesis.

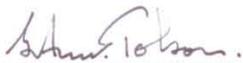
Sin otro particular por el momento, reciba un cordial saludo.

A t e n t a m e n t e .

"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"

Ciudad Universitaria a 8 de septiembre de 2011.

EL COORDINADOR DEL PROGRAMA


DR. GUSTAVO TOLSON JONES

C.c.p. - Archivo

AGRADECIMIENTOS

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología “CONACyT” por el financiamiento otorgado para realizar estudios de posgrado.

A la Universidad Nacional Autónoma de México-Instituto de Geología por la oportunidad de realizar estudios de doctorado.

A la Universidad Autónoma de Sinaloa en especial al M.C. Héctor Melesio Cuén Ojeda por impulsar la formación de Jóvenes Doctores.

Al Instituto Mexicano de Tecnología del Agua-Laboratorio de Hidrogeoquímica por permitirme realizar la investigación.

Al comité tutorial: Dra. Anne M. Hansen, Dra. Susana Saval Bohórquez y Dr. Mario Villalobos Peñalosa por las evaluaciones y comentarios sugeridos para un mejor desarrollo de la tesis.

A los sinodales: Dra. Anne M. Hansen, Dra. Blanca Jiménez Cisneros, Dra. Christina Siebe Grabach, Dr. Mario Villalobos Peñalosa y Dr. Ramiro Rodríguez Castillo por revisar y sugerir mejoras en el manuscrito de la tesis.

Un agradecimiento especial a mi director de tesis: Dra. Anne M. Hansen por creer en mi capacidad para llevar a cabo la investigación doctoral.

Al personal del Instituto de Geología de la UNAM por sus atenciones brindadas.

DEDICATORIA

A Dios por darme la oportunidad de conocer las maravillas de su creación y por permitirme cumplir un objetivo más en la vida.

Con amor y cariño a mi esposa Yodina Elizabeth Díaz Vidal por ser parte de mi vida, por su comprensión y motivación en esta tarea.

A mi hermano Pedro Sánchez Leyva aunque se adelantó en el sueño, me enseñó que con trabajo y constancia es siempre posible alcanzar los objetivos.

A mis amigos y familia Sra. Eloisa Marín y Pedro Sánchez Marín por el cariño, amistad y confianza.

Una dedicatoria especial a mis padres y hermanos: Carlos, David y Natanael por confiar y creer en mí.

A mi amigo Azul por su compañía en los desvelos y que con sus ocurrencias me brindó alegría.

RESUMEN

Con el fin de evaluar la contaminación del agua por uso de atrazina en zonas agrícolas y proponer el modelo conceptual del destino de atrazina en el agua, en esta tesis se realizaron tres etapas, como se describe a continuación.

La primera etapa consistió en la elaboración de inventarios de uso de plaguicidas. Se seleccionaron dos zonas agrícolas, en la región noroeste el Distrito de Riego 063 de Guasave, Sinaloa (DR 063), y en la región sur un Distrito de Temporal Tecnificado denominado como Zona Agrícola de Referencia (ZAR). Los resultados revelaron, que los plaguicidas utilizados provienen de 25 grupos químicos, y entre los que más se aplican están los organofosforados, las sales de ácido benzóico, clorofenoxi, oxiclورو de cobre, fosfometilglicina y triazínico. De acuerdo a sus propiedades, los plaguicidas pertenecientes al grupo triazínico y clorofenoxi pueden presentar mayor riesgo de contaminar a los cuerpos de agua.

En la segunda etapa se realizó la evaluación de la contaminación por plaguicidas en dos zonas agrícolas. Los resultados demuestran, que el uso de atrazina en la ZAR ha generado contaminación de cuerpos de agua tanto superficial como subterránea. En el DR 063 se redujo el uso de atrazina desde hace cuatro años antes del muestreo y no se detectó la presencia de este herbicida ni sus metabolitos en muestras de agua y sedimento. Las concentraciones de atrazina en agua superficial de la ZAR, rebasaron el límite de $2 \mu\text{g L}^{-1}$ propuesto por la Organización Mundial para la Salud para este herbicida en agua de consumo humano (WHO, 2008) y de la Comunidad Europea de $0.1 \mu\text{g L}^{-1}$ en agua para consumo humano (European Parliament, 1998), en la actualidad no existe límite para los metabolitos de atrazina. Las concentraciones de los metabolitos del plaguicida DDT (DDD y DDE), excedieron el límite basal para calidad de sedimentos (ISQG por sus siglas en inglés) del criterio del Consejo de Ministros del Ambiente de Canadá para sedimentos en cuerpos de agua dulce (CCME, 2003).

En la tercera etapa se evaluó la atenuación natural de atrazina en agua mediante experimentos de fotodegradación y adsorción en Sólidos

Suspendidos (SS) y en Ácido Húmico Aldrich Purificado (AHAP), con diferentes concentraciones de electrolitos. La adsorción de atrazina fue mayor en AHAP que en SS y se adsorbió más en presencia de NaCl que con CaCl₂. A mayor concentración de NaCl la adsorción de atrazina fue ligeramente mayor en los dos adsorbentes; con CaCl₂, ocurrió lo contrario. Con NaCl:CaCl₂ 5:1, la adsorción de atrazina fue mayor a baja concentración de estos electrolitos en SS como en AHAP.

Se encontró que la salinidad no influye de manera directa en la fotodegradación de atrazina, y que la atrazina es estable a la fotodegradación directa en ausencia de otros constituyentes que están presentes en un sistema acuático natural. Con los sólidos la fotodegradación de atrazina aumentó, con AHAP se obtuvo mayor fotodegradación que con SS. Respecto al contenido de electrolitos, la fotodegradación de atrazina fue mayor con CaCl₂ que con NaCl, este resultado se explica por lo obtenido en experimentos de adsorción, puesto que con CaCl₂ la atrazina se adsorbió menos en los sólidos que con NaCl, lo cual ocasionó que la atrazina disuelta fuera mayor para la absorción de la luz para su fotodegradación.

Durante la fotodegradación se formaron los metabolitos DEA y Desoisopropilatrazina (DIA), el primero se detectó poco después de haber iniciado los experimentos y persistió hasta el final en tanto que el segundo se encontró al concluir los experimentos. Para comprobar la ausencia de otros procesos de atenuación natural en el agua, como la biodegradación y la evaporación, paralelamente se realizaron experimentos de control en obscuridad con las mismas soluciones, en frascos cubiertos con papel aluminio. Los resultados indican que la fotodegradación de atrazina disminuye en el siguiente orden: agua con AHAP>agua con SS>agua sin sólidos.

La presencia de plaguicidas y metabolitos en cuerpos de agua sugiere la necesidad de realizar monitoreos en estos cuerpos de agua, además de llevar a cabo estudios sobre su degradación, para determinar su transformación en condiciones naturales y su destino en el medio ambiente, con el fin de disminuir el riesgo de contaminar cuerpos de agua.

ABSTRACT

To assess water pollution by the use of atrazine in agricultural areas and to propose a conceptual model of the fate of atrazine in water, this thesis has been structured in three chapters as described below.

In the first chapter inventories of pesticide use in agricultural areas were developed. The study areas were, the Irrigation District 063 of Guasave, Sinaloa (DR 063), located in the northwest region and a Temporary Rainfall District called as an Agricultural Area of Reference (ZAR), located in the southern region. The pesticide inventory revealed that the substances used are from 25 chemical groups, among which more organophosphate, benzoic acid, chlorophenoxy, inorganic compound, phosphonoglycine and triazine are applied. According to their properties, pesticides that belong to the triazine and chlorophenoxy groups are at increased risk of contaminating water bodies.

In the second chapter pesticide contamination in two agricultural areas is assessed. The results show that the use of atrazine in the ZAR has polluted surface and groundwater. In the DR 063 atrazine use was reduced for four years before sampling and hence this herbicide and its metabolites were not detected in water and sediment samples. Atrazine concentrations in surface water of the ZAR, exceeded the limit of $2 \mu\text{g L}^{-1}$ proposed by the World Health Organization for this herbicide in drinking water (WHO, 2008) and the European Community $0.1 \mu\text{g L}^{-1}$ in drinking water (European Parliament, 1998), there are no limits for atrazine metabolites. The concentrations of metabolites of the pesticide DDT (DDD and DDE), exceeded the limit for sediment quality guideline (ISQG) of the criterium of the Ministers of Environment of Canada for sediments in freshwater bodies (CCME, 2003).

In the third chapter the natural attenuation of atrazine in water is evaluated by photodegradation and adsorption experiments in Suspended Solids (SS) and Humic Acid Purified Aldrich (AHAP), with different concentrations of electrolytes. The adsorption of atrazine was higher in AHAP than in SS and adsorbed in the presence

of NaCl more than CaCl₂. A higher concentration of NaCl atrazine adsorption was slightly higher in the two adsorbents, with CaCl₂, the opposite happened. With NaCl:CaCl₂ 5:1, atrazine adsorption was higher at low concentration of these electrolytes in both solids.

This result demonstrated that the salinity is not directly influenced by the photodegradation and confirms that atrazine is stable to direct photodegradation in absence of other constituents that are present in natural water. With solid atrazine mineralization increased, mineralization was greater with AHAP than SS. Regarding the content of electrolytes higher atrazine mineralization was observed in CaCl₂ than in NaCl; this result is explained by the adsorption obtained since the adsorption of atrazine in SS decreases with increasing salinity in the presence of CaCl₂, resulting in a greater atrazine availability for photomineralization.

In the photodegradation were found metabolites DEA and Desoisopropilatrazina (DIA), the first was detected soon after starting the experiments and persisted to the end while the second was found at the conclusion of the experiments. To verify the absence of other natural attenuation processes in the water, such as biodegradation and evaporation, control experiments were performed in darkness with the same solutions in flasks covered with aluminum foil. The results indicate that the photodegradation of atrazine decreases in the following order: water with AHAP > water SS > water without solids.

The presence of pesticides and metabolites in water bodies suggests the need for monitoring water bodies, in addition to carrying out studies on their degradation, to determine its transformation in natural conditions and its fate in the environment, in order to reduce the risk of pollution water bodies.

CONTENIDO

1.	INTRODUCCIÓN	1
2.	ANTECEDENTES Y JUSTIFICACIÓN.....	3
2.1	CLASIFICACIÓN DE PLAGUICIDAS	3
2.2	USO DE PLAGUICIDAS	3
	Atrazina.....	3
	Plaguicidas organoclorados	4
	2,4-D	6
2.3	EFFECTOS EN LA SALUD POR EL USO DE PLAGUICIDAS	7
	Atrazina.....	7
	Plaguicidas organoclorados	7
	2,4-D	9
2.4	MARCO LEGAL DEL USO DE PLAGUICIDAS	9
2.5	PROCESOS QUE INFLUYEN EN EL DESTINO DE PLAGUICIDAS EN EL MEDIO AMBIENTE	13
2.6	PROPIEDADES Y COMPORTAMIENTO AMBIENTAL DE ATRAZINA	16
2.7	ADSORCIÓN DE ATRAZINA	17
2.8	FOTODEGRADACIÓN DE ATRAZINA	20
2.9	RIESGO DE CONTAMINACIÓN POR ATRAZINA.....	23
2.10	VULNERABILIDAD A LA CONTAMINACIÓN POR ATRAZINA EN MÉXICO.....	25
2.11	JUSTIFICACIÓN, OBJETIVOS E HIPÓTESIS	27
	OBJETIVO GENERAL	28
	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	28
	HIPÓTESIS.....	28
3.	METODOLOGÍA	29
3.1	ÁREA DE ESTUDIO	29
3.2	INVENTARIO DE PLAGUICIDAS	30
3.3	EVALUACIÓN DE LA AFECTACIÓN DE AGUA Y SEDIMENTOS POR USO DE PLAGUICIDAS	31
3.4	ATENUACIÓN NATURAL DE ATRAZINA EN AGUA.....	34
3.4.1	<i>Evaluación de la adsorción de atrazina en SS y AHAP.....</i>	<i>34</i>
3.4.2	<i>Evaluación de la fotomineralización de atrazina</i>	<i>36</i>
3.4.3	<i>Evaluación de la formación de metabolitos en la fotodegradación de atrazina</i>	<i>37</i>

3.5	MODELO CONCEPTUAL DEL DESTINO DE ATRAZINA BASADO EN LOS RESULTADOS DEL ESTUDIO	38
4.	RESULTADOS Y DISCUSIONES	40
4.1	INVENTARIO DE PLAGUICIDAS	40
4.2	EVALUACIÓN DE LA AFECTACIÓN DE AGUA Y SEDIMENTOS POR USO DE PLAGUICIDAS	45
4.3	ATENUACIÓN NATURAL DE ATRAZINA EN AGUA.....	48
4.3.1	<i>Evaluación de la adsorción de atrazina en SS y AHAP.....</i>	<i>48</i>
4.3.2	<i>Evaluación de la fotomineralización de atrazina</i>	<i>50</i>
4.3.3	<i>Evaluación de la formación de metabolitos en la fotodegradación de atrazina</i>	<i>56</i>
4.4	RESUMEN DE LOS RESULTADOS DEL ESTUDIO DE ATRAZINA EN EL AGUA BASADO EN LA ATENUACIÓN NATURAL	58
5.	CONCLUSIONES	60
6.	REFERENCIAS.....	63

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Estructura química de atrazina	16
Figura 2	Localización del DR 063	29
Figura 3	Sitios de muestreo en las zonas agrícolas a) DR 063 y b) ZAR.....	31
Figura 4	Superficies de siembra en las zonas de estudio (2007-2008). Fuente: Hernández-Antonio y Hansen (2011).....	40
Figura 5	Plaguicidas utilizados en las zonas de estudio (2007-2008).....	43
Figura 6	Adsorción de atrazina en sólidos con electrolitos. [Atrazina]=2 mg L ⁻¹	50
Figura 7	Fotomineralización de ¹⁴ C-atrazina.....	51
Figura 8	Mineralización de atrazina en diferentes medios. [Atrazina]=2 mg L ⁻¹	54
Figura 9	Formación de metabolitos en la fotodegradación de atrazina en diferentes medios. [Atrazina]=2 mg L ⁻¹ . AT _{min} =Atrazina mineralizada, AT _{rem} =Atrazina remanente, DEA=Desetilatrazina y DIA=Desisopropilatrazina.....	57
Figura 10	Mineralización de atrazina en agua	58
Figura 11	Fotodegradación de atrazina y formación de metabolitos en agua	59

LISTA DE TABLAS

Tabla 1	Usos de plaguicidas organoclorados	5
Tabla 2	Situación legal del uso de atrazina	10
Tabla 3	Límites permisibles de plaguicidas en agua para consumo humano	11
Tabla 4	Límites permisibles de plaguicidas en sedimentos	13
Tabla 5	Valores que indican la categoría toxicológica (CICOPLAFEST, 2005).....	16
Tabla 6	Características físicas y químicas de la atrazina (Ciba-Geigy Corporation, 1994)	17
Tabla 7	Fotodegradación de atrazina en agua	21
Tabla 8	Características generales de las zonas agrícolas estudiadas	30
Tabla 9	Identificación de muestras y plaguicidas analizados en el DR 063	32
Tabla 10	Identificación de muestras y plaguicidas analizados en la ZAR	33
Tabla 11	Método para cuantificación de plaguicidas en agua y sedimentos.....	34
Tabla 12	Experimentos de adsorción de atrazina en SS y AHAP	35
Tabla 13	Experimentos de fotodegradación; atrazina = 2 mg L ⁻¹	38
Tabla 14	Áreas de cultivo y plaguicidas aplicados. Fuente: Hernández-Antonio y Hansen (2011).....	41
Tabla 15	Propiedades de los plaguicidas utilizados en las zonas agrícolas. Fuente: Montgomery (1997) cuando no se indica otra referencia	44
Tabla 16	Plaguicidas cuantificados en muestras de agua y comparación con límites	46
Tabla 17	Plaguicidas cuantificados en muestras de sedimentos y comparación con límites establecidos	47

1. INTRODUCCIÓN

En México la superficie agrícola varía entre 20 y 25 millones de hectáreas (CONAGUA, 2008), en las que se aplican de manera simultánea fertilizantes y plaguicidas. Los plaguicidas son sustancias o mezclas de sustancias que se destinan a controlar plagas, incluidos los vectores de enfermedades humanas y de animales, así como las especies no deseadas que causan perjuicio o que interfieren con la producción agropecuaria y forestal (USEPA, 2010). En 2006, el consumo de plaguicidas en México fue de 95,025 toneladas (SENER, 2007). Estas sustancias representan un riesgo para el ambiente, debido a que pueden contaminar suelos, agua, sedimentos y aire (Cheng, 1990). Los plaguicidas pueden transportarse a cuerpos de agua por escurrimiento, infiltración y erosión de los suelos, También pueden moverse por transporte atmosférico como por escurrimiento durante lluvias o riego agrícola y de esta manera transportarse hacia cuerpos de agua, tanto superficiales como subterráneos donde se pueden acumular en agua y sedimentos (Ongley, 1996). Una vez que los plaguicidas están en el agua pueden tener diversos procesos de transformación (biótica y abiótica), en el cual la fotodegradación está considerada como un factor importante que influencia el destino de estas sustancias en este medio (Fielding *et al.*, 1992).

Se han realizado estudios para evaluar la contaminación por plaguicidas en aguas superficiales (Pereira y Hostettler, 1993; Thurman *et al.*, 2000; Golfopoulos *et al.*, 2003; Fytianos *et al.*, 2006; Gilliom, 2007; Chen *et al.*, 2008), en sedimentos (Bester y Hühnerfuss, 1996; Daniels *et al.*, 2000; Barakat *et al.*, 2002; Kishida *et al.*, 2007; Hong *et al.*, 2008; Hoai *et al.*, 2010) y en agua de lluvia (Goolsby *et al.*, 1997; Dubus *et al.*, 2000; Coupe *et al.*, 2000). En México son relativamente escasos los estudios sobre la distribución geográfica de plaguicidas en muestras ambientales y los realizados se centran principalmente en plaguicidas organoclorados (Benítez y Bárcenas, 1996; Rueda *et al.*, 1997; Gutiérrez *et al.*, 1998; Osuna *et al.*, 1998; Caldas *et al.*, 1999; Hernández-Romero *et al.*, 2004; Afferden *et al.*, 2005; Alegria *et al.*, 2006; Wong *et al.*, 2008; Ramírez *et al.*, 2008).

Por lo anterior, y con el fin de evaluar la afectación de agua y sedimentos por uso de plaguicidas, en esta tesis se realizaron, inventarios de agroquímicos, muestreos y análisis de plaguicidas en agua y sedimentos de dos zonas agrícolas de México. Se analizaron atrazina y sus metabolitos que pertenecen al grupo triazínico, plaguicidas organoclorados, y 2,4-D (ácido 2,4-diclorofenoxiacético) perteneciente al grupo clorofenoxi,

Aun cuando los plaguicidas organoclorados no son el tema central de esta investigación, se analizaron por ser persistentes y porque han sido utilizados para combatir plagas en la agricultura y en campañas de salud para contrarrestar enfermedades. De igual forma el 2,4-D, se analizó porque es uno de los plaguicidas de mayor aplicación en ambas zonas de estudio y por sus propiedades fisicoquímicas puede llegar a contaminar cuerpos de agua.

Para comprender los mecanismos de atenuación natural de atrazina en el agua, se realizaron experimentos de adsorción en Sólidos Suspendidos (SS) y Ácido Humico Aldrich Purificado (AHAP), así como fotodegradación en presencia y ausencia de sólidos con diferentes concentraciones de electrolitos. Se seleccionó atrazina porque se aplica en alrededor del 59% de los distritos de riego del país, y en el DR 063 fue un de los más utilizado (Hansen *et al.*, 2006), y en la ZAR se utiliza para el control de malezas en cultivos de maíz y caña de azúcar. Por ser un compuesto persistente, este herbicida puede representar un riesgo para el ambiente y la salud dado que contamina cuerpos de agua (Tappe *et al.*, 2002; Gilliom, 2007). Sin embargo, como la atrazina no está entre los parámetros de los criterios ecológicos y ni de la norma para agua y consumo humano, no se incluye en los programas de monitoreo de agua ni en los métodos analíticos de potabilización, por lo que se desconoce el destino ambiental y los efectos de este herbicida en México.

2. ANTECEDENTES Y JUSTIFICACIÓN

Para comprender el comportamiento de plaguicidas en el medio ambiente y en particular en el agua, en este capítulo se presenta un panorama sobre clasificación y uso de plaguicidas, regulación y normatividad de plaguicidas en agua y sedimentos, contaminación del agua y atenuación de atrazina en el agua.

2.1 Clasificación de plaguicidas

La clasificación de plaguicidas se establece de acuerdo a los siguientes criterios:

- a) Concentración: ingrediente activo en plaguicida técnico y formulado.
- b) Organismos que controlan: acaricidas, avicidas, bactericidas, fungicidas, herbicidas, insecticidas, nematocidas, ovicidas, rodenticidas.
- c) Modos de acción: de contacto, repelentes, de ingestión, defoliantes, fumigantes.
- d) Composición química: organoclorados, triazinas, organofosforados, compuestos de cobre, piretroides, clorfenoxi, bupiridilos, otros.
- e) Presentación de formulaciones: sólidos, líquidos y gases.
- f) Uso al que se destinan: agrícola, urbano, pecuario, industrial, forestal, doméstico.

2.2 Uso de plaguicidas

Este apartado y el siguiente sobre efectos en la salud por el uso de plaguicidas se centran en atrazina, plaguicidas organoclorados y 2,4-D por ser los más relevantes de las zonas de estudio, como se explica en el Capítulo 4.1.

Atrazina

El uso de atrazina fue registrada por primera vez en 1958 (Ribaud y Bouzaher, 1994) y desde entonces ha sido ampliamente utilizada como herbicida para controlar o evitar el crecimiento de malezas en cultivos de maíz, sorgo y caña de azúcar, principalmente, así como en plantaciones de piña. La atrazina fue el herbicida más utilizado en EE. UU., para controlar el crecimiento de pasto como de plantas de hoja

ancha, también se ha utilizado para prevenir el crecimiento de hierbas a lo largo de carreteras y líneas ferroviarias (Trochimowics *et al.*, 2001).

En el año 2006 el consumo aparente de plaguicidas en México fue de 95,025 toneladas de los cuales el 47% correspondió a herbicidas (SENER, 2007).

En México, la atrazina está autorizada por la Comisión Intersecretarial para el Control del Proceso y Uso de Plaguicidas y Sustancias Tóxicas (CICOPLAFEST, 2005) para uso agrícola, en el control de malezas en cultivos de caña de azúcar, maíz, piña y sorgo; e industrial, exclusivamente para plantas formuladoras. La atrazina en el mercado tiene los siguientes nombres comerciales: Aatrex, Agrox, Arrasina, Atrazina, Novaprim, Atranex, Atranova, Novazina, Atraplex, Atrapol, Azinotox, Complot 90, Desyerbal-500, Flotrazine, Gesaprim, Maizatrin, Novaprin, Sanazina, Tetrimex, Harness Xtra, Keystone, Acetochlor, Gesapax Combi, Trueno, Extrazina, Marksman/Stratus, Marvel/Marksman, Guardsman, Aspect, Lumax.

Plaguicidas organoclorados

Los plaguicidas organoclorados se encuentran ampliamente distribuidos en el ambiente terrestre y acuático como resultado de que durante varias décadas fueron utilizados para combatir plagas en la industria, la agricultura y en campañas de salud para contrarrestar enfermedades como la malaria. Sus propiedades fisicoquímicas los hacen muy resistentes a la degradación biológica, por lo que son altamente persistentes (Iwata *et al.*, 1994).

Generalmente, los plaguicidas organoclorados se utilizaron como insecticidas, acaricidas, herbicidas y fungicidas en cultivos de algodón, trigo, maíz, frijol, arroz, soya, sorgo y cártamo; en frutas como naranja, mango, melón, sandía y piña, así como en plantíos de café, caña de azúcar y henequén. En la Tabla 1 se presentan los principales usos de plaguicidas organoclorados.

Tabla 1 Usos de plaguicidas organoclorados

Plaguicida	Usos
Aldrin y Dieldrin	Desde 1950 hasta 1970, se utilizaron como insecticidas en cosechas de maíz y algodón. En 1970 el Departamento de Agricultura de los Estados Unidos, canceló los usos del aldrin y el dieldrin. Sin embargo, en 1972 la EPA aprobó su uso para el control de termitas, uso que continuó hasta 1987, cuando el fabricante canceló voluntariamente el registro (ATSDR, 2002a).
Lindano (BHC)	Se utilizó en tratamiento de semilla para siembra en cultivos de avena, cebada, maíz, sorgo y trigo; su uso ha sido restringido en México (CICOPLAFEST, 2005). Además se ha utilizado en el control de ácaros, piojos, moscos, mosquitos, chinches, pulgas, hormigas, cucarachas y alacranes en bovinos, equinos, ovinos, caprinos y conejos en instalaciones pecuarias y campañas sanitarias de salud pública (INE, 2004a).
Clordano	Se utilizó como plaguicida en los EE. UU., entre 1948 y 1988, en cosechas de maíz, frutas cítricas en prados y jardines domésticos; en 1988 la EPA prohibió el uso de este plaguicida (ATSDR, 1994). En México se utilizó para el control de termitas subterráneas, hormigas, arañas, alacranes, chinches, cucarachas, pulgas, moscas y mosquitos; su uso ha sido cancelado (INE, 2004b).
DDT	Se utilizó para controlar insectos en cosechas agrícolas e insectos portadores de enfermedades como la malaria y el tifus. Actualmente se utiliza en pocos países para el control de malaria. Su uso en los EE. UU., se prohibió en 1972 por el daño causado a la vida silvestre (ATSDR, 2002b). En México es para uso exclusivo de la Secretaría de Salud en campañas sanitarias; su comercialización ha sido prohibida (INE, 2004c).
DDE y DDD	El DDE y el DDD son compuestos químicos similares; el DDE no tiene uso comercial mientras que DDD se utilizó para combatir plagas. El uso de ambos ha sido prohibido (ATSDR, 2002b).
Endosulfán alfa y beta	Se utilizan para controlar una variedad de insectos en cosechas de alimentos tales como cereales, té, frutas y hortalizas y en cosechas no comestibles como el tabaco y algodón. Se emplean también como conservadores de madera (ATSDR, 2000). En México se aplica al follaje en los cultivos de: pepino, pera, piña, sandía, tabaco, tomate, trigo y vid (CICOPLAFEST, 2005).
Endrin	Se utilizó en algodón, maíz, arroz, caña de azúcar, tabaco, col y en cultivos de grano, para controlar insectos, roedores y pájaros. Su uso está restringido en muchos países, desde 1986 no se produce ni se vende para el uso general en EE. UU. (ATSDR, 1997). En México la fabricación y comercialización de este plaguicida está prohibida desde 1991 (INE, 2003).

Continuación **Tabla 1**

Plaguicida	Usos
Heptacloro y epóxido de heptacloro	Se utilizaron entre 1953 a 1974 para proteger maíz y sorgo de las plagas, también se utilizaron para el control de hormigas, gorgojo, termitas, pulgas y gusanos. Su uso fue prohibido en 1988 en los EUA (ATSDR, 2007). En el catálogo oficial de CICOPLAFEST no está registrado, por lo que su uso no está autorizado en México (CICOPLAFEST, 2005).
Hexaclorobenceno	Este plaguicida se utilizó hasta el año 1965 para proteger semillas de cebolla, sorgo, trigo y otros granos contra hongos. En la actualidad, el hexaclorobenceno no tiene uso comercial en los EE. UU. (ATSDR, 2002c). En México, el catálogo oficial de plaguicidas no hace mención alguna a esta sustancia, lo que indica que no está registrada y por lo tanto su uso no está autorizado en el país (CICOPLAFEST, 2005).
Metoxicloro	Este plaguicida es usado en cosechas agrícolas y en el ganado, en alimentos para animales y en recipientes para almacenar cereales. Se usa también para controlar moscas, mosquitos, cucarachas y una gran variedad de otros insectos en jardines o en animales domésticos (ATSDR, 2002d). En México es utilizado para el tratamiento de semilla para siembra en los cultivos de arroz, avena, cacahuate, cebada, chicharo, frijol, maíz y trigo (CICOPLAFEST, 2005).
Toxafeno	Se utilizó en EE. UU., para controlar insectos en cosechas de algodón y en otros cultivos, para controlar insectos en el ganado y para combatir peces indeseables en lagos. Se utilizó hasta 1982, y se prohibió en 1990 (ATSDR, 1996). En México no está en el catálogo oficial, por lo que no se encuentra registrado y no está autorizado en México (CICOPLAFEST, 2005).

2,4-D

Es un herbicida que pertenece al grupo fenoxiclorado y constituye el grupo más antiguo de herbicidas sintéticos introducidos en la agricultura desde el año 1940. Su gran éxito de aplicación se debe principalmente a su fuerte actividad herbicida, y a su gran selectividad, que permite aplicarlos a cultivos de gramíneas, cítricos y cereales que resisten su acción tóxica. Debido a su bajo costo y eficacia son muy utilizados en el control de las malas hierbas de hoja ancha (Bejarano, 2007).

2.3 Efectos en la salud por el uso de plaguicidas

Atrazina

La exposición humana a la atrazina puede darse en el ambiente laboral, cuando los trabajadores se exponen al herbicida durante las actividades de producción, formulación, durante su aplicación, ya sea por vía inhalatoria o dérmica y después de su aplicación por consumo de agua contaminada, debido a que la atrazina se ha encontrado en pozos y en agua potable. En cuanto a su toxicidad aguda, la atrazina produce irritación severa de ojos, piel (dermatitis), nariz y garganta. Por sus efectos crónicos, produce alteraciones en las funciones del corazón, hígado y riñón; problemas en la reproducción y alteración en los niveles de hormonas que afectan la ovulación; defectos de nacimiento en humanos; incidencia de nacimientos de bebés con piernas reducidas y otras malformaciones congénitas (ATSDR, 2003).

Plaguicidas organoclorados

Estos plaguicidas se caracterizan por una elevada toxicidad crónica, tendencia a acumularse en los tejidos, particularmente aquellos ricos en grasas, elevada persistencia en suelos y alimentos y capacidad de biomagnificación en las cadenas tróficas. Si bien en un tiempo representaba el grupo más importante de insecticidas, en la actualidad su uso está prohibido o restringido en muchos países, no sólo por su toxicidad aguda y crónica, sino porque sus efectos ambientales a largo plazo se consideran graves (WA Health, 2011).

Debido a su amplio uso y difícil biodegradación, estos contaminantes siguen representando una seria amenaza a la salud pública y a la mayoría de las formas de vida. Son compuestos altamente tóxicos que inducen mutagénesis (alteración del ADN o de los cromosomas), teratogénesis (malformaciones en el embrión) y alteraciones sobre una gran variedad de funciones metabólicas y de reproducción. Los plaguicidas organoclorados se absorben en el intestino, en los pulmones y en la piel. La eficiencia de la absorción dérmica es variable; el endosulfán se absorbe por esta vía a diferencia de otros plaguicidas como metoxicloro y toxafeno. La absorción

gastrointestinal aumenta con la ingesta simultánea de grasas. Aunque la mayoría de estos compuestos no son altamente volátiles, los plaguicidas en aerosol o las partículas de polvo atrapadas en la mucosa respiratoria y posteriormente ingeridas pueden conducir a una absorción gastrointestinal (OMS, 1992). Posterior a la absorción la mayor parte de los plaguicidas organoclorados se almacena en tejido graso, el resto es metabolizado y excretado principalmente por la bilis y la orina (OMS, 1992).

El blanco de la toxicidad de los plaguicidas organoclorados es el sistema nervioso en donde interfieren con el flujo de cationes a través de las membranas nerviosas, incrementando la irritabilidad neuronal. Dependiendo de las concentraciones los efectos se manifiestan principalmente en convulsiones, algunas veces limitadas a contracciones musculares, que con frecuencia se expresan en ataques violentos; existe la posibilidad de que estos ataques provoquen la muerte al interferir con el intercambio de gases pulmonares y generen acidosis metabólica severa. También, se han reportado trastornos de la percepción, coordinación y función mental así como un incremento en la irritabilidad del miocardio, lo que predispone a arritmias cardíacas. Entre los efectos que se producen a largo plazo por la exposición prolongada a estos productos se han identificado diversas alteraciones del sistema nervioso central y del funcionamiento hepático por inducción enzimática (OMS, 1992).

Los efectos agudos iniciales de envenenamiento con plaguicidas organoclorados, son alteraciones sensoriales: hiperestesia y parestesia de la cara y extremidades. También se ha informado de dolor de cabeza, mareo, náusea, vómito, poca coordinación, temblor y confusión mental. En grado severo se presentan espasmos mioclónicos y convulsiones clónico-tónicas generalizadas. Los ataques pueden ser seguidos de coma y depresión respiratoria (OMS, 1992).

2,4-D

Este herbicida causa efectos negativos en la salud humana y al medio ambiente, su toxicidad es moderada. Se absorbe rápidamente a través del tracto gastrointestinal y aunque se distribuyen por todo el cuerpo, el hígado es uno de los órganos donde se pueden bioacumular. Este plaguicida puede producir dolor de pecho, abdomen y cabeza, irritación de la garganta, náuseas, vómitos, mareos, fatiga, diarrea, pérdida temporal de la visión, dificultades respiratorias, confusión, contracciones musculares, parálisis, baja presión sanguínea, efectos neurotóxicos causan inflamación de las terminaciones nerviosas (Harikrishan y Usha, 2007).

2.4 Marco legal del uso de plaguicidas

La presencia de plaguicidas en el ambiente ha llevado a tomar acciones para reducir efectos negativos. A este respecto, México ha firmado varios instrumentos internacionales que han contribuido a que se reconozcan, la peligrosidad de los plaguicidas. Entre estos convenios destacan el Código Internacional de Conducta de la Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y Alimentación, los acuerdos para el manejo adecuado de sustancias químicas que se gestionaron en la Comisión para la Cooperación Ambiental del Tratado de Libre Comercio (CCA, 2002) y más recientemente, el Convenio de Estocolmo para eliminar los plaguicidas persistentes (UNEP, 2011). En México CICOPLAFEST, controla y normaliza la comercialización de plaguicidas. Por ser el tema central de esta tesis, en la Tabla 2 se presenta la situación de atrazina en diversos países en comparación con México. En ella se observa que la atrazina ha sido restringida y prohibida en países de la CE, EE.UU., y Australia, mientras que en México y en la mayoría de países latinoamericanos su uso está permitido.

Tabla 2 Situación legal del uso de atrazina

Región	País	Uso
Norteamérica	Estados Unidos	Restringido ¹
	Canadá	Permitido ²
	México	Permitido ³
Europa	Italia, Alemania, Suecia, Austria, Francia, Finlandia, Dinamarca	Prohibido ⁴
	Bélgica, Irlanda, Luxemburgo, Reino Unido	Permitido ⁴
Asia	Bangladesh, Camboya, China, Indonesia, Malasia, Myanmar, Pakistán, Sri Lanka, Tailandia, Vietnam	Permitido ⁵
Oceanía	Australia	Restringido ⁶
Latinoamérica y El Caribe	Colombia, Cuba, El Salvador, Honduras, Panamá, Puerto Rico, República Dominicana, Venezuela	Permitido ⁷
	Antigua y Barbuda, Bahamas, Barbados, Bermuda, Belice, Costa Rica, Dominica, Granada, Guatemala, Guyana, Haití, Jamaica, Nicaragua, Saint Kitts y Nevis, Saint Lucia, San Vicente y las Granadinas, Surinam, Trinidad y Tobago	Permitido ⁷

¹USEPA (2003a)²PMRA (2004)³CICOPLAFEST (2005)⁴OJEU (2004)⁵FAO (2005)⁶NRA (2002)⁷UNEP (2002)

Como consecuencia de la detección de plaguicidas en agua superficial y subterránea, los países que integran la Unión Europea (OJEU, 2004), la Organización Mundial de Salud (WHO, 2008) y la USEPA (USEPA, 2008), han establecido límites para estos compuestos en agua para consumo. En México la Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA-1994 (DOF, 2000), define los límites de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización. Existe un proyecto de norma “Agua para uso y consumo humano: Límites máximos permisibles de la calidad del agua, control y vigilancia de los sistemas de abastecimiento” (ANEAS, 2007), en la cual se incluyen otros plaguicidas que no están en la norma actual, entre ellos la atrazina. En la Tabla 3 se presentan los límites de plaguicidas en agua para consumo humano. Se observa qué normas internacionales consideran un mayor número de plaguicidas en comparación con México. A nivel internacional existen guías que establecen límites y valores de referencia para plaguicidas en sedimentos, en tanto que en México no existe regulación para suelos ni sedimentos (Tabla 4).

Tabla 3 Límites permisibles de plaguicidas en agua para consumo humano

Plaguicida	Límites en agua para consumo humano ($\mu\text{g L}^{-1}$)					
	CE ¹	EUA ²	Canadá ³	OMS ⁴	NOM México ⁵	Proyecto NOM México ⁶
Alacloro	-	2	-	20	-	20
Aldicarb	-	-	9	10	-	-
Aldrín*	0.030	-	0.7	0.03	0.03	0.03
Atrazina*	0.10	3	5	2	-	2.00
Azinphos-methyl	-	-	20	-	-	-
BHC (Lindano)*	0.10	0.2	-	2	2.00	2.0
Bendiocarb	-	-	40	-	-	-
Bentazone	-	-	-	300	-	-
Bromoxynil	-	-	5	-	-	-
Carbaryl	-	-	90	-	-	-
Carbofuran	-	4	90	7	-	-
Cianazina	-	-	10	0.6	-	0.60
Clordano*	0.10	2	-	0.2	0.20	0.20
Clordecona	0.10	-	-	-	-	-
Chlorobenzene	-	100	-	-	-	-
Clorotoluron	-	-	-	30	-	30
Clorpirifos	-	-	9	30	-	30
Dalapon	-	200	-	-	-	-
DDT y metabolitos*	0.10	-	-	1	1.00	1.00
Diazinon	-	-	20	-	-	-
Dibromochloropropane	-	0.2	-	1	-	-
Dicamba	-	-	120	-	-	-
2,4 D*	-	70	100	30	30.00	30
2,4 DB	-	-	-	90	-	90
Diclofop-methyl	-	-	9	-	-	-
Diclorprop	-	-	-	100	-	100
Dildrín*	0.030	-	0.7	0.03	0.03	0.03
Dimetoato	-	-	20	6	-	6.00
Dinoseb	-	7	10	-	-	-
Diquat	-	20	70	-	-	-
Diuron	-	-	150	-	-	-
Endosulfán	0.10	-	-	-	-	-
Endothall	-	100	-	-	-	-
Endrín	0.10	2	-	0.6	-	0.60
Epóxido de heptacloro	0.030	0.2	-	-	0.03	-
Fenoprop	-	-	-	9	-	-
Glifosato	-	700	280	-	-	-
Heptacloro*	0.030	0.4	-	-	0.03	-
Hexaclorobenceno*	-	1	-	-	1.00	-
Isoproturon	-	-	-	9	-	9.00
Malathion	-	-	190	-	-	-
MCPA	-	-	-	2	-	0.2
Mecoprop	-	-	-	10	-	1.0

Continuación **Tabla 3**

Plaguicida	Límites en agua para consumo humano ($\mu\text{g L}^{-1}$)					
	CE ¹	EUA ²	Canadá ³	OMS ⁴	NOM México ⁵	Proyecto NOM México ⁶
Metolachlor	-	-	50	10	-	1.0
Metoxicloro*	-	40	900	20	20.00	2.0
Metribuzin	-	-	80	-	-	-
Mirex	0.10	-	-	-	-	-
Molinato	-	-	-	6	-	0.6
Oxamyl	-	200	-	-	-	-
Paraquat	-	-	10	-	-	-
Parathion	-	-	50	-	-	-
Pendimetalina	-	-	-	20	-	2.0
Pentaclorofenol	0.10	1	60	9	-	9.00
Phorate	-	-	2	-	-	-
Picloram	-	500	190	-	-	-
Piriproxifen	-	-	-	300	-	300
Simazina	-	4	10	2	-	2.00
2,4,5 T	-	-	-	9	-	0.9
2,4,5 TP (Silvex)	-	50	-	-	-	0.9
Terbufos	-	-	1	-	-	-
Terbutilizina	-	-	-	-	-	0.7
Toxafeno	0.10	3	-	-	-	-
Número de plaguicidas considerados	14	24	31	31	10	28

¹OJEC (1998)

²USEPA (2008)

³Health Canada (2012)

⁴WHO (2008)

⁵DOF (2000)

⁶(ANEAS, 2007)

- = no hay límite

* = plaguicidas analizados

Tabla 4 Límites permisibles de plaguicidas en sedimentos

Plaguicida	Límite ($\mu\text{g kg}^{-1}$)		
	USA ¹	Canadá ²	Holanda ³
Aldrín*	40	-	0.06
Atrazina*	-	-	0.2
Carbaryl	-	-	0.03
Carbofuran	-	-	0.02
Clordano *	4.5	4.5/2.26	0.03
DDD*	3.54	3.54/1.22	-
DDE*	1.42	1.42/2.07	-
DDT*	-	1.19/1.19	-
DDT/DDE/DDD (total)*	6.98	-	10
Dieldrín*	2.85	2.85/0.71	0.5
Endosulfán	-	-	0.01
Endosulfán alfa	-	-	0.01
Endosulfán beta	-	-	0.01
Endrín	2.67	2.67/2.67	0.04
α -HCH	-	-	3.0
β -HCH	-	-	9.0
γ -HCH (lindano, γ -BHC)*	0.94	0.94/0.32	0.05
Heptacloro*	10	-	0.7
Heptacloro epóxido*	0.6	0.6/0.6	0.0002
Mirex	800	-	-
Toxáfeno	-	0.1/0.1	-

¹Buchman (1999)²CCME (2002)³MHSPE (2000)

* = plaguicidas analizados

2.5 Procesos que influyen en el destino de plaguicidas en el medio ambiente

En el medio ambiente los plaguicidas pueden sufrir alteraciones en su estructura tanto por procesos bióticos como abióticos. Los procesos de transformación dependen del compartimento ambiental en el cual el plaguicida es dispersado y transportado. Los plaguicidas pueden permanecer en cualquiera de los tres compartimientos: aire, suelo y agua, y su distribución depende de sus propiedades fisicoquímicas tales como: solubilidad en agua, coeficiente de adsorción, coeficiente de reparto suelo-agua, constante de la Ley de Henry, presión de vapor, persistencia, vida media y categoría toxicológica (Kerle *et al.*, 1996).

Solubilidad en agua

Es una medida que determina la máxima concentración de un plaguicida a disolverse en un litro de agua. Para determinados productos la solubilidad en agua está relacionada con la movilidad del compuesto, de forma que cuanto mayor es la solubilidad, mayor es también la movilidad.

Coefficiente de adsorción (Kd)

Se define como la razón entre la concentración de plaguicida en estado de adsorción (adherido a las partículas de suelo) y la fase de solución (disuelto en el agua del suelo). El Kd es específico para cada plaguicida, un Kd elevado indica que el plaguicida puede adsorberse a la materia orgánica del suelo, por lo que poca cantidad del compuesto se mueve a las aguas superficiales o a los acuíferos. Cuando el Kd es bajo el plaguicida puede distribuirse en cuerpos de agua.

Coefficiente de reparto suelo-agua (Koc)

Coeficiente de partición es la relación de la concentración de una especie química entre dos fases en equilibrio. En el caso de plaguicidas el coeficiente de reparto proporciona una estimación de la posible distribución del contaminante entre el suelo (materia orgánica) y el agua. Para una cantidad determinada de plaguicida, cuanto menor sea el valor de Koc, mayor será la concentración del plaguicida en la solución por lo que es más probable que lixivien a las aguas subterráneas. El valor de Koc se utiliza para determinar el parámetro denominado factor de retardo (R). Este factor indica el retraso de la velocidad de transporte del plaguicida en comparación con la velocidad del agua.

Presión de vapor

La presión de vapor de un plaguicida determina su volatilidad. Los plaguicidas con presión de vapor mayor a 10^{-3} mm de Hg a 25 °C, tienen gran movilidad en aire y, por lo tanto, se dispersan hacia la atmósfera; existen sustancias ligeramente volátiles, con presión entre 10^{-4} a 10^{-6} mm de Hg a 25 °C, y las no volátiles, que son más persistentes en suelos y agua, con presión de vapor menor a los 10^{-7} mm de Hg.

Constante de la Ley de Henry (H)

Describe la tendencia de un plaguicida a volatilizarse del agua o suelo húmedo. El valor se calcula usando la presión de vapor, solubilidad en agua y peso molecular de un plaguicida. Cuando el plaguicida tiene una alta solubilidad en agua con relación a su presión de vapor, el plaguicida se disolverá principalmente en agua. A mayor valor de la Ley de Henry, indica que el plaguicida tiene un potencial elevado para volatilizarse del suelo húmedo; a valores menores predice mayor potencial de lixiviación del plaguicida.

Persistencia

Se define como la propiedad de un compuesto para retener sus características físicas, químicas y funcionales en el medio a través del cual es transportado o distribuido por un periodo limitado después de su emisión. Los plaguicidas que persisten más tiempo en el ambiente tienen una mayor probabilidad de interacción con otros elementos del sistema. Por otro lado, si su vida media y su persistencia es mayor a la frecuencia con la que se aplica, el plaguicida tiende a acumularse tanto en los suelos como en la biota, los plaguicidas en los suelos y en la biota pueden persistir desde unos días hasta años.

Vida media ($t_{1/2}$)

Está definida como el tiempo (días, semanas o años) requerido para que la mitad de la concentración del plaguicida se descomponga en productos de degradación. Es importante señalar que muchas sustancias resultantes de la descomposición de un plaguicida pueden ser también tóxicas y tener vidas medias significativas.

Categoría toxicológica

A través del tiempo se ha intentado desarrollar un sistema práctico para evaluar la toxicidad aguda y crónica de las sustancias químicas, incluyendo a los plaguicidas. El método más comúnmente empleado y avalado por la Organización Mundial de la Salud (OMS) para medir la toxicidad es la Dosis Letal 50 (DL_{50}), que se define como la cantidad mínima de una sustancia, generalmente expresada en $mg\ kg^{-1}$, que es capaz de eliminar al 50% de una población de animales de prueba. Los resultados de

DL₅₀ obtenidos para una sustancia dada se extrapolan a los humanos y sirven de base para los sistemas de clasificación de la toxicidad.

El catálogo de plaguicidas de la Comisión Intersecretarial para el Control del proceso y uso de Plaguicidas, Fertilizantes y Sustancias Tóxicas (CICOPLAFEST, 2005) adopta la clasificación de la toxicidad recomendada por la OMS, con base en la DL₅₀ obtenida en ratas cuando el plaguicida se administra por vía oral en forma aguda, en la Tabla 5 se presenta la clasificación según estos criterios.

Tabla 5 Valores que indican la categoría toxicológica (CICOPLAFEST, 2005)

Categoría	Tipo toxicológico	DL ₅₀ en mg kg ⁻¹ de masa corporal
Extremadamente tóxico	I	< 5.0
Altamente tóxico	II	5.0-50.0
Moderadamente tóxico	III	50.0-500.0
Ligeramente tóxico	IV	> 500.0

2.6 Propiedades y comportamiento ambiental de atrazina

La atrazina es un herbicida que pertenece al grupo de las triazinas, se utiliza para el control de malezas en cultivos de maíz, sorgo, caña de azúcar y piña. La fórmula estructural de la molécula de atrazina se presenta en la Figura 1.

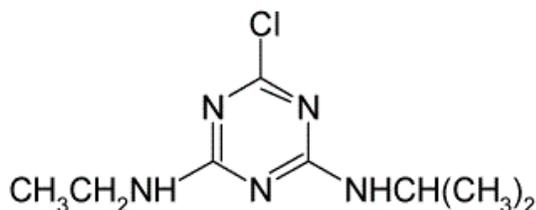


Figura 1 Estructura química de atrazina

La atrazina tiene baja presión de vapor y baja constante de ley de Henry, por lo que su volatilización es baja (Tabla 6). La solubilidad moderada de atrazina en agua y las bajas constantes de K_d y K_{oc} (Tabla 6) favorecen su movimiento en estado disuelto de la superficie del suelo hacia aguas subterráneas y superficiales durante la irrigación o precipitación. De acuerdo a estas propiedades, se espera que la atrazina permanezca en la columna de agua, y debido a su baja degradación, puede estar

presente durante tiempos prolongados. A largo plazo las concentraciones de atrazina en cuerpos de agua podrían aumentar dependiendo del tiempo de residencia hidráulica.

La persistencia de atrazina en el agua está influenciada por el anillo triazínico, lo cual hace que este herbicida sea resistente al ataque microbiano (Howard, 1991). Debido a esta propiedad, la biodegradación puede ser menos importante que la degradación química en este compartimento ambiental. La degradación química se produce por fotólisis. Estudios realizados en laboratorio han determinado que la atrazina es estable a la fotólisis con pequeños cambios en su concentración (Comber, 1999; Curran *et al.*, 1992; Durand *et al.*, 1990; Hafez y Thiemann, 2003; Spare, 1998).

Tabla 6 Características físicas y químicas de la atrazina (Ciba-Geigy Corporation, 1994)

Parámetro	Característica
Fórmula molecular	$C_8H_{14}N_5Cl$
Peso molecular	215.7 g mol^{-1}
Punto de fusión	$175 - 177^\circ\text{C}$
Solubilidad	33 mg L^{-1} a 25°C
Presión de vapor	$2.89 \times 10^{-7} \text{ mm Hg}$ a 25°C
Constante de la ley de Henry	$2.48 \times 10^{-9} \text{ atm m}^3 \text{ mol}^{-1}$
Coefficiente de partición octanol/agua ($\log K_{ow}$)	2.68
Coefficiente de adsorción (K_d)	0.19 - 2.46
Coefficiente de partición en carbono orgánico (K_{oc})	25 - 155

2.7 Adsorción de atrazina

La adsorción es la acumulación de una especie química en la interfase de una fase sólida y una acuosa. La especie química que se acumula es llamada adsorbato y la superficie donde se lleva a cabo la acumulación se llama adsorbente. La adsorción de plaguicidas depende de las propiedades del adsorbato y el adsorbente; así como de las condiciones físicas, químicas y biológicas bajo las cuales se lleva a cabo el proceso (Sposito, 1989). La adsorción puede ser lineal, cuando ocurre en una superficie infinita de potencial uniforme, o no lineal cuando hay limitaciones en el número de sitios disponibles o si la superficie tiene un potencial de adsorción heterogéneo (Xing *et al.*, 1996).

La materia orgánica (MO) puede estar presente en la fracción sólida como en la fracción líquida y puede asociarse a los compuestos orgánicos, como el principal adsorbente (McCarty *et al.*, 1981; Sparks, 2003; Stevenson, 1994). La dinámica de los procesos de adsorción se rige por la rapidez con que los compuestos orgánicos hidrofóbicos alcanzan la MO y/o son transportados a través de ella; así como por la rapidez con que las reacciones de adsorción ocurren una vez que los compuestos alcanzan los sitios activos (Young y Weber, 1995). La MO es un adsorbente dual, ocurre por mecanismos de partición y por adsorción sobre sitios específicos o huecos. Los huecos son conceptualizados como sitios específicos dentro de la matriz de la MO, donde la complejación del adsorbato sigue el comportamiento de las isothermas de Langmuir y existe un grado de especificidad. (Xing *et al.*, 1996).

La MO es referida a menudo como humus derivada principalmente de la degradación de plantas y animales. Las sustancias húmicas pueden dividirse en humina, ácido húmico y ácido fúlvico (Aiken *et al.*, 1985). Las principales unidades estructurales de las sustancias húmicas son los grupos aminos, amidas, alcoholes, hidroxilos, aldehídos, carboxilos, cetonas, metoxilos, fenoles, hidroxilos, fragmentos de quinonas/hidroquinonas y unidades peptídicas (Orlov y Sadovnikova, 2005). Siendo los grupos fenólicos y carboxílicos, los que más influyen en la carga superficial y reactividad de las sustancias húmicas (Stevenson, 1994). Esta complejidad y diversidad de componentes le otorgan la capacidad de ligar compuestos orgánicos e inorgánicos.

Algunos estudios han reportado que la atrazina puede interactuar con la materia orgánica a través de transferencia de protones, puentes de hidrógeno, transferencia de electrones e interacciones hidrofóbicas (Wang *et al.*, 1991; Piccolo *et al.*, 1992; Martín-Neto *et al.*, 1994; Senesi *et al.*, 1995; Martín-Neto *et al.*, 2001; Kulikova y Perminova, 2002; Celano *et al.*, 2008). Mientras que Wan-ting *et al.* (2005), reportaron que la adsorción de atrazina se favorece por la presencia de MOD.

Wang *et al.* (1991), determinaron que la adsorción de atrazina en ácidos húmicos es mayor que en ácidos fúlvicos y concluyen que la principal diferencia en la capacidad

de adsorción radica en la diferencia entre las estructuras moleculares, polímeros lineales y flexibles y partículas coloidales tridimensionales, respectivamente; así como que la adsorción de atrazina se ve inhibida a fuerzas iónicas altas, debido a competición con cationes por los sitios de adsorción (grupos carboxilatos).

La adsorción de atrazina en la MO y minerales de arcilla ha sido ampliamente estudiado. Atrazina ha mostrado alta afinidad de adsorción por minerales de arcilla y óxidos de hierro, principalmente en suelos con contenido de CO inferiores al 4% (Dousset *et al.*, 1994). Estos constituyentes del suelo, favorecen la adsorción debido a la mayor área superficial, capacidad de intercambio catiónico y por la presencia de grupos como silanol y aluminol, los cuales se encuentran disponible para la adsorción de compuestos no cargados, como atrazina. Se ha observado, que esmécticas y kaolinitas, actúan como buenos adsorbente de atrazina (Clausen *et al.*, 2001; Park *et al.*, 2003).

Para atrazina se han descrito diversos mecanismos de interacción con los constituyentes orgánicos, entre ellos, se destacan las interacciones del tipo hidrofóbica, interacciones a través de puentes de hidrogeno y mecanismos de transferencia de carga (Martin-Neto *et al.*, 2001; Kah y Brown, 2006). Senesi (1992) encontró que atrazina interacciona con ácidos húmicos de la MO del suelo a través de enlaces covalentes (Dossset *et al.*, 1994; Selim, 2003).

Atrazina presenta su máxima adsorción a pH cercanos a tres en ácidos húmicos y ácidos fulvicos, debido a que en pH ácidos del suelo, atrazina se encuentra protonada y puede interactuar con grupos con carga negativa presentes en la MO del suelo (OH y COOH) (Martin-Neto *et al.*, 2001), mientras que presenta una disminución de la adsorción a medida que aumenta el pH (Kah y Brown, 2006).

2.8 Fotodegradación de atrazina

En esta tesis se ha estudiado la fotodegradación de atrazina en agua y el efecto de los sólidos en función de la salinidad, razón por la cual en este apartado se mencionan los procesos de fotodegradación y algunos estudios reportados en la literatura sobre atrazina en agua.

La fotodegradación es la transformación fotoquímica de una molécula causada por la absorción de radiación ultravioleta (UV), visible (VIS) o infrarroja (IR). La reacción química que se produce bajo la influencia de la luz, puede darse en la atmósfera, en la superficie del suelo y en agua, y puede ocurrir de manera directa e indirecta (Dąbrowska *et al.*, 2004; Larson *et al.*, 1998).

Fotodegradación directa, es la fototransformación que comprende la absorción directa de la luz por el plaguicida en el agua y que puede sufrir transformación (Torrents *et al.*, 1997). Este proceso está condicionado por variables ambientales como la radiación solar en la superficie del agua o su transmisión a través del agua, y por factores de la sustancia como son la velocidad de absorción de la luz. El proceso inicia cuando la molécula absorbe un cuanto de energía (fotón) y como resultado, se produce la ruptura de enlaces químicos en la molécula.

Fotodegradación indirecta, en este proceso la energía de la luz es absorbida por otros constituyentes del agua y es transmitida al plaguicida que da lugar a la fototransformación. En la fotodegradación indirecta los nitratos, nitritos, compuestos férricos, turbiedad, ácidos húmicos y fúlvicos actúan como fotosensibilizadores que pueden acelerar la fotodegradación (Zepp y Cline, 1977; Choudhry y Webster, 1985; Leifer, 1998; Burrows *et al.*, 2002). La fotólisis directa como proceso fotodegradativo es más lenta que la combinación de la luz con otros agentes oxidantes (Pera-Titus *et al.*, 2004).

En la Tabla 7 se presentan de manera breve algunos estudios de fotodegradación de atrazina en agua. Los estudios realizados bajo luz solar natural mencionan que la fotodegradación ocurre de manera directa (Comber, 1999; Evgenidou *et al.*, 2002;

Ioannis *et al.*, 2001; Larson *et al.*, 1991; Navarro *et al.*, 2004). La fotodegradación de atrazina aumenta en presencia de fotosensibilizadores como ácidos húmicos, nitratos carbono orgánico disuelto, sales de hierro (Durand *et al.*, 1990; Larson *et al.*, 1991; Minero *et al.*, 1992; Torrents *et al.*, 1997, Comber, 1999; Ioannis *et al.*, 2001; Zeng *et al.*, 2002; Hashem 2004), mientras que los ácidos fúlvicos, no tienen efecto alguno sobre la fotólisis de atrazina (Zeng *et al.*, 2002). Los estudios citados no mencionan el efecto de la adsorción por la presencia de sólidos y no evaluaron la degradación de los metabolitos identificados en la fotodegradación.

Tabla 7 Fotodegradación de atrazina en agua

Fuente	Condiciones experimentales	Resultados
Durand <i>et al.</i> (1990).	Atrazina: 150 $\mu\text{g L}^{-1}$, luz UV, longitud de onda > de 290 nm, agua destilada y agua de mar con ácidos húmicos.	La degradación de atrazina fue mayor en agua de mar con ácidos húmicos que en agua destilada. La fotodegradación en agua de mar es fotosensibilizada por la presencia de los ácidos húmicos. Identificaron el metabolito hidroxiatrazina, no estudiaron la degradación del metabolito, ni el efecto de la adsorción por los ácidos húmicos en la fotodegradación.
Larson <i>et al.</i> (1991).	Atrazina: 1.12 mg L^{-1} , luz solar natural, en agua natural con y sin sales de hierro en las soluciones.	La vida media de atrazina sin sales fue de 1,500 min y con sales de hierro de 1.4 min. La adición de sales de hierro incrementó la velocidad de fotodegradación. No cuantificaron la formación de metabolitos.
Minero <i>et al.</i> (1992).	Atrazina: 6 mg L^{-1} , luz de simulador solar, longitud de onda > 340 nm, con y sin sustancias húmicas disueltas, con un contenido de 10 mg L^{-1} de carbono orgánico.	La atrazina se degradó 44% en agua destilada y 94% en presencia de sustancias húmicas. Identificaron los metabolitos hidroxiatrazina, didealkilatrazina y ammelina. No estudiaron el efecto de la adsorción por las sustancias húmicas, así como la degradación de los metabolitos.
Torrents <i>et al.</i> (1997).	Atrazina: 6.45 mg L^{-1} , luz de simulador solar, longitud de onda > 290 nm, agua ultrapura con y sin nitratos.	La presencia de nitratos aceleró la fotodegradación de atrazina, ya que sin nitratos la degradación de atrazina fue de 23% y con nitratos la atrazina se degradó 87%. Detectaron los metabolitos hidroxiatrazina y desetilatrastina. No estudiaron la degradación de los metabolitos.

Continuación **Tabla 7**

Fuente	Condiciones experimentales	Resultados
Comber (1999).	Atrazina: 50 $\mu\text{g L}^{-1}$, luz natural y artificial, agua destilada y en agua de río con diferentes pH y contenido de carbono orgánico disuelto.	En agua destilada bajo luz natural las vidas medias fueron de 10 y 18 d y bajo luz artificial de 17 y 19 d para pH de 4 y 7 respectivamente. En agua de río bajo luz artificial a pH de 4.5 d la vida media reportada fue de 40 d, a pH de 6.4, y a pH 8.2 la degradación fue insignificante. La atrazina tanto en agua destilada como en agua de río fue más persistente a mayor pH. El metabolito identificado fue hidroxiatrazina, no evaluaron la degradación del metabolito.
Héquet et al. (2001).	Atrazina: 10 mg L^{-1} , luz artificial, longitud de onda de 290 nm, en agua ultrapura y en agua natural de un río, con y sin dióxido de titanio.	La degradación fue más lenta en agua natural, la vida media de atrazina fue de 20 min en presencia de catalizador y en ausencia de 260 min. Se generaron hidroxiatrazina y ácido cianúrico como productos de la fotodegradación, no evaluaron la degradación del metabolito.
Ioannis et al. (2001).	Atrazina: 10 mg L^{-1} , luz solar natural, agua subterránea, río, lago, mar y agua destilada.	La vida media varió entre 26 a 56 d, siendo menor en agua subterránea, agua destilada, agua de río, agua de lago y agua de mar respectivamente. Identificaron el metabolito hidroxiatrazina. No evaluaron el efecto de la adsorción por las sustancias húmicas ni la degradación del metabolito.
Evgenidou et al. (2002).	Atrazina: 10 mg L^{-1} , luz artificial, longitud de onda de 290 nm, agua destilada, lago y río.	La vida media fue de menor a mayor en agua de río con vida media de 6.6 h, en agua de lago 7.2 h y agua destilada 8.3 h. La fotodegradación en agua destilada ocurre de forma directa y en agua de río y lago de forma indirecta por los constituyentes del agua natural. Identificaron hidroxiatrazina y desetilatrastina.
Zeng et al. (2002).	Atrazina de 10 μM , luz solar natural, en ácido húmico de río, ácido húmico Aldrich y ácido fúlvico; y en ácido húmico de río concentraciones de 0, 60, 120, 240 mg L^{-1} .	La fotodegradación de atrazina es mejor con AH de río y Aldrich, en tanto que los ácidos fúlvicos no presentaron efecto alguno en la fotólisis de atrazina. A mayor concentración de ácido húmico la fotodegradación de atrazina es más rápida, mientras que en ausencia la atrazina no presenta degradación alguna. No evaluaron la formación de metabolitos, ni la influencia de la adsorción por las SH en la fotodegradación de atrazina.
Navarro et al. (2004).	Atrazina: 5 mg L^{-1} , luz solar natural, agua de río, mar y subterránea.	La atrazina fue más persistente en agua subterránea y en agua de río que en agua de mar. Se produce la fotodegradación de atrazina con luz solar natural. No cuantificaron la formación de metabolitos.

Continuación **Tabla 7**

Fuente	Condiciones experimentales	Resultados
Hashem (2004).	Atrazina: 5 mg L ⁻¹ , luz UV y luz solar natural, longitud de onda de 254 nm, agua destilada, canal y río.	Bajo luz UV o solar la degradación fue mayor en el siguiente orden: agua de río, agua de canal y agua destilada. La fotodegradación fue mayor bajo luz UV que con luz solar, con vidas medias de 0.45 a 3.6 d bajo luz UV y de 17 a 100 d bajo luz solar. Las muestras bajo oscuridad no presentaron degradación.
Prosen (2005).	Atrazina; 20 mg L ⁻¹ , luz solar natural y luz UV, en concentraciones de 0, 10, 30, 70, 150 y 300 mg L ⁻¹ de ácidos húmicos disueltos.	La degradación de atrazina tanto con luz solar natural como con UV, aumentó con el incremento de la concentración de AH. En concentraciones de 150 y 300 mg L ⁻¹ de AH la degradación de atrazina fue la misma y en ausencia de AH la atrazina no sufrió cambio en su concentración. Identificaron el metabolito hidroxiatrazina. No evaluaron el efecto de la adsorción por los ácidos húmicos sólidos en la fotodegradación de atrazina.

2.9 Riesgo de contaminación por atrazina

Debido a su persistencia y movilidad, la atrazina y sus metabolitos pueden contaminar cuerpos de agua. Estas sustancias han sido encontradas en ríos, lagos alpinos, agua subterránea, suministros de agua potable, agua de lluvia, niebla, lagos y océanos (Bester y Hühnerfus, 1993; Gilliom, 2007; Glotfelty *et al.*, 1987; Hernández-Antonio y Hansen, 2010; Ramírez *et al.*, 2008; Ritter, 1994; Stackelberg *et al.*, 2012; Tindall, 1995), y puede ser un peligro para la salud humana debido a los posibles efectos carcinogénicos (Biradar y Rayburn, 1995; USEPA, 2007). Una vez que la atrazina está en el agua puede llegar a estar presente durante tiempos prolongados en este medio por su baja degradación.

El Instituto Geológico de Estados Unidos (USGS, por sus siglas en inglés) determinó la presencia de atrazina en ríos principales de diferentes cuencas por usos de suelos, encontrando concentraciones máximas de 120 µg L⁻¹ en cuencas agrícolas, 14 µg L⁻¹ en cuencas urbanas y de 22 µg L⁻¹ en cuencas de uso mixtas (Clark, 2000; USGS, 1999). En Canadá se han reportado concentraciones de atrazina en ríos

entre 0.02 y 30 $\mu\text{g L}^{-1}$, en la región sur de Ontario (McInnis, 2010), y en lagos y arroyos han reportado concentraciones de atrazina entre 0.1 y 30.3 $\mu\text{g L}^{-1}$ (Hamilton *et al.*, 1987; Frank *et al.*, 1987). En Italia y Alemania, aún después de haber prohibido su uso, se han encontrado residuos de atrazina y metabolitos en cuerpos de agua, que exceden las concentraciones establecidas para agua de consumo humano (Giupponi, 2001 y Tappe *et al.*, 2002).

La contaminación del agua por atrazina no se limita solamente a zonas donde se ha aplicado, dado que puede transportarse a través de corrientes de aire hacia lugares lejanos y depositarse a través de la lluvia, como lo demostró un estudio realizado en el Lago Superior del Parque Nacional de la Isla Royale (Thurman y Cromwell, 2000) De igual manera investigadores británicos determinaron contaminación del agua por atrazina en una cuenca hidrológica donde no se había aplicado (Matthiessen *et al.*, 1992; Skinner *et al.*, 1997). Asimismo, investigadores canadienses determinaron la contaminación de agua subterránea por atrazina en zonas en que no se había utilizado (Wood, 1997), los autores mencionan que la contaminación se presentó por el transporte atmosférico.

La atrazina se ha encontrado en agua de lluvia, como lo demostraron estudios realizados por la USGS en EE.UU. (Majewski y Capel, 1995); en Alemania, cuantificaron atrazina en muestras de lluvia (Siebers *et al.*, 1994), así como en una zona rural cercana a Paris, Francia (Chevreuil *et al.*, 1996). También se ha encontrado atrazina en niebla de California (Glotfelty, 1987).

En el océano la atrazina se ha encontrado en concentraciones de 1 a 100 ng L^{-1} , lo que indica que la degradación durante el transporte es lenta (Bester y Huhnerfuss, 1993).

Por otra parte científicos de la USGS mencionan que la persistencia de atrazina en lagos puede ser por arriba de los 10 años (Thurman y Cromwell, 2000) y se calcula que la degradación de la atrazina es de alrededor del 1% por año (Stamer y

Wieczorek, 1998); otros estudios mencionan que la pérdida de atrazina ocurre por dilución (Müller *et al.*, 1997). La atrazina en agua subterránea es persistente, un estudio menciona que la vida media de atrazina en sedimentos de agua subterránea es de 6 años (Gaus, 2000), también se ha determinado que el metabolito desetilatrazina producto de degradación puede persistir hasta 25 años (Denver y Sandstrom, 1991).

2.10 Vulnerabilidad a la contaminación por atrazina en México

Con el objetivo de comprender el comportamiento y mecanismo de degradación de atrazina en suelos y agua, el grupo de trabajo de Hidrogeoquímica del Instituto Mexicano de Tecnología del Agua, ha realizado diversos trabajos de investigación, entre los que se pueden mencionar:

Hansen *et al.*, (2005), evaluaron los riesgos de la contaminación de mantos freáticos por la infiltración del herbicida atrazina a nivel nacional. En esta investigación recabaron y procesaron información sobre las características de distritos de riego a nivel nacional en una base de datos que contiene: tipo de suelo, profundidad del manto freático, uso de atrazina y prácticas agrícolas en general. Con base en estos criterios, identificaron tres distritos de riego como los más vulnerables a la contaminación por atrazina, entre los que se encontró el DR 063 de Guasave, Sin. Con la información recopilada e investigación experimental de atenuación natural de atrazina en suelos, realizaron simulaciones numéricas para estimar la infiltración de atrazina a través de la zona no saturada para determinar si existe riesgo de contaminación del agua subterránea; los autores concluyen que en los DR existe un riesgo por la infiltración de atrazina.

Otro estudio realizado por Guillen-Garcés y Hansen (2007), para determinar la influencia de nitrógeno en concentraciones de campo en la mineralización de atrazina, a través de experimentos de degradación con diferentes cantidades de N-KNO₃ en el suelo. Demostraron que la aplicación de nitrógeno induce a la disminución de la mineralización de atrazina, debido a la mayor facilidad de los

microorganismos para utilizar el nitrógeno de los nitratos (fertilizantes) en lugar del nitrógeno del anillo triazínico, lo que inhibe la biodegradación en presencia de concentraciones altas de nitrógeno, y puede ocasionar que la atrazina no sea mineralizada, sino que se transporte a través del perfil del suelo, donde probablemente se infiltre al agua subterránea y a través del tiempo incrementar su concentración. Los autores concluyen, que a mayor concentración de nitrógeno, aumenta la persistencia de atrazina incrementando así el riesgo de contaminación del agua.

González-Márques y Hansen (2009), estudiaron el efecto de la salinidad en la adsorción y mineralización de atrazina en suelos, los autores demostraron mediante experimentos que la adsorción y degradación de atrazina son afectados por la concentración de NO_3^- , NH_4^+ , sales, contenido de arcilla, profundidad del suelo y M.O., como componentes del suelo. La mineralización de atrazina en suelos del Distrito de Riego 063, Guasave, Sinaloa, fue lenta, con una vida media promedio entre 0.8 y 25 años, clasificando a este herbicida como persistente en 95% de las muestras de suelo y permanente en las demás; los autores mencionan que la mineralización de atrazina en suelos es afectada por la presencia de parámetros como amonio, materia orgánica, elevado pH y alta salinidad. Por otra parte, en la evaluación del efecto de la salinidad en la adsorción de atrazina en ácidos húmicos señalan que el incremento de la concentración de sales de Na y Ca origina aglomeración de la materia orgánica, formando partículas de mayor tamaño, así como estructuras más densas del AHAP, por lo que se puede esperar menor área superficial y sitios disponibles para la adsorción de atrazina. De acuerdo a estos resultados mencionan que existe un riesgo de contaminar el agua subterránea, por las actividades que aumentan las concentraciones de sales, nutrientes y alcalinidad en el suelo, que afectan de manera indirecta la capacidad de los suelos para adsorber atrazina.

2.11 Justificación, objetivos e hipótesis

Justificación

Los estudios para la evaluación de la contaminación por plaguicidas en agua y sedimentos, se centran principalmente en la determinación de sus concentraciones en muestras ambientales en laboratorio. Por otra parte existen estudios sobre fotodegradación de atrazina en agua, que se han desarrollado bajo condiciones de luz artificial en laboratorio y algunos bajo condiciones de luz solar natural. La mayoría de los trabajos se centran en la evaluación de la fotodegradación de atrazina, otros, además de la fotodegradación de atrazina identifican los productos de degradación y algunos trabajos mencionan el papel que desempeñan los ácidos húmicos en la fotodegradación de atrazina. Sin embargo estas investigaciones en su mayoría no evalúan la degradación de los metabolitos formados durante el proceso fotodegradativo, además de no considerar cómo la presencia de sólidos suspendidos en el agua influye sobre la adsorción y, por consiguiente, sobre la fotodegradación.

Con el fin de evaluar la contaminación del agua superficial por uso de atrazina en zonas agrícolas y la atenuación de atrazina en agua, en esta tesis se desarrolló y se implementó una metodología para evaluar la contaminación de agua por uso de atrazina en zonas agrícolas. Se elaboraron inventarios de agroquímicos que consideran las propiedades de los plaguicidas y de esta manera se identificaron cual de ellos representan un mayor riesgo para el medio ambiente. También se hizo un muestreo y análisis de agua y sedimentos para determinar la concentración de plaguicidas; se evaluó la atenuación natural de atrazina mediante experimentos de fotodegradación y adsorción en función de la salinidad con sólidos suspendidos, y también la formación y degradación de metabolitos en la fotodegradación de atrazina.

La metodología propuesta permite comprender la atenuación de la atrazina en el agua, y puede utilizarse como modelo conceptual para la evaluación de otros plaguicidas, que se utilizan en el país y que pueden contaminar el agua y afectar la

salud humana. Además puede servir como evidencia para la propuesta de modificación de norma de agua para uso y consumo humano donde se contempla incluir atrazina entre los límites permisibles.

Objetivo general

Evaluación de la contaminación por uso de atrazina en dos zonas agrícolas de México y su atenuación y la de sus metabolitos en el agua.

Objetivos específicos

- Elaboración del inventario de uso de agroquímicos.
- Evaluación de la afectación de agua y sedimentos por actividades agrícolas.
- Evaluación de la atenuación natural de atrazina en agua con presencia de diferentes sólidos y electrolitos
- Formulación de un modelo conceptual de atenuación natural de atrazina en cuerpos de agua.

Hipótesis

- El uso de atrazina en México causa contaminación de cuerpos de agua superficial y subterránea.
- La fotodegradación de atrazina está en función de la distribución del herbicida entre agua, sedimento y/o materia orgánica.
- La presencia de iones (divalentes) de calcio en el agua causa mayor fotodegradación de atrazina que la presencia de iones (monovalentes) de sodio.

3. METODOLOGÍA

3.1 Área de estudio

El estudio se realizó en el Distrito de Riego 063 (DR 063) de Guasave, Sinaloa, ubicado en la Cuenca Hidrológica Pacífico Norte (Figura 2), y en una Zona Agrícola de Referencia (ZAR), ubicada en la región sur del país. La ZAR representa un Distrito de Temporal Tecnificado donde los principales cultivos son maíz, caña de azúcar, plátano y mango, además se aplican diversos plaguicidas entre ellos atrazina. Para efecto de representación se denominó como ZAR a esta área agrícola. Las características generales de las zonas agrícolas se presentan en la Tabla 8.

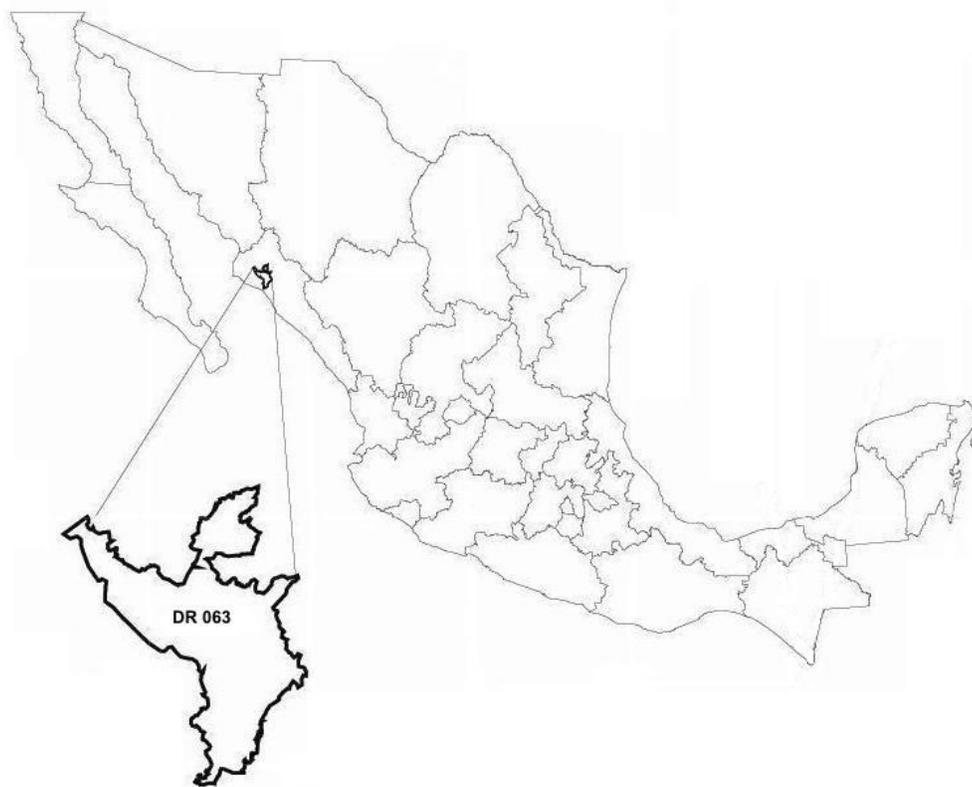


Figura 2 Localización del DR 063

de ambas zonas agrícolas y se revisaron los paquetes tecnológicos de los cultivos publicados por el Instituto Nacional de Investigaciones Forestales Agrícolas y Pecuarias (INIFAP). Se procesaron los registros en una base de datos para estimar la cantidad total de plaguicidas aplicados, considerando las superficies de siembra, dosis, frecuencia de aplicación y las concentraciones de ingredientes activos. Para determinar la cantidad anual utilizada por ingrediente activo, se investigó su grupo químico, la concentración y la densidad de cada producto en el catálogo oficial de plaguicidas (CICOPLAFEST, 2005). Se agruparon los plaguicidas que pertenecen al mismo ingrediente activo y grupo químico. Finalmente, para inferir sobre el destino de los plaguicidas y el peligro que representan de contaminar el agua, se recopiló información en la literatura sobre las siguientes propiedades: Coeficientes de reparto en carbono orgánico (K_{OC}), constantes de adsorción (K_d), vidas medias ($t_{1/2}$) y categoría toxicológica.

3.3 Evaluación de la afectación de agua y sedimentos por uso de plaguicidas

Se realizaron muestreos de agua y sedimentos en el DR 063 (Figura 3 a) en octubre de 2008 y en la ZAR (Figura 3 b) en diciembre de 2007. Se ubicaron los sitios de muestreo con sistema de posicionamiento global.

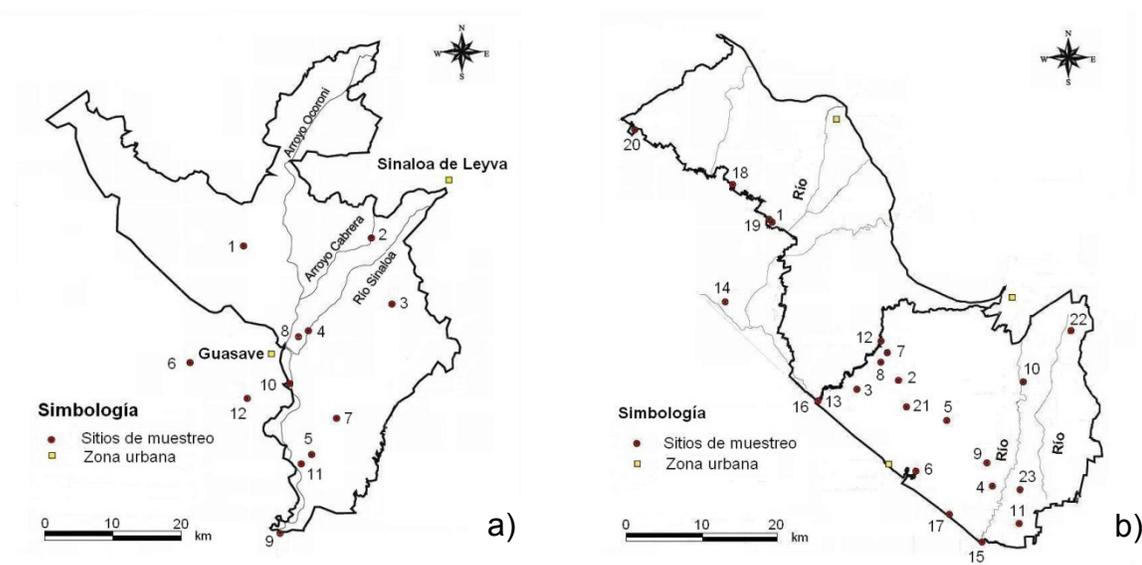


Figura 3 Sitios de muestreo en las zonas agrícolas a) DR 063 y b) ZAR

El muestreo fue dirigido para comprobar si existe o no contaminación por plaguicidas en las zonas de estudio. En cada zona agrícola se obtuvieron muestras de agua y sedimentos, los sitios de muestreo incluyeron canales, drenes, arroyos, ríos, zona costera, pozos y norias. Las muestras de agua superficial y sedimentos se obtuvieron en sitios próximos a las zonas de aplicación y las muestras de agua subterránea, en pozos y norias en lugares donde el agua es utilizada como fuente de abastecimiento para uso y consumo humano. Los grupos de plaguicidas analizados en cada sitio y en los diferentes medios ambientales, se determinaron con base en la dinámica de estos contaminantes (Tabla 9 y Tabla 10).

Las muestras de agua se obtuvieron con botella van Dorn y se depositaron en botellas color ámbar de 1 L, previamente lavadas y enjuagadas con hexano grado HPLC. Las muestras para análisis de atrazina y de sus metabolitos, se conservaron con ácido ascórbico, ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) y citrato de potasio de acuerdo al Método 527 (USEPA, 2005).

Las muestras de sedimentos se obtuvieron con draga Ekman de 6" y se depositaron en frascos de vidrio con boca ancha de 1 L. Las muestras de agua y sedimentos fueron transportadas al laboratorio bajo obscuridad y refrigeración, en tiempos inferiores a siete días a partir del muestreo, fueron extraídas y analizadas de acuerdo con las metodologías indicadas (Tabla 11).

Tabla 9 Identificación de muestras y plaguicidas analizados en el DR 063

No	Tipo de muestra	Agua			Sedimentos		
		Atrazina y metabolitos	Organoclorados	2,4-D	Atrazina y metabolitos	Organoclorados	2,4-D
1	Canal	NA	✓	✓	NA	✓	✓
2	Canal	NA	✓	✓	NA	✓	✓
3	Canal	NA	✓	✓	NA	✓	✓
4	Dren	NA	✓	✓	✓	✓	✓
5	Dren	✓	✓	✓	✓	✓	✓
6	Dren	✓	NA	NA	✓	NA	NA
7	Dren	✓	NA	NA	✓	NA	NA
8	Río	✓	NA	NA	✓	NA	NA
9	Río	✓	✓	✓	✓	✓	✓
10	Pozo	✓	NA	NA	NA	NA	NA
11	Pozo	✓	NA	NA	NA	NA	NA
12	Pozo	✓	NA	NA	NA	NA	NA

✓ Muestra analizada
 NA Muestra no analizada

Tabla 10 Identificación de muestras y plaguicidas analizados en la ZAR

No	Tipo de muestra	Agua			Sedimentos		
		Atrazina y metabolitos	Organoclorados	2,4-D	Atrazina y metabolitos	Organoclorados	2,4-D
1	Dren	✓	✓	✓	✓	✓	✓
2	Dren	✓	✓	✓	NA	NA	NA
3	Dren	✓	✓	✓	✓	✓	NA
4	Dren	✓	✓	✓	✓	✓	NA
5	Dren	NA	NA	NA	✓	✓	NA
6	Dren	✓	✓	✓	✓	✓	NA
7	Dren	✓	✓	✓	✓	✓	NA
8	Dren	✓	✓	✓	✓	✓	NA
9	Dren				✓	✓	NA
10	Río	✓	✓	✓	✓	✓	NA
11	Río	✓	✓	✓	✓	✓	NA
12	Río	NA	NA	NA	✓	✓	NA
13	Zona costera	✓	✓	✓	✓	✓	✓
14	Zona costera	✓	✓	✓	✓	✓	✓
15	Zona costera	✓	✓	✓	✓	✓	NA
16	Zona costera	NA	NA	NA	✓	✓	NA
17	Zona costera	NA	NA	NA	✓	✓	NA
18	Noria	✓	NA	✓	NA	NA	NA
19	Noria	✓	NA	✓	NA	NA	NA
20	Noria	✓	NA	✓	NA	NA	NA
21	Noria	✓	✓	✓	NA	NA	NA
22	Noria	✓	✓	✓	NA	NA	NA
23	Noria	✓	✓	✓	NA	NA	NA

✓ Muestra analizada
 NA Muestra no analizada

Los extractos de las muestras de agua y sedimentos se concentraron en un rotavapor (Buchi, R-210/215) hasta 5 mL. La cuantificación se realizó por cromatografía de gases (Agilent 6890N) con inyector automático, la descripción de los detectores y columnas se presentan en la Tabla 11.

Tabla 11 Método para cuantificación de plaguicidas en agua y sedimentos

Plaguicida	Método		Solvente para extracción		Método de cuantificación y verificación
	Agua	Sedimentos	Agua	Sedimentos	
Atrazina y metabolitos	AOAC-991.07 ^a	AOAC-970.52 ^b	Cloruro de metileno a pH 7	Hexano:Acetona (1:1) a pH 7	Cromatógrafo de gases equipado con detector selectivo de masas; columna DB5 30m x 0.25mm x 0.25 mm
Organoclorados	EPA-8081A ^c		Cloruro de metileno a pH 7	Hexano:Acetona (1:1) a pH 7	Cromatógrafo de gases con detector de captura de electrones (ECD); columna DB5 30 m x 0.32 mm x 0.25 mm (cuantificación) y DB1 30 m X 0,32 mm X 0,25 mm (verificación)
2,4-D	EPA-515.4 ^d		Hexano:Metil terbutil éter (9:1) a pH 2	Hexano:Metil terbutil éter (9:1) a pH 2	Cromatógrafo de gases equipado con detector selectivo de masas; columna DB5 30m x 0.25mm x 0.25 mm

^aAOAC (2000a)

^bAOAC (2000b)

^cUSEPA (1996a)

^dUSEPA (1996b)

3.4 Atenuación natural de atrazina en agua

Para evaluar la atenuación natural de atrazina en agua, se realizaron experimentos de adsorción y fotodegradación en agua con SS y AHAP, y electrolitos.

3.4.1 Evaluación de la adsorción de atrazina en SS y AHAP

Los experimentos de adsorción de atrazina se realizaron en Sólidos Suspendedos (SS) y Ácido Húmico Aldrich Purificado (AHAP) con diferentes concentraciones de NaCl y CaCl₂, y la combinación de NaCl+CaCl₂ (relación molar de 5:1). Todas las soluciones fueron preparadas con agua MilliQ. Se determinaron tanto las velocidades de adsorción como las concentraciones adsorbidas en SS y AHAP.

Las velocidades de adsorción se evaluaron en soluciones con 1, 10 y 100 mM de NaCl y CaCl₂ por separado (Tabla 12), y en salinidades de 10 y 100 mM de NaCl+CaCl₂ combinadas (Tabla 12). Las pruebas se realizaron en tubos de Teflon[®] de 50 mL, en el que se suspendieron 10 mg de SS y 12.5 mL de solución, con una

concentración de 2 mg L⁻¹ de atrazina grado analítico con una pureza del 98,9% (Chem Service Inc., West Chester, PA) y trazador radiactivo (347.4 Bq U-ring-¹⁴C, Sigma Chemical Company, St. Louis, MO, USA). Además se utilizaron tubos sin SS para evaluar la cantidad total de trazador radiactivo agregado y tubos sin trazador radiactivo para cuantificar la radiactividad de fondo. Los tubos se agitaron durante 0.25, 0.5, 1, 2, 3, 4, 12 y 24 h, en un rotador (Cole Palmer modelo 7637) a temperatura de 25 ± 1°C. Transcurrido el tiempo indicado, las suspensiones fueron centrifugadas a 10,000 rpm durante 15 min en una centrifuga Beckman y filtradas en una membrana de poro 0.45 mm. A 1 mL de los filtrados se agregaron 9 mL de cóctel de centelleo y se cuantificaron las emisiones beta de ¹⁴C-atrazina en un equipo de centelleo líquido (Beckman Coulter LS 6500, Brea, CA). Las concentraciones de atrazina adsorbida en los SS se calcularon con base en la diferencia entre atrazina total aplicada y la concentración disuelta, medida en la solución filtrada.

Tabla 12 Experimentos de adsorción de atrazina en SS y AHAP

Solución	Concentración de sales (mM)	pH
AT+NaCl+SS	1	6.18
	10	6.16
	100	5.98
AT+CaCl ₂ +SS	1	5.93
	10	5.79
	100	5.63
AT+NaCl+AH	1	6.13
	10	5.65
	100	5.34
AT+CaCl ₂ +AH	1	5.51
	10	5.43
	100	5.25
AT+(NaCl+CaCl ₂)+SS	10	6.04
	100	5.75
AT+(NaCl+CaCl ₂)+AH	10	5.57
	100	5.39

3.4.2 Evaluación de la fotomineralización de atrazina

Prueba de funcionamiento experimental de fotomineralización de atrazina

Previo a los experimentos de fotomineralización, se realizaron pruebas de funcionamiento con simulador solar (Oriel Corporation, 81174, Stratford) y con luz solar natural. Los experimentos se realizaron con una solución de agua MilliQ, NaCl 0.1 mM y 2 mg L⁻¹ de atrazina, se utilizó atrazina estable y ¹⁴C-atrazina. En el experimento con luz artificial, se prepararon 10 viales, cada uno con 5 mL de la solución, los cuales fueron pesados y colocados bajo la luz del simulador solar. En intervalos de 30 min se retiró un vial hasta finalizar con los 10 viales, cada vial retirado se pesó y compensó el volumen perdido por evaporación, se tomó 1 mL de la solución. Para el experimento con luz solar natural, en un vaso de vidrio, se agregaron 25 mL de la solución, se pesó y fue expuesto al aire libre bajo la luz solar natural, en intervalos de 5 horas, se tomó 1 mL de la solución. Los volúmenes retirados de ambos experimentos, se mezclaron con 9 mL de líquido de centelleo y se colocaron en el contador de emisiones beta para determinar la concentración de atrazina.

Fotomineralización de atrazina en agua

Los experimentos de fotomineralización se realizaron con electrolitos sin sólidos, electrolitos con SS y electrolitos con AHAP. Se prepararon soluciones con una concentración de atrazina de 2 mg L⁻¹ (Tabla 13) grado analítico con una pureza del 98,9% (Chem Service Inc., West Chester, PA) y trazas de atrazina marcada con ¹⁴C (American Radio marcado Chemicals Inc., St. Louis, MO), con 1, 10 y 100 mM de NaCl y CaCl₂ respectivamente.

En vasos de vidrio se depositaron 50 mL de cada solución y se colocaron bajo luz solar natural. Los datos de radiación solar se tomaron de la estación automática del Servicio Meteorológico Nacional ubicado en el Instituto Mexicano de Tecnología del Agua. Para compensar las pérdidas por evaporación diariamente las muestras fueron llevadas a sus volúmenes iniciales con agua MilliQ. A diferentes intervalos de tiempo

se obtuvieron muestras de 1 mL de cada solución y se agregaron 9 mL de cóctel de centelleo (Ultima Gold™, Shelton, CT), en viales que se agitaron hasta obtener una suspensión uniforme. Para determinar las emisiones radiactivas los viales se colocaron en un contador de centelleo líquido (Beckman Coulter LS 6500, Brea, CA). La fotomineralización se calculó por diferencia entre la atrazina inicial y la atrazina medida en el tiempo en que se tomó la muestra.

En experimentos de fotomineralización de atrazina con electrolitos y SS, se tomaron 10 g de muestra de suelo limo-arcilloso con bajo contenido de materia orgánica, previamente caracterizado por González-Márquez y Hansen (2009), que fueron suspendidos en un vaso de 1 L con agua desionizada y se agitaron en un baño ultrasónico (Ney Ultrasonik TM 300, Bloomfield, CT) durante 6 horas, transcurrido este tiempo se retiró el vaso y se dejó sedimentar durante 24 h, posteriormente se eliminaron los sólidos que precipitaron y se tomó el sobrenadante que se utilizó para los experimentos de fotodegradación de atrazina con SS. La cantidad de los SS se cuantificó tomando una submuestra de 25 mL que se depositó en una cápsula de porcelana, que se pesó para obtener el peso en estado húmedo y se secó hasta peso constante en un horno eléctrico (Lindbergh/Blue M, New Columbia, PA) a 110 ± 5 °C, por diferencia de peso se determinó el contenido de SS. Se agregaron NaCl y CaCl_2 para obtener soluciones como se describen en la Tabla 13.

3.4.3 Evaluación de la formación de metabolitos en la fotodegradación de atrazina

Los experimentos de formación de metabolitos en la fotodegradación de atrazina (Tabla 13) se realizaron con una concentración de atrazina de 2 mg L^{-1} con NaCl+ CaCl_2 en concentraciones de 10 y 100 mM (relación 5:1, en base molar). Los experimentos se realizaron en frascos de vidrio de 1 L que se colocaron bajo luz solar natural, la cuantificación de la fotodegradación de atrazina y sus metabolitos se realizaron por cromatografía de gases equipado con detector selectivo de masas con el método AOAC-991.07 (AOAC, 2000a). Para el control de manera paralela se

realizó un experimento en obscuridad mediante la exposición en frascos de vidrio cubiertas con papel aluminio bajo las mismas condiciones ambientales.

Tabla 13 Experimentos de fotodegradación; atrazina = 2 mg L⁻¹

Solución	Concentración de sales (mM)	pH
AT+NaCl	1	6.93
	10	6.86
	100	6.76
AT+CaCl ₂	1	6.81
	10	6.41
	100	6.12
AT+NaCl+SS	1	6.18
	10	6.16
	100	5.98
AT+CaCl ₂ +SS	1	5.93
	10	5.79
	100	5.63
AT+NaCl+AH	1	6.13
	10	5.65
	100	5.34
AT+CaCl ₂ +AH	1	5.51
	10	5.43
	100	5.25
AT+(NaCl+CaCl ₂)	10	6.81
	100	6.65
AT+(NaCl+CaCl ₂)+SS	10	6.04
	100	5.75
AT+(NaCl+CaCl ₂)+AH	10	5.57
	100	5.39

3.5 Modelo conceptual del destino de atrazina basado en los resultados del estudio

El uso de atrazina en las actividades agrícolas tiene repercusiones en el ambiente. Sin embargo, debido a que el agua es el principal receptor de atrazina, en esta tesis se presenta el modelo conceptual de atenuación y destino de atrazina en este medio. La representación se realizó con base en los resultados experimentales de mineralización, adsorción y fotodegradación de atrazina, como a continuación se describe.

a) Con los datos de mineralización de atrazina en diferentes electrolitos, se determinó el destino de atrazina en el agua con la Ec. 1.

$$AT_{\min} + AT_{\text{dis}} = AT_{\text{tot}} \quad \text{Ec. 1}$$

b) Con los datos de mineralización de atrazina en diferentes electrolitos, tanto en presencia de SS como de AHAP, se determinó el destino de atrazina en el agua con la Ec. 2.

$$AT_{\min} + AT_{\text{dis}} + AT_{\text{ads}} = AT_{\text{tot}} \quad \text{Ec. 2}$$

c) Con los datos de fotodegradación de atrazina y formación de metabolitos en NaCl:CaCl₂ 5:1, se determinó el destino de atrazina en el agua con la Ec. 3.

$$AT_{\text{ads}} + AT_{\text{fot}} + \text{Met} + AT_{\text{dis}} = AT_{\text{tot}} \quad \text{Ec. 3}$$

d) Con los datos de fotodegradación de atrazina y formación de metabolitos en NaCl:CaCl₂ 5:1, tanto en presencia de SS como de HAP se determinó el destino de atrazina en el agua con la Ec. 4.

$$AT_{\text{ads}} + AT_{\text{fot}} + \text{Met} + AT_{\text{dis}} = AT_{\text{tot}} \quad \text{Ec. 4}$$

Donde:

AT_{tot} = Atrazina total

AT_{dis} = Atrazina disuelta

AT_{min} = Atrazina mineralizada

At_{fot} = Atrazina fotodegradada

AT_{ads} = Atrazina adsorbida

Met = Metabolitos

4. RESULTADOS Y DISCUSIONES

4.1 Inventario de plaguicidas

A continuación se extrae información del trabajo publicado por Hernández-Antonio y Hansen (2011). En las zonas agrícolas se siembran diferentes cultivos, donde en el DR 063 predominan los cultivos de maíz, frijol y garbanzo, mientras que en la ZAR, predominan los cultivos de café, pasto, maíz y mango. Las superficies de siembra de los cultivos se presentan en la Figura 4 y en la Tabla 14, donde se observa que la superficie total sembrada en el DR 063 fue de 166,911 ha mientras que en la ZAR, fue de 173,539.

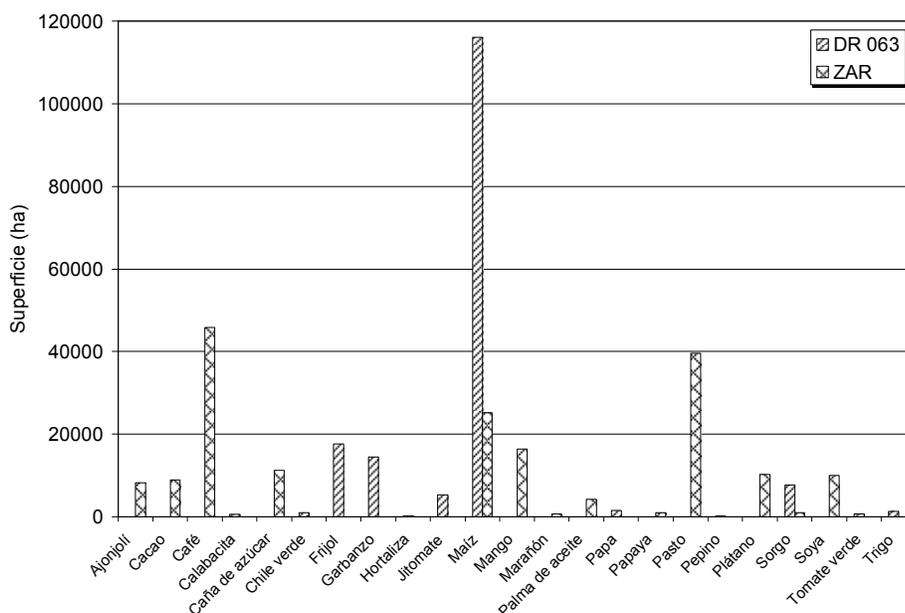


Figura 4 Superficies de siembra en las zonas de estudio (2007-2008).
Fuente: Hernández-Antonio y Hansen (2011)

La información recopilada sobre el uso de plaguicidas reveló, que las sustancias utilizadas provienen de 25 grupos químicos. Asimismo, en el periodo 2007-2008, se aplicaron un total de 707 toneladas de plaguicidas en el DR 063, donde típicamente se tienen dos ciclos agrícolas, mientras que en la ZAR, se aplicaron 521 toneladas (Tabla 14).

Tabla 14 Áreas de cultivo y plaguicidas aplicados. Fuente: Hernández-Antonio y Hansen (2011)

Cultivo	Grupo químico	Ingrediente activo	Superficie (ha)		Cantidad aplicada (t año ⁻¹)	
			DR 063	ZAR	DR 063	ZAR
Cacao	Organofosforado	Paratión	0	8,867	0	7.32
Café	Bipiridilo	Paraquat	0	45,813	0	22.32
	Compuestos de cobre	Oxicloruro de cobre			0	131.94
	Fosfometilglicina	Glifosato			0	33.23
Calabacita	Organofosforado	Metamidofós	595	0	1.23	0
Caña de azúcar	Bipiridilo	Paraquat	0	11,249	0	0.88
	Carbamato	Carbofurán			0	11.25
	Clorofenoxi	2,4-D			0	0.0032
	Derivado de la urea	Diurón			0	5.46
	Fosfometilglicina	Glifosato			0	3.18
	Triazina	Atrazina y ametrina			0	14.17
Cebolla	Piretroide	Zeta cipermetrina	3	0	0.0002	0
Chile verde	Pentaciclina	Abamectina	944	0	0.04	0
	Triazina	Cyromazina			0.29	0
Frijol	Benzimidazol	Benomilo	17,590	0	6.38	0
	Piretroide	Lambda cyalotrina			0.22	0
	Antibiótico	Oxitetraciclina			1.52	0
	Organofosforado	Clorpirifos etílico			12.67	0
Garbanzo	Organofosforado	Clorpirifos etílico	14,523	0	11.24	0
Hortalizas	Organofosforado	Metamidofós	296	0	0.61	0
	Triazina	Pymetrozine			0.24	0
Jitomate	Pentaciclina	Abamectina	5,247	0	0.22	0
	Triazina	Cyromazina			1.61	0
Maíz	Bipiridilo	Paraquat	116,055	25,160	0	8.35
	Carbamato	Carbofurán			0	5.96
	Clorofenoxi	2,4-D			245.22	0.0062
	Fosfometilglicina	Glifosato			0	5.21
	Organofosforado	Clorpirifós etílico			133.68	2.01
	Piretroide	Cyalotrina			0	22.98
	Sulfonil urea	Nicosolfurón			0	0.18
	Sal de acido benzóico	Dicamba			267.84	0
	Triazina	Atrazina			1.12	8.21
Mango	Benzimidazol	Benomilo	0	16,442	0	2.06
	Carboxamida	Captán			0	2.74
	Compuestos de cobre	Oxicloruro de cobre			0	5.26
	Ditiocarbamato	Mancozeb			0	4.38
	Inorgánico	Azufre elemental			0	12.74
	Organofosforado	Malatión			0	16.91
	Piretroide	Zeta cipermetrina			0	7.23
Melón	Organofosforado	Metamidofós	79	0	0.04	0
Palma de aceite	Bipiridilo	Paraquat	0	4,203	0	0.74
Papa	Bipiridilo	Paraquat	1,616	0	2.87	0

Continuación **Tabla 14**

Cultivo	Grupo químico	Ingrediente activo	Superficie (ha)		Cantidad aplicada (t año ⁻¹)	
			DR 063	ZAR	DR 063	ZAR
Papaya	Bipiridilo	Paraquat	0	968	0	2.36
	Ditiocarbamato	Mancozeb			0	3.10
Pastos	Clorofenoxi	2,4-D	0	39,537	0	27.87
	Organofosforado	Clorpirifós etílico			0	18.98
	Piridina	Picloram			0	4.84
Plátano	Aromático policlorado	Clorotalonil	0	10,245	0	35.15
	Carbamato	Carbofurán			0	1.54
	Ditiocarbamato	Mancozeb			0	28.10
	Pirimidina	Azoxistrobín			0	0.28
	Triazol	Difenoconazole			0	0.49
Sandía	Organofosforado	Metamidofós	107	0	0.03	0
Sorgo	Bipiridilo	Paraquat	7,753	986	0	1.44
	Fosfometilglicina	Glifosato			0	1.89
	Organofosforado	Metamidofós			2.02	0
	Piretroide	Zeta cipermetrina			0.58	0
	Piridinoxi	Fluroxipir meptílico			2.24	0
	Sal de ácido benzóico	Dicamba			8.95	0
	Triazina	Atrazina			0	3.32
Soya	Bipiridilo	Paraquat	0	10,069	0	2.72
	Carboxamida	Captán			0	15.77
	Fenoxi	Fluazifop butílico			0	1.20
	Fosfometilglicina	Glifosato			0	14.61
	Imidazolinona	Imazetafir			0	1.06
	Nitrobenzamida	Fomesafén			0	6.85
	Piretroide	Zeta cipermetrina			0	14.65
Tomate verde	Pentaciclina	Abamectina	719	0	0.03	0
	Triazina	Cyromazina			0.22	0
Trigo	Sal de ácido benzóico	Dicamba	1,384	0	1.60	0
Total			166,911	173,539	707	521

En la Figura 5 se observa, que el grupo de sustancias más utilizado en el DR 063 fue el organofosforado, que se aplican a cultivos de calabacita, frijol, garbanzo, hortalizas, maíz, melón, sandía y sorgo. El segundo grupo más utilizado en esta región, fue la sal de ácido benzóico, que se aplican a cultivos de maíz, sorgo y trigo. El tercer lugar lo ocupa el grupo clorofenoxi, que se aplican a cultivos de maíz. El uso de atrazina en esta zona agrícola, ha disminuido a partir del 2002 y se ha sustituido por otros herbicidas (Víctor Hernández, Lof Agro de Guasave S.A. de C.V. 2008, comunicación personal).

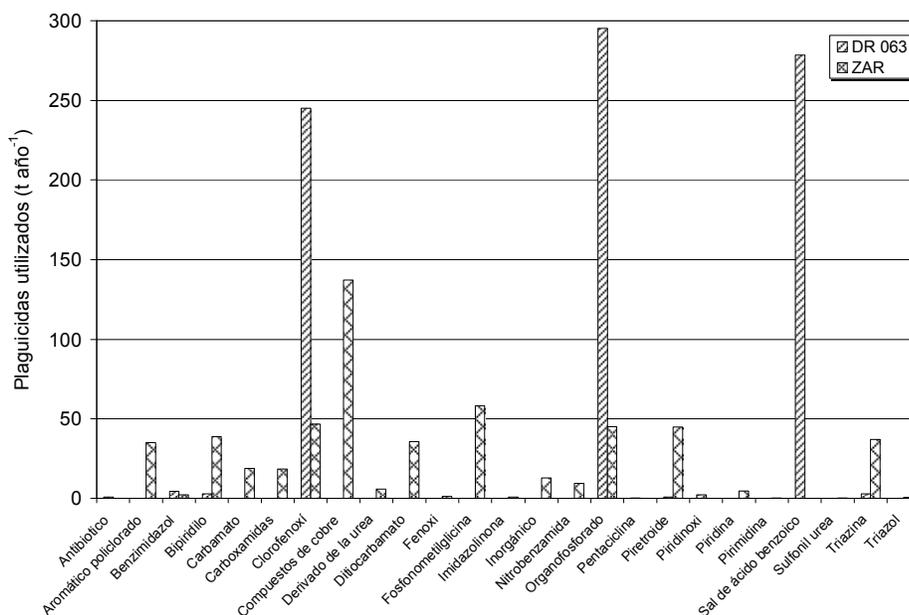


Figura 5 Plaguicidas utilizados en las zonas de estudio (2007-2008)

En la misma Figura 5 se observa que el grupo de sustancias más utilizado en la ZAR fue el oxiclورو de cobre, que se aplican a cultivos de café y mango. El segundo grupo fue fosfonometilglicina, que se aplican a cultivos de café, maíz, soya, caña de azúcar y sorgo. El tercer lugar lo ocupa el grupo clorofenoxi, que se aplican a cultivos de maíz, caña de azúcar y pastos. Se observa que los herbicidas del grupo triazínico se emplean en mayor grado en la ZAR que en el DR 063.

En la Tabla 15, se presentan las propiedades de los plaguicidas utilizados en las zonas de estudio. Los plaguicidas representan mayor peligro para transportarse y contaminar a los cuerpos de agua cuando tienen bajo coeficiente de distribución octanol-agua (K_{oc}) o constantes de adsorción (K_d), cuando son más persistentes ($t_{1/2}$ alto) y cuando su categoría toxicológica es más baja. Las categorías toxicológicas se clasifican en I (extremadamente tóxicos), II (altamente tóxicos), III (moderadamente tóxicos) y IV (ligeramente tóxicos).

Tabla 15 Propiedades de los plaguicidas utilizados en las zonas agrícolas. Fuente: Montgomery (1997) cuando no se indica otra referencia

Grupo	K _{oc} (mL g ⁻¹)	K _d (mL g ⁻¹)	t _{1/2} (d)	Categoría toxicológica ^a
Antibiótico	102,600	Ind	21 - 70	IV
Aromático policlorados	980	25	45 - 90	IV
Benzimidazol	1,900	Ind	0.80	IV
Bipiridilo	0.42	0.177 - 0.843	485 - 3,000	II
Carbamatos	10 - 160	0.07 - 8.74	29 ^b	II
Carboxamidas	97 ^b	Ind	14	IV
Clorofenoxi	8 - 614	0.05 - 79.43	4 - 29	III
Compuestos de cobre	Ind	Ind	Ind	IV
Derivados de urea	15 - 1,377	0.32 - 244.34	365	IV
Ditiocarbamato	998 ^b	Ind	1 - 7	IV
Fenoxi	3,000 ^b	Ind	112	IV
Fosfonometilglicina	554 - 33,967	8 - 1,621	14 - 22	III
Imidazolinona	52 ^b	Ind	90 ^b	IV
Inorgánico	1,903	Ind	30 ^b	IV
Nitrobenzamida	50 ^b	Ind	7 - 42	III
Organofosforados	240 - 4,527	0.45 - 66.92	1 - 30	III
Pentaciclina	5,638	53.1	14 - 60	I
Piretroide	66 - 13,198	2 - 260	7 - 28	III
Piridinoxi	6,200 - 43,000	Ind	14 - 56	IV
Piridina	35 ^b	Ind	21 - 308	IV
Pirimidina	482 ^b	Ind	70 ^b	IV
Sal de ácido benzóico	1.28 - 1.88	0.03 - 0.11	6	IV
Sulfonil urea	21 ^b	Ind	35	IV
Triazina	120 - 959	0.88 - 18.23	277 - 9,242 ^c	III
Triazol	3,760	Ind	85 ^b	IV

^aWHO (2009)

^bUniversity of Hertfordshire (2007)

^cGonzález-Márquez y Hansen (2009)

Ind = información no disponible

A continuación se describen las propiedades de los plaguicidas de mayor uso en las zonas agrícolas y, basado en estas propiedades y en su aplicación, se concluye sobre los peligros de contaminar a los cuerpos de agua de las zonas de estudio. Se observa que los grupos organofosforados y sal de ácido benzóico, son de baja persistencia con vidas medias cortas, tienden a adsorberse y acumularse en la materia orgánica, por lo que se espera que presenten poco peligro de contaminar a los cuerpos de agua. Estos grupos de sustancias se clasifican entre ligeramente y moderadamente tóxicos. Los plaguicidas clorofenoxi son de baja persistencia con vidas medias cortas, sin embargo se adsorben y se acumulan poco, por lo que se espera que tengan mayor movilidad en los suelos y el peligro de contaminar a los

cuerpos de agua es mayor. Estas sustancias se clasifican como moderadamente tóxicas.

Los grupos bipiridilos y derivados de urea son persistentes, con vidas medias largas, tienen una alta afinidad por los suelos y son de baja movilidad. Los bipiridilos se clasifican como altamente tóxicos y los derivados de urea, como ligeramente tóxicos.

Los plaguicidas triazínicos tienen las propiedades de ser persistentes con vidas medias largas, se adsorben poco y son de alta movilidad, por lo que representan un peligro de contaminar a los cuerpos de agua. Las sustancias de este grupo se clasifican como moderadamente tóxicas.

Aún cuando el inventario del uso de plaguicidas demostró que los plaguicidas organoclorados no se aplican en la actualidad, en este estudio se analizaron por ser persistentes con vidas medias largas, se adsorben en materia orgánica y, por lo general, tienen baja movilidad. Además, estos plaguicidas pueden persistir en la atmósfera por largos periodos y viajar grandes distancias antes de precipitar, por lo que pueden contaminar a cuerpos de aguas lejanos de su aplicación (Scholtz y Bidleman, 2007). De acuerdo a su clasificación toxicológica los plaguicidas de este grupo se consideran altamente tóxicos.

4.2 Evaluación de la afectación de agua y sedimentos por uso de plaguicidas

A continuación se presentan los resultados de cuantificación de plaguicidas en muestras de agua y sedimentos. Los resultados se presentan en la Tabla 16 y se comparan las concentraciones obtenidas en agua superficial con los límites de los criterios ecológicos de calidad del agua para protección de la vida acuática (DOF, 1989). Los resultados para pozos y norias se comparan con los límites para agua como fuente de abastecimiento de los mismos criterios ecológicos (DOF, 1989). Las concentraciones de plaguicidas que no están en dichos criterios se comparan con los límites establecidos por la Organización Mundial de la Salud (WHO, 2008) para agua de consumo humano en caso de agua de pozos y norias, y para agua superficial, con

la Guía Canadiense de Calidad del Agua para protección de la vida acuática (CCEM, 2003).

En una muestra de laguna costera de la ZAR, se encontraron concentraciones del plaguicida clordano y de los metabolitos, DDD y DDE. La concentración de DDD rebasó el límite para protección de la vida acuática en agua dulce, mientras que las otras sustancias estuvieron por debajo de estos límites (DOF, 1989). No se detectaron los demás plaguicidas analizados.

En muestras de agua de río de la ZAR se observaron concentraciones de atrazina y del metabolito desetilatrazina, que exceden los límites de la Guía Canadiense de calidad del agua para protección de la vida acuática (CCEM, 2003). Asimismo, en tres norias se encontró el metabolito desetilatrazina, cabe señalar que no existe límite en agua de consumo humano para este subproducto.

Tabla 16 Plaguicidas cuantificados en muestras de agua y comparación con límites

Plaguicida	Límite ($\mu\text{g L}^{-1}$) ^a		Concentración ($\mu\text{g L}^{-1}$)		
	Fuente de abastecimiento	Protección de la vida acuática	DR 063	ZAR	
Atrazina	2 ^b	1.8 ^c	nd (< 0.009)	Sitio 10 Río Sitio 11 Río	4.62 15.01
Desetilatrazina	sl	sl	nd (< 0.008)	Sitio 4 Dren Sitio 10 Río Sitio 11 Río Sitio 22 Noria Sitio 23 Noria	14.73 30.23 21.51 21.26 6.23
Clordano*	3	2	nd (< 0.01)	Sitio 14 Zona costera	0.02
DDD	0.0002	10	nd (< 0.01)		0.02
DDE	sl	10	nd (< 0.01)		0.03
DDT*	1	1	nd (< 0.01)	nd (< 0.01)	
Aldrín*	0.03	3	nd (< 0.01)	nd (< 0.01)	
Desisopropilatrazina	sl	sl	nd (< 0.012)	nd (< 0.012)	
Dieldrín*	0.0007	2	nd (< 0.01)	nd (< 0.01)	
Heptacloro	0.1	0.5	nd (< 0.01)	nd (< 0.01)	
Hexaclorobenceno*	0.01	sl	nd (< 0.01)	nd (< 0.01)	
Lindano*	3	2	nd (< 0.01)	nd (< 0.01)	
Metoxicloro	30	sl	nd (< 0.5)	nd (< 0.5)	
2,4-D	100	sl	nd (< 1.32)	nd (< 1.32)	

^aDOF (1989)

^bWHO (2008)

^cCCME (2003)

* COP (UNEP 2011)

sl = sin límite

nd = no detectado

En muestras de sedimentos se encontraron concentraciones de plaguicidas en ambas zonas agrícolas (Tabla 17). En el DR 063 se hallaron concentraciones de DDT y DDD en sedimentos de tres sitios, DDE en seis sitios y lindano en sedimentos de un sitio; las concentraciones cuantificadas fueron inferiores a los límites basales, ISQG (CCME, 2003). En la ZAR se encontraron DDD y DDE en sedimentos de un sitio en zona costera, donde las concentraciones excedieron los ISQG para protección de la vida acuática (CCME, 2003). No se encontraron concentraciones de atrazina y de sus metabolitos en sedimentos.

Tabla 17 Plaguicidas cuantificados en muestras de sedimentos y comparación con límites establecidos

Plaguicida	Límite ^a ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	Concentración ($\mu\text{g kg}^{-1}$)		
		DR 063		ZAR
Atrazina	0.2	nd (< 0.10)		nd (< 0.10)
Desetilatrazina	sl	nd (< 5.16)		nd (< 5.16)
Desisopropilatrazina	sl	nd (< 11.08)		nd (< 11.08)
Aldrín	sl	nd (< 0.4)		nd (< 0.4)
Clordano	4.5	nd (< 0.4)		nd (< 0.4)
Dieldrín	2.85	nd (< 0.4)		nd (< 0.4)
Epóxido de Heptacloro	sl	nd (< 0.4)		nd (< 0.4)
Hexaclorobenceno	sl	nd (< 3)		nd (< 3)
Heptacloro	0.6	nd (< 0.4)		nd (< 0.4)
Metoxicloro	sl	nd (< 10)		nd (< 10)
2,4-D	sl	nd (< 20.8)		nd (< 20.8)
DDT	1.19	Sitio 1 Canal de riego Sitio 2 Canal de riego Sitio 3 Canal de riego	0.002 0.010 0.001	nd (< 0.001)
DDD	3.54	Sitio 3 Canal de riego Sitio 4 Dren agrícola Sitio 5 Dren agrícola	0.001 0.002 0.004	5.26
DDE	1.42	Sitio 1 Canal de riego Sitio 2 Canal de riego Sitio 3 Canal de riego Sitio 4 Dren agrícola Sitio 5 Dren agrícola Sitio 9 Río Sinaloa	0.051 0.001 0.001 0.042 0.045 0.050	Sitio 13 Zona costera 4.29
Lindano	0.94	Sitio 2 Canal de riego	0.001	nd (< 0.001)

sl = sin límite
^aCCME (2003)
 nd = no detectado

La presencia de mayor cantidad de plaguicidas en agua y sedimentos de la ZAR en comparación con el DR 063, se explica por el movimiento vertical a través del perfil del suelo hacia el agua subterránea, debido que los suelos de la ZAR tienen una capacidad de infiltración media en comparación con los suelos del DR 063 que es de lenta a muy lenta, asimismo la conductividad hidráulica es mayor en la ZAR, por lo que el transporte de plaguicidas en los suelos de la ZAR es más rápido que en los

suelos del DR 063. Por otra parte la precipitación en la ZAR es seis veces mayor que en el DR 063, por lo que se espera que la velocidad de las aguas que fluyen sobre la superficie sea mayor en la ZAR que en la del DR 063. Por consiguiente, los plaguicidas aplicados pueden transportarse en forma disuelta en el agua y adsorbida por el arrastre de partículas que contienen plaguidas. Además, la aplicación de plaguicidas en la ZAR es de manera variable durante el año y en el DR 063 de manera intensiva en los ciclos agrícolas que no coinciden con los tiempos de precipitación pluvial.

4.3 Atenuación natural de atrazina en agua

De acuerdo al inventario de uso de plaguicidas, se observa que atrazina se aplica en ambas regiones agrícolas, siendo utilizado en mayor cantidad en la ZAR que en el DR 063, en trabajos de campo a través de entrevistas realizadas en el DR 063 a distribuidores de agroquímicos éstos refieren que el uso de atrazina ha disminuido porque ha sido sustituido por otros plaguicidas menos persistentes, sin embargo existen datos que la atrazina se utilizó en cantidades de 390 ton año⁻¹ (Villada-Canela, 2006). Por otra parte, por sus propiedades fisicoquímicas atrazina es persistente y móvil, razón por el cual este plaguicida y sus metabolitos se encuentran de manera frecuente en agua superficiales así como agua subterránea. En este estudio se encontró atrazina y desetilatraxina en una zona agrícola. Por lo descrito, se llevo a cabo la evaluación de la atenuación natural de atrazina en agua cuyos resultados se muestran a continuación.

4.3.1 Evaluación de la adsorción de atrazina en SS y AHAP

Los experimentos de adsorción de atrazina en función del tiempo, tanto en SS como en AHAP para diferentes concentraciones de NaCl, CaCl₂ y NaCl:CaCl₂ 5:1, mostraron que el tiempo requerido para alcanzar el equilibrio de adsorción es de 4 h (Figura 6).

Al comparar los resultados de adsorción de atrazina en los sólidos con electrolitos de NaCl y CaCl₂, se encontró mayor adsorción en NaCl que en CaCl₂ (Figura 6 a vs c y

b vs d). Asimismo, se observa un ligero incremento en la adsorción de atrazina al aumentar la concentración de NaCl (Figura 6 a y b). Este resultado se explica por el efecto de la concentración de sales sobre el contenido de Carbono Total Disuelto (CTD) reportado por González-Márquez y Hansen (2009), quienes demostraron que la concentración del CTD disminuye muy ligeramente con el incremento de Na^+ , pero considerablemente con el aumento de Ca^{2+} , lo cual demuestra que los electrolitos de NaCl no afectan la disponibilidad de la materia orgánica, que en este caso es uno de los factores importantes en la adsorción de atrazina. Asimismo un estudio realizado por Kovaivos et al. (2006) sobre adsorción de atrazina en componentes del suelo en fase acuosa, demostraron que el incremento de la concentración de NaCl en la solución induce un aumento de la superficie de contacto de los sólidos.

Contrario a lo observado para la adsorción en AHAP y SS con NaCl, en soluciones de CaCl_2 la adsorción fue mayor a baja concentración del electrolito (Figura 6 c y d). Esto se debe a que el CaCl_2 une a las partículas o permite el acercamiento por compresión de capa electrostática difusa, causando aglomeración de éstos disminuyendo a la superficie de adsorción.

La atrazina se adsorbe más en AHAP que en SS, debido a que el contenido de materia orgánica es el factor más importante en la adsorción de atrazina (Vaidyanathan *et al.*, 1991; Stevenson, 1994; Martin-Neto *et al.*, 1994; Sposito *et al.*, 1996; Martin-Neto *et al.*, 2001; Kulikova y Perminova, 2002).

Los resultados de adsorción de atrazina en presencia de NaCl: CaCl_2 5:1 fueron semejantes a lo obtenido para CaCl_2 ya que a menor salinidad se obtuvo mayor adsorción, tanto en SS como en AHAP (Figura 6 e y f). La disminución de adsorción se puede atribuir a la aglomeración de partículas en la solución, por lo demostrado por González-Márquez y Hansen (2009) debido a que por la formación de estructuras más densas en los adsorbentes disminuye la velocidad de transporte de atrazina hacia los sitios de adsorción.

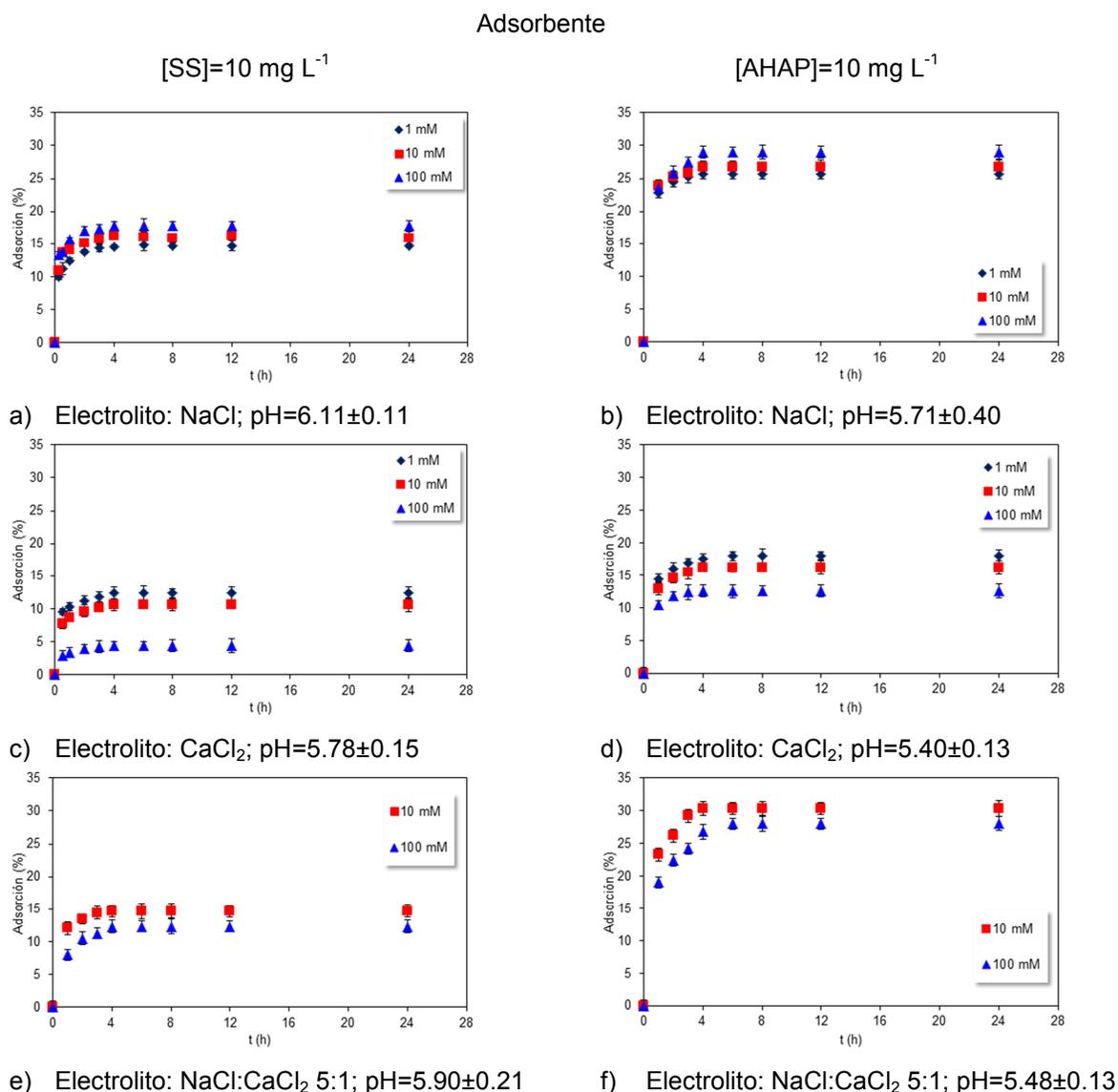


Figura 6 Adsorción de atrazina en sólidos con electrolitos. [Atrazina]=2 mg L⁻¹

4.3.2 Evaluación de la fotomineralización de atrazina

A continuación se presentan los resultados de las pruebas de mineralización de atrazina con simulador solar y con luz solar natural. Posteriormente, se muestran los resultados de mineralización y formación de metabolitos por fotodegradación de atrazina en diferentes electrolitos, con y sin presencia de sólidos.

Los experimentos de funcionamiento se realizaron durante 24 horas tanto con simulador solar como con luz solar natural. Los resultados demostraron que cuando hay más intensidad de radiación (solar natural), la mineralización de atrazina es mayor (Figura 7). Con simulador solar, la atrazina se mineralizó hasta 1.2% con una radiación acumulada de 0.024 MW m⁻²; bajo radiación solar natural la atrazina se mineralizó 2.8% con una radiación acumulada de 0.039 MW m⁻². Esto se puede explicar porque la fotodegradación depende de la intensidad de la radiación debido a que en este proceso la atrazina absorbe la energía de la luz (Durand *et al.*, 1994; Wan *et al.*, 1994; Parra *et al.*, 2004).

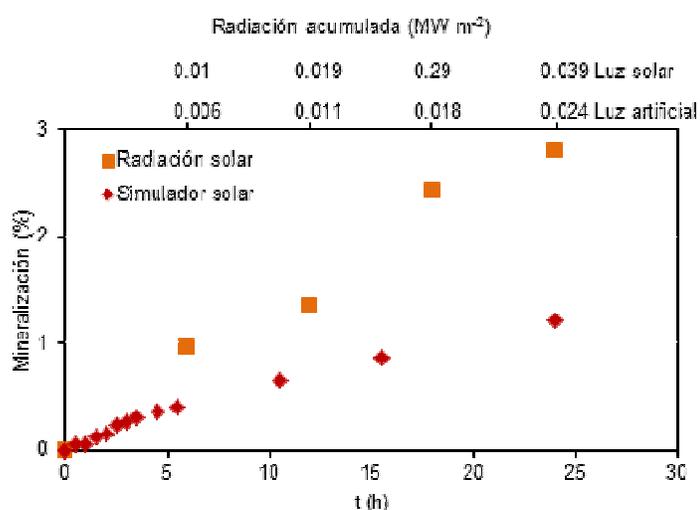


Figura 7 Fotomineralización de ¹⁴C-atrazina. [Atrazina]=2 mg L⁻¹; [NaCl]=0.1 mM; pH=5.5

Los resultados que a continuación se discuten, fueron obtenidos con luz solar natural y se presentan en función del tiempo y de la radiación acumulada.

En experimentos de mineralización de atrazina sin presencia de sólidos se obtuvieron mineralizaciones de ±11% en periodos de 90 d; no se observaron diferencias de mineralización entre las diferentes concentraciones de electrolitos (Figura 8 a, b y c). Este resultado demuestra que la ausencia de sólidos, cambio de electrolito e incremento en su concentración, no influye de manera directa en la

photodegradation of atrazine. Additionally, it confirms that atrazine is stable to the photodegradative process in the absence of other constituents, which are generally present in natural waters (photosensibilizers) and can accelerate the photodegradative process (Beese *et al.*, 2005; Evgenidou and Fytianos, 2002; Haag and Hoigne, 1986; Konstantinou, 2001; Mill *et al.*, 1980; Zepp *et al.*, 1985).

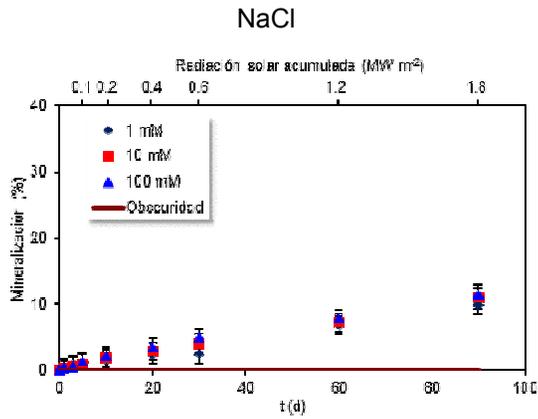
The presence of SS and AHAP increased the photomineralization of atrazine, being higher in the presence of AHAP than with SS (Figure 8 d a i). This result can be attributed to the photosensibilizing property that humic acids have and the capacity to absorb solar light to favor the photochemical reaction, which degrades the atrazine molecule in the water (Aguer and Richard, 1999; Zhan *et al.*, 2006). According to the types of electrolytes, the mineralization was higher to lower in CaCl_2 , $\text{NaCl}:\text{CaCl}_2$ 5:1 and NaCl for both solids. As for the concentration of electrolytes, at high concentrations the mineralization was higher both in SS and AHAP.

This result can be attributed to what was obtained in adsorption experiments, due to the fact that with CaCl_2 and $\text{NaCl}:\text{CaCl}_2$ 5:1 the adsorption of atrazine decreases with the increase in salinity, which provides a greater amount of atrazine available in the dissolved phase for photomineralization, the opposite effect to what was observed with NaCl , where adsorption was higher, which caused a decrease in dissolved atrazine for photomineralization. Agglomeration of particles was observed with the increase in CaCl_2 , while with NaCl the solids were more dispersed in the solution.

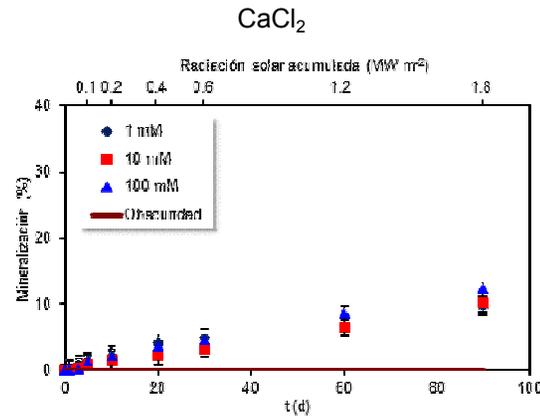
This result can be explained by the optical filter effect (quenching) due to the solids in suspension, which compete with atrazine for the absorption of solar light. Additionally, adsorption protects the herbicide from photodegradation by the attenuation of light by solids, and the migration of atrazine towards the interior of the particles where light cannot penetrate (Frimmel and Hessler, 1994; Gao and Zepp, 1998), so that it can be mentioned that immobilized atrazine was not available for photodegradation.

Se concluye, que la salinidad no afecta directamente la fotomineralización de atrazina; sin embargo desempeña una función importante sobre la conformación de los sólidos y su capacidad de adsorción de atrazina, modificando la disponibilidad de atrazina en la absorción de energía solar para su fotodegradación.

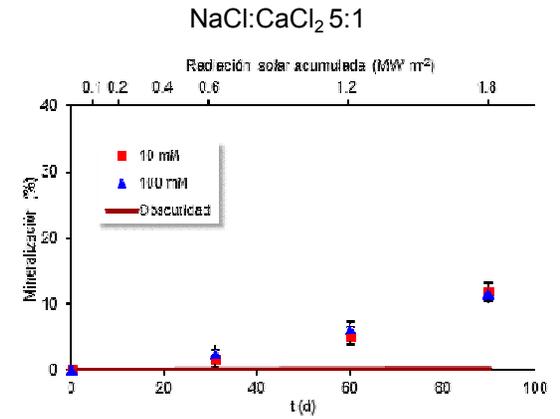
Electrolito



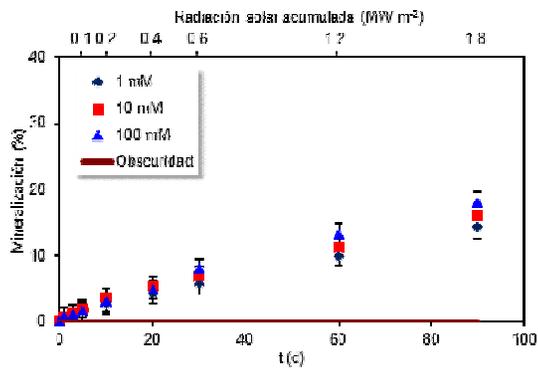
a) pH=6.85 ± 0.32
Turbiedad=8.8±0.8



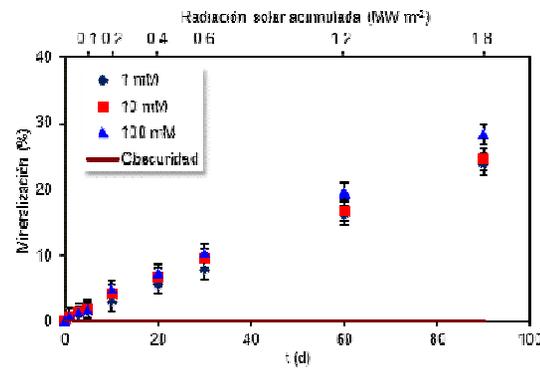
b) pH=6.45 ± 0.35
Turbiedad=7.8±1.3



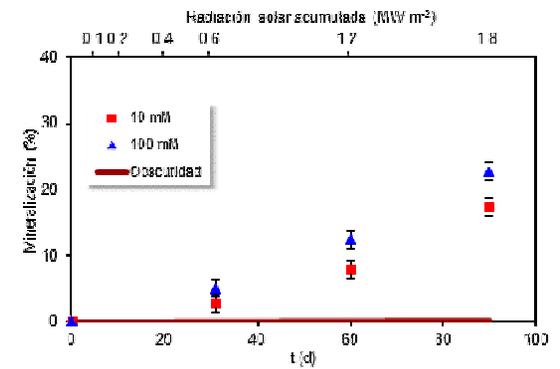
c) pH=6.65 ± 0.12
Turbiedad=8.3±1.3



d) [SS]=10 mg L⁻¹
pH=6.11 ± 0.11
Turbiedad=168±16



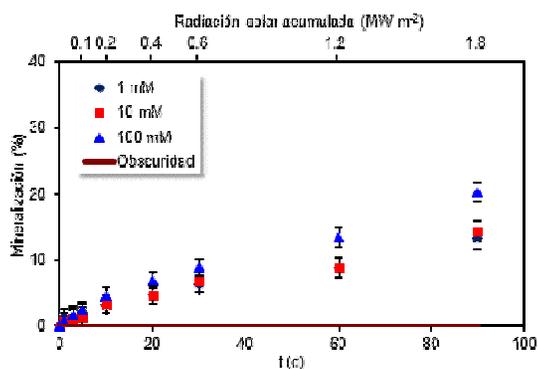
e) [SS]=10 mg L⁻¹
pH=5.78 ± 0.15
Turbiedad=81±22



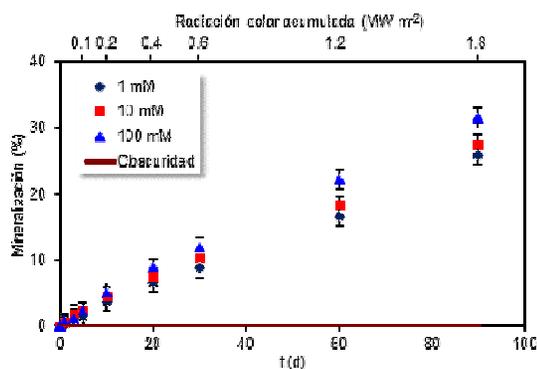
f) [SS]=10 mg L⁻¹
pH=5.88 ± 0.10
Turbiedad=109±1

Figura 8 Mineralización de atrazina en diferentes medios. [Atrazina]=2 mg L⁻¹

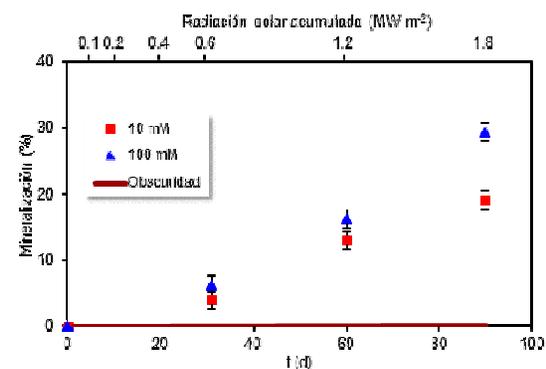
Continuación **Figura 8**



g) [AHAP]=10 mg L⁻¹
pH=5.77 ± 0.35
Turbiedad=186±14



h) [AHAP]=10 mg L⁻¹
pH=5.40 ± 0.13
Turbiedad=88±21



i) [AHAP]=10 mg L⁻¹
pH=5.68 ± 0.16
Turbiedad=128±16

Figura 8 Mineralización de atrazina en diferentes medios. [Atrazina]=2 mg L⁻¹

4.3.3 Evaluación de la formación de metabolitos en la fotodegradación de atrazina

La formación de metabolitos en la fotodegradación de atrazina se cuantificó por cromatografía de gases. Simultáneamente se realizó un experimento de mineralización de atrazina marcada con ^{14}C con la finalidad de cuantificar la fotodegradación de atrazina y formación de metabolitos.

La mineralización de atrazina con electrolitos fue lenta, con SS aumentó la mineralización y con AHAP la mineralización fue mayor (Figura 9 a, b, c, d, e y f)Figura 9. Como se explicó anteriormente, los resultados muestran un aumento de fotodegradación en presencia de SS y AHAP, por la propiedad sensibilizante que tienen estos sólidos y la capacidad de absorber la luz solar para favorecer la reacción fotoquímica (Minero *et al.*, 1992; Besse *et al.*, 2005). La mineralización de atrazina fue más rápida a mayor concentración de electrolitos, debido a que la adsorción de atrazina disminuyó con el incremento de la salinidad, lo que provocó mayor cantidad de atrazina disuelta para la absorción de la luz solar en la fotodegradación.

Entre los cinco metabolitos analizados durante la fotodegradación de atrazina se detectaron desetilatrazina (DEA) y desisopropilatrazina (DIA) en todos los sistemas (Figura 9). El primer metabolito cuantificado fue DEA que se encontró después de un mes de exposición a la luz solar, durante 250 días este metabolito se mineralizó en un promedio de 87% a menor salinidad y 68% a mayor salinidad. El metabolito DIA se encontró después de 250 días en concentraciones traza. Durante el tiempo que duraron los experimentos no se observaron la formación de hidroxiatrazina ni dideaquilatrazina que también se analizaron.

Electrolito

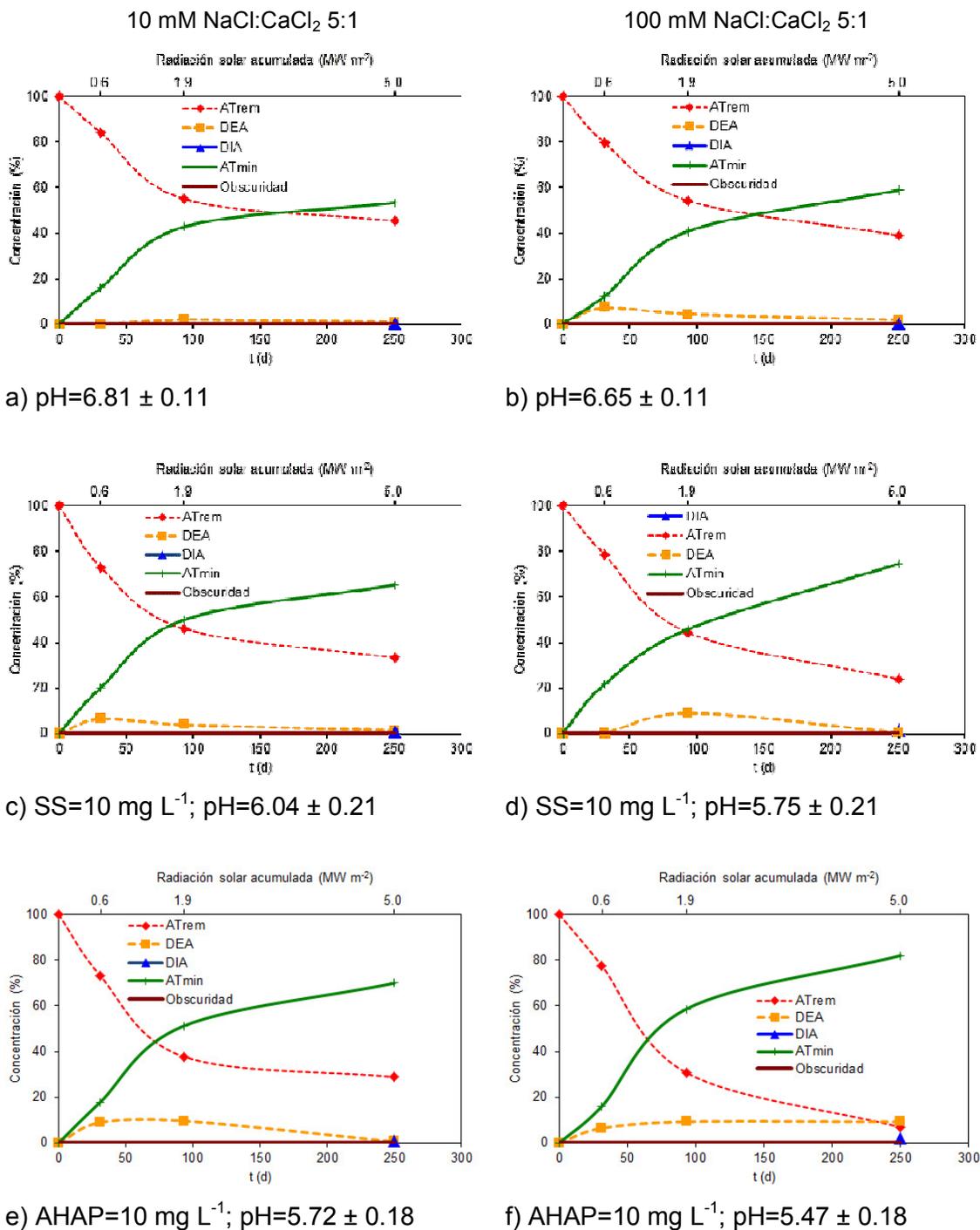


Figura 9 Formación de metabolitos en la fotodegradación de atrazina en diferentes medios. [Atrazina]=2 mg L⁻¹. AT_{min}=Atrazina mineralizada, AT_{rem}=Atrazina remanente, DEA=Desetilatrazina y DIA=Desisopropilatrazina

4.4 Resumen de los resultados del estudio de atrazina en el agua basado en la atenuación natural

De acuerdo a los resultados anteriores, la atrazina disponible en forma disuelta disminuye su concentración en presencia de sólidos, por la adsorción en SS y AHAP, aunque la fracción disuelta sigue siendo la dominante (Figura 10).

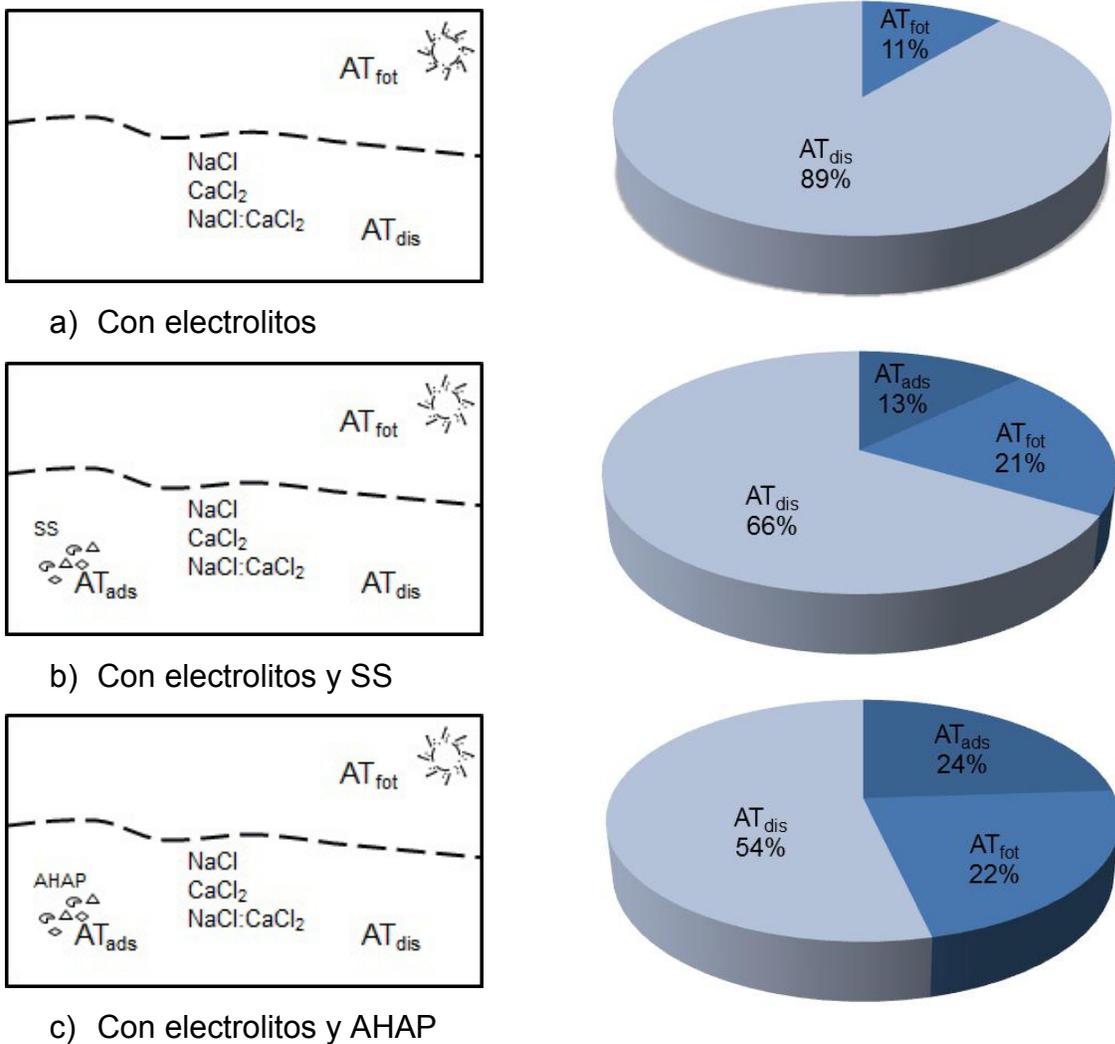
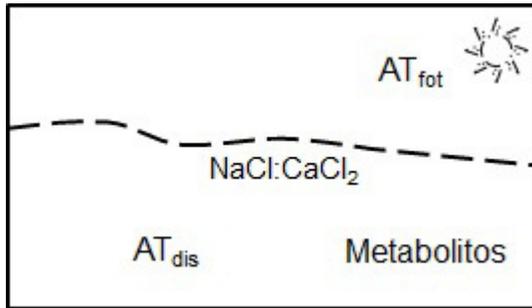


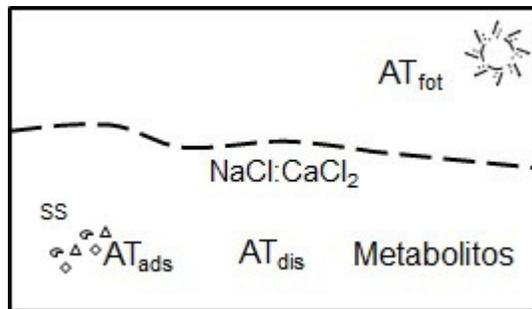
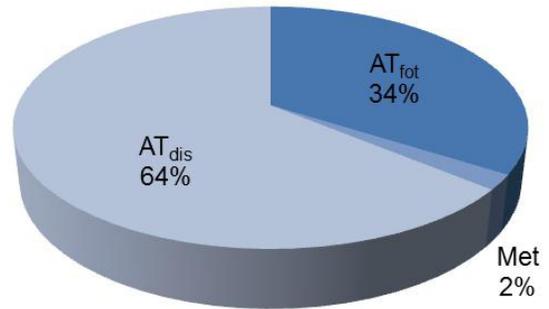
Figura 10 Mineralización de atrazina en agua

Respecto a la fotodegradación de atrazina y formación de metabolitos en el agua, los resultados muestran que la atrazina estará disponible mayormente en el agua en ausencia de sólidos; por la adsorción de atrazina en SS y AHAP y el aumento de

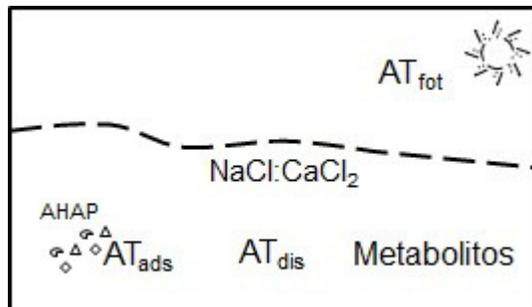
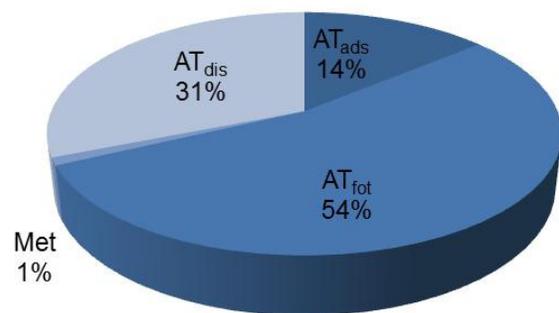
fotodegradación la concentración de atrazina en la fase disuelta disminuye, los metabolitos representan una pequeña fracción en el agua (Figura 11).



a) Con electrolitos



b) Con electrolitos y SS



c) Con electrolitos y AHAP

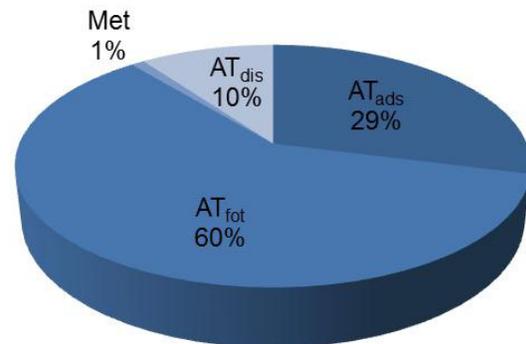


Figura 11 Fotodegradación de atrazina y formación de metabolitos en agua

5. CONCLUSIONES

Los resultados de ésta tesis, proporcionan información sobre el uso de plaguicidas, evaluación de la contaminación en agua y sedimentos de las zonas agrícolas del DR 063 y de la ZAR, atenuación natural de atrazina en agua mediante experimentos de mineralización, fotodegradación y adsorción.

En las zonas de estudio se siembran diversos productos agrícolas, siendo el maíz y sorgo los cultivos en común de ambas regiones. Por la diversidad de cultivos se utilizan diferentes grupos de plaguicidas, entre las sustancias que se aplican en ambas zonas agrícolas están los plaguicidas pertenecientes a los grupos organofosforado, clorofenoxi, bupiridilo y triazínico. Debido a la gran variedad y frecuencia de cultivos, el uso de plaguicidas es mayor en el DR 063 que en la ZAR.

Los suelos de la ZAR son de tipo franco arenoso con permeabilidades mayores que los suelos del DR 063 que son arcillo limosa, el nivel freático se encuentra a una menor profundidad en la ZAR respecto al DR 063, por lo que el agua se transporta de manera más rápida a través del perfil de suelo. Por este motivo, el transporte de plaguicidas hacia el agua subterránea es mayor en la ZAR que en el DR 063. Respecto al escurrimiento superficial, la precipitación es mayor en la ZAR que el DR 063, por lo que los plaguicidas pueden transportarse de manera más frecuente en forma disuelta en el agua y adsorbida en partículas hacia cuerpos de agua superficial, lo cual explica la mayor cantidad de plaguicidas encontrados en la ZAR.

En muestras de agua de los ríos de la ZAR, las concentraciones de atrazina exceden los límites de la Organización Mundial de la Salud para agua de consumo humano y de la Guía Canadiense de calidad del agua para protección de la vida acuática, asimismo en la ZAR, en agua de ríos y norias se encontró el metabolito desetilatraxina. No existe límite para este metabolito en agua, estos resultados coinciden con lo reportado en la literatura donde los autores mencionan que es común encontrar en agua superficial y subterránea, atrazina y el metabolito desetilatraxina por citar algunos (Fava *et al.*, 2010; Planas *et al.*, 2006; USGS, 1999;

Wood, 1997). En muestras de sedimentos, no se detectaron la presencia de atrazina y metabolitos en ninguna de las zonas agrícolas

La adsorción de atrazina en los sólidos aumentó con el incremento de la concentración de electrolitos de NaCl, a mayor concentración de este electrolito incrementó la superficie de contacto de los sólidos que favoreció la adsorción del herbicida en SS y AHAP, por lo que se puede concluir, que la presencia de NaCl no tiene efecto alguno en la adsorción de atrazina en los sólidos. Sin embargo con electrolitos de CaCl₂, la adsorción de atrazina disminuyó con el incremento de la concentración de este electrolito en ambos sólidos, debido a que los iones de CaCl₂ ocasionaron aglomeración de las partículas, disminuyendo la superficie de contacto para la adsorción de atrazina, la adsorción de atrazina fue mayor en AHAP que en SS, para ambos electrolitos. Cuando se utilizaron NaCl:CaCl₂ 5:1, la adsorción de atrazina disminuyó ligeramente con el incremento de la salinidad para ambos sólidos. La atrazina se adsorbió más en AHAP que en SS, este resultado se explica por el mayor contenido de materia orgánica en AHAP, que es uno de los factores más importantes en la adsorción.

La mineralización de atrazina en ausencia de sólidos suspendidos no presentó diferencias de degradación con el incremento de electrolitos, sin embargo la mineralización aumentó con la presencia de AHAP y SS. Conforme a los tipos de electrolitos, la mineralización fue de mayor a menor en CaCl₂, NaCl:CaCl₂ 5:1 y NaCl para ambos sólidos, a mayor concentración de electrolitos, se observó mayor mineralización tanto en SS como en AHAP. Con base en estos resultados, se concluye que la salinidad no afecta directamente la mineralización de atrazina, pero sí desempeña un rol importante en la conformación de los sólidos y su capacidad de adsorción de atrazina, modificando la atrazina disponible en la fase disuelta en la absorción de energía solar para su fotodegradación. También se confirma que la atrazina es estable al proceso fotodegradativo en ausencia de otros constituyentes como los sólidos y los ácidos húmicos, que por lo general están presentes en aguas naturales que actúan como fotosensibilizadores para acelerar el proceso

fotodegradativo (Beese *et al.*, 2005; Evgenidou y Fytianos, 2002; Haag y Hoigne, 1986; Konstantinou, 2001; Mill *et al.*, 1980; Zhan *et al.*, 2006; Zepp *et al.*, 1985).

Durante la fotodegradación de atrazina se observaron los metabolitos desetilatrazina (DEA) y desisopropilatrazina (DIA), el primero se formó poco después de iniciar los experimentos y permaneció hasta el final, mientras que DIA se encontró únicamente al concluir los experimentos. Asimismo, el análisis de plaguicidas en muestras de agua reveló la presencia de atrazina junto con el metabolito DEA. Por lo anterior, se sugiere la necesidad de incluir atrazina con el metabolito DEA en programas de monitoreo ambiental en cuerpos de agua para la protección de la salud humana y el ambiente, debido a que el comportamiento de degradación es similar al producto original, también se menciona en literatura que los efectos tóxicos del metabolito DEA, es similar al de atrazina y más móvil en los suelos que el producto original (Bowman, 1990; Donati y Funari, 1993; Erickson y Lee, 1989).

Los resultados obtenidos, muestran la importancia de considerar otros componentes del agua como la salinidad, SS y AHAP, en la descripción del destino de atrazina en aguas superficiales y contribuye a una mejor comprensión en la atenuación natural de atrazina.

La metodología desarrollada en esta tesis, a partir del inventario de plaguicidas, análisis de plaguicidas en muestras ambientales y evaluación de la atenuación natural, permite comprender el comportamiento de plaguicida en el medio ambiente, la cual puede ser una herramienta útil para realizar estudios de evaluación de riesgo de contaminación de cuerpos de agua por plaguicidas en zonas agrícolas.

6. REFERENCIAS

- Afferden van M., Hansen A.M. y Fuller C.C. (2005). Reconstrucción de la deposición atmosférica histórica de DDT en la laguna de Zempoala en el centro de México. *Ingeniería Hidráulica en México*. XX, 71-83.
- Aguer J.P. y Richard C. (1999). Influence of the excitation wavelenght on the photoinductive properties of HS. *Chemosphere*. 38, 2293-2301.
- Aiken G.R. (1985). Isolation and concentration techniques for aquatic humic Substances. En: *Humic substances in soil, sediment and water: geochemistry and isolation*. (G.R. Aiken, D.M. McKnight, R.L. Wershaw y P. MacCarthy, Ed.). Wiley-Intersci., New York, pp. 363-385.
- Alegria H.A., Bidleman T.F. y Salvador-Figueroa M. (2006). Organochlorine pesticides in the ambient air of Chiapas, Mexico. *Environ. Pollut.* 140, 483-491.
- ANEAS (2007). Agua para uso y consumo humano. Límites máximos permisibles de la calidad del agua, control y vigilancia de los sistemas de abastecimiento (PROYECTO de Norma Oficial Mexicana NOM-XXXX). Asociación Nacional de Empresas de Agua y Saneamiento [en línea]. <http://www.aneas.com.mx/contenido/nom.pdf>. 05/11/2012.
- AOAC (2000a). Method 991.07. Nitrogen and| phosphorus containing pesticides in finished drinking water by gas chromatography. Association of Official Analytical Chemist. Gaithersburg, Maryland.
- AOAC (2000b). Method 970.52: Organochlorine and organophosphorus pesticide residues by gas chromatography. Association of Official Analytical Chemist. Gaithersburg, Maryland.
- ATSDR (1994). Resumen de salud pública: Clordano. Agencia para Sustancias Toxicas y Registro de Enfermedades. Atlanta, GA. 7 pp.
- ATSDR (1996). Resumen de salud pública: Toxafeno. Agencia para Sustancias Toxicas y Registro de Enfermedades. Atlanta, GA. 5 pp.
- ATSDR (1997). Resumen de salud pública: Endrin. Agencia para Sustancias Toxicas y Registro de Enfermedades. Atlanta, GA. 2 pp.
- ATSDR (2000). Resumen de salud pública: Endosulfán. Agencia para Sustancias Toxicas y Registro de Enfermedades. Atlanta, GA. 7 pp.
- ATSDR (2002a). Resumen de salud pública: Aldrin y dieldrin. Agencia para Sustancias Toxicas y Registro de Enfermedades. Atlanta, GA. 7 pp.

- ATSDR (2002b). DDT, DDE y DDD. Agencia para Sustancias Tóxicas y Registro de Enfermedades. Atlanta, GA. 2 pp.
- ATSDR (2002c). Resumen de salud pública: Hexaclorobenceno. Agencia para Sustancias Tóxicas y Registro de Enfermedades. Atlanta, GA. 2 pp.
- ATSDR (2002d). Resumen de salud pública: Metoxicloro. Agencia para Sustancias Tóxicas y Registro de Enfermedades. Atlanta, GA. 8 pp.
- ATSDR (2003). Atrazina. Agencia para Sustancias Tóxicas y Registro de Enfermedades. Atlanta, GA. 2 pp.
- ATSDR (2007). Resumen de salud pública: Heptacloro y epóxido de heptacloro. Agencia para Sustancias Tóxicas y Registro de Enfermedades. Atlanta, GA. 8 pp.
- Barakat A.O., Kim M., Qian Y. y Wade T.L. (2002). Organochlorine pesticides and PCBs residues in sediments of Alexandria Harbour, Egypt. *Mar. Pollut. Bull.* 44, 1421-1434.
- Bejarano F. (2007). El 2,4-D, de arma química a campeón de ventas para las corporaciones transnacionales en Reporte 2,4-D Razones para su prohibición mundial, pp 5-16.
- Benítez J.A. y Bárcenas C. (1996). Patrones de uso de los plaguicidas en la zona costera del Golfo de México. En: *Golfo de México Contaminación e Impacto Ambiental: Diagnóstico y Tendencias*. (A.V. Botello, G.J.L. Rojas, J. Benítez y L.D. Zarate, Ed.). EPOMEX, Serie Científica 5, Campeche, pp. 155-167.
- Besse P., Sancelme M., Delort A.M., Aguer J.P., Lavédrine B., Richard C., Alekseeva T., Taviot-Guého C., Forano C., Kersanté A., Josselin N. y Binet F. (2005). Photo and biodegradation of atrazine in the presence of soil constituents. En: *Environmental chemistry: green chemistry and pollutants in ecosystems*. (E. Lichtfouse, J. Schwarzbauer, D. Robert, Ed.). Springer Berlin Heidelberg, New York, pp. 473-482.
- Bester K. y Hühnerfuss H. (1993). Triazines in the Baltic and North Sea. *Mar Pollut Bull* 26, 423-427.
- Bester K. y Hühnerfuss H. (1996). Triazine herbicide concentrations in the German Wadden Sea, *Chemosphere*. 32, 1919-1928.
- Bester K., Hühnerfuss H., Neudorf B. y Thiemann W. (1995). Atmospheric deposition herbicides in Northern Germany and the German Bight (North Sea). *Chemosphere*. 30, 1639-1653.

- Biradar D.P. y Rayburn A.L. (1995). Chromosomal damage induced by herbicide contamination at concentration observed in public water supplies. *J. Environ. Qual.* 24, 1232-1235.
- Bowman B.T. (1990). Mobility and persistence of alachlor, atrazine and metolachlor in plain field sand, and atrazine and isazofos in Honeywood silt loam, using field lysimeters. *Environmental Toxicology and Chemistry.* 9, 453-461.
- Buchman M.F. (1999). NOAA SQRT Screening Quick Reference Tables, NOAA Hazmat Report 99-1, Seattle WA, Coastal Protection and Restoration Division, National Oceanic and Atmospheric Administration, 12 pp.
- Burrows H.D., Canle L.M., Santaballa J.A. y Steeken S. (2002). Reaction Pathways and mechanisms of photodegradation of pesticides. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology.* 67, 71-108.
- Caldas E.D, Coelho R.L.C., Souza K.R. y Siba S.C. (1999). Organochlorine pesticides in water, sediment, and fish of Paranoá Lake of Brasilia, Brazil. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 62, 199-206.
- CCA (2002). Iniciativa Manejo Adecuado de las Sustancias Químicas de la Comisión para la Cooperación Ambiental de América del Norte. Comisión para la Cooperación Ambiental. Montreal, Canadá. 28 pp.
- CCME (2002). Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life. Canadian Council of Ministres of the Environment. Winnipeg, MB. 7 pp.
- CCME (2003). The Canadian Environmental Quality Guidelines, Report PN1299, Update 3.2. Canadian Council of Ministers of the Environment. Winnipeg, Manitoba, 5 pp.
- Celano G., Smejkalová D. Spaccini R. y Piccolo A. (2008). Interactions of three s-triazines with humic acids of different structure. *Journal of Agricultural and Food Chemistry.* 56, 7360-7366.
- Chen J., Liu C., Yang Z. y Wang J. (2008). Residues and characteristics of organochlorine pesticides in the surface water in the suburb of Beijing. *Earth Sci. Front.* 15, 242-247.
- Cheng H.H. (1990). Pesticides in the soil environments - An overview. En: *Pesticides in the soil environment: processes, impacts, and modelling.* (H. Cheng, Ed.). Soil Science Society of America, book series No. 2, Madison, WI, pp. 1-5.

- Chevreuil M., Garmouma M., Teil M.J. y Chesterikoff A. (1996). Occurrence of organochlorines (PCBs, pesticides) and herbicides (triazines, phenylureas) in the atmosphere and in the fallout from urban and rural stations of the Paris area. *Sci Total Environ* 182, 25-37.
- Choudhry G.G. y Webster, G.R.B. (1985). Protocol guidelines for the investigations of photochemical fate of pesticides in water, air, and soils. *Residue Rev.* 96, 79-136.
- Ciba-Geigy Corporation (1994). Environmental Fate Reference Data Source Book for Atrazine. Greensboro, NC, USA.
- CICLOPLAFEST (2005). Catálogo oficial de plaguicidas. Comisión Intersecretarial para el Control del Proceso y Uso de Plaguicidas, Fertilizantes y Sustancias Tóxicas. México, D.F. 483 pp.
- Clark G.M. y Goolsby D.A. (2000). Occurrence and load of selected herbicides and metabolites in the lower Mississippi River. *Sci. Tot. Environ.* 248:101-113.
- Clausen L., Fabricius I. y Madsen L. (2001). Adsorption of pesticides onto quartz, calcite, kaolinite, and alpha-alumina. *J Environ Qual.* 30, 846-857.
- Comber S.D.W. (1999). Abiotic persistence of atrazine and simazine in water. *Pestic. Sci.* 55, 696-702.
- CONAGUA (2008). Estadísticas del agua en México. Actualizado al mes de agosto de 2009. Comisión Nacional del Agua. México, D.F. CD-ROM.
- Coupe R.H., Manning M.A., Foreman W.T., Goolsby D.A. y Majewski, M.S. (2000). Occurrence of pesticides in rain and air in urban and agricultural areas of Mississippi, Aprile-September, 1995. *Sci. Total Environ.* 248, 227-240.
- Curran W.S., Loux M.M., Liebl R.A. y Simmons F.W. (1992). Photolysis of imidazolinone herbicides in aqueous solutions and on soil. *Weed Sci.* 40, 143-148.
- Dąbrowska D., Kot-Wasik A. y Namieśnik J. (2004). The importance of degradation in the fate of selected organic compounds in the environment. Part II. Photodegradation and biodegradation. *Polish Journal of Environmental Studies.* 13, 617-626.
- Daniels W.M., House W.A., Rae J.E. y Parker A. (2000). The distribution of micro-organic contaminants in river bed sediment cores. *Sci. Total Environ.* 253, 81-92.

- Denver J.M. y Sandstrom M.W. (1991). Distribution of dissolved atrazine and two metabolites in the unconfined aquifer, southeastern, Delaware. U.S. Geological Survey Toxic Substances Hydrology. Proceedings of the Technical Meeting, Monterey, California: Water-Resour. Invest. Rep. 91-4034. Reston, VA. pp. 314-318.
- DOF (1989). Criterios ecológicos de calidad del agua. Comisión Nacional del Agua. Diario Oficial de la Federación. México, D.F. pp. 1-9.
- DOF (1991). Relación de plaguicidas prohibidos para su importación, fabricación, formulación, comercialización y uso en México. Secretaría de Agricultura y Recursos Hidráulicos. Diario Oficial de la Federación. México, D.F. pp. 1-9.
- DOF (2000). Salud ambiental. Agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización. Secretaría de Salud. Diario Oficial de la Federación. México, D.F. pp. 1-21.
- Donati L. y Funari E. (1993). Review of leaching characteristics of triazines and their degradation products. *Annali dell'Istituto Superiore di Sanità*. 29, 225-241.
- Dousset S., Mouvet C. y Schiavon M. (1994). Sorption of terbuthylazine and atrazine in relation to the physico-chemical properties of three soils. *Chemosphere*. 28, 467-476.
- Dubus I.G., Hollis J.M. y Brown C.D. (2000). Pesticides in rainfall in Europe. *Environ. Pollut.* 110, 331-344.
- Durand G., Abad J.L., Sanchez-Baeza F., Messeguerand A. y Barcelo D. (1994). Unequivocal identification of compounds formed in the photodegradation of fenitrothion in water/methanol and proposal of selected transformation pathways. *J. Agric. Food Chem.* 42, 814-821.
- Durand G., Barcelo D., Albaiges J. y Mansour M. (1990). Utilisation of liquid chromatography in aquatic photodegradation studies of pesticides: a comparison between distilled water and seawater. *Chromatographia*. 29, 120-124.
- Erickson L.E. y Lee K.H. (1989). Degradation of atrazine and related s-triazines. *Critical Reviews in Environmental Control*. 19, 1-14.
- European Parliament (1998). Council Directive 98/83/EC of 3 November 1998 on the quality of water intended for human consumption, Official Journal of the European Communities, L 330/32, pp. 32-54.

- Evgenidou E. y Fytianos K. (2002). Photodegradation of triazine herbicides in aqueous solutions and natural waters. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 50, 6423-6427.
- FAO (2005). Proceedings of the Asia regional workshop on the implementation, monitoring and observance of the international code of conduct on the distribution and use of pesticides. Food and Agriculture Organization. Bangkok, Thailand. 249 pp.
- Fava L., Orrù M.A., Scardala S., Alonzo E., Fardella M., Strumia C., Martinelli A., Finocchiaro S., Previtiera M., Franchi A., Calà P., Dosis M., Bartoli D., Sartori G., Broglia L., y Funari E. (2010). Pesticides and their metabolites in selected Italian groundwater and surface water used for drinking. *Environmental Issues of Health Concern*. 46, 309-316
- Fielding M., Barcelo D., Helweg A., Galassi S., Torstensson L., Van Zoonen P., Wolter R. y Angeletti G. (1992). Pesticides in ground and drinking water. *Water Pollution Research Report 27*. Commission of the European Communities, Directorate-General for Science, Research and Development, Brussels, Belgium.
- Frank R., Ripley B.D., Braun H., Clegg B.S., Johnston R., y O'Neill T.J. (1987). Survey of farm wells for pesticide residues, southern Ontario, Canada, 1981-1982, 1984. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 16:1-8.
- Frimmel F.H. y Hessler D.P. (1994). Photochemical degradation of triazine and anilide pesticides in natural waters. En: *Aquatic and surface photochemistry*. (G.R. Helz, R.G. Zepp y D.G. Crosby, Ed.). CRC Press, Boca Raton, FL., pp. 137-147.
- Fytianos K., Meesters R.J.W., Schröder H.Fr., Gouliarmou B. y Gantidis, N. (2006). Concentration and distribution of organochlorine pesticides in surface water and sediments in Lake Volvi (northern Greece). *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 86, 109-118.
- Gao H. y Zepp R.G. (1998). Factors influencing photo reactions of dissolved organic matter in a coastal river of the southeastern United States. *Environ Sci Technol.* 32, 2940-2946.
- Gaus I. (2000). Effects of water extraction in a vulnerable phreatic aquifer: Consequences for groundwater contamination by pesticides, Sint-Jansteen area, The Netherlands. *Hydrol. J.* 8, 218-229.
- Gilliom R.J. (2007). Pesticides in U.S. streams and groundwater. *Environ. Sci. Technol.* 41, 3409-3414.

- Giupponi C. (2001). The substitution of hazardous molecules in production process: the Atrazine case study in Italian agriculture. *Natural Resources Management*. Milano, Italia. 18 pp.
- Glotfelty D.E., Seiber J.N. y Liljedahl L.A. (1987). Pesticides in fog. *Nature*. 325, 602-605.
- Golfinopoulos S.K., Nikolaou A.D., Kostopoulou M.N., Xilourgidis N.K., Vagi M.C. y Lekkas, D.T. (2003). Organochlorine pesticides in the surface waters of Northern Greece. *Chemosphere*. 50, 507-16.
- González-Márquez L.C. y Hansen A.M. (2009). Adsorción y mineralización de atrazina y relación con parámetros de suelos del DR 063 Guasave, Sinaloa. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*. 26, 587-599.
- Goolsby D.A., Thurman E.M., Pomes M.L., Meyer M.T. y Battaglin W.A. (1997). Herbicides and their metabolites in rainfall: Origin, transport, and deposition patterns across the midwestern and northeastern United States, 1990-1991. *Environ. Sci. Technol.* 31, 1325–1333.
- Guillén–Garcés R.A., Hansen A.M. y Afferden Van M. (2007). Mineralization of atrazine in agricultural soil: Inhibition by nitrogen: *Environmental Toxicology and Chemistry*. 26, 844-850.
- Gutiérrez G.E., Ríos L.M., Muñoz G.F. y Villaescusa J.C. (1998). Chlorinated hydrocarbons in marine sediments of the Baja California (Mexico) - California (USA) Border Zone. *Mar. Pollut. Bull.* 36, 27-31.
- Haag W.R. y Hoigne J. (1986). Singlet oxygen in surface waters. 3. Photochemical formation and steady state concentrations in various types of waters. *Environ Sci Technol.* 20, 341-348.
- Hafez H.F.H. y Thiemann W.H.P. (2003). Photodegradation of atrazine in water. *J. Pest. Cont. & Environ. Sci.* 12, 73-84.
- Hamilton P.B., Jackson G.S., Kaushik N.K. y Solomon K.R. (1987). The impact of atrazine on lake periphyton communities, including carbon uptake dynamics using track autoradiography. *Environ. Pollut.* 46, 83-103.
- Hansen A.M., van Afferden M., González-Márquez L.C. y Villada-Canela M. (2006). Evaluación de los riesgos de la contaminación de mantos freáticos por la infiltración del herbicida atrazina a nivel nacional. Proyecto no. SEMARNAT-2002-CO1-0275 (TH-0406).

- Harikrishan V. y Usha J. 2007. 2,4-D. Revisión crítica de 2,4-D en reporte 2,4-D Razones para su prohibición mundial, pp 19-22.
- Health Canada (2012). Guidelines for Canadian Drinking Water Quality. Ottawa, Ontario. 22 pp.
- Héquet V., González C. y Le Cloirec P (2001). Photochemical processes for atrazine degradation: methodological approach. *Water Research*. 35, 4253-4260.
- Hernández-Antonio A. y Hansen A.M. (2011). Uso de plaguicidas en dos zonas agrícolas de México y evaluación de la contaminación de agua y sedimentos. *Rev. Int. Contam. Ambie.* 27, 115-127.
- Hernández-Romero A.H., Tovilla-Hernández C., Malo E.A. y Bello-Mendoza R. (2004). Water quality and presence of pesticides in a tropical coastal wetland in southern Mexico. *Mar. Pollut. Bull.* 48, 1130-1141.
- Hoai P.M., Ngoc N.T., Minh N.H., Viet P.H., Berg M., Alder A.C. y Giger W. (2010). Recent levels of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in sediments of the sewer system in Hanoi, Vietnam. *Environ. Pollut.* 158, 913-920.
- Hong S.H., Kim U.H., Shim W.J., Oh J.R., Viet P.H. y Park P.S. (2008). Persistent organochlorine residues in estuarine and marine sediments from Ha Long Bay, Hai Phong Bay, and Ba Lat Estuary, Vietnam. *Chemosphere*. 72, 1193-1202.
- Howard P.H. (1991). Handbook of Environmental Fate and Exposure Data for Organic Chemicals. Lewis, Chelsea, MI, USA. 528 pp.
- INE (2003). Seguimiento a los compromisos de México en convenios internacionales en materia del manejo adecuado de sustancias químicas. Instituto Nacional de Ecología. México, D.F. 41 pp.
- INE (2004a). Lindano. Instituto Nacional de Ecología. México, D.F. 2 pp.
- INE (2004b). Clordano. Instituto Nacional de Ecología. México, D.F. 2 pp.
- INE (2004c). DDT. Instituto Nacional de Ecología. México, D.F. 2 pp.
- Iwata H., Tanabe S., Sakai N., Nishimura A. y Tatsukawa R. (1994). Geographical distribution of persistent organochlorines in air, water and sediments from Asia and Oceania, and their implications for global redistribution from lower latitudes. *Environmental Pollution*. 85, 15-33.
- Kah M. y Brown C. (2006). Adsorption of ionisable pesticides in soils. *Rev. Environ. Contam. Toxicol.* 188, 149-217.

- Kerle E.A., Jenkins J.J. y Vogue P.A. (1996). Understanding pesticide persistence and mobility for groundwater and surface water protection. EM 8561. Oregon State University Extension Service. Corvallis, OR. 8 pp.
- Kishida M., Imamura K., Maeda Y., Lan T.T.N., Thao N.T.P. y Viet P.H. (2007). Distribution of persistent organic pollutants and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in sediment samples from Vietnam. *Journal of Health Science*. 53, 291-301.
- Knuesli E., Berrer D., Depuis G. y Esser H. (1969). S-triazines. En: *Degradation of Herbicides* (P.C. Kearney y D.D. Kaufman. Ed). Marcel Dekker, New York, pp. 51-70.
- Konstantinou I.K., Zarkadis A.K. y Albanis T.A. (2001). Photodegradation of selected herbicides in various natural waters and soils under environmental conditions. *J. Environ. Qual.* 30, 121-130.
- Kovaios I., Paraskeva C., Koutsoukos P. y Payatakes A. (2006). Adsorption of atrazine on soils: Model study. *J. Colloid Interface Sci.* 299, 88-94.
- Kulikova N.A. y Perminova I.V. (2002). Binding of atrazine to humic substances from soil, peat, and coal related to their structure. *Environ. Sci. Technol.* 36, 3720-3724.
- Larson R.A., Berenbaum M.R. (1998). Environmental phototoxicity: solar ultraviolet radiation affects the toxicity of natural and man-made chemicals. *Environmental Science Technology*. 22. 354-360.
- Larson R.A., Schlauch M.B. y Marley K.A. (1991). Ferric ion promoted photodecomposition of triazines. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 39, 2057-2062.
- Leifer A. (1989). The kinetics of environmental aquatic photochemistry. *Anal. Chem.* 61, 326A-332A.
- Ling W.T., Wang H.Z, Xu J.M. y Gao Y.Z. (2005). Sorption of dissolved organic matter and its effects on the atrazine sorption on soils. *Journal of Environmental Sciences*. 17, 478-48.
- Majewski M.S. y Capel P.D. (1996). *Pesticides in the atmosphere: Distribution, trends, and governing factors*. 1a ed. Ann Arbor Press, Inc. Chelsea Michigan. 215 pp.
- McCarty P.L., Reinhard M. y Rittmann B.E. (1981). Trace organics in groundwater. *Environ. Sci. Technol.* 15, 40-51.

- Martin-Neto L., Traghetta D.G., Vaz C.M.P., Crestana S. y Sposito G. (2001). On the interaction mechanisms of atrazine and hydroxiatrazine with humic substances. *J. Environ. Qual.* 30, 520-525.
- Martin-Neto L., Vieira E.M. y Sposito G (1994). Mechanism of atrazine sorption by humic acid a spectroscopic study. *Environ. Sci. Technol.* 28, 1867-1873.
- Matthiessen P., Allchin R.J., Williams R.J., Bird S.C., Brooke D. y Glendinning P.J. (1992). The translocation of some herbicides between soil and water in a small catchment. *Journal of the Institution of Water & Environmental Management.* 6, 496-504.
- McInnis P. (2010). Pesticides in Ontario's treated municipal drinking water. Environmental Monitoring and Reporting Branch, Ontario Ministry of the Environment. Ontario, Canada. 27 pp.
- MHSPE (2000). Dutch Target and Intervention Values. Ministry of Housing, Spatial Planning, and Environment. The Hague, The Netherlands. 51 pp.
- Mill T., Hendry D.G. y Richardson H. (1980). Free radical oxidants in natural waters. *Science.* 207, 886-887.
- Minero C., Pramauro E., Pelizzetti E., Dolci M. y Marchesini A. (1992). Photosensitized transformations of atrazine under simulated sunlight in aqueous humic acid solution. *Chemosphere.* 24,1597-1606.
- Montgomery J.H. (1997). *Agrochemicals Desk Reference.* 2a ed. Lewis Publishers, Boca Raton. Nueva York. 656 pp.
- Müller S.R., Berg M., Ulrich M.M. y Schwarzenbach R.P. (1997). Atrazine and its primary metabolites in Swiss lakes: Input characteristics and long-term behavior in the water column. *Environ. Sci. Technol.* 31, 2104-2113.
- Navarro S., Vela N., Jiménez M. J. y Navarro G. (2004). Persistence of four s-triazine herbicides in river, sea and groundwater samples exposed to sunlight and darkness under laboratory conditions. *Science of the Total Environment.* 329, 87-97.
- NRA (2002). Final report review of atrazine. NRA Chemical Review Program. National Registration Authority for Agricultural and Veterinary Chemicals. Canberra, Australia. 57 pp.
- OEIDRUS (2008). Anuario de estadística básica agrícola. Oficina Estatal de Información para el Desarrollo Rural Sustentable [en línea]. <http://www.oeidrus-portal.gob.mx>. 01/08/2009.

- OJEC (1998). Council Directive 98/83/EC on the quality of water intended for human consumption. Official Journal of the European Communities. Brussels, BE. 28 pp.
- OJEU (2004). Commission decision concerning the non-inclusion of atrazine in Annex I to Council Directive 91/414/EEC and the withdrawal of authorisations for plant protection products containing this active substance. Official Journal of the European Union. Brussels, BE. 3 pp.
- OMS (1992). Consecuencias sanitarias del empleo de plaguicidas en la agricultura. Organización Mundial de la Salud. Ginebra, Suiza. 128 pp.
- Ongley E.D. (1996). Control of water pollution from agriculture. FAO Irrigation and Drainage Paper 55. Roma, Italy, 111 pp.
- Orlov D.S. y Sadovnikova L.K. (2005). Soil organic matter and protective functions of humic; A critical review and prospects. En: Use of humic substances to remediate polluted environments: From theory to practice. (Perminova et al. ed.). Springer, Netherlands, pp. 37-52.
- Osuna I., Galindo J.G. y Riva M.C. (1998). Efectos toxicológicos de plaguicidas organofosforados y organoclorados sobre camarones del género *Penaeus* Sp en Sinaloa, México. Boletín Intexter del Instituto de Investigación Textil y de Cooperación industrial. 114, 61-70.
- Park J., Feng Y., Ji P., Voice T. y Boyd S. (2003). Assessment of bioavailability of soil-sorbed atrazine. *Appl. Environ. Microbiol.* 69, 3288–3298.
- Parra S., Stanca S.E., Guasaquillo I. y Thampi K.R. (2004). Photocatalytic degradation of atrazine using suspended and supported TiO₂. *Applied Catalysis B: Environmental.* 51, 107-116.
- Pera-Titus M., García-Molina V., Banos M. A., Giménez J. y Esplugas S. (2004). Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review. *Applied Catalysis B: Environmental.* 47, 219-256.
- Pereira W.E. y Hostettler F.D. (1993). Nonpoint source contamination of the Mississippi River and its tributaries by herbicides. *Environ. Sci. Technol.* 27, 1542-1552.
- Piccolo A., Celano G. y De Simone C. (1992). Interactions of atrazine with humic substances of different origins and their hydrolysed products. *Science of the Total Environment.* 117-118, 403-412.

- Planas C., Puig A., Rivera J. y Caixach J. (2006) Analysis of pesticides and metabolites in Spanish surface waters by isotope dilution gas chromatography/mass spectrometry with previous automated solid-phase extraction: estimation of the uncertainty of the analytical results. *Journal of Chromatography A*. 1131, 242-252.
- PMRA (2004). Re-evaluation Decision Document (Atrazine). Pest Management Regulatory Agency. Ottawa, Ontario. 18 pp.
- Prosen H. y Zupancic-Krajc L. (2005). Evaluation of photolysis and hydrolysis of atrazine and its first degradation products in the presence of humic acids. *Environ. Pollut.* 133, 517-529.
- Ramírez Q.Y., López G.E., Barceló Q.I.D. y Domínguez E.Z.J. (2008). Caracterización de triazinas en la cuenca alta del Río Lerma en Estado de México, México. Memorias. XXXI Congreso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental. Santiago de Chile. 12 al 15 de octubre, 2008. CD-ROM.
- Ribaudo M.O. y Bouzaher A. (1994). Atrazine: Environmental characteristics and economic of management. Agricultural Economic Report Number 699 (AER-699). U.S. Department of Agriculture. Washington, DC, 16 pp.
- Ritter W.F., Scarborough R.W. y Chirnside A.E.M. (1994). Contamination of ground water by triazines, metolachlor, and alachlor. *J. Contam. Hydrol.* 15, 73-92.
- Rueda L.Q., Botello A.V. y Díaz G.G. (1997). Presencia de plaguicidas organoclorados en dos sistemas lagunares del estado de Chiapas, México. *REV. INT. CONTAM. AMBIE.* 13, 55-61.
- Scholtz M.T. y Bidleman T.F. (2007). Modelling of the long-term fate of pesticide residues in agricultural soils and their surface exchange with the atmosphere: part II. Projected long-term fate of pesticide residues. *Sci. Total Environ.* 377, 61-80.
- Selim H. (2003). Retention and runoff losses of atrazine and metribuzin in soil. *J Environ Qual.* 32, 1058-1071.
- SENER (2007). Anuario estadístico de la industria petroquímica. Secretaría de Energía. México, D.F. 289 pp.
- Senesi N. (1992). Binding mechanisms of pesticides to soil humic substances. *Sci. Total Environ.* 124, 63-76.
- Senesi N., D'Orazio V. y Miano T.M. (1995). Adsorption mechanisms of s-triazine and bipyridylum herbicides on humic acids from hop field soils. *Geoderma.* 66, 273-283.

- Siebers J., Gottschild D., Nolting H-G. (1994). Pesticides in precipitation in Northern Germany. *Chemosphere* 28, 1559-1570.
- Skinner J.A., Lewis K.A., Bardon K.S., Tucker P., Catt J.A. y Chambers B.J. (1997). An overview of the environmental impact of agriculture in the U.K. *Journal of Environmental Management*. 50, 111-128.
- Spare W.C. (1988). Aqueous photolysis of ¹⁴C-atrazine under natural sunlight. Agrisearch Project No 12112-A. Ciba-Geigy Corporation, NC, USA. Unpublished.
- Sparks D.L. (2003). *Environmental Soil Chemistry*. 2a ed. Academic Press. San Diego, Ca. 352 pp.
- Sposito G. (1989). *The chemistry of soils*. Oxford University Press. USA. 344 pp.
- Sposito G., Martin-Neto L. y Yang A. (1996). Atrazine complexation by soil humic acid. *J. Environ. Qual.* 25, 1203-1209.
- Stackelberg P.E., Barbash J.E., Gilliom R.J., Stone W.W. y Wolock D.M. (2012). Regression models for estimating concentrations of Atrazine plus Deethylatrazine in shallow groundwater in agricultural areas of the United States. *J. Environ. Qual.* 41, 479-494.
- Stamer J.K. y Wieczorek M.E. (1996). Pesticide distributions in surface water. *Journal AWWA*. 88, 79-87.
- Stevenson F. J. (1994). *Humus chemistry, genesis, composition, reactions*. 2a ed. John Wiley & Sons. New York. 512 pp.
- Tappe W., Groeneweg J. y Jantsch B. (2002). Diffuse atrazine pollution in German aquifers. *Biodegradation*. 13, 3-10.
- Thurman E.M. y Cromwell A.E. (2000). Atmospheric transport, deposition, and fate of triazine herbicides and their metabolites at Isle Royale National Park. *Environ. Sci. Technol.* 34, 3079-3085.
- Thurman E.M., Bastian K.C. y Mollhagen T. (2000). Occurrence of cotton herbicides and insecticides in playa lakes of High Plains of West Texas. *Sci. Total Environ.* 248, 189-200.
- Tindall J.A. y Vencill W.K. (1995). Transport of atrazine, 2,4-D and dicamba through preferential flowpaths in an unsaturated clayen soil near Centralia Missouri. *J. Hydrol.* 166, 37-59.

- Torrents A., Anderson B.G., Bilboulia S., Johnson W.E. y Hapeman C.J. (1997). Atrazine photolysis: Mechanistic investigations of direct and nitrate mediated hydroxy radical processes and the influence of dissolved organic carbon from the Chesapeake Bay. *Environ. Sci. Technol.* 31, 1476-1482.
- Trochimowics H.J., Kennedy G.L. y Krivarek N.D. (2001). Alkyl pyridines and miscellaneous organic nitrogen compounds. En: *Patty's Toxicology* (E. Bingham, B. Cohrsson y C.H. Powell. Ed.). John Wiley and Sons, New York, Vol. 4, pp. 1193-1372.
- UNEP (2002). Central America and the Caribbean Regional Report, Regionally Based Assessment of Persistent Toxic Substances. United Nations Environment Programme. Geneva, Switzerland. 133 pp.
- UNEP (2011). Convenio de Estocolmo sobre contaminantes orgánicos persistentes. United Nations Environment Programme [en línea]. <http://chm.pops.int>. 12/05/2012.
- University of Hertfordshire (2007). FOOTPRINT. Base de datos de las propiedades de plaguicidas [en línea]. <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/footprint/es>. 03/09/2009.
- USEPA (1996a). Method 8081A. Organochlorine pesticides by gas chromatography. United States Environmental Protection Agency. Cincinnati, Ohio. 44 pp.
- USEPA (1996b). Method 8151A. Chlorinated herbicides by gas chromatography using methylation or pentafluorobenzoylation derivatization. United States Environmental Protection Agency. Cincinnati, Ohio. 31 pp.
- USEPA (2003a). Interim Reregistration Eligibility Decision for Atrazine. United States Environmental Protection Agency. Washington, D.C. 285 pp.
- USEPA (2005). Method 527. Determination of selected pesticides and flame retardants in drinking water by solid phase extraction and capillary column gas chromatography/mass spectrometry. United States Environmental Protection Agency. Cincinnati, Ohio. 44 pp.
- USEPA (2007). Chemical Summary, Atrazine. United States Environmental Protection Agency. Washington, DC. 12 pp.
- USEPA (2008). List of Drinking Water Contaminants & MCLs. United States Environmental Protection Agency. Washington, DC. 15 pp.
- USEPA (2010). Types of Pesticides. United States Environmental Protection Agency [en línea]. <http://www.epa.gov/pesticides/about/types.htm>. 12/03/2010.

- USGS (1999). The quality of our nations's waters nutrients and pesticides. United States Geological Suurvey. Reston, VA. 4 pp.
- Vaidyanathan L.V. y Eagle D.J. (1991). The influence of organic matter and clay on adsorption of atrazine by top soils. En: AdVances in soil organic matter research: The impact on agriculture and the enVironment. (W.S. Wilson, Ed.). The Royal Society of Chemistry, Cambridge, U.K., pp 381-391.
- WA Health (2011). Guide to Organochlorine pesticide residues in home garden soils. Western Australia Health. Australia. 7 pp.
- Wan H.B., Wong M.K. y Mok C.Y. (1994). Comparative study on the quantum yields of direct photolysis of organophosphorus pesticides in aqueous solution. J. Agric. Food Chem. 42, 2625-2630.
- Wang Z., Gamble D.S. y Langford C.H. (1991). Interaction of atrazine with Laurentian humic acid. Analytica Chimica Acta. 244, 135-143.
- WHO (2008). Guidelines for drinking-water quality. 3a ed. World Health Organization. Geneva, Switzerland. 515 pp.
- WHO (2009). The WHO recommended classification of pesticides by hazard and guidelines to classification: 2009. World Health Organization. Stuttgart, Germany. 78 pp.
- Wong F., Alegria H.A., Jantunen L.M., Bidleman T.F., Salvador-Figueroa M., Gold-Bouchot G., Ceja-Moreno V., Waliszewski S.M. y Infanzon R. (2008). Organochlorine pesticides in soils and air of Southern Mexico: Chemical profiles and potential for soil emissions. Atmos. Environ. 42, 7737-7745.
- Wood J.A. (1997). Herbicide contamination of prairie springs at ultratrace levels of detection. J. Environ. Qual. 26, 1308-1318.
- Xing B., Pignatello J.J. y Gigliotti B. (1996). Competitive sorption between atrazine and other organic compounds in soils and model sorbents. Environ. Sci. Technol. 30, 2432-2440.
- Young T.M. y Weber Jr. W.J. (1995). A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments: 3. Effects of diagenetic processes on sorption energetics. Environ. Sci. Technol. 29, 92-97.
- Zeng K., Hwang H. y Yu H. (2002). Effect of Dissolved Humic Substances on the Photochemical Degradation Rate of 1-Aminopyrene and Atrazine. Int. J. Mol. Sci. 3, 1048-1057.

- Zepp R.G., Schmoltzauer P.E. y Sink, R.M. (1985). Photosensitized transformation involving electronic energy transfer in natural waters: Role of humic substances. *Environ Sci Technol.* 19, 74-81.
- Zepp R.G., y Cline D.M. (1977). Rates of direct photolysis in the aqueous environment. *Environ. Sci. Technol.* 11, 359-366.
- Zhan M., Yang X., Xian Q. y Kong L. (2006). Photosensitized degradation of Bisphenol a involving reactive oxygen species in the presence of humic substances. *Chemosphere.* 63, 378-386.