



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES ZARAGOZA

**DETERMINACIÓN DEL PLAGUICIDA PARAQUAT
EN MUESTRAS TOMADAS DE LAS LAGUNAS DE
MONTEBELLO, CHIAPAS**

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
INGENIERO QUÍMICO**

P R E S E N T A:

KARINA BELLO GONZÁLEZ

DIRECTOR DE TESIS:

DR. LUIS ANTONIO GARCÍA VILLANUEVA

2016

CIUDAD DE MÉXICO





Universidad Nacional
Autónoma de México



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.

Jurado



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES "ZARAGOZA"

DIRECCIÓN

JEFE DE LA UNIDAD DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR PRESENTE.

Comunico a usted que al alumno(a) Bello González Karina con número de cuenta 41008391-8 de la carrera Ingeniería Química, se le ha fijado el día 01 del mes de Abril de 2016 a las 15:00 horas para presentar su examen profesional, que tendrá lugar en la sala de exámenes profesionales del Campus II de esta Facultad, con el siguiente jurado:

PRESIDENTE	I.Q. FRANCISCO JAVIER MANDUJANO ORTIZ
VOCAL	DR. LUIS ANTONIO GARCÍA VILLANUEVA
SECRETARIO	I.Q. JOSÉ MARIANO RAMOS OLMOS
SUPLENTE	I.Q. GONZALO RAFAEL COELLO GARCÍA
SUPLENTE	M. EN C. ANA LILIA MALDONADO ARELLANO

El título de la tesis que se presenta es: "Determinación del plaguicida paraquat en muestras tomadas de las Lagunas de Montebello, Chiapas".

Opción de Titulación: Tesis profesional

ATENTAMENTE
"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"
México, D. F. a 25 de Febrero de 2016.

DR. VÍCTOR MANUEL MENDOZA NUÑEZ
DIRECTOR



RECIBÍ:

OFICINA DE EXÁMENES PROFESIONALES
Y DE GRADO

Vo.Bo.

Dominga Ortiz Bautista
I.Q. DOMINGA ORTIZ BAUTISTA
JEFA DE LA CARRERA DE I.Q.



Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México, mi Alma Máter, por brindarme la oportunidad de pertenecer a su comunidad.

A la FES Zaragoza, por haber sido mi segunda casa durante mis años como estudiante.

Principalmente a mis papás Eva y Jorge; por haberme dado la oportunidad y la confianza de empezar otra vez en este camino de la licenciatura, por siempre haber estado ahí aguantando y alentando, por todo el esfuerzo y sacrificio que tuvieron que realizar para que este momento llegara, el logro también es de ustedes. De igual manera a mis hermanos Laura y Jorge que a pesar de todo siempre estamos apoyándonos.

A los amigos que estuvieron desde el inicio (Ale, Naye, Hiram, Chela, Gerardo, Candy, Guadalupe, y los que faltan) y en el final de la carrera (Liz, Blanca, Víctor, Milton, Ricardo, Daniel, René, Edgar, Irma, Mayumi), por haber hecho que los años de estudio fueran menos pesados, por los momentos que compartimos y que ahora son un grato recuerdo.

A Anel, porque a pesar de que te fuiste, me hiciste ver que no todo en este mundo es malo, por las cosas que hiciste por mí, sé puedo contar contigo siempre.

A esas personas que aparecieron en mi camino por alguna razón y sé que puedo contar con ellas (Esthela, Wendy, Verónica, Sarahí) y que a pesar de la distancia su amistad siempre es importante para mí.

Al profesor Francisco Ramírez (ESFM-IPN), por haberme enseñado a “nunca tirar la toalla” y que gracias a esa frase, ahora me encuentro alcanzando una meta más.

Al maestro Héctor Ordoñez (CENLEX-IPN), por siempre haber tenido palabras de aliento cuando me sentía decaer, por haberme enseñado que siempre hay que superarse y que a pesar de los obstáculos, siempre hay que estar con la frente en alto.

Al Dr. Luis, mi asesor; por la paciencia, confianza y tiempo, por hacerme ver que la Ingeniería Química es mucho más que un proceso.

A la Dra. Olivia Zamora, encargada del Laboratorio de Cromatografía del Instituto de Geología, UNAM, por todas las atenciones prestadas para la realización del trabajo y por compartirme su tiempo y sus conocimientos.

A la Dra. Georgina Fernández (Facultad de Ingeniería), la oportunidad que me brindó hizo que mi panorama en la ingeniería fuera más amplio.

Al honorable jurado, por el tiempo y las observaciones que hicieron para que este trabajo saliera adelante.

Gracias Dios por todo lo que me ha dado y por dejarme alcanzar este logro.



Lista de tablas

<i>Tabla 3. 1 Ejemplos de plaguicidas naturales y sintéticos.....</i>	<i>9</i>
<i>Tabla 3. 2 Clasificación según la plaga que ataca.....</i>	<i>9</i>
<i>Tabla 3. 3 Vida media de algunos plaguicidas..</i>	<i>10</i>
<i>Tabla 3. 4 Niveles de toxicidad para los plaguicidas.</i>	<i>10</i>
<i>Tabla 3. 5 Clasificación de los plaguicidas de acuerdo con la OMS.</i>	<i>11</i>
<i>Tabla 3. 6 Clasificación de acuerdo a la familia que pertenece.</i>	<i>12</i>
<i>Tabla 3. 7 Nombres comerciales del paraquat.</i>	<i>16</i>
<i>Tabla 3. 8 Propiedades del paraquat en presentación comercial.</i>	<i>18</i>
<i>Tabla 3. 9 Diferentes usos de los plaguicidas.</i>	<i>21</i>
<i>Tabla 4. 1 División de las instancias para el control de plaguicidas en México..</i>	<i>38</i>
<i>Tabla 4. 2 Plaguicidas restringidos en México.</i>	<i>39</i>
<i>Tabla 4. 3 Plaguicidas prohibidos en México.</i>	<i>39</i>
<i>Tabla 5. 1 Características de la membrana utilizada para el filtrado de las muestras...51</i>	
<i>Tabla 5. 2 Datos para elaboración de los estándares que serán ocupados para obtener la curva de calibración de paraquat.....</i>	<i>57</i>
<i>Tabla 5. 3 Concentraciones del radical paraquat y paraquat inicial.....</i>	<i>58</i>
<i>Tabla 6. 1 Valores de absorbancia obtenidos del radical paraquat.....</i>	<i>60</i>
<i>Tabla 6. 2 Valores de absorbancia obtenidos para cada muestra.....</i>	<i>61</i>
<i>Tabla 6. 3 Muestras de agua fortificadas con paraquat (4ppm).</i>	<i>62</i>
<i>Tabla 6. 4 Concentraciones de paraquat determinado en las muestras fortificadas con 4 ppm de este analito en ausencia y presencia de NH₄Cl.....</i>	<i>63</i>
<i>Tabla 6. 5 Concentraciones de paraquat determinadas en las muestras de agua de las Lagunas de Montebello.....</i>	<i>64</i>
<i>Tabla 7. 1 Límites máximos permisibles en agua potable para diferentes plaguicidas (μ/L).....</i>	<i>73</i>



Lista de figuras

<i>Figura 3. 1 Estructura química del paraquat.....</i>	<i>16</i>
<i>Figura 3. 2 Reducción de electrones.....</i>	<i>19</i>
<i>Figura 3. 3 Movimiento de electrones en la molécula de paraquat.....</i>	<i>19</i>
<i>Figura 3. 4 Esquema de un cromatógrafo de líquidos.....</i>	<i>26</i>
<i>Figura 3. 5 Espectro electromagnética.....</i>	<i>28</i>
<i>Figura 3. 6 Tabla de colores de la luz visible</i>	<i>29</i>
<i>Figura 3. 7 Esquema de un cromatógrafo de gases.....</i>	<i>30</i>
<i>Figura 3. 8 Diagrama de flujo para la obtención del paraquat.....</i>	<i>31</i>
<i>Figura 4. 1 Uso de los indicadores de la gestión de sustancias químicas y su desempeño.....</i>	<i>44</i>
<i>Figura 5. 1 Mapa satelital del estado de Chiapas.....</i>	<i>47</i>
<i>Figura 5. 2 Imagen satelital de la ubicación de las lagunas estudiadas.</i>	<i>48</i>
<i>Figura 5. 3 Membranas de filtración utilizadas para el tratamiento de las muestras.....</i>	<i>52</i>
<i>Figura 5. 4 Sistema de micro-filtración utilizado.....</i>	<i>53</i>
<i>Figura 5. 5 Reacción del paraquat para obtener el radical.....</i>	<i>54</i>
<i>Figura 6. 1 Curva de calibración obtenida para la determinación de paraquat.....</i>	<i>60</i>
<i>Figura 7. 1 Incidencia de intoxicación en México.....</i>	<i>67</i>
<i>Figura 7. 2 Intoxicación por plaguicidas en Chiapas</i>	<i>68</i>



Índice General

Juradoii

Agradecimientos.....iii

Lista de tablasiv

Lista de figuras.....v

Índice General.....vi

Capítulo 1. Introducción 2

Capítulo 2. Objetivos y alcances 5

2.1. Objetivo General..... 5

2.2. Objetivos Particulares..... 5

2.3. Alcances 5

Capítulo 3. Marco teórico 7

3.1. Antecedentes..... 7

3.2. Plaguicidas 8

3.2.1. Definición 8

3.2.2. Clasificación 8

3.2.2.1. Origen 9

3.2.2.2. Tipo de plaga 9

3.2.2.3. Persistencia 10

3.2.2.4. Toxicidad 10

3.2.2.5. Peligrosidad 11

3.2.2.6. Familia química 11

3.3. Herbicidas 12

3.3.1. Clasificación 13

3.4. Paraquat 16

3.4.1. Definición e historia 16

3.4.2. Propiedades fisicoquímicas 17

3.4.3. Mecanismo de acción 18

3.4.4. Usos..... 20



3.5. Evaluación toxicológica.....	21
3.5.1. En el ser humano	22
3.5.1.1. Vía cutánea.....	22
3.5.1.2. Inhalación	23
3.5.1.3. Vía oral	23
3.5.2. Suelo.....	24
3.5.3. Agua	24
3.5.4. Aire.....	25
3.6. Métodos de detección.....	26
3.6.1. HPLC	26
3.6.3. Espectrofotometría.....	27
3.6.4. Cromatografía de gases	29
3.7. Proceso de producción del paraquat	31
Capítulo 4. Legislación de plaguicidas en México	34
4.1. Inicios de la política ambiental en México	34
4.2. Leyes a favor del medio ambiente	36
4.3. Acuerdos Internacionales de México en pro del medio ambiente	42
4.3.1. Acuerdo para la cooperación Ambiental de América del Norte	42
Capítulo 5. Metodología y caso de estudio	46
5.1. Descripción general	46
5.2. Caso de estudio	46
5.2.1. Descripción de la zona	46
5.2.1.1. Clima.....	48
5.2.1.2. Geología	49
5.2.1.3. Geomorfología	49
5.2.1.4. Vegetación.....	49
5.4. Preservación y almacenamiento.....	50
5.5. Filtración	51
5.6. Preparación de las disoluciones	53
5.6.1. Cloruro de amonio (NH ₄ Cl) al 2.5% m/v	55
5.6.2. Hidróxido de sodio (NaOH) 0.1 F	55
5.6.3. Ditionito de sodio (Na ₂ O ₄ S ₂) 0.8% m/v en NaOH	56
5.6.4. Preparación de la disolución estándar (stock).....	56



5.6.5. Preparación de las muestras de agua	58
Capítulo 6. Resultados	60
Capítulo 7. Análisis y discusión de resultados	66
7.1. Consecuencias en el ser humano	66
7.2. Consecuencias en el medio ambiente	68
7.3. Aplicación de leyes	72
Conclusiones	75
Referencias	77



CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

Capítulo 1. Introducción

Con el paso del tiempo, los agricultores se han visto en la necesidad de ampliar sus producciones debido al incremento de la humanidad, por ello han buscado compuestos químicos cada vez más eficientes para conseguir su objetivo de producción. La industria química ha sabido cumplir con esas necesidades.

El uso de plaguicidas tuvo un crecimiento muy significativo, los agricultores solían utilizar productos muy sencillos y naturales, hasta que llegó la Revolución Industrial y trajo consigo nuevos compuestos para combatir insectos, plantas, hongos, etc. En esa época es cuando surgen los plaguicidas sintéticos, lo que trajo consigo su alta demanda debido a su eficacia.

En la actualidad, el uso de estos productos ha perjudicado de manera significativa al medio ambiente, esto es notorio en algunos campos de cultivo, los cuales han dejado de útiles por el uso excesivo de ellos, en el caso de las aguas se han visto deterioradas ya que estos productos han sido muy dañinos para los seres vivos, llámense plantas y animales acuáticos.

En este trabajo de tesis se presenta una metodología para observar la presencia de plaguicidas en las aguas de las lagunas de Montebello, Chiapas, debido a que una de las principales características de estas lagunas son sus colores azules, turquesa, verdes, entre otros; hoy en día, estos colores se están perdiendo, para lo cual existen diferentes hipótesis, una de ellas, es debido al uso de plaguicidas.

Para el caso que se va a estudiar, es detectar la presencia del plaguicida conocido como paraquat, uno de los más populares en la agricultura así como también uno de los más tóxicos que existe a nivel mundial, al grado de estar prohibido su uso en algunos países.

La descripción general de este trabajo de tesis se presenta a continuación:

Marco Teórico. En este apartado se mencionan los antecedentes de los plaguicidas así como también su clasificación, de manera específica se habla



de los herbicidas, definición y clasificación. Además de las principales características del paraquat, propiedades fisicoquímicas, mecanismo de acción, etc. Así como también un poco de la evaluación toxicológica y los métodos de detección más usados para identificar a ese plaguicida.

Legislación de los plaguicidas en México. Se da a conocer como se encuentran las leyes que están a favor del cuidado del medio ambiente, así como también conocer que dependencias están al frente del control de plaguicidas en México.

Metodología y caso de estudio. Se mostrará la manera en que se llevan a cabo las determinaciones en el laboratorio, es decir, desde la toma de muestras hasta su tratamiento final en el laboratorio.

Análisis y discusión de resultados. Presenta un análisis de los resultados obtenidos del capítulo anterior.

Por último, se muestran las conclusiones y referencias.



CAPÍTULO 2

OBJETIVOS Y

ALCANCES

Capítulo 2. Objetivos y alcances

2.1. Objetivo General

Llevar a cabo las determinaciones del plaguicida Paraquat en muestras de agua tomadas en las Lagunas de Montebello, Chiapas, utilizando la técnica de espectrofotometría.

2.2. Objetivos Particulares

- Investigar sobre el paraquat, sus usos y toxicidad en medios impresos y electrónicos.
- Investigar sobre las técnicas para la preparación y el análisis del paraquat en muestras de agua superficial.
- Analizar las muestras tomadas en las Lagunas de Montebello.

2.3. Alcances

- Se considerarán las muestras de agua tomadas durante el periodo de lluvias de las Lagunas de Montebello: Balantetic, Vuelta el agua, San Lorenzo, Yalmus, Bosque Azul.
- Las muestras consideradas son muestras simples y tomadas a un metro de profundidad



CAPÍTULO 3

MARCO

TEÓRICO

Capítulo 3. Marco teórico

3.1. Antecedentes

La agricultura es una de las principales actividades económicas en el mundo y México no es la excepción. Agricultura es la ciencia que se ocupa de cultivar la tierra para la obtención de materias primas y además, incluye el financiamiento, producción, venta y distribución de productos agrícolas [Delgado, 2003]

Debido al incremento de la población, esta actividad ha tenido que aumentar sus producciones lo que trae consigo que ciertos animales, plantas, entre otros perjudiquen los plantíos, esto implicó que los agricultores hicieran uso de ciertas sustancias para alejarlos.

El uso de plaguicidas se remonta a épocas muy antiguas, una primera etapa surgió desde tiempos antes de Cristo hasta mediados del S. XIX donde se utilizaban productos naturales como: sal común, tabaco, etcétera. Con el pasar de los años, estos productos fueron perdiendo efectividad debido a la naciente industrialización que trajo la necesidad de un incremento en las producciones, lo que implicó el uso de sustancias más efectivas. [Botello et al, 2005].

La revolución industrial trajo un crecimiento en las zonas urbanas así como también la dependencia de consumir más productos de las zonas rurales; aquí fue donde la Industria Química vio una gran oportunidad ya que se dispuso a crear productos nuevos y más eficaces productos para controlar plagas de manera fácil y económica. [Albert, 1997].

La mayoría de estos plaguicidas son de origen orgánico, uno de los primeros en tener gran aceptación fue el DDT (diclorodifeniltriclorado) y el cual dio la pauta para la creación de otros. [Guitar, 2014]. El problema que surgió fue el incremento en los niveles de toxicidad de estos. [Albert, 1997].

En nuestro país se han utilizado plaguicidas desde finales del S.XIX y hasta mediados del siglo pasado donde se usaban aproximadamente 40



compuestos diferentes de origen inorgánico entre estos, arseniato de plomo, aceto-arseniato de cobre (Verde de París) y una mezcla de sulfato de cobre y cal conocida como Caldo de Bordelés.

Debido a la alta toxicidad de muchos plaguicidas, algunos países han tomado la iniciativa de reducir o prohibir su uso, esto por los daños ocasionados al medio ambiente; y a los mismos cultivos los que pueden afectar al ser humano. [Albert, 1997].

3.2. Plaguicidas

3.2.1. Definición

De acuerdo con la Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y Alimentación (FAO, por sus siglas en inglés), los plaguicidas se definen como: <<cualquier sustancia o mezcla de sustancias destinadas a prevenir, destruir o controlar cualquier plaga, incluyendo los vectores de enfermedades humanas o de los animales, las especies no deseadas de plantas o animales que causan perjuicio o que interfieren de cualquier otra forma en la producción, elaboración, almacenamiento, transporte o comercialización de alimentos, productos agrícolas, madera y productos de madera o alimentos para animales, o que pueden administrarse a los animales para combatir insectos, arácnidos u otras plagas en o sobre sus cuerpos>> [FAO, 2005].

3.2.2. Clasificación

Los plaguicidas pueden clasificarse de diferentes formas, por ejemplo, por su estructura química, modo de acción, entre otras. La acción del plaguicida depende del tipo de plaga a atacar. La siguiente clasificación da una visión más amplia de estos productos. [Botello et al, 2005].



3.2.2.1. Origen

En esta clasificación podemos identificar plaguicidas naturales y sintéticos que a su vez, tienen una sub-clasificación que se puede observar en la tabla 3.1 con algunos ejemplos. [Albert, 1997].

Tabla 3. 1 Ejemplos de plaguicidas naturales y sintéticos. (Fuente: Albert, 1997).

	Naturales	Sintéticos
Orgánicos	Nicotina Piretrinas Rotenona Sabatilla	DDT 2,4-D Malatión Cipermetrina
Inorgánicos	Arseniato de plomo Sulfato de cobre	
Organometálicos	No hay	Derivados de : Tributilestaño Metilmercurio

3.2.2.2. Tipo de plaga

Esta clasificación hace referencia a las plagas que son atacadas. [Albert, 1997]. La tabla 3.2 muestra el nombre del plaguicida con su respectiva plaga a atacar.

Tabla 3. 2 Clasificación según la plaga que ataca. (Fuente: SEMARNAT b).

Plaguicida	Ataca a:
Insecticida	Insectos
Fungicida	Hongos
Molusquicida	Moluscos
Ovicida	Huevecillo
Herbicida	Malezas
Acaricida	Ácaros
Rodenticida	Roedores
Nematicida	Nemátodos

3.2.2.3. Persistencia

Este tipo de clasificación se basa en la persistencia de los plaguicidas en el medio ambiente, en la tabla 3.3 se observa el tiempo de vida media de algunos de ellos. [Albert, 1997].

Tabla 3. 3 Vida media de algunos plaguicidas. (Fuente: Botello et al, 2005).

Clase	Vida media	Plaguicida
Baja	0 – 12 semanas	Malatión
Moderada	1 – 18 meses	Atrazina
Alta	Hasta 20 años	DDT
Permanentes	Mayor a 20 años	Arsenicales

3.2.2.4. Toxicidad

Esta clasificación agrupa los efectos que surgen debido al uso de estas sustancias, ya que es importante llevar un seguimiento epidemiológico. [Albert, 1997]. La tabla 3.4 muestra los niveles de toxicidad y ejemplos.

Tabla 3. 4 Niveles de toxicidad para los plaguicidas. (Fuente: Granados, 2013).

Clase	Toxicidad	Ejemplos
Clase IA	Extremadamente peligrosos	Paratión, dieldrín
Clase IB	Altamente peligrosos	Eldrín, diclorvos
Clase II	Moderadamente peligrosos	DDT, clordano
Clase III	Ligeramente peligrosos	Malatión

3.2.2.5. Peligrosidad

Esta clasificación se deriva de la anterior y es recomendada por la OMS (Organización Mundial de la Salud) donde se agrupan las formulaciones de los plaguicidas de acuerdo con la dosis letal media (DL₅₀) por vía oral o dérmica.

La dosis letal media (DL₅₀) se refiere a que la dosis determinada es letal para el 50% de los animales que son expuestos o que la dosis produce un 50% de mortalidad. [Durán, 2002].

Para esta clasificación se toma en cuenta el tipo de formulación y la vía de exposición. La tabla 3.5, muestra los datos de toxicidad que se toman en cuenta de acuerdo a su clase.

Tabla 3. 5 Clasificación de los plaguicidas de acuerdo con la OMS. (Fuente: Albert, 1997).

Clase	Peligrosidad	DL ₅₀ para rata, mg/kg de peso corporal			
		Vía oral		Vía dérmica	
		Sólidos*	Líquidos*	Sólidos	Líquidos
Ia	Extremadamente peligroso	5 ó menos	20 ó menos	10 ó menos	40 ó menos
Ib	Altamente peligroso	5 – 50	20 – 200	10 – 100	40 – 400
II	Moderadamente peligroso	50 – 500	200 – 2000	100 - 1000	400 – 4000
III	Ligeramente Peligrosos	>500	>2000	>1000	>4000

*El término sólido o líquido se refiere al estado físico de la formulación.

3.2.2.6. Familia química

La clasificación de este tipo contiene 12 familias diferentes. Por ejemplo, los organoclorados, organofosforados, etc. [Botello, et al 2005]. La tabla 3.6 muestra el tipo de familia y algunas sustancias ejemplos pertenecientes a cada una de ellas.



Tabla 3. 6 Clasificación de acuerdo a la familia que pertenece. (Fuente: Granados, 2013).

Familia química	Ejemplos
Organoclorados	DDT, aldrín, endosulfán, aldrín
Organofosforados	Bromophos, diclorvos, malatión
Carbamatos	Carbaryl, methomyl, propoxur
Tiocarbamatos	Ditiocarbamato, mancozeb, maneb
Piretroides	Cypermethrin, fenvalerat, permethrin
Derivados bipiridilos	Clomequat, diquat, paraquat
Derivados del ácido fenoxiacético	Dicloroprop, picram, silvex
Derivados cloronitrofélicos	DNOC, dinoterb, dinocarp
Derivados de triazinas	Atrazina, ametryn, desmetryn
Compuestos orgánicos del estaño	Cyhexatin, dowco, plictrán
Compuestos inorgánicos	Arsénico pentóxido, obpa, fosfito de magnesio
Compuestos de origen botánico	Rotenona, nicotina, aceite de canola

3.3. Herbicidas

Un herbicida es un producto o mezcla de productos que es utilizado para prevenir o evitar el crecimiento de hierbas no deseables [Mendoza, 2011], son el segundo tipo de plaguicidas más usados por el hombre y pueden pasar a las aguas tanto superficiales como subterráneas mediante arrastre por lluvias, lixiviación, lavado de las propias plantas por riego, precipitaciones etc. [Marín, 2003].

A menudo se usan para eliminar la maleza sin causar pérdidas en la vegetación, usados en la agricultura han reemplazado el trabajo del hombre lo que ha provocado pérdidas laborales. Aunque también se utilizan para eliminar plantas en las orillas de algunas carreteras, vías del tren y en los trazados de líneas de alta tensión [Baird, 2001].



3.3.1. Clasificación

Una buena clasificación puede llevar mucho tiempo y dedicación pero, a pesar de que existen varias, ninguna es del todo adecuada a consecuencia de la gran diversidad que existe en torno a usos, familias químicas por mencionar algunas. Hace años se clasificaban de acuerdo a su estructura química pero han surgido una gran variedad que hace un poco más complicado clasificarlos y más aún el hecho de saber que cada uno tiene su utilidad. [Zimdahl, 2013].

Los herbicidas pueden ser clasificados de la siguiente manera y es una de las más completas. [Rosales, 2006]:

- I. Época de aplicación
- II. Selectividad
- III. Tipo de acción
- IV. Familia química
- V. Modo de acción

I. Época de aplicación

La aplicación por época de aplicación se basa en el estado de desarrollo del cultivo y/o de las malezas. Dentro de esta clasificación, se encuentra una sub-clasificación, la cual se describe a continuación [Lichtfouse, 2014]:

- i. Pre-siembra.- Los herbicidas que se utilizan son no selectivos y se aplican antes de plantar ya que tiene como finalidad evitar que nazcan malas hierbas.
- ii. Pre-emergencia.- Este tipo de herbicidas no previene la germinación de las malas hierbas pero no permite su crecimiento en la zona en la que fue aplicado.
- iii. Post-emergencia.- Estos son aplicados una vez que salieron los brotes a la superficie y se requiere de un cierto número de aplicaciones para que se pueda absorber en las raíces de las plantas que no se desean.



II. Selectividad

De acuerdo a su selectividad, los herbicidas pueden ser clasificados como selectivos y no selectivos.

Los herbicidas selectivos, son aquellos que a ciertas dosis, formas y épocas de aplicación eliminan a algunas plantas sin dañar significativamente a otras, por ejemplo, la atrazina. Los herbicidas no selectivos son los que ejercen su toxicidad sobre toda clase de vegetación y deben utilizarse en terrenos sin cultivo o bien evitar el contacto con las plantas cultivadas, por ejemplo el glifosato [Rosales, 2006].

III. Tipo de acción

Por su tipo de acción los herbicidas pueden ser:

- i. De contacto.- Son los herbicidas que eliminan las partes que entran en contacto con este y necesitan una buena aplicación para el buen control de la maleza.
- ii. Sistémicos.- Se aplican al suelo y son absorbidos por toda la planta incluyendo sus raíces, por ello se usan para controlar la maleza perenne.

IV. Familia química

La clasificación de acuerdo a la familia química se basa en la composición de los diferentes ingredientes activos usados como herbicidas, dentro de una familia química hay propiedades químicas similares y generalmente tienen el mismo modo de acción. Algunos ejemplos de las principales familias químicas de herbicidas son: [Rosales, 2006].

- i. Triazinas
- ii. Dinitroanilinas
- iii. Fenoxiacéticos
- iv. Cloroacetamidas
- v. Ciclohexanodionas
- vi. Sulfonilureas
- vii. Bipiridilos



V. Modo de acción

El modo de acción es la sucesión de eventos que ocurren desde la absorción del herbicida hasta la muerte de la planta. Los herbicidas con el mismo modo de acción tienen el mismo comportamiento de absorción y transporte y producen síntomas similares en las plantas tratadas. [Rosales, 2006].

Existen 7 diferentes tipos de modo de acción de los herbicidas, a continuación se da una breve explicación de cada uno de ellos [Labrada et al, 1996].

- i. Inhibidores de la síntesis de aminoácidos.- Todos los herbicidas dentro de este modo de acción actúan sobre enzimas específicas para prevenir la producción de aminoácidos
- ii. Inhibidores del crecimiento de las plántulas.- Los herbicidas requieren ser aplicados al suelo y ya sea inhibir el crecimiento radical o el del brote de plántulas en emergencia.
- iii. Reguladores del crecimiento.- esta clase de herbicidas imita la acción de las auxinas naturales de la planta, causando un crecimiento rápido y descontrolado.
- iv. Inhibidores de la fotosíntesis.- Los herbicidas dentro de este modo de acción, inhiben uno de varios sitios de enlace en el proceso de la fotosíntesis, la planta no puede elaborar su comida
- v. Inhibidores de la síntesis de lípidos.- Si no se producen lípidos dentro de la planta entonces no continúa la producción de membranas celulares, por lo que se detiene el nuevo crecimiento.
- vi. Rompen membranas celulares.- Reaccionan dentro de la planta para formar compuestos como superóxidos y radicales hidroxilo, que destruyen las membranas. Solamente afectan áreas de las plantas con las que entran en contacto.
- vii. Inhibidores de pigmentos.- Previenen la producción de compuestos que protegen a la planta de la destrucción de la clorofila. En lugar de ser verdes, los tejidos cambian a un tono blanco.



3.4. Paraquat

3.4.1. Definición e historia

Es un compuesto cuaternario de amonio que forma parte de un grupo de herbicidas conocidos comúnmente como “quats” [Maya et al, 2011], herbicida de contacto perteneciente a la familia de los bipyridilos, de tipo no selectivo y su estructura se muestra en la figura 3.1, de los más utilizados y vendidos en el mundo así como también uno de los más tóxicos. [Labrada et al, 1996].

El paraquat lleva ese nombre solo para el catión, cuando está en forma de cloruro es aparentemente debido a que se encuentra ionizado. Su nombre químico es ión de 1,1'-dimetil-4,4'-bipiridilo. [Lott et al, 1978].



Figura 3. 1 Estructura química del paraquat. (Fuente: INCHEM, 1984).

Su nombre comercial más común es “Gramoxone”, pero también es comercializado bajo otras marcas como las que se muestran en la tabla 3.7 [Bello, 2007]:

Tabla 3. 7 Nombres comerciales del paraquat. (Fuente: Bello, 2007).

ACTOR	FEDEXONE	INVERQUAT
AGROCUAT	FORMUQUAT	KAYQUAT
ATILA	FUEGO	K-QUAT
CEKUQUCAT	GOLDQUAT	MALEXON
CHAPEADOR	GRAMECOOP	PILARXONE
CRISQUAT	GRAMINEX	PREGNONE
DAVIQUAT	GRAMOCIL	QUATZONE
DEXURON	GRAMONOL	RADEX-D
CAFESAQUAT	GRAMOXONE	SERAXONE
CASUKU	GRAMURAL	SERQUAT
ESCOPETA	HERBAXONE	ULTRAGRASS
ESGRAM	HERBIQUAT	WEEDOL
EXPRONE	HERQUAT	

El paraquat fue descubierto en 1882 y ha sido utilizado desde 1932 como un indicador de óxido-reducción bajo el nombre de metilviológeno. [Carmona, 2006], esto debido a que el radical libre tiene una tonalidad entre azul y violeta. [Lott et al, 1978].

Sus propiedades herbicidas fueron descubiertas hasta 1955 en los laboratorios de Industrias Químicas Imperiales (ICI, por sus siglas en inglés) en Londres, Inglaterra, esto trajo consigo que lo produjeran y comercializaran en 1962 bajo el nombre de Gramoxone; desde entonces se ha utilizado en más de 120 países en el mundo.

Para 1969 fue introducido a México y América Latina por un grupo de empresas de la corporación Transquímica de México y Petroquímica de Bajío ambas, subsidiarias del grupo corporativo Celamex. [Srinivasan, 2003].

3.4.2. Propiedades fisicoquímicas

De manera general, son compuestos muy solubles en agua, poco volátiles, presentan una o dos cargas positivas en su estructura y estas características son muy importantes al momento de establecer el procedimiento para el tratamiento de la muestra y el método para su posterior análisis. [Carmona, 2006].

La tabla 3.8 muestra las propiedades de este herbicida en su presentación comercial.

Es soluble en metanol y solventes polares, insoluble en solventes orgánicos no polares. Es hidrolíticamente estable bajo condiciones ácidas, se hidroliza bajo condiciones alcalinas [Carmona, 2006] y es fotoquímicamente descompuesto por radiación ultravioleta en soluciones acuosas [Wayland, 2010].



Tabla 3. 8 Propiedades del paraquat en presentación comercial. (Fuente: FARMEX).

Nombre común	Paraquat
Nombre químico	Dicloruro de 1,1'-dimetil, 4,4'-bipiridilo
Fórmula empírica	$C_{12}H_{14}N_2Cl_2$
Peso molecular	257.2 g/mol
Estado físico	Líquido
Color	Verde/azul
Olor	Fuerte y muy parecido a la piridina
Punto de fusión	175 – 180°C
Punto de ebullición	Se descompone a los 340°C antes de ebullicir
Presión de vapor	$<1 \times 10^{-8}$ kPa a 25 °C
Solubilidad en agua (a 20°C)	620 g/L (pH 7)
Densidad	1.25 g/cm ³
pH	4-8

3.4.3. Mecanismo de acción

El mecanismo de acción del paraquat consiste en la formación de radicales libres debido a la reducción del ión y la auto-oxidación del mismo para obtener la molécula original.

Se cree que el radical no es un compuesto tóxico, lo que hace que este herbicida sea tóxico es la formación de radicales hidroxilo o el peróxido de hidrógeno ya que este último es el que ataca los cloroplastos y las membranas celulares lo que provoca que las plantas muestren los efectos del paraquat unas horas después de la aplicación. [Labrada et al, 1996].

Si se riegan las plantas antes de la exposición a la luz solar, no se produce la desecación y el paraquat permanece inalterado en la planta. El paraquat compite durante la fotosíntesis con el NADP (Nicotinamida adenina dinucleótido fosfato), por los electrones que facilita un sistema de transferencia en el cloroplasto. Esta forma de actuar es importante en relación al mecanismo de toxicidad del paraquat en el organismo [Bonavía, et al 1991].

Varios tipos de sales de bipiridilo han mostrado interesantes propiedades herbicidas y las más importantes de estas, son ejemplificadas por el paraquat dicloruro y el diquat bromuro. La actividad herbicida parece depender, en parte, de la facilidad (reversible) de la reducción de un electrón de paraquat y diquat a



3.4.4. Usos

El paraquat es usado como herbicida, desecante, defoliante y regulador de crecimiento vegetal, para controlar malas hierbas de hoja ancha y pastos en más de 100 diferentes cultivos, incluyendo plantaciones, en cultivos de maíz, huertos de papas, arroz y algodón, plantíos de trigo, manzanas, naranjas, café y cocoa [Baird, 2001].

Desafortunadamente también tiene un mal uso en algunas partes del mundo y es que suele ser utilizado para que la gente se suicide; con mucho la causa más grande de intoxicaciones no por cuestiones laborales sino por decisión propia; este es el principal problema del paraquat, si fuera prohibido a nivel mundial y no fuera tan disponible, muchas miles de vidas se podrían haber salvado, ya sea desde intoxicación en el trabajo, suicidio o accidentes de niños. [Meriel, 2011].

El uso dado a los plaguicidas ha sido múltiple y variado como se explica en la tabla 3.9, lo que explica su ubicuidad (es decir, que tiene la capacidad de estar presente en varias partes al mismo tiempo). [Ramírez y Lacasaña, 2001].



Tabla 3. 9 Diferentes usos de los plaguicidas. (Fuente: Ramírez y Lacasaña, 2001).

Actividad	Uso
Agricultura	Control de vectores de enfermedades como: malaria, dengue, enfermedad de Chagas, Control de plagas (roedores) y erradicación de plantaciones cuyo producto final sea droga ilícita.
Salud Pública	Tratamiento de edificios públicos y privados, y en la industria ferroviaria y de navegación marítima y aérea.
Tratamiento de estructuras	
Mantenimiento de áreas verdes	Tratamiento de parques, jardines, áreas de recreo, campos de golf y autopistas, vías férreas, andenes, torres con líneas de alta tensión y postes.
Mantenimiento de reservas de agua	Tratamiento de grandes reservas de agua, naturales o artificiales, presas, albercas y piscinas.
Industria	En la fabricación de neveras, equipos eléctricos, pinturas, resinas, pegamentos. En la industria de la alimentación, para la preservación de alimentos frescos como carnes, pescados, etc.
Hogar	Incorporados en productos como cosméticos, champús, jabones y repelentes de insectos, productos para el cuidado de las mascotas y plantas, además del uso de insecticidas.

3.5. Evaluación toxicológica

Debido al aumento en el uso de plaguicidas en los últimos años, ha tenido como consecuencia altos índices de intoxicación en la población dedicada al sector agrícola y que ha visto perjudicada su salud debido a la deficiencia en las medidas de seguridad que muchas veces desconocen y traen graves consecuencias. [Hernández et al, 2007].



3.5.1. En el ser humano

El paraquat contiene una de las más altas toxicidades de entre todos los herbicidas ya que al estar en contacto con el ser humano, sea cual sea la vía de exposición se acumula en los pulmones y riñones. [Klaassen y Watkins, 2012].

En los pulmones desarrolla en primer lugar edema pulmonar hasta una fibrosis pulmonar. Otros de los órganos que se dañan son los riñones ya que provoca fallo renal debido a que el paraquat se elimina por la orina. [Haley y Berndt, 1987].

La intoxicación por paraquat se puede dividir en 3:

- Intoxicación leve: Es con una cantidad <20mg/kg de peso corporal, causa síntomas gastrointestinales.
- Intoxicación moderada severa: Equivale de 20 a 40mg/kg (10 a 20ml con una concentración de 20% a 24%) provoca fallo renal, algunos pacientes mueren en 2 o 4 semanas.
- Intoxicación severa: Más de 40mg/kg (20ml con una concentración de 20% a 24%) provoca fallas en el corazón, hígado, riñones y páncreas, las personas fallecen en 24 o 48 horas. [Kaloyanova y Batawi, 2000].

3.5.1.1. Vía cutánea

La piel normal intacta provee una barrera contra la absorción y toxicidad sistémica sin embargo, si hay un contacto prolongado puede haber un daño extenso en la piel y el envenenamiento sistémico puede ocurrir y resultar en una severa toxicidad e incluso la muerte. [INCHEM, 2000].

Los estudios llevados a cabo en colaboración con Syngenta (y sus antecesores) llegaron a la conclusión de que el paraquat es poco probable que cause graves problemas de salud en el trabajo, a pesar de varios de los estudios que muestran un 40-50% de los trabajadores experimentan efectos



tópicos Syngenta sabe la toxicidad del paraquat a pesar de ello dice que puede ser aplicado con seguridad teniendo las medidas necesarias.

Otros investigadores han llegado a la conclusión de que los rociadores de paraquat están continuamente en riesgo de altas exposiciones que pueden dar lugar a lesiones graves e intoxicación [Meriel, 2011].

3.5.1.2. Inhalación

La industria no considera que la inhalación sea un problema ya que el paraquat es no volátil, ya que las gotitas que se rocían son demasiado grandes para entrar en las vías respiratorias. [Meriel, 2011].

No ha habido casos documentados de intoxicación por inhalación de gotas microscópicas aunque la experimentación animal arroja datos de alta toxicidad de los aerosoles con partículas de tamaño menor a $5\mu\text{m}$. [INCHEM, 2000].

Además, las gotitas de aerosol que arrojan los rociadores se depositan en la nariz donde irritan el tejido de la mucosa y provocan hemorragias nasales, que son frecuentemente reportadas como efectos agudos de la inhalación aunque no se sabe a ciencia cierta si estos efectos sean relevantes para la absorción y envenenamiento [Meriel, 2011].

3.5.1.3. Vía oral

La exposición oral puede ocurrir cuando el operador se traga el "escurrimiento" en su rostro, cuando se trabaja en una niebla del aerosol o al tragar paraquat inhalando por la nariz y, cuando se tiene la iniciativa de tomarlo es cuando se presentan los malestares o la muerte por la ingesta del paraquat.



3.5.2. Suelo

El paraquat es muy persistente en el suelo, la adsorción aumenta al incrementar el pH y disminuye con el aumento de la acidez. La fuerte adherencia al suelo limita la disponibilidad de paraquat a las plantas u otros organismos; por lo tanto, se biodegrada muy lentamente [Meriel, 2011].

El paraquat adsorbido es biológicamente inactivo y, en uso agrícola normal, no hay productos metabólicos o de degradación nociva. En múltiples ensayos de pulverización, los residuos de paraquat en el suelo variaron desde 22 hasta 58 mg/kg. En condiciones de campo, el paraquat residual se redistribuye lentamente. Estudios de campo a largo plazo han demostrado tasas de degradación de 10.5% anual, que suele ser suficiente para evitar la saturación de la capacidad de desactivación del suelo [INCHEM, 1991].

3.5.3. Agua

Los plaguicidas y productos químicos orgánicos sintéticos no han dejado de ser un problema en Delta, California, una región de gran riqueza ecológica que recibe el agua de casi una parte del estado.

En un programa de monitoreo por el Departamento de Recursos Hídricos de California (CDWR, por sus siglas en inglés), 24 plaguicidas fueron detectados en concentraciones ligeramente superiores a los niveles de detección y ninguno estaba por encima de los estándares de agua potable.

El paraquat fue detectado en una locación (Vernalis) a 74 mg/L. En este monitoreo, los periodos de muestreo que fueron seleccionados coincidieron con la aplicación de plaguicidas del verano, el agua superficial de invierno que escurrió y la aplicación pre-emergente de la primavera, así que es una muy alta posibilidad de que los plaguicidas fueran encontrados en los sitios monitoreados [Wang, 1994].



La toxicidad del paraquat para los peces no suele representar un riesgo grave y depende de la especie, del tamaño del pez y de la dureza del agua. Un efecto indirecto, asociado con su uso para eliminar las malezas acuáticas, puede ser el aumento de malezas en descomposición en el agua y la consecuente disminución de oxígeno disponible para los peces, lo que puede ser letal para algunas especies [Botello, et al 2005].

La intensidad y frecuencia del aporte de agua, ya sea por lluvia o riego, afectan en gran medida al movimiento y distribución de los plaguicidas en el suelo. Las lluvias que ocurren poco después de la aplicación de un plaguicida tienen una gran influencia en la cantidad de plaguicida lavado, ya que la retención aumenta progresivamente con el tiempo de residencia. De este modo, cuando los plaguicidas son aplicados en otoño, el riesgo de lavado y por tanto el riesgo de contaminación será mayor que si el plaguicida es aplicado durante la primavera [Guzmán, 2007].

3.5.4. Aire

El paraquat tiene una muy baja presión de vapor ($<10^{-8}$ kPa a 25°C) y es no volátil, es probable que existan partículas en la atmósfera. Debido a su alta solubilidad en agua, el paraquat en fases de vapor y partículas puede ser eliminado parcialmente por la lluvia o la nieve [Meriel, 2011].

La cantidad de paraquat presente en polvo en el aire se encuentra en un rango $0.0004\text{-}0.001$ mg / m^3 . El paraquat fue tan fuertemente ligado a las partículas de polvo que no ejerce ningún efecto toxicológico en ratas que fueron expuestas a través de la inhalación [INCHEM, 1991].

La presencia de plaguicidas en lugares lejanos a las zonas de aplicación se hace cada vez mayor por lo cual, la contaminación en aguas superficiales es muy probable. [Morell y Hernández, 2000].



3.6. Métodos de detección

3.6.1. HPLC

La Cromatografía de Líquidos de Alta Eficacia (HPLC, por sus siglas en inglés), es una técnica cromatográfica que se usa para separar componentes a partir de interacciones químicas entre el analito y la columna cromatográfica la cual, forma parte de la instrumentación del equipo. [Aburra, 2003].

Esta técnica ha sido utilizada por años en varios laboratorios para realizar análisis ambientales. Comúnmente, se utiliza la cromatografía de gases, cuando esta no provee buenos resultados debido por ejemplo, a la labilidad térmica o algunas otras razones. El uso de esta técnica ha ido aumentando así como también el uso de sustancias químicas como los pesticidas y se convierte en una buena alternativa para el análisis de los mismos. [Lough y Warner 1995].

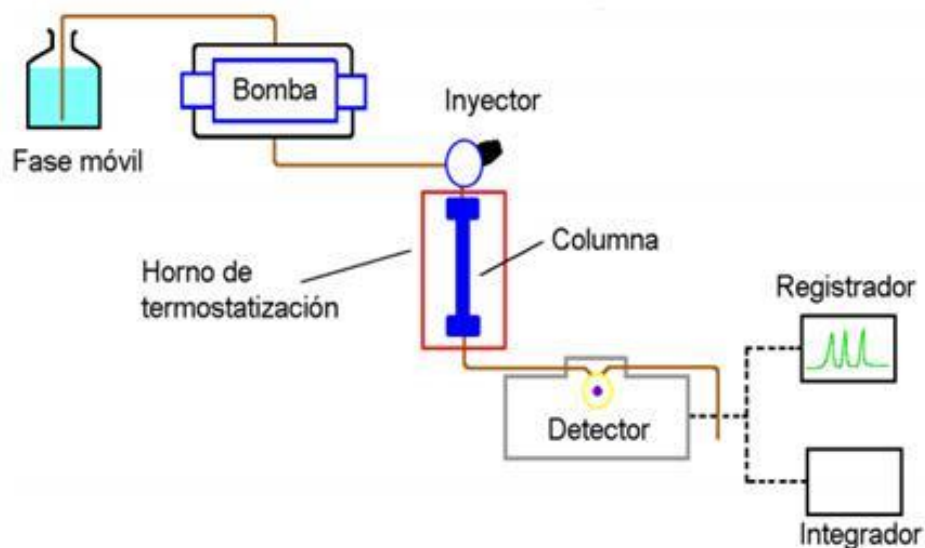


Figura 3. 4 Esquema de un cromatógrafo de líquidos. (Fuente: MNCN).

Si bien es cierto que para realizar una cromatografía líquida tan solo es necesario disponer de las dos fases implicadas en el proceso y de la columna la moderna cromatografía de líquidos de alta eficiencia debido al pequeño

diámetro de las partículas de fase estacionaria que se utilizan, requiere de la utilización de algunos instrumentos que constituyen el cromatógrafo que se observan en la figura 3.4 [MNCN].

Además de los dispositivos que se mencionan anteriormente, se pueden incorporar en el sistema otros dispositivos que pueden simplificar el trabajo o mejorar el aspecto de la técnica cromatográfica tales como:

- Dispositivo de suministro de eluyentes (bomba y dispositivo de mezclado de eluyentes)
- Dispositivo de inyección
- Conducciones y conexiones
- Detector y registrador
- Columna
- Inyectores automáticos
- Colectores de fracciones
- Hornos termostatzados para las columnas
- Sistemas de tratamiento de datos

3.6.3. Espectrofotometría

El color había sido de gran ayuda para poder identificar especies químicas, con el paso del tiempo el principal detector de color, el ojo humano, tuvo que ser reemplazado por equipo de mayor calidad para poder realizar mediciones de manera más exacta y poder hacer determinaciones más allá de la región visible dentro del espectro electromagnético [Day y Underwood, 1989].

La espectrofotometría es una de las técnicas analíticas más utilizadas dentro del análisis cuantitativo para la determinación de especies químicas dentro de las regiones ultravioleta y visible [Hernández y González, 2002] este término se refiere a la medición de la energía radiante que es absorbida por un sistema químico en función de una longitud de onda [Day y Underwood, 1989].



El espectro electromagnético es el conjunto de todas las ondas las cuales varían en su longitud de onda y van desde las ondas de radio hasta las ondas gamma que se encuentra dividido en diferentes intervalos de longitud de onda [Hewitt, 2004] y las cuales se pueden observar en la figura 3.5.

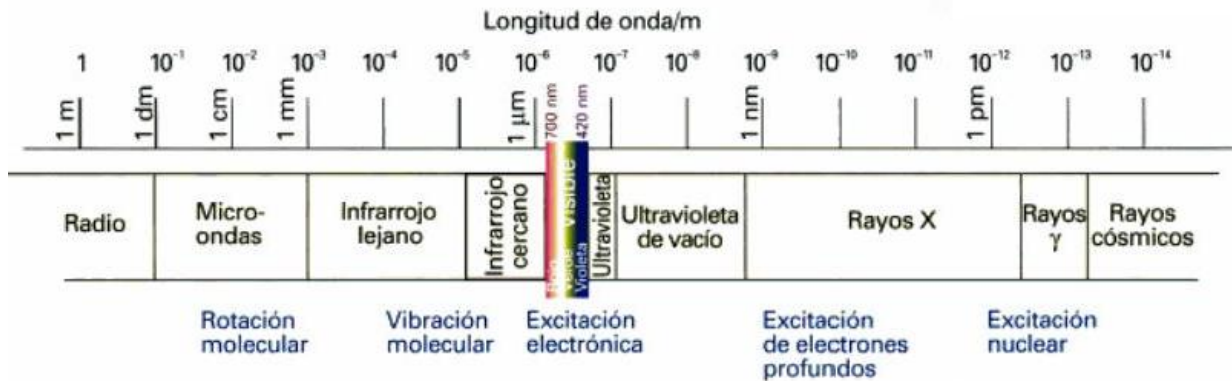


Figura 3. 5 Espectro electromagnético. (Fuente: Atkins y De Paula, 2008).

La espectrofotometría en las regiones ultravioleta y visible, son las más utilizadas, con respecto a la zona ultravioleta, las regiones de mayor interés en la práctica son el ultravioleta próximo, que abarca las longitudes de entre 200 y 400 nm y la zona del ultravioleta lejano o de vacío, cuyas longitudes de onda van de los 10 a los 200 nm [Hernández y González, 2002].

Los colores que nosotros podemos observar son aquellos que, en el espectro electromagnético se encuentran en la zona visible, estos se pueden observar debido a que la luz blanca se descompone en diferentes colores ya que absorbe ciertas longitudes de onda y las radiaciones que no se absorben son las que llegan al ojo y sus longitudes de onda indican el color del medio. [Harris, 2007].

Este color es conocido como complementario al color que se pudiera observar si la luz que es absorbida se pudiera divisar; ya que la luz emitida y la luz absorbida juntas, forman la luz blanca. [Day y Underwood, 1989].

La figura 3.6 muestra los valores de longitud de onda así como también los colores que les corresponden.

Longitud de onda de máxima absorbancia (nm)	Color absorbido	Color observado
380–420	Violeta	Amarillo verdoso
420–440	Azul violáceo	Amarillo
440–470	Azul	Naranja
470–500	Verde azulado	Rojo
500–520	Verde	Púrpura
520–550	Verde amarillento	Violeta
550–580	Amarillo	Azul violáceo
580–620	Naranja	Azul
620–680	Rojo	Verde azulado
680–780	Púrpura	Verde

Figura 3. 6 Tabla de colores de la luz visible. (Fuente: Harris, 2007).

3.6.4. Cromatografía de gases

La cromatografía de gases (CG) es una técnica analítica para separar mezclas. Esta técnica ofrece una resolución muy alta para los compuestos orgánicos volátiles, una de las limitaciones que presenta es la delicadeza térmica de los solutos ya que tienen que estar a determinada temperatura para mantenerse estables. [Valcárcel y Gómez, 1988].

De este tipo de cromatografía destacan dos que son los más generales [Burriel et al, 2000]:

- CGS (Cromatografía gas-sólido).- Los componentes de la mezcla gaseosa a estudiar son separados por un sólido que adsorbe partículas de manera muy selectiva en una columna que cumpla con las características necesarias para llevar a cabo la operación.
- CGL (Cromatografía gas-líquido).- A diferencia de la CGS, en este tipo de cromatografía la fase estacionaria es un líquido que se encuentra en la superficie de un sólido que es con el que se rellena la columna. [Valcárcel y Gómez, 1988]

Un cromatógrafo de gases contiene la instrumentación que a se muestra en la figura 3.7.

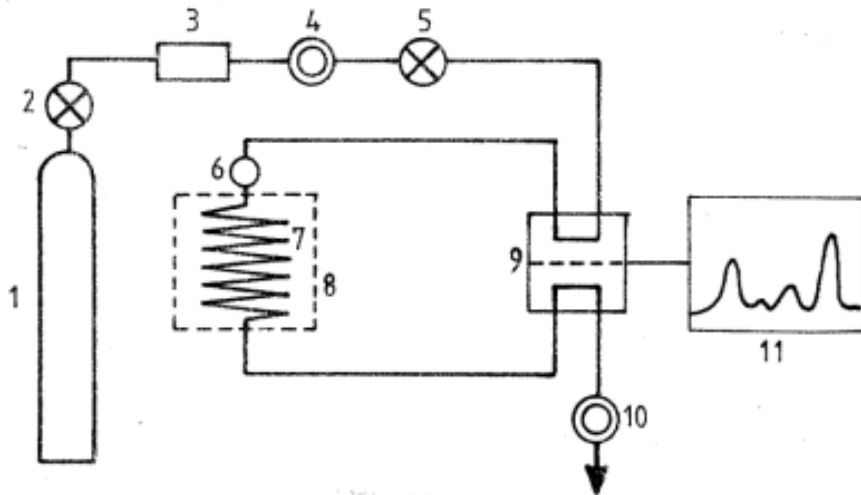


Figura 3. 7 Esquema de un cromatógrafo de gases. (Fuente: Burriel et al, 2000).

1. Tanque de gas portador
2. Válvula manorreductora
3. Desecante
4. Medidor de flujo
5. Manómetro de precisión
6. Inyección de la muestra
7. Columna
8. Horno termoregulado
9. Detector
10. Medidor de flujo de burbuja
11. Registrador gráfico

3.7. Proceso de producción del paraquat

El paraquat se puede obtener de varias maneras y la más conocida es el proceso con sodio a alta temperatura, método que tiene registrado el INCHEM, en la figura 3.8, se puede observar un diagrama de flujo del proceso para la obtención del paraquat.

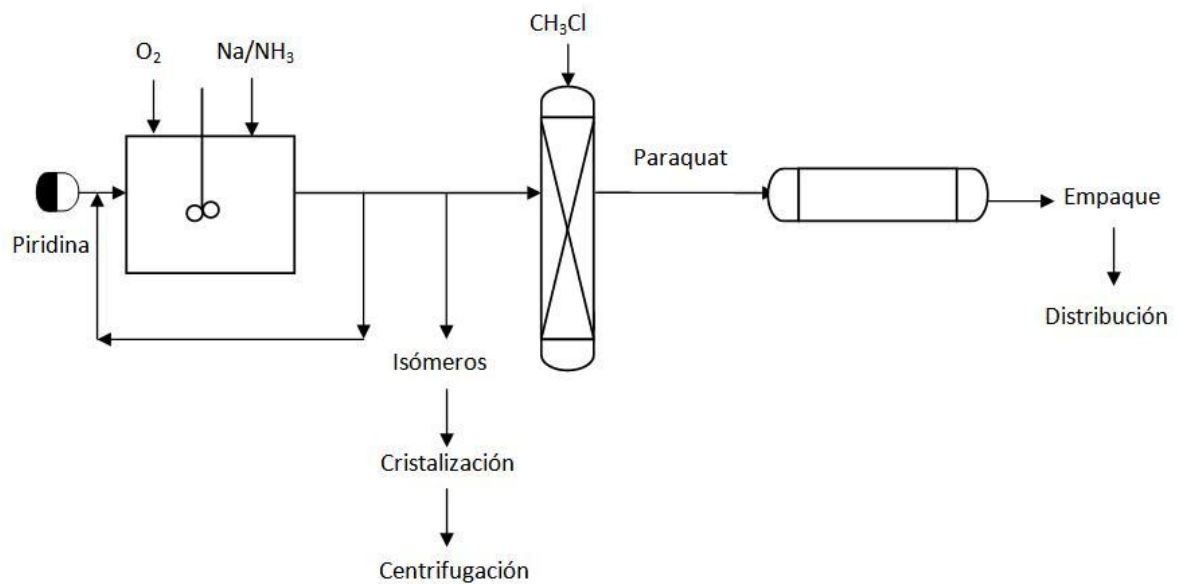


Figura 3. 8 Diagrama de flujo para la obtención del paraquat

Una planta de producción de paraquat consta de los siguientes procesos:

- Obtención de la biperidina
- Metilación
- Cristalización

La obtención de la biperidina se realiza para obtener el acoplamiento de las moléculas de piridina en presencia de sodio y amoniaco anhidro y a su vez, una cierta cantidad de oxígeno es agregado, la parte que no reacciona se recircula.

La metilación se lleva a cabo para que la molécula de bupiridina obtenga los metilos y se unan al nitrógeno que forma parte de la estructura principal del paraquat junto con las moléculas de cloro para tener la estructura final en forma líquida para ser empacado, distribuido y sea puesto a la venta.

La cristalización se realiza para obtener los dos isómeros que se obtienen de la bupiridina, los cuales son el 2,2'-bupiridina y el 4,4'-bupiridina, que luego de obtener los cristales, se centrifugan.

El paraquat se produce aproximadamente en 130 países alrededor del mundo incluyendo a China, Taiwán, Italia y Estados Unidos. Después de su introducción como herbicida en 1962, ha sido utilizado para el tratamiento de las malas hierbas como ya se ha descrito con anterioridad.

En México existen cerca de 900 plaguicidas de los cuales, 260 son diferentes marcas de este tipo de productos que se utilizan en cultivos de algodón, café, tabaco, maíz, entre otros; cantidades de químicos que van desde las 395 hasta más de 13 mil toneladas al año y los estados que más los utilizan son Sinaloa, Puebla, Oaxaca, Estado de México, Chiapas, Veracruz, Jalisco; los cuales representan cerca del 70% del consumo de agroquímicos [García y Rodríguez, 2012].



CAPÍTULO 4

LEGISLACIÓN DE PLAGUICIDAS EN MÉXICO

Capítulo 4. Legislación de plaguicidas en México

4.1. Inicios de la política ambiental en México

La política ambiental en México tiene sus inicios en los años 40's con la creación de la Ley De Conservación de Suelo y Agua lo que trajo consigo que al inicio de los años 70's se promulgara la Ley para Prevenir y Controlar la Contaminación Ambiental [SEMARNAT a, 2012].

En el año de 1972, el gobierno federal da a conocer la creación de la Subsecretaría de Mejoramiento del Ambiente la cual es dependiente de la SS (Secretaría de Salud) y fue la primera institución que se dedicó a atender los problemas relacionados con la contaminación ambiental y para conocer los efectos que esta ejercía en la población. [CESOP, 2006].

Con el paso de los años se observó que la política ambiental comenzó a adquirir otras proporciones y por ello hubo cambios en la Constitución y se crearon nuevas dependencias con el objetivo de hacer más precisas las legislaciones para la protección del medio ambiente es por ello que en 1982 se crea la SEDUE (Secretaría de Desarrollo Urbano y Ecología) que tiene como prioridad que se cumplan las leyes en materia ambiental y en ese mismo año se promulga la Ley de Protección al Ambiente [SEMARNAT a, 2012].

Durante los años de 1983 a 1988, la SEDUE crea al Plan Nacional de Ecología el cual realizó un diagnóstico sobre la situación ambiental que consistía en medidas correctivas y preventivas y, que a la fecha a nivel mundial se agrupan en tres etapas principales [PROFEPA, 2010]:

- a) Enfoque correctivo.- Las acciones se concentran en el combate a la contaminación y el deterioro de los recursos.
- b) Enfoque de gestión de recursos naturales.- Se inicia a principios de los ochentas, aunque mezclando de la acción correctiva.
- c) Política preventiva.- Se inicia hacia finales de la década de los ochentas y se encuentra en una etapa de nuevas formulaciones.



Gracias a eso, en 1987 la SEDUE obtuvo resultados muy satisfactorios, con los cuales se reformaron algunos artículos de la Constitución en los cuales se enfatiza el tomar las medidas necesarias para mantener el equilibrio ecológico; además de hacer que el Congreso de la Unión tome las consideraciones necesarias para la protección del medio ambiente [CESOP, 2006].

Dadas las consideraciones necesarias, el Congreso promulga en 1988 la LGEEPA (Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente) que, actualmente forma base de la política ambiental en el país. [SEMARNAT a, 2012], esta ley tuvo como base establecer lo necesario para el cuidado y preservación del ambiente así como también la protección de áreas protegidas, el manejo adecuado de los residuos peligrosos que se generan. Claro está que también dan a conocer las sanciones para quienes no respeten dicha ley. [CESOP, 2006].

La última modificación se dio el 16 de enero de 2014 y que fue publicada en el Diario Oficial de la Federación. Esta ley está constituida por 204 artículos que se encuentran divididos por 6 títulos los cuales son:

- Título 1 Disposiciones Generales
- Título 2 Biodiversidad
- Título 3 Aprovechamiento Sustentable de los Elementos Naturales
- Título 4 Protección al Ambiente
- Título 5 Participación Social e Información Ambiental
- Título 6 Medidas de Control y de Seguridad y Sanciones

Siendo de nuestro mayor interés el título cuarto, este título se encuentra formado por 8 capítulos:

- Capítulo 1 Disposiciones Generales
- Capítulo 2 Prevención y Control de la Contaminación de la Atmósfera
- Capítulo 3 Prevención y Control de la Contaminación del Agua y de los Ecosistemas Acuáticos
- Capítulo 4 Prevención y Control de la Contaminación del Suelo
- Capítulo 5 Actividades Consideradas como Altamente Riesgosas



- Capítulo 6 Materiales y Residuos Peligrosos
- Capítulo 7 Energía Nuclear
- Capítulo 8 Ruido, Vibraciones, Energía Térmica y Lumínica, Olores y Contaminación Visual

Esta ley es la que se encargaba del cumplimiento de todo lo establecido anteriormente y que siempre tratará de que el ambiente en el país sea el adecuado para vivir, a partir de 2004, la LGPGIR (Ley General para la Prevención y Gestión Integral de los Residuos) es la que se encarga de los residuos peligrosos.

4.2. Leyes a favor del medio ambiente

En la actualidad, el tema del cuidado del medio ambiente comienza a tener mayor importancia que en años anteriores; desde la promulgación de la Constitución Política de los Estados Unidos Mexicanos en 1917, quedó establecido que los mexicanos tenemos derecho a vivir en un ambiente sano y los artículos que sostienen esto quedaron escritos de la siguiente manera [Constitución Política, 2014]:

Artículo 4. Toda persona tiene derecho a un medio ambiente sano para su desarrollo y bienestar. El Estado garantizará el respeto a este derecho. El daño y deterioro ambiental generará responsabilidad para quien lo provoque en términos de lo dispuesto por la ley (Reformado mediante Decreto publicado en el Diario Oficial de la Nación el 8 de Febrero de 2012).

Artículo 25. Bajo criterios de equidad social, productividad y sustentabilidad se apoyará e impulsará a las empresas de los sectores social y privado de la economía, sujetándolos a las modalidades que dicte el interés público y al uso, en beneficio general, de los recursos productivos, cuidando su conservación y el medio ambiente.

Artículo 27. En consecuencia, se dictarán las medidas necesarias para ordenar los asentamientos humanos y establecer adecuadas provisiones,



usos, reservas y destinos de tierras, aguas y bosques, a efecto de ejecutar obras públicas y de planear y regular la fundación, conservación, mejoramiento y crecimiento de los centros de población; para preservar y restaurar el equilibrio ecológico.

Artículo 73. El Congreso tiene facultad:

Fracción XVI, 4a;... así como también las adoptadas para prevenir y combatir la contaminación ambiental.

A partir de esto, México cuenta con un conjunto de secretarías que se mantienen a cargo el cumplimiento del derecho que tenemos a tener un ambiente saludable.

Las principales secretarías son: Secretarías de Hacienda y Crédito Público (SHCP); de Agricultura, Ganadería y Desarrollo Rural (SAGARPA); de Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT); de Salud (SSA); de Comunicaciones y Transportes (SCT); y de Marina (SEMAR), así como la Comisión Intersecretarial para el Control del Proceso y Uso de Plaguicidas, Fertilizantes y Sustancias Tóxicas (CICOPLAFEST). [INECC, 1997]

La Comisión Intersecretarial para el Control del Proceso y uso de Plaguicidas y Sustancias Tóxicas (CICOPLAFEST) es la comisión que tiene la facultad de regular desde la exploración hasta la disposición final de plaguicidas, sustancias tóxicas y fertilizantes asegurando que los productos cumplan con la normatividad internacional de calidad; fue creada mediante decreto presidencial el 15 de octubre de 1987 publicado en el Diario Oficial de la Federación. [INECC, 1997].

Estas dependencias realizaron una división llamada “Fases del Ciclo de Vida de los Plaguicidas” la cual nos muestra las etapas desde la importación y exportación de plaguicidas hasta el control de residuos de los mismos; cada instancia tiene a cargo diferentes fases, y esa distribución se puede observar en la tabla 4.1.



Tabla 4. 1 División de las instancias para el control de plaguicidas en México.
(Fuente: INEEC, 1997).

Fases del ciclo de vida de los plaguicidas	Instancias responsables del control
Importación y exportación	SAGAR/SSA/SEMARNAT /SCHP
Registro	SSA
Proceso y uso	SEMARNAT/SSA/SAGARPA/STPS
Almacenamiento	SSA/SCT/STPS
Transporte	SCT/SSA/SEMARNAT/STPS
Comercialización	SAGARPA/SSA
Efectividad biológica	SAGARPA
Establecimiento de los límites máximos de residuos de plaguicidas (Imr) en productos agrícolas	SSA/SAGARPA
Control de residuos en productos agrícolas	SSA*
Control de calidad de plaguicidas	SSA*
Descargas al agua	SEMARNAT/SSA/SEMAR
Emisiones al aire	SEMARNAT/SSA
Residuos peligrosos	SEMARNAT/SSA/SCT
Ambiente laboral	STPS/SSA
Salud ocupacional	SSA/STPS
Salud ambiental	SSA
Saneamiento e impacto	SEMARNAT

*Control de calidad sanitaria para prevenir riesgo.

La SEMARNAT elaboró una lista de los plaguicidas que se encuentran restringidos en México. Tales plaguicidas son los que están autorizados pero tienen que ser utilizados por el personal capacitado. Esta lista se publicó en el Catálogo Oficial de Plaguicidas y fue publicada en el Diario Oficial de la Federación el 19 de agosto de 1991 [SEMARNAT, 2012] y que se pueden ver en la tabla 4.2.



Tabla 4. 2 Plaguicidas restringidos en México. (Fuente: SEMARNAT b, 2012)

DDT
BHC
Aldicarb
Dicofol
Forato
Lindano
Metoxicloro
Mevinfos
Paraquat

En la tabla 4.3, se muestran los plaguicidas que están prohibidos, ya sea su uso, importación y exportación en México. Dicha lista también fue publicada en el Diario Oficial de la Federación el 3 de enero de 1991. [SEMARNAT b, 2012].

Tabla 4. 3 Plaguicidas prohibidos en México. (Fuente: SEMARNAT b, 2012).

Acetato o propionato de fenil	Endrina
Mercurio	Erbon
Acido 2,4,5-T	Formotion
Aldrina	Fluoroacetato de sodio (1080)
Cianofos	Fumisel
Cloranil	Kepone/Clordecone
DBCP	Mirex/Monuron
Dialifor	Nitrofen
Dieldrina	Schradan
Dinoseb	Triamifos

México tiene una legislación por medio de la cual se dan a conocer las disposiciones jurídicas que existen en materia ambiental. Todas las regulaciones se encuentran basadas en leyes, reglamentos y normas las cuales son promulgadas bajo la supervisión de las dependencias gubernamentales correspondientes, algunas de estas leyes son:

- Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección del Medio Ambiente
- Ley General de Salud
- Ley Federal del Trabajo
- Ley Federal de Sanidad Vegetal
- Ley Federal de Sanidad Animal
- Ley de Caminos, Puentes y Autotransporte Federal
- Ley de Aguas Nacionales
- Ley General de Vida Silvestre
- Ley Federal de Responsabilidad Ambiental
- Ley Agraria
- Ley General para la Protección y Gestión Integral de los Residuos

La Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente (LGEEPA) fue una de las primeras que se promulgaron, la cual establece los derechos y obligaciones de los ciudadanos así como también el deber del gobierno para poder facilitar que se cumplan dichas especificaciones. [Cariño y Monteforte, 2008].

En el transcurso de 2003, se publicó la Ley General para la Prevención y Gestión Integral de los Residuos, que regula tanto los residuos no peligrosos como los peligrosos, con un enfoque preventivo y basado en la responsabilidad compartida, pero diferenciada, de todos los sectores sociales en la gestión de los mismos a lo largo de su ciclo de vida. En esta legislación se menciona la regulación y control de residuos que contengan sustancias que sean contaminantes orgánicos persistentes así como también la necesidad de dar cumplimiento a los convenios internacionales en la materia de los que México sea parte [SRE, 2004].

A partir de las leyes antes mencionadas se desglosan una serie de reglamentos los cuales son disposiciones jurídicas y que tiene valor subordinado de una ley, son los siguientes:

- Reglamento de la Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente en Materia de Autorregulación y Auditorías Ambientales



- Reglamento de la Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente en Materia de Evaluación del Impacto Ambiental
- Reglamento de la Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente en Materia de Ordenamiento Ecológico
- Reglamento de la Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente en Materia de Prevención y Control de la Contaminación de la Atmósfera
- Reglamento de la Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente en Materia de Registro de Emisiones y Transferencia de Contaminantes
- Reglamento de la Ley de Aguas Nacionales
- Reglamento de la Ley Federal de Sanidad Ambiental
- Reglamento de la Ley General para la Prevención y Gestión Integral de los Residuos

Es de gran relevancia que la mayoría de los reglamentos mencionados provienen de la LGEEPA. Siguiendo con la jerarquía que dicta la pirámide de Kelsen, a partir de los reglamentos surgen las normas, algunas de las cuales son:

- Normas Oficiales Mexicanas en Materia de Aguas Residuales
- Normas Oficiales Mexicanas en Materia de Residuos Peligrosos
- Normas Oficiales Mexicanas en Materia de Impacto Ambiental
- Normas Oficiales Mexicanas Comisión Nacional del Agua
- Normas Mexicanas en Materia de Agua

Estas determinan los parámetros que van a garantizar el buen estado de la preservación del medio ambiente, ejemplo de una de ellas es la NOM-052-SEMARNAT-2005 la cual establece características, identificación, clasificación y un listado de residuos peligrosos.



4.3. Acuerdos Internacionales de México en pro del medio ambiente

4.3.1. Acuerdo para la cooperación Ambiental de América del Norte

México ha trabajado con Estados Unidos y Canadá en materia ambiental para conservar, mejorar y proteger su ambiente, es por ello que consideran la Declaración de Estocolmo sobre el medio ambiente y el Desarrollo [Alizal, 1993].

Estos tres países se encuentran desarrollando actividades acerca de las formas de contaminación además de investigar los riesgos que están asociados con sustancias químicas, de manera principal las que son persistentes y bioacumulables; pero además trabajan en el tema de la salud, es decir, el riesgo que tiene el uso de plaguicidas [Cortinas, 2004].

Esta resolución tiene como base los siguientes hechos:

- Los tres países comprenden ecosistemas compartidos en los cuales el suelo, el aire, el agua, la flora y la fauna son interdependientes y pueden verse afectados por las sustancias tóxicas que se movilizan a grandes distancias, en particular por las que son persistentes y bioacumulables, asociadas a una multiplicidad de efectos adversos en la salud humana, las plantas y los animales.
- Algunos de los efectos dañinos de las sustancias referidas pueden ser irreversibles y las medidas para remediar o mejorar los ambientes degradados y tratar los padecimientos ocasionados por ellas pueden ejercer una presión considerable sobre las economías locales, regionales y nacionales.
- La necesidad de evaluar y desarrollar estrategias para manejar adecuadamente las sustancias químicas nuevas y existentes en América del Norte, a lo largo de sus ciclos de vida integrales, a fin de reducir o prevenir sus riesgos para la salud humana y el ambiente.
- La importancia de la contribución corresponsable de los productores y consumidores al manejo sustentable de estas sustancias.

- La existencia de acuerdos o convenios multilaterales previos, suscritos por los tres países y relacionados con dicho manejo sustentable, que deben ser tomados en cuenta al poner en práctica la Resolución.

La resolución compromete a los tres países a trabajar de manera coordinada y estrecha para alcanzar los objetivos en materia de prevención y cuidado ambiental. Cabe destacar que en ellos se incluye una lista con el nombre de sustancias que tienen alta prioridad para aplicar planes de acción. Algunas de estas sustancias son el DDT, clordano, productos bifenilos policlorados y el mercurio [COPARMEX, 2004].

Existen códigos que se aplican a las industrias que producen y distribuyen plaguicidas y otras sustancias tóxicas que han sido adoptados por la industria mexicana. Estos códigos son los siguientes: [SRE, 2004]

- Estimular la aplicación de prácticas comerciales responsables y de aceptación general.
- Fomentar la regulación de la calidad y adecuación de los productos en el comercio.
- Promover la manipulación y utilización segura de los productos para prevenir riesgos para la salud humana y el ambiente.
- Inducir la utilización eficaz de los plaguicidas para mejorar la producción agrícola y la sanidad humana, animal y vegetal.

En el documento llamado “Iniciativa Norteamericana: Un Informe del Grupo Técnico de Trabajo sobre Plaguicidas del Tratado de Libre Comercio (TLC) de América del Norte”, se resumen los aspectos más relevantes en materia de política y acciones de cooperación respecto a la gestión de los plaguicidas [COPARMEX, 2004].

La base conceptual de la que parten las actividades que en materia de plaguicidas se realizan en el marco de este tratado comercial, es:

Aún cuando las fronteras políticas entre estados o entre países crean límites entre montañas, cuerpos de agua, e incluso entre granjas vecinas



que cultivan un mismo tipo de productos agrícolas, éstas no pueden impedir que el viento, la lluvia, el polen, las plagas y los contaminantes pasen a través de ellas; aunque sí pueden afectar el libre flujo del comercio y tener impactos en los mercados de productos alimentarios y de plaguicidas.

En la figura 4.1 se puede observar un indicador el cual es utilizado para caracterizar la situación del país en relación al manejo y liberación de los plaguicidas en el medio ambiente.

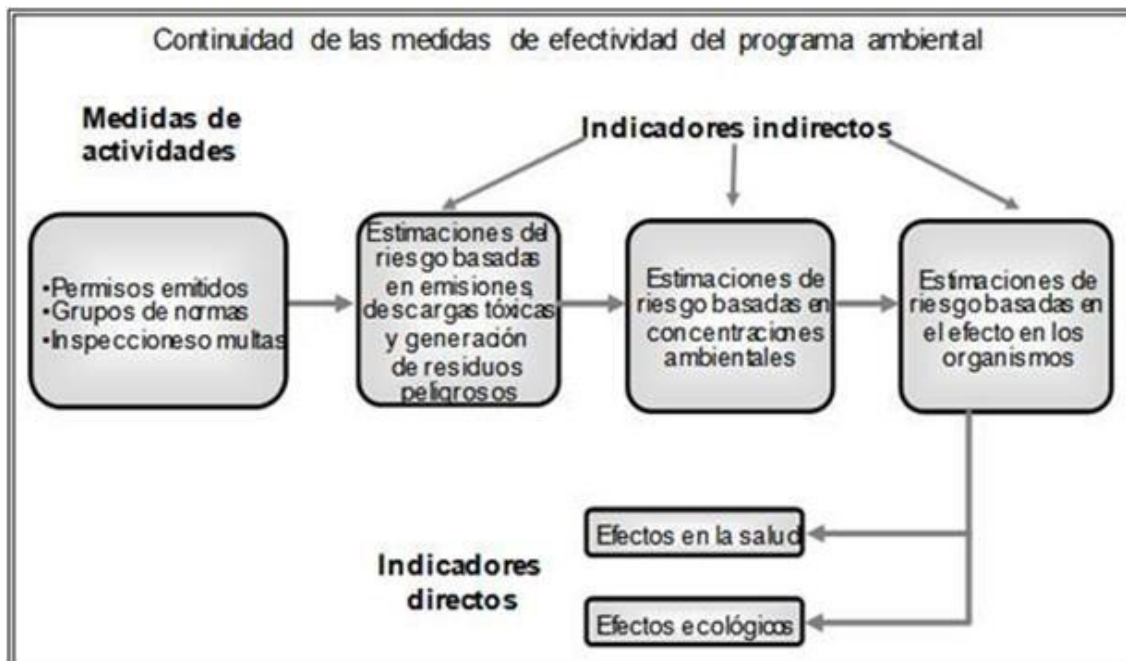


Figura 4. 1 Uso de los indicadores de la gestión de sustancias químicas y su desempeño. (Fuente: SRE, 2004).

CAPÍTULO 5

METODOLOGÍA Y

CASO DE ESTUDIO

Capítulo 5. Metodología y caso de estudio

5.1. Descripción general

En el siguiente diagrama de bloques se presentan los pasos que se realizaron para hacer las determinaciones del paraquat en las muestras de agua que se tomaron.



5.2. Caso de estudio

5.2.1. Descripción de la zona

El estado de Chipas se encuentra ubicado al sureste de la República Mexicana; colinda con Tabasco al norte; con Veracruz y Oaxaca al oeste, al sur con el Océano Pacífico y por último al este con Guatemala, en la figura 5.1 se puede observar la ubicación geográfica del estado.

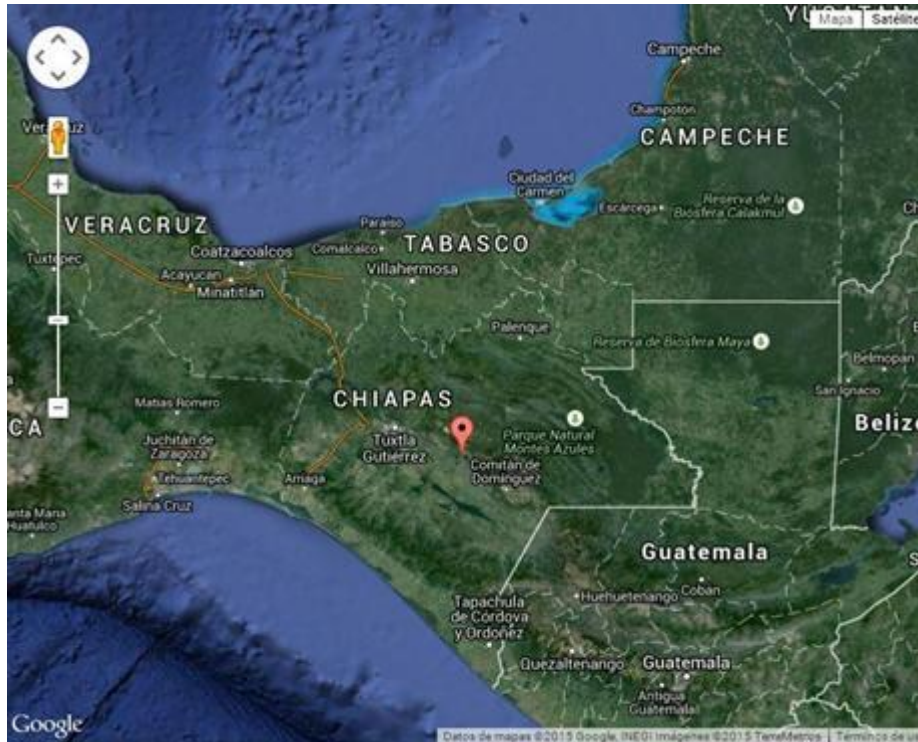


Figura 5. 1 Mapa satelital del estado de Chiapas.

Chiapas tiene una extensión de 74,415 km², lo que representa un 3.8% del territorio nacional y es el octavo estado más grande de México. La altitud promedio de la zona es de 1,500 msnm. Sus coordenadas geográficas son: Al norte 17°59', al sur 14°32' de latitud norte; al este 90°22'; al oeste 94°14' de longitud oeste.

El Parque Nacional de Lagunas de Montebello es uno de los más hermosos escenarios naturales en Chiapas, se encuentra ubicado a 61 Km de la ciudad de Comitán, comunica la región de la Altiplanicie de Chiapas y la Planicie Costera del Golfo. Para identificar las lagunas de donde se obtuvieron las muestras se nombraron de la siguiente manera:

- Balantetic (BT)
- San Lorenzo (S)
- Bosque azul (B)
- Vuelta al agua (V)
- Yalmus (Y)

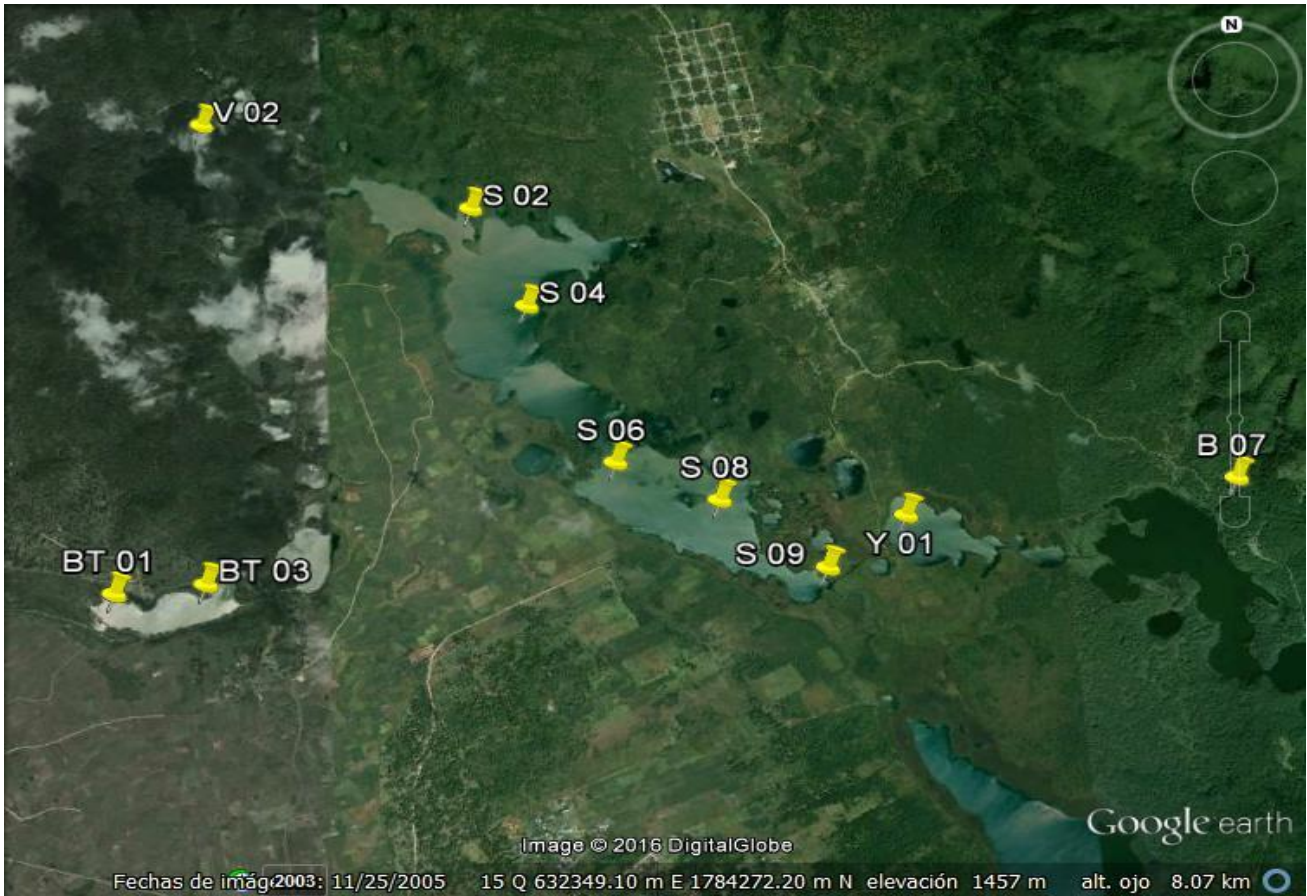


Figura 5. 2 Imagen satelital de la ubicación de las lagunas estudiadas.

Cada una de estas abreviaturas va seguida de un número de dos dígitos, correspondientes a la diferente zona de muestreo, es decir, se tomaron de la misma laguna pero de diferentes ubicaciones, como se puede observar en la figura 5.2.

Cabe destacar que esta zona fue decretada como Área Natural Protegida en 1959 por la Comisión Nacional de Áreas Protegidas y la cual fue dada a conocer mediante el Diario Oficial de la Federación fechado el día 16 de diciembre de 1959 mediante decreto presidencial. [DOF, 2009].

5.2.1.1. Clima

Se presenta un clima templado-húmedo con lluvias todo el año y en el noreste cálido-húmedo con lluvias en verano. La temperatura promedio es de

23.6 °C ± 5.6°C, el mes más frío es enero (20.9°C, promedio mensual), el más cálido es abril (25.6°C, promedio mensual).

5.2.1.2. Geología

De manera general, el parque se encuentra ubicado cerca de una falla tectónica lo que provoca la interacción entre otras 2, por lo tanto, esta zona ha estado sujeta a diversos procesos geológicos que actuaron en diversos tiempos y magnitudes y que generaron algunas deformaciones.

5.2.1.3. Geomorfología

Esta es una ciencia que se dedica al estudio de las formas de la tierra así como también de los cambios a los que están sometidas y que las modifican. Esto sucede entre dos formas físicas, por ejemplo, una forma sólida y otra de forma líquida o gaseosa. [Panizza, 1996]

El territorio presenta una litología de rocas sedimentarias (carbonatadas), que son de las más antiguas. Las calizas cercanas a Montebello se caracterizan por la disolución de carbonatos, debido a la actividad química del CO₂ en el agua, de manera frecuente en fracturas. Este proceso genera la acumulación de los residuos de las calizas, sobre todo, arcillas. [DOF, 2009].

5.2.1.4. Vegetación

El tipo de vegetación que predomina en el parque es de tipo boscoso, es decir, los principales tipos de árboles que se encuentran ahí son: bosques de coníferas, de montaña y zonas de cultivo. La presencia de algunos elementos tropicales en esta categoría ha hecho que en el pasado se llame bosque mesófilo, pero estrictamente, el bosque de pino-encino-liquidámbar constituye



una etapa sucesional del bosque de latifoliadas que con el tiempo y en ausencia de perturbaciones, podría llegar a convertirse. [DOF, 2009].

5.3. Muestreo

El muestreo se llevó a cabo en Agosto del 2014 en algunas de las Lagunas de Montebello las cuales fueron: Balantetic, San Lorenzo, Bosque Azul, Vuelta al agua y Yalmus.

Estas se eligieron debido a que algunas de ellas se encuentran cerca de cultivos y el uso de plaguicidas se presta para la posible contaminación por los cambios en la coloración de esas aguas y en algunas zonas existe un olor fétido y la presencia de animales acuáticos muertos; esto alarma a la comunidad.

Se tomaron 2 litros de agua superficial, a 1 metro de profundidad de los 5 diferentes lagos de estudio, en la temporada que se llevó a cabo la toma de muestras, la zona se encontraba en época de lluvias. Los botes que se usaron para recolectar las muestras son de polipropileno los cuales fueron lavados antes de ser usados.

A estas muestras se les realizaron mediciones tales como: pH, temperatura, conductividad eléctrica entre otras con un medidor multiparamétrico de Hanna® Instrumentes 9812. Debido a que estas mediciones se realizaron en campo fue necesario realizar, como se mencionó antes, el lavado de los materiales que se utilizaron, así como también se tuvo que calibrar el equipo que se iba a utilizar.

5.4. Preservación y almacenamiento

Las muestras tomadas fueron depositadas en contenedores de polipropileno, los cuales previamente habían sido lavados con detergente libre de fosfatos y enjuagados con agua tipo II, cuidando que el volumen de muestra llenara en su totalidad el envase, fueron cerradas herméticamente con tapas de



rosca, guardadas de manera individual en bolsas de plástico y colocadas en una hielera durante el viaje y una vez en el laboratorio conservadas en refrigeración a 4 °C.

5.5. Filtración

La filtración se llevó a cabo con un equipo de micro-filtración de vidrio al vacío de la marca MFS (Micro Filtration Systems) el cual cuenta con lo siguiente:

- Embudo
- Vaso receptor con una capacidad de 300 ml.
- Pinza de aluminio
- Tapón de silicón del número 8
- Soporte de vidrio sinterizado

El tipo de membrana que se utilizó para hacer la filtración fue de la marca Sartorius Stedim Biotech sus características se muestran en la tabla 5.1 y en la figura 5.3 se muestran las membranas; cabe destacar que el papel amarillo que se puede observar es un papel protector para separar a las membranas.

Tabla 5. 1 Características de la membrana utilizada para el filtrado de las muestras

Material	Poliamida
Tamaño de poro	0.45 μm
Tamaño del filtro	47 mm
Tamaño del pre-filtro	35 mm
Área de filtrado	9.6 cm^2



Figura 5. 3 Membranas de filtración utilizadas para el tratamiento de las muestras

Se utilizaron otros equipos y materiales para armar el montaje del sistema de micro-filtración, los cuales son:

- Una bomba de succión 607CA22699, de 60 HZ y 3.5 A, de la marca Thomas Industries INC.
- Matraz kitasato de 1L de capacidad.
- Manguera de hule.

Primeramente, se coloca el embudo con el tapón en el matraz kitasato, se conecta la manguera de hule del matraz a la bomba, se deposita el filtro sobre el embudo para después, colocar el vaso receptor y, con ayuda de las pinzas de aluminio, se sujeta el vaso y el embudo, el sistema queda montado como se muestra en la figura 5.4.



Figura 5. 4 Sistema de micro-filtración utilizado

Una vez montado, se procede a tomar 1 litro de cada una de las muestras, se agregan en el vaso receptor aproximadamente 200 ml y se enciende la bomba para comenzar el proceso de filtración, la muestra atraviesa la membrana y comienza a caer en el matraz de manera rápida, cuando ya no hay paso de agua, se desconecta la bomba y se retira la pinza de aluminio para quitar el vaso recolector, se remueve la membrana con la ayuda de unas pinzas y se coloca en un trozo de papel aluminio para almacenarla, se coloca una membrana nueva con las pinzas, se monta nuevamente el vaso que es sujetado con la pinza de aluminio para conectar nuevamente la bomba y continuar con la filtración.

5.6. Preparación de las disoluciones

La determinación del paraquat en las muestras se lleva a cabo bajo la técnica de [Zamora, 2015], la cual está basada en los trabajos realizados previamente por [Smith y Mayfield, 1978], [Shivhare y Gupta, 1991] y [Ganesan, Natesan y Ranganathan, 1979]. A continuación se presenta la lista de equipo y reactivos que son utilizados.

Equipo y materiales

- Espectrofotómetro modelo Genesys 20, marca Thermoscientific®.
- Balanza analítica modelo Explorer, marca OHAUS®, con capacidad de 210 g y precisión de 1 mg.
- Micropipeta marca Socorex con capacidad 1-10 ml.
- Micropipeta marca Rainin con capacidad 0.1-1 ml
- Micropipeta marca Rainin con capacidad 20-20 µl
- Tubos de ensayo color ámbar, capacidad 14/20.
- Matraces aforados con las siguientes capacidades: 10, 25, 50 y 250 ml.
- Celda de vidrio, longitud de paso óptico 1 cm, marca Thermo.

Reactivos

- Agua ultrapura de resistividad 18.2 MΩ·cm.
- Cloruro de amonio (NH₄Cl), estándar analítico JT Baker.
- Ditionito de sodio (Na₂O₄S₂), grado analítico (85%) Sigma Aldrich.
- Hidróxido de sodio (NaOH), Estándar, Sigma Aldrich.
- Paraquat, PESTANAL grado analítico (99.9%) Sigma Aldrich.

La cuantificación de paraquat consiste en una determinación espectrofotométrica en la que se hace reaccionar este analito en medio básico a fuerza iónica controlada con ditionito de sodio, para generar una especie de color azul que absorbe a 394 nm (radical libre) ver figura 5.5.

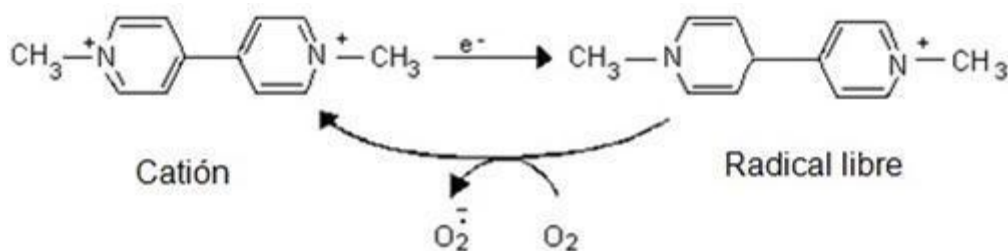


Figura 5. 5 Reacción del paraquat para obtener el radical. (Fuente: INCHEM, 1984)

La descripción de la preparación de las disoluciones que se requieren se presenta a continuación.

5.6.1. Cloruro de amonio (NH_4Cl) al 2.5% m/v

De acuerdo con el protocolo antes mencionado, se deben pesar aproximadamente 6.25 g del reactivo, en nuestro caso, se pesaron 6.2610 g los cuales se diluyen primeramente con un poco de agua, se transfieren de manera cuantitativa a un matraz aforado y se llevan a un volumen final de 250 ml.

5.6.2. Hidróxido de sodio (NaOH) 0.1 F

Esta disolución se prepara mediante un proceso de dilución a partir de otra cuya concentración es de 5 F, para realizar los cálculos se utiliza la siguiente relación:

$$C_1V_1 = C_2V_2 \text{ ----- (a)}$$

En donde C_1 es la concentración 5 F, C_2 es la concentración que se desea preparar (0.1 F), V_2 es el volumen que se desea preparar de esta última concentración y V_1 es el volumen que se tendrá que tomar de la disolución cuya concentración es igual a 5 F.

Para realizar el cálculo es necesario realizar un despeje de la ecuación anterior y con ello obtener el volumen requerido:

$$V_1 = \frac{C_2V_2}{C_1}$$

Sustituyendo los siguientes datos:

$$C_2 = 0.1 \text{ F } \text{ ó } 0.1 \text{ M}$$

$$V_2 = 50 \text{ ml}$$

$$C_1 = 5 \text{ M}$$



$$V_1 = \frac{(0.1 M) * (50 ml)}{5 M} \rightarrow V_1 = 1 ml$$

Obteniendo que sea necesario tomar 1 ml de la disolución 5 F para obtener la concentración deseada.

5.6.3. Ditionito de sodio ($\text{Na}_2\text{O}_4\text{S}_2$) 0.8% m/v en NaOH

Se pesan aproximadamente 0.40 g de ditionito de sodio, se transfieren a un matraz aforado de 50 ml utilizándose la disolución de NaOH 0.1 M como disolvente, cuidando que la agitación de mezcla obtenida sea lo mínima posible.

Esta disolución debe prepararse en el momento en que va a ser utilizada ya que mantiene su estabilidad por cerca de 30 minutos. Otro detalle es que en el momento en que se está preparando no debe de sufrir agitaciones fuertes ya que esos movimientos bruscos provocan que se descomponga, es por ello que después de agregar el hidróxido, el matraz tapado debe de voltearse una sola vez.

5.6.4. Preparación de la disolución estándar (stock)

Se prepara una disolución madre de concentración aproximada de 1000 ppm, en este caso se pesaron 36.5 mg de paraquat, los cuales fueron llevados a un volumen final de 10 ml y al calcular la concentración se obtiene:

$$\frac{36.5 mg}{50 ml} \left(\frac{1000 \mu g}{1 mg} \right) = 730 \frac{\mu g}{ml} = 730 ppm$$

Para elaborar la curva de calibración y poder determinar la concentración de paraquat en las muestras problema, se preparan los estándares que la conforman mediante un proceso de dilución que involucra la



disolución de 730 ppm, con la que se prepara una de 50 ppm y de esta última la serie de estándares que conforman la curva. En la tabla 5.2 se presentan los valores obtenidos de V_1 obtenidos al utilizar la relación (a), así como los valores de absorbancia que fueron leídos por el espectrofotómetro.

Tabla 5. 2 Datos para elaboración de los estándares que serán ocupados para obtener la curva de calibración de paraquat

Concentración 1 (ppm)	Volumen 1 V_1 (ml)	Volumen 2 V_2 (ml)	Concentración 2 (ppm)
1.0	1.00	10	0.1
50	0.32	10	1
50	0.5	10	2.5
50	1	10	5
50	1.4	10	7
50	2	10	10

Después de esto, se procede a preparar el derivado de paraquat con las el ditionito de sodio. Para ello se toma una alícuota de 8 ml de cada uno de los estándares y se le adicionan 2 ml de la disolución de ditionito. Por lo que la concentración del radical generado no es la misma que la concentración de paraquat utilizada, ya que al añadirse la disolución de ditionito el sistema sufre un proceso de dilución.

En la tabla 5.3, se presentan los valores de concentración del radical de paraquat, generado por la adición de la disolución de ditionito, con su respectivo valor de concentración de paraquat inicial.

Tabla 5. 3 Concentraciones del radical paraquat y paraquat inicial

Concentración de paraquat (ppm)	Concentración del radical (ppm)
0.1	0.08
1	0.8
2.5	2.0
5	4.0
7	5.6
10	8.0

Una vez preparadas y con el espectrofotómetro encendido a 394 nm, se fue colocando en la celda de vidrio cada una de las disoluciones de la curva de calibración que contienen el radical de paraquat y se determina su absorbancia, enjuagando la celda con la misma disolución para evitar contaminación cruzada.

5.6.5. Preparación de las muestras de agua

En el caso de las muestras de agua de estudio, se llevaron a cabo dos tipos de mediciones de las mismas, derivatización de la muestra con ditionito en presencia y en ausencia de cloruro de amonio. Para realizar la derivatización en presencia, se tomó una alícuota de 4ml de la muestra, se le adicionaron 2ml de cloruro de amonio y 2 ml de ditionito de sodio, y cuando fue en ausencia se tomó una alícuota de 6ml de la muestra y se le adicionaron 2ml de ditionito de sodio. Las lecturas se realizaron de igual forma que en los estándares.

CAPÍTULO 6

RESULTADOS

Capítulo 6. Resultados

Con los datos de absorbancia obtenidos y de concentración del radical paraquat (tabla 6.1) se construye la curva de calibración y se obtiene la siguiente gráfica (Figura 6.1).

Tabla 6. 1 Valores de absorbancia obtenidos del radical paraquat

Concentración del radical (ppm)	Absorbancia (nm)
0.08	0.015
0.8	0.096
2.0	0.220
4.0	0.410
5.6	0.549
8.0	0.744

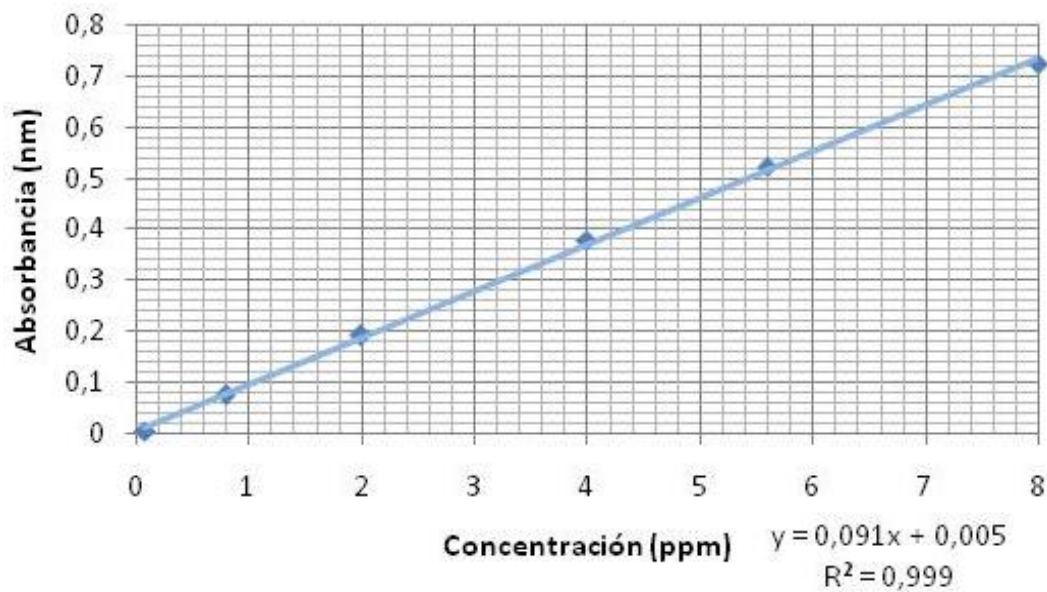


Figura 6. 1 Curva de calibración obtenida para la determinación de paraquat

Como se puede observar se tiene respuesta lineal de la absorbancia en función de la concentración, con un valor de determinación (R^2) muy bueno.

La tabla 6.2, muestra los valores de absorbancia que se obtuvieron para cada una de las muestras de estudio, en presencia y ausencia de NH_4Cl .

Tabla 6. 2 Valores de absorbancia obtenidos para cada muestra

Laguna estudiada	Absorbancia (uA)*	Absorbancia (uA)**
(BT 01)	0.020	-0.015
(BT 03)	0.021	-0.010
(B 07)	0.020	-0.003
(S 02)	0.024	-0.019
(S 04)	0.043	-0.019
(S 06)	0.026	-0.016
(S 08)	0.041	-0.014
(S 09)	0.027	-0.010
(V 02)	0.033	-0.016
(Y 01)	0.019	-0.014

Notas: * Valores fueron obtenidos sin añadir el NH_4Cl a las muestras.

** Valores obtenidos al añadir NH_4Cl .

Como se puede observar en presencia y ausencia de NH_4Cl , los valores de absorbancia son muy cercanos a cero, en ausencia son ligeramente mayores, mientras que en presencia con ligeramente menores. El objetivo de realizar este experimento fue el de mostrar la importancia de fijar la fuerza iónica con NH_4Cl , para poder realizar la derivatización de la muestra, ya que si no se realiza la adición de este reactivo, sobre todo en el caso del análisis de muestras con muy bajo o nulo contenido de paraquat, se obtendría una señal de absorbancia errónea, cuyo valor aunque muy bajo, podría indicar la falta presencia de paraquat. Esto se verifica cuando las muestras son tratadas con NH_4Cl , en donde se observa que la absorbancia disminuye e inclusive se torna ligeramente negativa, indicando la ausencia de paraquat.

Finalmente con el objetivo de verificar la ausencia de interferencias en la determinación de paraquat, es decir, que la muestra contenga una especie que

pueda dar un falso positivo o negativo a paraquat, se realizó una fortificación de las muestras de agua de Montebello con este plaguicida cada una de las muestras de agua fue contaminada con una disolución de paraquat preparada en el laboratorio, de tal forma que la concentración resultante fuera de 4 ppm, esto se realizó en ausencia y en presencia de NH_4Cl , los resultados se presentan en la tabla 6.3.

Tabla 6. 3 Muestras de agua fortificadas con paraquat (4ppm).

Muestra	Absorbancia sin NH_4Cl (μA)	Absorbancia con NH_4Cl (μA)
(BT 01)	0.382	0.371
(BT 03)	0.381	0.376
(B 07)	0.369	0.377
(S 02)	0.377	0.374
(S 04)	0.371	0.375
(S 06)	0.376	0.356
(S 08)	0.377	0.378
(S 09)	0.366	0.371
(V 02)	0.376	0.371
(Y 01)	0.385	0.371

En esta tabla se observa que prácticamente no existen diferencias significativas al comparar los valores de absorbancia en ausencia y en presencia NH_4Cl , ya que para este nivel de concentración la señal del fondo de la muestra no interfiere si no se agrega el NH_4Cl . Los respectivos valores de concentración se presentan en la tabla 6.4 y dichas concentraciones fueron determinadas con la curva de calibración de paraquat.

Tabla 6. 4 Concentraciones de paraquat determinado en las muestras fortificadas con 4 ppm de este analito en ausencia y presencia de NH_4Cl

Muestra	Concentración sin NH_4Cl (ppm)	Concentración con NH_4Cl (ppm)
(BT 01)	4.1	4.0
(BT 03)	4.1	4.1
(B 07)	4.0	4.1
(S 02)	4.1	4.0
(S 04)	4.0	4.0
(S 06)	4.1	3.8
(S 08)	4.1	4.1
(S 09)	3.9	4.0
(V 02)	4.1	4.0
(Y 01)	4.2	4.0

Como puede observarse las concentraciones determinadas son muy cercanas a 4 ppm, concentración de paraquat adicionada en el laboratorio a las muestras de agua, con lo que se confirma que no existen interferencias para determinar este analito bajo las condiciones de trabajo utilizadas.

Por lo que se puede decir que la concentración de paraquat en todas las muestras analizadas es menor que el límite de detección de la técnica (LOD), como se ve en la tabla 6.5.

Tabla 6. 5 Concentraciones de paraquat determinadas en las muestras de agua de las Lagunas de Montebello

Muestra	Concentración (ppm)
(BT 01)	<LOD
(BT 03)	<LOD
(B 07)	<LOD
(S 02)	<LOD
(S 04)	<LOD
(S 06)	<LOD
(S 08)	<LOD
(S 09)	<LOD
(V 02)	<LOD
(Y 01)	<LOD

CAPÍTULO 7

ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Capítulo 7. Análisis y discusión de resultados

El uso inadecuado de plaguicidas en México y el mundo es un gran problema que trae consigo consecuencias muy graves para el medio ambiente y el ser humano, es por ello que varias asociaciones alrededor del mundo han dado a conocer el efecto negativo que tiene consigo el uso de estas sustancias químicas, algunas de ellas como la Agencia de Protección Ambiental (EPA, por sus siglas en inglés), ONU (Organización de las Naciones Unidas), la UE (Unión Europea), OMS (Organización Mundial de la Salud), la Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y Alimentación (FAO, por sus siglas en inglés), entre otras; así como también algunos otros países por cuenta propia.

7.1. Consecuencias en el ser humano

De acuerdo con lo descrito con Meriel (2011) e INCHEM (1991) con respecto al plaguicida estudiado (paraquat) coinciden en el mismo punto, es uno de los plaguicidas más tóxicos que hay a nivel mundial y que tiene una tasa muy alta de mortalidad.

El principal problema del uso del paraquat es la aplicación del mismo sin la protección adecuada, es por ello que la RAPAM (Red de Acción sobre Plaguicidas y Alternativas en México) advierte del uso de un equipo de protección adecuado que proteja todo el cuerpo pero muchas veces, las personas que lo aplican no tienen la suficiencia económica para costear el equipo o simplemente no lo usan por ser incómodo como por ejemplo en algunas zonas donde se aplica son calurosas y su uso se vuelve más incómodo aún.

La FAO tiene un código de Conducta para la distribución y utilización de plaguicidas que en uno de sus artículos da a conocer que:

“Deberían evitarse los plaguicidas cuya manipulación y aplicación exijan el empleo de equipo de protección general incómodo, costoso o difícil de conseguir”



Aplicar sin las condiciones adecuadas el paraquat es muy peligroso y esto ha tenido grandes consecuencias no solamente en las personas que lo aplican, sino en los que reciben los alimentos contaminados, claramente se sabe que se debe tener una buena higiene en los alimentos para prevenir enfermedades o posibles intoxicaciones aunque Granados (2013) da a conocer una cantidad mínima que puede consumirse sin sufrir daños no es una limitante para no ser precavidos. La OMS documenta que entre los años 1992 y 2002 ocurrieron 342 intoxicaciones leves por cada mil habitantes.

En el caso de México, este tema no pasa desapercibido, de acuerdo con la Secretaría de Salud (SS), en un boletín publicado en su portal de internet en 2013; durante el periodo comprendido entre los años 1995 a 2012, se registraron un total de 67 711 casos de intoxicación por plaguicidas en todo el país, la mayor parte de las intoxicaciones se observó en el sexo masculino, lo que indica que las intoxicaciones ocurren debido a la actividad laboral. Cabe destacar que dentro de estas cantidades debe existir algún porcentaje para el paraquat solamente que no se tiene la información acerca de los datos.

Algunos de los estados que presentan mayor número de intoxicaciones se pueden observar en la figura 7.1.



Figura 7. 1 Incidencia de intoxicación en México. (Fuente: SS, 2013)

En el caso específico de Chiapas, se puede ver que se encuentra en un nivel alto de intoxicaciones y esto durante el paso de los años ha tenido altibajos como se puede observar en la figura 7.2.

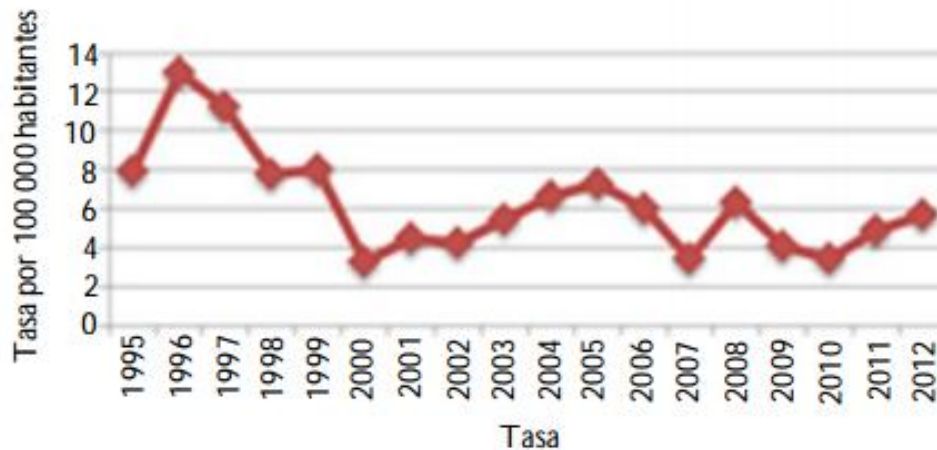


Figura 7. 2 Intoxicación por plaguicidas en Chiapas. (Fuente: SS, 2013)

Es por ello que el paraquat, a pesar de estar restringido, se sigue utilizando y hay que considerar que las consecuencias del mal uso del mismo, no solamente trae consecuencias en el ser humano sino también para el medio ambiente.

7.2. Consecuencias en el medio ambiente

El uso del paraquat ha sido de mucha utilidad con el paso de los años se han obtenido buenas producciones, evita malas hierbas en los cultivos, etc., pero una de las grandes consecuencias de su uso es la contaminación ambiental.

El paraquat ha afectado de manera considerable el ambiente en varios países alrededor del mundo y es una de las causas por la cual ha sido prohibido su uso en varios países; la falta de conocimiento al utilizarlo o la inconsciencia de grandes empresas de tirar desechos en ríos, lagunas, mares; esto ha causado la muerte de varias especies marítimas, como menciona Granados (2013) al realizar análisis en algunas especies de peces que se ven afectados y que causan un gran riesgo a la salud cuando son ingeridos.

La producción de estos químicos, de acuerdo con Gómez et al (2013), en México hay una gran variedad de empresas nacionales e internacionales, entre ellas dos de las más importantes a nivel mundial como son Monsanto y Syngenta que se dedican a la producción de plaguicidas y que de manera anual se calcula una producción de casi 55,000 toneladas y aproximadamente un 9% se usa en la zona urbana lo que genera 7000 toneladas de envases vacíos que están considerados como residuos peligrosos y que son desechados de manera errónea en cualquier sitio, originando focos de contaminación.

Esto ha llamado la atención de varias instituciones que han realizado estudios alrededor del mundo para detectar posibles amenazas, un ejemplo es el que se mencionó anteriormente referente a una región de Estados Unidos donde se realizaron estudios y se detectaron 24 diferentes plaguicidas los cuales se encontraron en niveles altos en el agua, el paraquat se encontró con una concentración de 74mg/l; lo cual está por encima del Límite Máximo de Residuos (LMR) que se establece en la EPA para agua.

La FAO tiene una serie de parámetros (Presión de vapor, densidad, solubilidad, pH, entre otras) que muestran cómo es que los plaguicidas se mueven en los suelos. Estudios realizados por la FAO y Meriel (2011) han mostrado que plaguicidas como el paraquat quedan fuertemente adheridos en los suelos por ejemplo, en suelos arcillosos, el paraquat ha presentado gran adherencia y la adsorción del mismo aumenta cuando se incrementa el pH y una de las pocas cualidades del plaguicida es que no tiene metabolitos.

Es por ello que de acuerdo con Durán et al (2014), menciona que el parque supone una fuente muy amplia de recursos forestales y acuáticos para los grupos étnicos que habitan a los alrededores del parque y que existen porciones de tierra que usan para la siembra del café, frijol, jitomate y maíz que se han ido ampliando lo que implica uso excesivo de plaguicidas que podrían estar contaminando el agua del sistema lagunar.



La zona de Montebello tiene un área de aproximadamente 60 km² y las condiciones del clima favorecen la presencia de diferentes tipos de suelo, los cuales son: litosoles, rendzinas, vertisoles, acrisoles, fluvisoles y gleysoles.

En el caso de los suelos de tipo litosol, en su mayoría están formados por arena (60-92%) y contienen un porcentaje mínimo de arcilla; las rendzinas se encuentran sobre rocas calizas y no son buenos para la agricultura; los gleysoles se utilizan para la ganadería y en algunos casos para la agricultura por ejemplo para el cultivo de arroz y caña; los suelos que podrían ser de mayor relevancia en el caso de estudio son los vertisoles, ya que son suelos muy arcillosos y el paraquat tiene gran adherencia a este tipo de suelos; además que necesitan de un cuidado especial ya que en época de sequías se agrietan y endurecen.

Datos de la FAO arrojan que el paraquat se degrada fácilmente en el suelo; sin embargo, en agua superficial se degrada aproximadamente en un lapso de 8 a 12 días, por lo cual otra posible causa de no haber detectado el paraquat es que, no se tiene la información si en días previos se realizó alguna aplicación en las zonas de cultivo aledañas además, el muestreo se llevó a cabo en época de lluvias y al ser considerado como muy soluble en agua, pudo haberse disuelto y por ello no se encontró en las muestras usando la técnica de Zamora (2015).

Existen diferentes técnicas para realizar las determinaciones del paraquat en agua, se mostraron tres de las técnicas más utilizadas: espectrofotometría, cromatografía de gases y HPLC.

En un documento de Industrias Químicas Industriales (1984) (INCHEM, por sus siglas en inglés), se muestra una tabla comparativa donde se explican los datos obtenidos en diferentes matrices como son agua, aire, suelo, tejidos biológicos y plantas, siendo de importancia los valores mostrados para la matriz agua pero con respecto a, la espectrofotometría y la cromatografía de gases, los datos que se muestran son similares entre ambas técnicas dando como límite de detección 0.01 mg/l y en el caso específico del HPLC con detección UV se consideró el método oficial de la EPA para la determinación de paraquat,



es el 549.2 llamado "Determination of diquat and paraquat in drinking water by liquid-solid extraction and high performance liquid chromatography with ultraviolet detection"; cabe destacar que por medio de este método se obtuvo un valor de $0.68 \mu\text{gL}^{-1}$ como límite de detección el cual fue obtenido de 5 muestras fortificadas con $2.5 \mu\text{gL}^{-1}$ de paraquat.

El método de espectrofotometría que se cita en INCHEM (1984) es similar al que se realizó en este trabajo solamente que ellos utilizan una solución acuosa de ditionito de sodio al 1% en hidróxido de sodio 0.1 N y en la técnica de Zamora (2015) se utilizó al 0.8% m/v.

La EPA ha establecido como límite para el paraquat en agua potable de $3\mu\text{gL}^{-1}$, lo que corresponde a 3 ppb (partes por billón) (Granados, 2013), comparado con la Unión Europea que es de $1 \mu\text{gL}^{-1}$.

De acuerdo con Granados (2013), hay una cantidad de paraquat que los humanos pueden ingerir por día sin causar daños detectables y que fue de $0.002 \text{ mgkg}^{-1}\text{día}^{-1}$; en México ese dato se encuentra establecido por la CICLOPAFEST y que tiene un valor de 0.004 mg kg^{-1} pero únicamente es utilizado para los residuos de paraquat en los alimentos.

Por ello se recomienda que se debe tener un control más estricto en cuanto al uso de este plaguicida en el país y la técnica que fue utilizada puede ser mejorada; es decir, ver la posibilidad de realizar un pre-tratamiento a las muestras que se tomen para reducir el rango de detección que se utiliza actualmente y comprobar que si se tiene un menor rango se pudieran hallar pequeñas trazas del plaguicida.

Además, sería necesario que se establezcan límites máximos permisibles para el paraquat en aguas de México ya que su alta toxicidad implica un grave riesgo para el medio ambiente, en la zona del caso de estudio y debido al aumento en las zonas de cultivo de los alrededores, la contaminación del agua va en aumento lo que provoca que este parque siga perdiendo sus muy llamativas características de color y que son un regalo para quienes conocen la zona y, a pesar de que se encuentra como área protegida no está teniendo el cuidado que se debe.



Por otro lado, en México no hay un sistema que se dedique a reportar datos acerca del límite de paraquat y sí los hay, son para los productos de exportación, pero los datos que se dan son los límites para los alimentos, es por ello que a pesar de que se tiene una legislación sustentada y con varios años atrás no está aún regulado del todo el uso de plaguicidas, en específico del paraquat; no estará de más que se pudieran establecer límites máximos para agua, las leyes y el gobierno tendrían que trabajar en ello.

7.3. Aplicación de leyes

México es un país que desde las épocas prehispánicas se ha dedicado a la agricultura como una de las principales actividades y a pesar de que hay tratados y acuerdos a nivel mundial a favor del medio ambiente, las personas que hacen uso indebido de los plaguicidas lo siguen haciendo, posiblemente la mala educación ambiental que se tiene, el poco conocimiento acerca de las consecuencias del uso de los mismos y tal vez una de las más importantes sea la facilidad con la que pueden adquirirlos.

Como se explicó antes (Capítulo 4, 4.2), desde la promulgación de la Constitución de 1917, tenemos derecho a un ambiente limpio y sano para vivir, pero ambas partes, gobierno y población tienen que hacer lo que les corresponde. En cuanto al agua existen normas y comisiones como la CONAGUA las cuales determinan las condiciones que debe tener el agua en cuanto al límite máximo permisible de plaguicidas; el gran detalle está en que el paraquat no tiene registro de estos datos a pesar que CONAGUA tiene registrado un método para la detección del mismo.

La norma mexicana que trata de la calidad del agua es la NOM-127-SSA-1994, por la naturaleza del plaguicida tratado y como ya se mencionó la alta peligrosidad del mismo, el paraquat no se encuentra dentro de esta lista y tampoco está definido en algún proyecto.

Como detalla (Hansen et al, 2013) en una lista, muestra las cantidades que se encuentran establecidas para un conjunto de plaguicidas y que fueron dadas por la Comunidad Europea (CE) con la Directiva de Agua Potable, la



EPA, la OMS con los Lineamientos para la Calidad del Agua Potable, la Health Canada y México, se pueden observar los comparativos en cuanto a límites en el agua, en la tabla 7.1 el paraquat no figura dentro de la norma mexicana y no forma parte del algún proyecto.

Tabla 7. 1 Límites máximos permisibles en agua potable para diferentes plaguicidas (μ/L) (Fuente: Hansen et al, 2013).

Plaguicida	* CE	** EUA	Health Canadá	OMS	NOM-127-SSA- 1994	Proyecto de NOM
DDT	0,1	-	1	1	1	-
BHC	0,1	0,2	-	2	2	2
Aldicarb	-	-	9	10	-	-
Dicofol	-	-	9	-	-	-
Metoxicloro	-	40	900	20	20	2
Paraquat	1	3	10	-	-	-

Nota: Valores modificados * y ** (Fuente: Hansen et al, 2013, modificado)

Es claro que debe ser necesario tener un control más estricto acerca del uso y consecuencias del paraquat ya que debido al aumento de su uso, entidades como Chiapas posiblemente están sufriendo las consecuencias del mal uso al momento de aplicarlo o de no dar el tratamiento adecuado a los residuos que se obtienen.

En la actualidad, aún se están haciendo mejoras y leyes nuevas para poder aplicar el castigo que sea necesario para aquellos que no cumplan las leyes que se dedican a la preservación del medio ambiente.

CONCLUSIONES

Conclusiones

- ✓ Se llevaron a cabo las determinaciones del plaguicida paraquat en las muestras de agua tomadas de las Lagunas de Montebello, Chiapas utilizando la técnica de espectrofotometría reportándose la ausencia del plaguicida en las mismas.
- ✓ Se investigó sobre el paraquat, sus usos y toxicidad en medios impresos y electrónicos encontrándose que el principal uso de este plaguicida es en el sector agrícola y que su toxicidad es una de las más altas a nivel mundial.
- ✓ Se investigaron las diferentes técnicas para la preparación y el análisis del paraquat en muestras de agua superficial, encontrando una diversidad de técnicas y eligiendo la espectrofotometría debido a que es la técnica que se utiliza en el Laboratorio de Cromatografía del Instituto de Geología, UNAM.



REFERENCIAS

Referencias

- ✦ Aburrá R., (2003), Evaluación y Control de los Impactos Generados por Sustancias y Residuos no Convencionales. Encuentro. Primera edición. Córdoba, Argentina. pp. 44-49.
- ✦ Albert L., (1997), Plaguicidas [en línea] [acceso: Noviembre 2014]. Disponible en: <http://www.bvsde.ops-oms.org/bvstox/fulltext/toxico/toxico-04a21.pdf>
- ✦ Alizal L., (1993), Los acuerdos en materia ambiental y laboral. Revista OMNIA, año 9, N. 27, Septiembre 1993, México.
- ✦ Atkins P., De Paula J., (2006), Química Física. Editorial Médica Panamericana. 8va edición, Buenos Aires, Argentina. pp. 244.
- ✦ Baird C., (2001), Química Ambiental. Reverté. Segunda edición. Barcelona, España. p. 334
- ✦ Bello Sánchez G., (2007), Detección de paraquat en fluidos biológicos. Tesina de Licenciatura UNAM, FES Zaragoza.
- ✦ Bonavía R., Sáenz V., Guitart P., López C., Rodón J., Trilla V., Antonín J., (1991), Artículo de revisión *Intoxicación por paraquat: Revisión*. [en línea] [acceso: Noviembre 2014]. Disponible en: <http://ddd.uab.cat/pub/clivetpegani/11307064v11n3/11307064v11n3p137.pdf>
- ✦ Botello A., Rendón von Osten J., Gold-Bouchot G., Agraz-Hernández C., (2005), Golfo de México Contaminación e Impacto Ambiental: Diagnóstico y Tendencias. Editorial Universidad Autónoma de Campeche. Segunda edición. Campeche, México. pp. 157-175.
- ✦ Burriel F., Arribas S., Lucena F., Hernández J., (2000), Química analítica cualitativa, Paraninfo, Diecisieteava Edición, Madrid, España. pp. 323-325.
- ✦ Cariño M., Monteforte M., (2008), Del saqueo a la conservación. Historia ambiental contemporánea de Baja California Sur, 1940-2003. SEMARNAT, Primera edición pp.
- ✦ Carmona Alvarado I., (2006), Desarrollo y validación de un método de extracción en fase sólida para la determinación de plaguicidas catiónicos (cuats) en alimentos. Tesis de maestría, UANL.
- ✦ CESOP (Centro de Estudios Sociales y de Opinión Pública) (2006), Antecedentes en Medio Ambiente [en línea] [acceso: Julio 2015]. Disponible en http://archivos.diputados.gob.mx/Centros_Estudio/Cesop/Eje_tematico/2_mambiente.htm
- ✦ Constitución Política de los Estados Unidos Mexicanos, (2015), México: Cámara de Diputados.
- ✦ COPARMEX (2004), Situación en México de las Existencias de Plaguicidas Sujetos al Convenio de Estocolmo [en línea] [acceso: Diciembre 2014]. Disponible en:



- www.coparmex.org.mx/upload/comisionesDocs/SITUACION_PLAGUICIDAS_CONVENIO_ESTOCOLMO.doc
- ✦ Cortinas, C., (2004), La Gestión de los Productos Químicos y Residuos Peligrosos. Revista Economía Informa. UNAM, No. 328, Julio - agosto de 2004.
 - ✦ Day R., Underwood A. (1989), Química Analítica Cuantitativa. Pearson Prentice Hall. Quinta Edición. Estados Unidos.
 - ✦ Delgado de Cantú G., (2003), México, Estructuras política, económica y social. Prentice Hall, Segunda edición, México.
 - ✦ Diario Oficial de la Federación (DOF) (2009), AVISO por el que se informa al público en general que la Comisión Nacional de Áreas Naturales Protegidas ha concluido la elaboración del Programa de Manejo del Parque Nacional Lagunas de Montebello, ubicado en los municipios de La Trinitaria e Independencia, en el Estado de Chiapas. Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales [en línea] [acceso: Junio 2015]. Disponible en: http://dof.gob.mx/nota_detalle_popup.php?codigo=5125405
 - ✦ Durán J., (2002), Bioplaguicidas, Guía de ingredientes activos en América Central. CATIE. Turrialba, Costa Rica. pp. 128-129
 - ✦ Durán I., Escolero O., Muñoz E., Castillo M., Silva G., (2014), Cartografía Geomorfológica a escala 1: 50000 del Parque Nacional Lagunas de Montebello, Chiapas (México) Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana. Vol. 66, Núm. 2 [en línea] [acceso: Junio 2015]. Disponible en: [http://boletinsgm.igeolcu.unam.mx/bsgm/vols/epoca04/6602/\(4\)Duran.pdf](http://boletinsgm.igeolcu.unam.mx/bsgm/vols/epoca04/6602/(4)Duran.pdf)
 - ✦ FAO (2005), International Code of Conduct in the distribution and Use of Pesticides. Roma [en línea] [acceso: Abril 2015]. Disponible en: www.fao.org/docrep/018/a0220e/a0220r00.pdf
 - ✦ FARMEX, QUATEX [en línea] [acceso: Noviembre 2014]. Disponible en: http://www.farmex.com.pe/docs/hojas_tecnicas/Quatex.pdf
 - ✦ Ganesan M., Natesan S., Ranganathan V. (1979) Spectrophotometric method for the determination of paraquat. Analyst, Vol. 104, 258-261.
 - ✦ García C., Rodríguez G., (2012), Problemática y riesgo ambiental por el uso de plaguicidas en Sinaloa. UAIM. Ra Ximhai, N. 3, Vol. 8, Septiembre-Diciembre 2012.
 - ✦ Gómez S., Martínez C., Carbajal Y., Martínez A., Calderón M., Villalobos R., Waliszewsky S. (2013), Riesgo genotóxico por la exposición ocupacional a plaguicidas en América Latina. Revista Internacional de Contaminación Ambiental. N. 29 (Número especial sobre plaguicidas) Septiembre 2013.
 - ✦ Granados Galván I., (2013), Riesgo para la salud humana por ingesta de plaguicidas organoclorados en pargos (*Lutjanus colorado*, *L. novemfasciatus* y *L. argentiventris*) en el sistema lagunar San Ignacio-Navachiste-Macapule, México. Tesis de maestría IPN, Campus Sinaloa.



- ✦ Guitart R., (2014), Tóxicos: los enemigos de la vida. Editorial Universidad Autónoma de Barcelona. Primera edición. Barcelona, España. pp 116-222.
- ✦ Guzmán M., (2007), La contaminación de suelos y aguas. *Su prevención con nuevas sustancias naturales*. Editorial Universidad de Sevilla, España. p. 44.
- ✦ Haley T., Berndt W., (1987), Toxicology. CRC Press. USA. p. 148.
- ✦ Hansen A., Treviño L., Márquez H., Villada M., González L., Guillén R., Hernández A., (2013), Atrazina: Un herbicida polémico. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*. N. 29 (Número especial sobre plaguicidas) Septiembre 2013.
- ✦ Harris D., (2007), *Análisis Químico Cuantitativo*, Reverté, Tercera edición. Barcelona, España. pp. 413.
- ✦ Hernández M., Jiménez C., Jiménez F., Arceo M., (2007), Caracterización de las intoxicaciones agudas por plaguicidas: Perfil ocupacional y conductas de uso de agroquímicos en una zona agrícola del Estado de México, México. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*. N. 23, Febrero 2007.
- ✦ Hernández L., González C., (2002), *Introducción al análisis instrumental*. Ariel. Primera edición. Barcelona, España. pp. 45-86.
- ✦ Hewitt P., (2004), *Física conceptual*. Pearson Educación, Novena edición, México. pp. 498-500.
- ✦ INCHEM, (1984), Paraquat and diquat. [en línea] [acceso: Octubre 2014]. Disponible en:
<http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc39.htm#SectionNumber:2.2>
- ✦ INCHEM, (1991), *Paraquat Health and Safety Guide*. [en línea] [acceso: Octubre 2014]. Disponible en:
<http://www.inchem.org/documents/hsg/hsg/hsg051.htm#SectionNumber:1.4>
- ✦ INCHEM, (2000), Paraquat, Rutes of entry. [en línea] [acceso: Octubre 2014]. Disponible en:
[http://www.inchem.org/documents/pims/chemical/pim399.htm#SectionTitle:5.2 Inhalation](http://www.inchem.org/documents/pims/chemical/pim399.htm#SectionTitle:5.2%20Inhalation)
- ✦ INECC (Instituto Nacional de Ecología) (1997), ¿Qué autoridades tienen competencia en el control de plaguicidas en México? [en línea] [acceso: Enero 2015]. Disponible en:
<http://www2.inecc.gob.mx/publicaciones/folletos/97/97.html>
- ✦ Kaloyanova F., El Balawi M., (2000), *Human Toxicology of pesticides*. CRC Press. Florida, USA. p. 150
- ✦ Klassen C., Watkins III J., (2012), *Fundamentos em toxicologia*. McGrawHill. São Paulo, Brasil. p. 319.
- ✦ Labrada R., Caseley J.C., Parker C., (1996), *Manejo de malezas para países en desarrollo*. Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación. Roma, Italia. pp. 222-225



- ✦ Lichtfouse E., (2014), Sustainable Agriculture Reviews. Springer. Volume 15. Dijon, Francia. p.159
- ✦ Lott P., Lott J., Doms D. (1978), The determination of paraquat. Journal of chromatographic science. Vol. 16, septiembre 1978
- ✦ Lough W., Wamer I., (1995), HPLC. Fundamental Principles and Practice. First Edition. Chapman & Hall. Gran Bretaña. pp. 234-247.
- ✦ Marín R., (2003), Físicoquímica y microbiología de los medios acuáticos, *Tratamiento y calidad de aguas*. Díaz de Santos. Madrid, España. p.64.
- ✦ Maya F., Estela J., Cerdà V., (2011), Improved spectrophotometric determination of paraquat in drinking waters exploiting a Multisyringe liquid core wave guide system. Revista Talanta Vol. 85, 16 de Abril 2011.
- ✦ Mendoza C., (2011), Información general sobre los herbicidas, SEMARNAT. [en línea] [acceso: Abril 2014]. Disponible en: http://www.inecc.gob.mx/descargas/bioseguridad/2011_simp_ogm_tolerancia_pres1.pdf
- ✦ Meriel W., (2011), Paraquat [en línea] [acceso: Octubre 2014]. Disponible en: <http://wssroc.agron.ntu.edu.tw/note/Paraquat.pdf>
- ✦ Morell I., Hernández F., (2000), El agua en Castellón: un reto para el siglo XXI. Universitat Jaume I. Tercera edición. Castelló, España. p. 254.
- ✦ MNCN Museo Nacional de Ciencias Naturales, Madrid, España. Paraquat [en línea] [acceso: Octubre 2014]. Disponible en: http://www.mncn.csic.es/docs/repositorio/es_ES/investigacion/cromatografia/cromatografia_liquida_de_alta_eficacia.pdf
- ✦ Pannizza M. (1996), Environmental Geomorphology. Elseiver, Amsterdam, Holanda.
- ✦ Pomeroy A., (1976), Biochemical mechanisms of paraquat toxicity. Academic Press. New York, USA. pp. 21-39.
- ✦ PROFEPA (2010), Procuraduría Federal de Protección al Ambiente. Nuestra historia, México, D.F. [en línea] [acceso: Noviembre 2014]. Disponible en: http://www.profepa.gob.mx/innovaportal/v/1164/1/mx.wap/nuestra_historia.html
- ✦ Ramírez J., Lacasaña M., (2001), Plaguicidas: Clasificación, uso, toxicología y medición de la exposición. [en línea] [acceso: Octubre 2014]. Disponible en: http://sistemamid.com/panel/uploads/biblioteca/2014-05-01_11-59-0899004.pdf
- ✦ Rosales E., (2006), Clasificación y Uso de Herbicidas por su Modo de Acción. SAGARPA [en línea] [acceso: Noviembre 2014]. Disponible en: <http://biblioteca.inifap.gob.mx:8080/jspui/bitstream/handle/123456789/686/34.pdf?sequence=1>
- ✦ SEMARNAT (a) Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales. Antecedentes, México, DF, 2012 [en línea] [acceso: Octubre 2014]. Disponible en: <http://www.semarnat.gob.mx/conocenos/antecedentes>



- ✦ SEMARNAT (b) Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales. Clasificaciones más importantes de los plaguicidas, México, DF, 2012 [en línea] [acceso: Octubre 2014]. Disponible en: <http://tramites.semarnat.gob.mx/Doctos/DGGIMAR/Guia/07-015AD/clasificaciones.pdf>
- ✦ Shivhare P., Gupta V. K., (1991) Spectrophotometric method for the determination of paraquat in water, grain and plant materials. *Analyst*, Vol. 116, 391-393.
- ✦ Smith E. A., Mayfield C. I., (1978) Paraquat: determination, degradation and mobility in soil. *Water, Air, and Soil Pollution* 9, 439-452.
- ✦ SRE (2004), Secretaría de Relaciones Exteriores Plaguicidas y Sustancias Químicas Peligrosas México, DF, [en línea] [acceso: Diciembre 2014]. Disponible en: www.sre.gob.mx/eventos/dgtg/prog_susquimicas/infomesa1.doc
- ✦ Srinivasan P. (2003), Paraquat [en línea] [acceso: Noviembre 2014]. Disponible en: <http://www.consumidoreslibres.org/paraquat.pdf>
- ✦ SS Secretaría de Salud (2013), Boletín Epidemiológico. Panorama histórico de morbilidad y mortalidad por intoxicación por plaguicidas en México (Segunda de tres partes)[en línea] [acceso: Junio 2015]. Disponible en: <http://www.epidemiologia.salud.gob.mx/doctos/boletin/2013/completo/sem34.pdf>
- ✦ Valcárcel M., Gómez A., (1988), Técnicas analíticas de separación. Reverté. Barcelona, España. p. 573.
- ✦ Wang R., (1994), Water Contamination and Health, *Integration of Exposure, Assessment, Toxicology and Risk Assessment*. CRC Press. USA. p.28.
- ✦ Wayland J., (2010), Handbook of pesticide toxicology. *Paraquat*, Academic Press, Tercera Edición.USA. pp.1771-1827.
- ✦ Zamora O., (2015), Determinación y cuantificación de paraquat en muestras acuosas, Laboratorio de Cromatografía, Instituto de Geología, UNAM.
- ✦ Zimdahl R., (2013), Fundamentals of Weed Science, Academic Press. Cuarta edición. Chennai, India pp. 369.

