



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES ZARAGOZA

**MONITOREO DE ATRAZINA, HIDROXITRAZINA Y
DESETILATRAZINA, EN UNA PARCELA AGRÍCOLA REGADA
CON AGUA RESIDUAL, DURANTE UN CICLO DE MAÍZ**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

B I Ó L O G A

P R E S E N T A:

ARIANA HUERTA JIMÉNEZ



DIRECTOR DE TESIS: DRA. BLANCA LUCÍA PRADO PANO
INSTITUTO DE GEOLOGÍA, UNAM

ASESOR INTERNO: DR. GERARDO CRUZ FLORES
FES ZARAGOZA, UNAM

Ciudad de México, ABRIL 2016



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

AGRADECIMIENTOS

A la FES Zaragoza de la Universidad Nacional Autónoma de México, por permitirme pertenecer a ella, por su bondad y grandes oportunidades.

A la Carrera de Biología, así mismo a los Profesores que desempeñan la noble misión de formar a los estudiantes, en especial al Dr. **Gerardo Cruz Flores**, por su compromiso con la Universidad y cuyo ejercicio docente inspira y conduce no solo al aprendizaje; si no también a la formación integral de sus alumnos.

Al Instituto de Geología que hizo posible la realización de la presente investigación.

A la Dra. **Blanca L. Prado Pano**, mi directora de Tesis, por su apoyo, entusiasmo y paciencia para la realización de este trabajo.

Al Departamento de Edafología del Instituto de Geología, específicamente al Laboratorio de Edafología Ambiental por permitirme realizar la parte experimental de la tesis. Agradezco profundamente a todo el personal, en especial a la Dra. **Lucy Mora** por su apoyo en la caracterización de los suelos y la puesta en marcha de los experimentos; a la Dra. **Olivia Zamora** por su apoyo en la determinación de atrazina y sus metabolitos por cromatografía; a la Maestra **Kumiko Shimada** por su amabilidad en realizar diversos análisis químicos en los suelos evaluados, se agradece de igual manera al Biólogo **René Alcalá** por las facilidades para trabajar en el laboratorio de Física de Suelos, al M. en C. **Arturo Atilano** por su respaldo y dedicación en experimentos de Respiración de Suelos; así mismo al M. en C. **Mario Cayetano** por su apoyo y asesoría en la toma de muestras en campo.

Agradezco muy especialmente al Ing. Antonio Maya por las facilidades prestadas para la realización experimental de la tesis.

A los miembros del Jurado: M. en B.E. **Enrique Mendieta**, Dr. **Gerardo Cruz**, Dra. **Esther Matiana García**, Dra. **María Socorro Orozco**, por sus valiosas observaciones y aportaciones que permitieron mejorar el presente trabajo.

Mi más sincero agradecimiento al Instituto de Geología de la UNAM por la beca que me otorgó para la realización de la tesis. Este trabajo fue financiado por los Proyectos PAPIIT DGAPA 105715 y CONACYT 220489.

Dedicatorias

A mis Padres, por su amor, esfuerzo desmedido y apoyo ilimitado de todo tipo durante toda mi vida, a pesar de mis errores, muy especialmente a mi Papá por la fe depositada en mí, misma que me da valor y me incita siempre a continuar, por su amor al conocimiento y al cambio, por enseñarme que la vida es un constante proceso de aprendizaje o no es, a través de su ejemplo.

A mis hermanos, enlaces con el pasado y compañeros de vida: a Edher, Yahir, Selene y Luz, por su compañía insustituible, apoyo, protección, consejos, buen humor, enseñanzas, por hacer mi vida feliz y completa.

A Montserrat Martínez, por su calidez humana, fortaleza y alegría, por mostrarme el valor de la amistad.

A mis amigos de la Facultad por hacer tan ameno el tiempo de estudiante y no estudiante, por su ayuda y grata compañía: Antonio Gallegos, Corazón Méndez, Edgardo Domínguez, Norma Cruz, Olivio Moreno, Sarahí Juárez.

A mis amigos del Instituto de Geología, Luis Parra, Maricarmen Salazar, Mario Cayetano, por su apoyo en la realización de esta tesis, por la motivación y gran aprendizaje, muy especialmente a Arturo Atilano por su oído paciente, sustento, por enseñarme suelos, literatura, laboratorio, por las interminables conversaciones y risas.

CONTENIDO

Página

| | |
|--|----|
| I. RESUMEN..... | 1 |
| II. INTRODUCCIÓN..... | 3 |
| III. MARCO TEÓRICO..... | 5 |
| 3.1 El uso de herbicidas..... | 5 |
| 3.2 El herbicida Atrazina..... | 5 |
| 3.3. El suelo amortiguador de contaminantes..... | 7 |
| 3.4 Procesos de Adsorción y Desorción..... | 8 |
| 3.5 Isotermas de adsorción..... | 9 |
| 3.6 Modelación del equilibrio de adsorción..... | 10 |
| 3.6.1. Modelo Lineal..... | 10 |
| 3.6.2 Modelo de Langmuir..... | 10 |
| 3.6.3 Modelo de Freundlich..... | 12 |
| 3.7 Proceso de Degradación | 12 |
| 3.7.1. Metabolitos de atrazina..... | 13 |
| 3.8 Respiración del suelo | 13 |
| 3.8.1 Fuentes de CO ₂ en el suelo..... | 15 |
| 3.8.2 Factores abióticos que afectan la respiración del suelo..... | 16 |
| 3.8.3 Importancia como parámetro de la calidad del suelo..... | 18 |
| 3.8.4 Medida de la Respiración del suelo..... | 18 |
| IV. DESCRIPCIÓN DE LA ZONA DE ESTUDIO..... | 20 |
| V. ANTECEDENTES..... | 21 |
| 5.1 El Valle del Mezquital..... | 21 |
| 5.2 El riego de campos agrícolas con agua residual..... | 21 |
| VI. HIPÓTESIS..... | 23 |
| VII. OBJETIVOS..... | 23 |
| VIII. METODOLOGÍA..... | 23 |
| 8.1 Muestreo de suelo..... | 23 |

| | |
|--|----|
| 8.2 Trabajo de Laboratorio..... | 24 |
| 8.2.1 Extracción de atrazina en el suelo..... | 24 |
| 8.2.1.1. Determinación del porcentaje de humedad de los suelos muestreados..... | 24 |
| 8.2.1.2. Método de extracción de Atrazina..... | 25 |
| 8.2.2 Experimentos de sorción-desorción de los herbicidas..... | 26 |
| 8.2.3. Respiración del suelo en presencia de atrazina..... | 27 |
| 8.2.4. Cuantificación de los compuestos por cromatografía líquida (HPLC)..... | 30 |
| IX. RESULTADOS Y DISCUSIÓN..... | 31 |
| 9.1 Caracterización de los suelos..... | 31 |
| 9.2 Monitoreo de la concentración de atrazina en el suelo..... | 32 |
| 9.3 Isotermas de Adsorción y Desorción de atrazina y sus metabolitos en el suelo..... | 36 |
| 9.3.1 Capacidad de adsorción y desorción de atrazina, DEA y HA en los suelos evaluados..... | 39 |
| 9.4 Respiración de suelo..... | 42 |
| X. CONCLUSIONES..... | 44 |
| XI. BIBLIOGRAFÍA..... | 46 |

ÍNDICE DE FIGURAS

Página

| | |
|--|----|
| Figura 1. Fórmula Triazinas..... | 6 |
| Figura 2. Estructura química de la Atrazina..... | 7 |
| Figura 3. Tipos de isotermas de adsorción (Cruz-Guzmán, 2007)..... | 9 |
| Figura 4. El ambiente del suelo..... | 14 |
| Figura 5. Parcela seleccionada para el monitoreo de atrazina y dos metabolitos..... | 20 |
| Figura 6. Localización del Valle del Mezquital: Emisores que transportan el agua residual desde la ciudad de México, reservorios y distritos de riego que lo conforman..... | 22 |
| Figura 7. Localización de los puntos de muestreo de suelo dentro de la parcela monitoreada en el trabajo de campo | 24 |
| Figura 8. Frascos de vidrio con cierre hermético(a) donde se colocaron 25g de suelo en peso seco(b)..... | 27 |
| Figura 9. Adición de Atrazina..... | 28 |
| Figura 10. Colocación de 20 mL de NaOH 0.5 N en el interior del frasco hermético..... | 28 |
| Figura 11. Incubación de las unidades experimentales a temperatura constante (25°C)..... | 28 |
| Figura 12. Valoración de HCl/NaOH..... | 29 |
| Figura 13. Concentración de atrazina en el suelo del estrato 0 – 15 cm de profundidad, en los cinco muestreos realizados..... | 33 |
| Figura 14. Concentración de atrazina en el suelo del estrato 25 – 40 cm de profundidad, en los cinco muestreos realizados..... | 34 |
| Figura 15. Concentración de atrazina y metabolitos en el suelo en el primer muestreo inmediato a la aplicación del herbicida en una profundidad de 0-15cm..... | 34 |
| Figura 16. Concentración de atrazina y metabolitos en el suelo en el primer muestreo inmediato a la aplicación del herbicida para la profundidad de 25-40..... | 35 |

Figura 17. Isotermas de adsorción y desorción de atrazina en el estrato de a) 0 a 15 cm y b) 25 a 40 cm de profundidad.....36

Figura 18. Isotermas de adsorción y desorción del metabolito HA en el estrato de a) 0 a 15 cm y b) 25 a 40 cm de profundidad.....37

Figura 19. Isotermas de adsorción y desorción del metabolito DEA en el estrato de a) 0 a 15 cm y b) 25 a 40 cm de profundidad.....38

Figura 20. Variación de la normalidad (N) del NaOH a lo largo del tiempo experimental en días, en las cuatro muestras de suelo evaluadas a) T1P1 b)T2P1 c) T2P2 d)T2P3.....43

ÍNDICE DE CUADROS

Página

| | |
|---|----|
| Cuadro 1. Descripción de los perfiles de suelo de la parcela Cedros | 31 |
| Cuadro 2. Promedios de Carbono total en las fracciones: ácidos fulvicos (AF), ácidos húmicos (AH), huminas (HN) y carbono disuelto (COD), en el suelo estudiado | 32 |
| Cuadro 3. Coeficientes de distribución (K_d , en L/kg) obtenidos en las isotermas de adsorción y desorción de atrazina y los metabolitos DEA y HA, en los dos estratos de suelo estudiado..... | 39 |
| Cuadro. Coeficiente de distribución normalizado al contenido de carbono del suelo (K_{oc}), y la relación arcilla/carbono, en cada uno de los estratos evaluados..... | 40 |
| Cuadro 5. Tiempo de vida media, Coeficiente de Correlación en los Tratamientos..... | 43 |

I. RESUMEN

El uso de herbicidas se ha vuelto una práctica necesaria para lograr alcanzar las demandas en la producción agrícola. Dentro de estos herbicidas, la atrazina es el herbicida más ampliamente utilizado para el control de malezas en los cultivos de maíz. Si bien el uso de atrazina mejora rendimientos agrícolas, también constituye un riesgo de contaminación ambiental y para la salud humana. Los efectos tóxicos de la atrazina pueden ser agudos como irritación severa de ojos y piel, o crónicos relacionados con daños al sistema reproductivo. Es debido a esto que el uso de atrazina fue prohibido en la comunidad europea en el año 2004, sin embargo en nuestro país se utiliza sin control alguno.

Debido a los riesgos involucrados en su uso, el objetivo de este trabajo, fue monitorear el comportamiento de la atrazina y sus metabolitos; hidroxiatrazina (HA) y desetilatrazina (DEA), en una parcela regada con agua residual, durante un ciclo completo de maíz. Y determinar así, si el suelo posee la capacidad de retener y/o degradar, por medio de la actividad microbiana, a este compuesto.

La parcela agrícola donde se llevó a cabo este trabajo se encuentra localizada en el rancho Las Palmas, en un piedemonte en el poblado de Tlahuelilpan, en el Estado de Hidalgo. En esta parcela se realizó un monitoreo para el cual se tomaron muestras de suelo a dos diferentes profundidades cada 28 días durante un ciclo completo de maíz. A las muestras se les realizaron extracciones de atrazina y sus metabolitos (HA y DEA), así como isotermas de adsorción y desorción, y degradación por actividad microbiana.

Mediante las extracciones, se encontró que el herbicida permaneció en el suelo de la parcela alrededor de dos meses. En lo referente a la formación de subproductos, en el suelo solo se detectó la presencia del compuesto hidroxiatrazina.

En los experimentos de adsorción se observaron comportamientos similares de los tres compuestos, atrazina, HA y DEA.

Los datos obtenidos en los experimentos de adsorción y desorción, fueron descritos adecuadamente con el modelo lineal ($R^2 > 0.95$). La adsorción fue ligeramente superior en el estrato superior. Así mismo, se observó el fenómeno de histéresis entre las isotermas de

adsorción y desorción. De las dos desorciones se obtuvieron coeficientes de distribución superiores a los obtenidos en la adsorción, lo que indica que una vez adsorbida en el suelo, la atrazina es fuertemente retenida y este efecto se observa también entre la primera y la segunda desorción. Aparentemente tanto las arcillas como la materia orgánica del suelo, participan en la retención de los compuestos.

Se puso de manifiesto que la flora microbiana del suelo utiliza al herbicida como fuente de energía. La respiración bacteriana del suelo en presencia de atrazina fue más alta que en suelo sin atrazina. Los tiempos de vida media fueron de alrededor 4 días.

El conjunto de resultados obtenidos permiten concluir que el suelo del Valle del Mezquital funciona como amortiguador del herbicida, reteniendo y degradando al compuesto, reduciendo con ello la llegada del herbicida y dos de sus principales metabolitos al acuífero.

II. INTRODUCCIÓN

El uso de herbicidas se ha vuelto una práctica necesaria para lograr la producción agrícola que demanda la población en crecimiento. La atrazina es un herbicida selectivo sistémico, utilizado como control de malezas de hoja ancha y pastos, actúa por vía radical e impide el proceso fotosintético de las plantas (González & Hansen, 2009). Es el herbicida más utilizado en el cultivo de maíz alrededor del mundo, siendo nuestro país uno de los principales productores. Si bien el uso de atrazina mejora rendimientos agrícolas, también constituye un riesgo de contaminación ambiental y para la salud humana. Existen trabajos que documentan la presencia de atrazina en el suelo, en aguas superficiales y subterráneas en zonas agrícolas (Azevedo *et al.*, 2000; Lerch *et al.*, 2011). Los efectos tóxicos de la atrazina pueden ser agudos como irritación severa de ojos y piel, o crónicos relacionados con daños reproductivos. Es debido a esto que el uso de atrazina fue prohibido en la comunidad europea el año 2004, sin embargo en Estados Unidos es el herbicida más utilizado para el control de malezas, y en nuestro país se utiliza sin control alguno.

El riego de campos agrícolas con agua residual es una práctica que se ha incrementado en los últimos años. Siendo la agricultura la actividad que más agua consume a nivel mundial (Jiménez, 1995), el riego con agua residual permite solventar la necesidad del líquido además de que aporta nutrientes, como materia orgánica, nitrógeno y fósforo, necesarios para el crecimiento de las plantas. En el Valle del Mezquital se utiliza el agua residual de la ciudad de México para regar zonas agrícolas desde hace alrededor de 100 años, esto ha convertido a la región en una zona de alta productividad con el beneficio indirecto de la recarga importante del acuífero, el cual es utilizado por los lugareños como fuente de agua para cubrir necesidades del recurso.

Una vez aplicada en la superficie del suelo, el destino ambiental de la atrazina es definido por los procesos de adsorción, degradación y transporte del herbicida a través de la zona no saturada del suelo. Tales procesos son controlados por las características del suelo, notablemente el contenido de arcillas, el contenido de materia orgánica y la estructura del suelo. En este contexto, resulta interesante evaluar el destino de la atrazina en suelos en los cuales el agua de riego aporta cantidades importantes de materia orgánica, lo cual por un lado, incrementa la capacidad del suelo para retener el herbicida, retrasando su llegada

al acuífero; mientras que por otro lado, dicha materia orgánica constituye una fuente de carbono fácilmente utilizable por los microorganismos del suelo, lo cual puede reducir la degradación del herbicida.

En el Valle del Mezquital el reúso del agua residual para el riego ha traído ciertos beneficios, por un lado lo ha convertido en un sitio de alta producción agrícola al introducir al sistema una gran cantidad de nutrientes, logrando un aumento en los rendimientos de la producción de cultivos, y por el otro ha influido en la recarga del acuífero como producto de los retornos del riego, llegando incluso a la formación de un acuífero somero (BGS, 1998). En el Valle del Mezquital el agua residual cruda se utiliza para regar, entre otros, sistemas de producción de maíz y alfalfa. Ambos cultivos son tratados con una variedad de plaguicidas, entre ellos la atrazina, la cual ha sido utilizada en el valle para el control de malezas desde hace 15 años. Existe un sólo trabajo realizado en la zona de estudio, relativo al impacto del riego con agua residual en los procesos de sorción y transporte de atrazina (Müller *et al.*, 2012).

El grupo de investigación Suelo y Ambiente del Departamento de Edafología del Instituto de Geología, realiza el monitoreo de la presencia de la atrazina y sus metabolitos en el suelo, solución del suelo y agua subterránea. El proyecto en el cual se inscribe la tesis, plantea evaluar el impacto del riego con agua residual en los procesos de retención, transformación y transporte de un herbicida en la zona no saturada de un piedemonte ubicado en el Valle del Mezquital. Específicamente, se pretende evaluar la capacidad de la zona vadosa del suelo para retener/transformar a la atrazina y sus metabolitos, así como el potencial de contaminación del agua subterránea del acuífero somero en la zona de estudio (~ 10 m en las partes más bajas) con dichos solutos.

El proyecto de tesis se enfocó particularmente en el monitoreo del herbicida atrazina y sus dos principales metabolitos en una parcela agrícola del Valle del Mezquital, la cual ha sido regada por alrededor de 90 años con agua residual. En campo se realizó el monitoreo de la concentración del herbicida en el suelo, durante un ciclo de maíz. En laboratorio se evaluó la capacidad del suelo de adsorber al herbicida, así como la capacidad de la flora microbiana del suelo de degradar al compuesto.

III. MARCO TEÓRICO

3.1 El uso de herbicidas

El crecimiento demográfico acelerado y el desarrollo industrial, han provocado un incremento en la necesidad de producir mayor cantidad de alimentos en plazos más cortos. Lo anterior, ha obligado a los agricultores a implementar el uso de fertilizantes y plaguicidas como métodos de prevención y emergencia contra plagas, con el fin de lograr mantener altos rendimientos en la producción. Parte de estos agroquímicos puede infiltrarse y lixiviarse a través del perfil del suelo y los estratos del subsuelo, contaminando las aguas subterráneas (Jiménez-Cisneros, 2001; EOLSS, 2002). Las sustancias más tóxicas para el medio ambiente y la salud humana son los plaguicidas (Rubin *et al.*, 1998).

De acuerdo con cifras registradas en la base de datos estadísticos de la Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura (FAOSTAT, 2011), en el período comprendido del año 2004 al 2009, a nivel mundial se consumieron 764,000 toneladas de plaguicidas, de los cuales aproximadamente 16% (123,000 toneladas) fueron consumidas en México. Así, los plaguicidas constituyen el grupo de productos químicos industriales más utilizados en la actualidad; estos se clasifican en función del tipo de organismo sobre el que ejercen su efecto, por ejemplo: herbicidas, insecticidas, acaricidas, nematocidas, raticidas, funguicidas y bactericidas.

Los herbicidas son los plaguicidas más utilizados a nivel mundial. El uso agrícola de los herbicidas ha reemplazado el desbrozado humano y mecánico en países desarrollados, y ha reducido fuertemente el número de personas empleadas en la agricultura. Son sustancias que tienen como función frenar el desarrollo de plantas herbáceas o leñosas no deseadas (malezas) en tierras agrícolas. Estos pueden ser clasificados de acuerdo al modo de empleo, sus propiedades químicas y su modo de acción (FAO, 1996). Los cultivos que emplean el mayor volumen de estos productos son: maíz, sorgo, caña de azúcar y algodón (LeBaron *et al.*, 2008; Tafoya, 2008).

3.2 El herbicida Atrazina

Actualmente existen en el mercado un sinnúmero de marcas de herbicidas disponibles, los cuales se relacionan con más de 300 ingredientes activos. Una clase moderna de herbicidas

son las triazinas, las cuales se basan en la estructura aromática simétrica que tiene átomos de carbono y de nitrógeno alternados en un anillo de seis miembros (Figura 2):

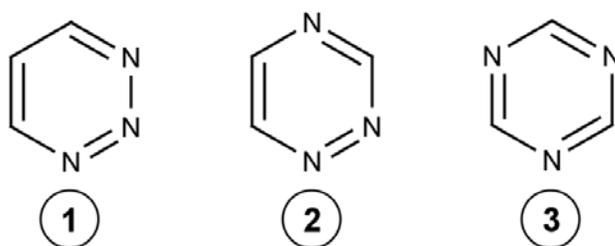


Figura 1. Fórmula Triazinas

La acción fundamental de estos compuestos como la de todos los herbicidas es el bloqueo de la fotosíntesis ya que a concentraciones muy bajas se reduce la fijación de CO_2 y se inhibe la síntesis de la glucosa.

En las triazinas que se utilizan como herbicidas, un átomo de carbono en el anillo se une a uno de cloro, mientras que los otros dos se enlazan a dos grupos amino, que son átomos de nitrógeno unidos por enlaces simples a hidrógenos y cadenas carbonadas. El miembro más conocido de este grupo es la atrazina (Figura 3).

La Atrazina es el herbicida más ampliamente utilizado en el mundo, principalmente en países como Estados Unidos, China, Brasil, México y Argentina (Kim *et al.*, 2011; LeBaron *et al.*, 2008; Tafoya, 2008).

La Atrazina es un herbicida selectivo sistémico, utilizado a partir de la década de 1950 como control -pre y post- emergente de malezas de hoja ancha y pastos en general, que actúa por vía radical y se acumula en las hojas impidiendo el proceso fotosintético de las plantas (González & Hansen, 2009; Müller *et al.*, 2012). Es un herbicida no iónico, con una solubilidad en agua de 35 mg L^{-1} a 20°C , una presión de vapor de 0.04 mPa a 25°C , peso molecular de 215.7 g mol^{-1} y un valor de $\text{pK}_a=1.68$ (Wauchope *et al.*, 1992). Sus efectos se traducen en clorosis, desecación de puntas, decaimiento y muerte de la planta. Su persistencia es de 6 meses o más, puede interferir en el cultivo siguiente si este es muy inmediato, como maíz, patata, ciertas leguminosas (Barberá, 1976).

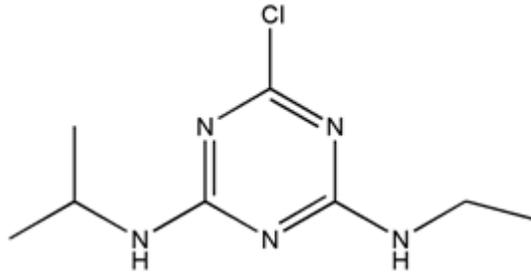


Figura 2. Estructura química de la Atrazina

La atrazina se libera al ambiente principalmente en su uso en suelos agrícolas, sin embargo una fracción de entre 2.4% y 14% se volatiliza y viaja por la atmósfera a sitios diversos y diferentes a la zona en la cual fue aplicada, cayendo en estas zonas junto con las precipitaciones. Una vez en el suelo, puede ser transportado por el agua residual o la lluvia, alcanzando ríos, lagos, mares y puede traspasar hasta mantos freáticos, esto bajo los fenómenos de lixiviación, adsorción, absorción, arrastre superficial y degradación (Moorman *et al.*, 2001).

3.3 El suelo amortiguador de contaminantes

El suelo es el material que resulta de la interacción de las rocas y el material orgánico superficial, el cual es modificado por la acción del agua de lluvia, la radiación solar y el viento. En este sentido, la materia sólida del suelo está representada por minerales y materia orgánica con diferente grado de descomposición, que se rearreglan para dar lugar a un espacio poroso, que puede estar ocupado por agua y/o aire. Este arreglo tridimensional permite que el suelo sea dinámico, permitiendo el paso del agua y dando lugar al proceso conocido como infiltración. El agua que llega a la superficie del suelo se infiltra, viaja a través de los poros del suelo recorriendo lo que se conoce como zona no saturada (en los poros hay agua y aire), hasta llegar al acuífero o zona saturada (en los poros solo hay agua). En su viaje por el suelo, el agua entra en contacto con la fracción sólida del suelo la cual actúa como adsorbente de los contaminantes, mientras que los microorganismos del suelo se alimentan de los contaminantes. De este modo, al llegar al acuífero, el agua ya no contiene una gran parte de los contaminantes que tenía al iniciar su recorrido por el suelo.

Los principales procesos que definen el destino ambiental de los contaminantes son la adsorción, la desorción y la degradación de los compuestos. A continuación se describe cada uno de ellos.

3.4 Procesos de Adsorción y Desorción

La adsorción y desorción de contaminantes juegan un papel muy importante en el transporte y la disponibilidad de contaminantes en suelos y sedimentos (Schlebaum *et al.*, 1999). También, los fenómenos de adsorción/desorción son la base para medir, diseñar y operar otros procesos de interés ambiental, tales como la remoción de compuestos tóxicos y materia orgánica recalcitrante de efluentes líquidos y gaseosos en torres empacadas de carbón activado (Weber, 1972; Poggi-Varaldo y Rinderknecht- Seijas, 1996). Los procesos de adsorción son también de interés para la ciencia de alimentos (Millán *et al.*, 2001). Es conocido que la disponibilidad de los contaminantes en suelos y sedimentos, con el fin de ser removidos y/o degradados, depende principalmente del proceso de desorción (Alexander, 1995; Campos-Velarde *et al.*, 1997; Glaser, 1997)

Bajo los parámetros reportados en la literatura, se encuentra que la atrazina presenta un movimiento de sorción en suelos de alta humedad y alta cantidad de materia orgánica, presentándose una sorción vertical, siendo 25 cm, la profundidad del sitio en donde la atrazina comienza a acumularse en los suelos. Ante una alta retención de atrazina a esa profundidad y ante las condiciones del suelo antes mencionadas, también existe una degradación de la atrazina, predominantemente microbiológica.

Por otro lado, en otro estudio de adsorción, se encontró que aún en suelos muy mineralizados, es decir, provenientes de suelos áridos, la atrazina tiende a moverse por debajo de los 25 cm, esto aunado al estudio anterior confiere que la atrazina tiende a absorberse y adsorberse alrededor de los 25 cm, y a partir de esa profundidad comienza su degradación química o microbiológica según el tipo de suelo. Siendo pues la atrazina un compuesto altamente móvil en suelos, y siendo su movilidad mayor a un contenido más alto de materia orgánica, a mayor alcalinidad del suelo, y mayor salinidad, y en suelos con alto contenido de materia orgánica, la atrazina suele desplazarse de manera mucho más rápida, sin embargo no alcanza profundidades mayores a 25 cm, debido a que la materia orgánica disminuye a mayor profundidad, además ligado a este hecho también existe una

altísima probabilidad de que la atrazina permanezca más tiempo en el suelo e impide su degradación, tan es así que se ha demostrado que el tiempo de vida media de la atrazina en suelos con las características antes mencionadas oscila entre los ocho y nueve meses (Kovaios *et al.*, 2011)

3.5 Isotermas de adsorción

La medida de la adsorción del plaguicida por los suelos y sus componentes, suele llevarse a cabo mediante la obtención de Isotermas de adsorción, que se miden experimentalmente en el laboratorio, haciendo interaccionar cantidades conocidas de adsorbente, con disoluciones a diferentes concentraciones iniciales de plaguicida, a una temperatura determinada. Representan la cantidad de plaguicida adsorbido (C_s), frente a su concentración en la disolución de equilibrio (C_e). La forma de la isoterma está relacionada con el mecanismo de adsorción, la naturaleza de la molécula por adsorber y de la superficie adsorbente (Figura 4).

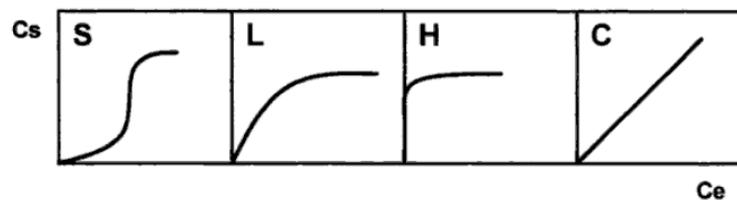


Figura 3. Tipos de isotermas de adsorción (Cruz-Guzmán, 2007)

- Isotermas tipo S: la curvatura inicial de la isoterma, indica que la adsorción se facilita a elevadas concentraciones de soluto. Suelen mostrarse cuando se presenta una interacción específica entre el soluto y el adsorbente, existe una moderada atracción entre las moléculas adsorbidas o las moléculas de soluto y las de disolvente, compiten por los sitios de adsorción del adsorbente.

- Isotermas tipo L: la curvatura inicial de la isoterma, indica que a medida que transcurre la adsorción, aumenta la dificultad para que las moléculas de soluto encuentren sitios de adsorción vacantes. No suele haber fenómenos de competencia entre el soluto y el

disolvente por los sitios de adsorción, por lo que a menudo se habla de adsorción específica.

- Isotermas tipo H: se consideran un caso especial de la isoterma tipo L, en la que el soluto tiene tan alta afinidad por el adsorbente, que para disoluciones diluidas, la adsorción es total.

- Isotermas tipo C o de reparto constante: se caracterizan por presentar una relación lineal entre la cantidad de soluto adsorbido y la concentración del mismo, en la disolución de equilibrio (Cruz-Guzmán, 2007).

3.6 Modelación del equilibrio de adsorción

Los modelos permiten conocer la cantidad máxima, susceptible de ser fijada sobre el adsorbente para una concentración en disolución dada, es decir, la modelación consiste en buscar una relación teórica entre la concentración del soluto en solución y la concentración adsorbida.

3.6.1 Modelo Lineal

La proporción entre las concentraciones en las fases líquida y sólida se respeta, la concentración del soluto adsorbido es directamente proporcional a la concentración en solución.

$$C_S = K_D C_L \quad (2.5)$$

Donde

C_S : concentración adsorbida (mg soluto / g suelo)

C_L : concentración en solución (mg soluto / L solución)

K_D : coeficiente de distribución del modelo lineal (L/g)

3.6.2 Modelo de Langmuir

La isoterma de adsorción de Langmuir considera que la superficie del adsorbente, contiene un número fijo de lugares de adsorción y cada lugar puede adsorber una sola

molécula. La ecuación de Langmuir relaciona la cantidad Q, expresada en mg adsorbidos por unidad de masa de adsorbente. Este modelo está basado en una serie de hipótesis:

- La superficie del adsorbente está constituida por un número finito de centros de adsorción equivalentes, capaces cada uno de aceptar una molécula adsorbida.
- La superficie de adsorción es uniforme y en la saturación, se forma una monocapa sobre ella.
- No existe interacción entre las moléculas adsorbidas.
- El calor de adsorción es igual para todos los lugares, independientemente de la fracción de superficie cubierta.

La ecuación de Langmuir se describe de la siguiente manera:

$$C_S = \frac{C_{max} K C_L}{(1 + K C_L)}$$

Donde

C_S : cantidad total adsorbida (adsorbato por unidad de masa de adsorbente) (mg/L)

C_{max} : cantidad máxima que puede ser adsorbida por la monocapa (capacidad de adsorción) (mg/g)

C_L : concentración en la fase líquida (mg/L)

K: constante de sorción de Langmuir, relacionada con la entalpía de adsorción (L/mg)

O bien en forma lineal:

$$\frac{C_L}{C_S} = \frac{1}{K C_{max}} + \frac{C_L}{C_{max}}$$

Multiplicando la ecuación por C_S^{-1} se obtiene:

$$\frac{1}{C_S} = \frac{1}{K C_{max} C_L} + \frac{1}{C_{max}}$$

3.6.3 Modelo de Freundlich

El modelo de Freundlich es uno de los más usados y posee dos constantes (K_F y N). Se expresa como:

$$C_S = K_F C_L^N$$

Donde:

C_S : concentración adsorbida (mg soluto / g suelo)

K_F : constante de Freundlich ($L g^{-1}$)

C_L : concentración en solución (ppm)

N : coeficiente empírico o parámetro de ajuste

Siendo su forma lineal:

$$\text{Log} C_S = \text{Log} K_F + N \text{Log} C_L$$

El modelo se basa en la hipótesis de que sólo interviene la fisisorción y no hay asociación de moléculas después de su adsorción. Presenta una limitación importante, pues no admite fenómenos de saturación; la capacidad C_S se incrementa hasta el infinito con el aumento de C_L .

3.7 Proceso de Degradación

La degradación de la atrazina depende de las condiciones del suelo, en ese sentido; si un suelo tiene un alto contenido orgánico, la degradación microbiológica se encargará de los residuos de dicho pesticida, sin embargo si las condiciones de pH no oscilan entre 6.5 y 7.5, las bacterias encargadas de su degradación no pueden sobrevivir, lo cual hace que la atrazina siga en el suelo. Por otro lado, las condiciones del suelo en cuanto a humedad y contenido de materia orgánica, afectan igualmente el crecimiento bacteriano impidiendo la degradación de la atrazina, si la humedad oscila entre 50-60% y el contenido de materia orgánica se encuentra en una relación 1:4 o 1:5 (materia orgánica/suelo) las condiciones son ideales para el desarrollo de bacterias de tipo *Pseudomona sp* (Da Cunha *et al.*, 2012).

Con respecto a la degradación química, las condiciones de pH, materia orgánica y humedad, también juegan un papel importante, sobre todo la condición de humedad, ya que el proceso más frecuente mediante el cual se degrada la atrazina, es la hidrólisis, esto va de la mano junto con las condiciones de temperatura, debido a que la degradación química en general no corresponde solamente a un tipo de reacción, sino a un conjunto de reacciones secuenciales de tipo hidrolíticas y que, además están asociadas directamente con los procesos bioquímicos de las bacterias y las plantas (Lerch, *et al.*, 1999).

3.7.1. Metabolitos de atrazina

El resultado de la degradación química principalmente es la 2-hidroxiatrazina o HA (2-hidroxi-4-etil-6-isopropil, 1,3,5-triazina), mientras que el resultado de la degradación microbiológica principalmente es la desetilatrazina o DEA (2-amino-4-cloro-6-isopropilamino-1,3,5-triazina). Estos metabolitos representan el resultado del herbicida y su interacción con el medio ambiente y son sustancias con un potencial toxicológico igual, similar o totalmente diferente al de la sustancia original, lo que representa un problema a nivel normativo, ya que no solo se debe estudiar el comportamiento del herbicida en el medio ambiente, sino el comportamiento y la naturaleza de las interacciones que establezcan los metabolitos resultantes de la degradación de la sustancia original.

3.8 Respiración del Suelo

La respiración del suelo es un proceso que refleja la actividad biológica del mismo y se pone de manifiesto a través del desprendimiento del CO₂ o el consumo del O₂ resultante del metabolismo de los organismos vivos existentes en el suelo (Fig. 4).

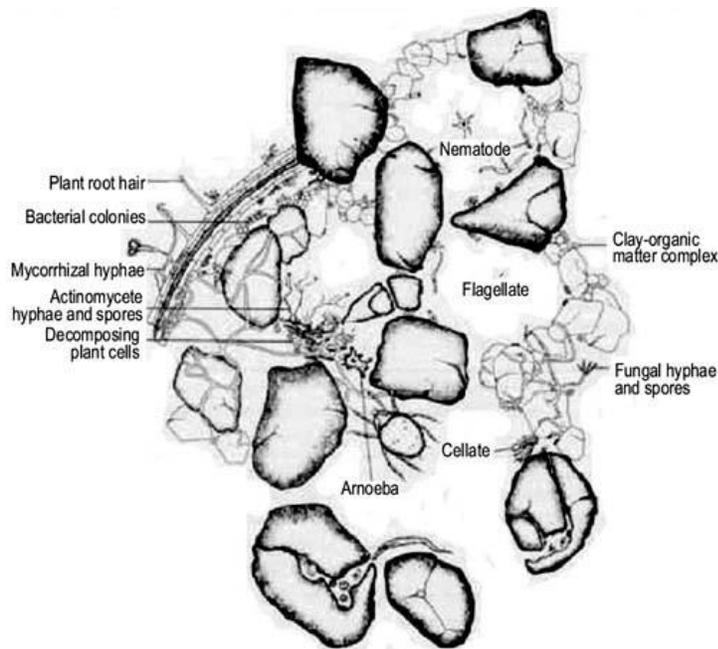


Figura 4. El ambiente del suelo

Todos los microorganismos heterótrofos tienen la propiedad de degradar la materia orgánica, obteniendo la energía que necesitan para su desarrollo a través de la descomposición de compuestos orgánicos tales como celulosa, proteínas, nucleótidos y compuestos humificados. En estas reacciones redox de oxidación de la materia orgánica por los microorganismos (respiración microbiana), el oxígeno funciona como aceptor final de electrones obteniéndose como producto final del proceso CO_2 y agua. La reacción general de descomposición de la materia orgánica (MO) por los microorganismos heterótrofos es:



Por tanto, la actividad metabólica de los microorganismos del suelo puede ser medida mediante el desprendimiento de CO_2 o el consumo de oxígeno (Nannimpieri *et al.*, 1990)

Existen diferentes definiciones relacionadas con el tema. En definitiva, podemos resumir que el término respiración del suelo hace referencia a la actividad biológica global de la biota del suelo, incluyendo a los microorganismos (bacterias, algas, hongos y protozoos), macroorganismos (lombrices de tierra, nemátodos e insectos), y las raíces de las plantas (Parkin *et al.*, 1996), mientras que la respiración microbiana refleja exclusivamente la actividad metabólica de los microorganismos.

3.8.1 Fuentes de CO₂ en el suelo

El dióxido de carbono emitido desde el suelo es un gas incoloro e inodoro que entra en la atmósfera y anualmente supera la cantidad emitida por todas las actividades humanas (Volk, 1994). Dentro de las principales fuentes de CO₂ en el suelo, encontramos las siguientes:

- Ciclo del ácido tricarbóxico (ATC)

El ciclo del ácido tricarbóxico (ATC) es un paso importante en la respiración celular. En el ciclo, se oxida un azúcar de seis carbonos. Esta oxidación produce el CO₂ y H₂O del azúcar. Las plantas, hongos, animales y bacterias hacen uso de todo este ciclo para convertir los compuestos orgánicos a energía. Así es como la mayoría de la respiración del suelo se produce en su nivel más básico.

- Respiración de las raíces

Las plantas respiran algunos de los compuestos de carbono que se generan por la fotosíntesis. La respiración de las raíces por lo general representa aproximadamente la mitad de toda la respiración del suelo. Sin embargo, estos valores pueden variar desde 10 hasta 90%, dependiendo de los tipos de plantas dominantes en un ecosistema y condiciones bajo las cuales se someten las plantas. Así, la cantidad de CO₂ producido por la respiración de la raíz está determinada por la biomasa de las raíces y las tasas de respiración de raíces específicas.

- La respiración de la rizósfera

La rizósfera es una zona inmediatamente próxima a la superficie de la raíz con su suelo vecino. En esta zona hay una estrecha interacción entre la planta y los microorganismos. Las raíces liberan continuamente sustancias, o exudados, en el suelo. Estos exudados incluyen azúcares, aminoácidos, vitaminas, hidratos de carbono de cadena larga, las enzimas y los lisados que se liberan cuando las células de las raíces se rompen. La cantidad de carbono que se pierde como exudados varía considerablemente entre especies de plantas. Se ha demostrado que hasta un 20% de carbono adquirido por la fotosíntesis se libera en el suelo como exudados de la raíz. Estos exudados se descomponen principalmente por bacterias que respiran los compuestos de carbono a través del ciclo de Krebs; sin embargo, la fermentación también está presente. Otros organismos importantes

en la rizósfera son las micorrizas, estos hongos aumentan el área de superficie de la raíz de la planta y le permiten encontrar y adquirir una mayor cantidad de los nutrientes del suelo necesarios para el crecimiento de la planta. A cambio de este beneficio, la planta transfiriere azúcares a los hongos. Los hongos respiran estos azúcares para obtener energía aumentando con ello la respiración del suelo. Los hongos, junto con las bacterias y los animales del suelo, también juegan un papel importante en la descomposición de la hojarasca y materia orgánica del suelo.

- Fauna del suelo

Se considera fauna del suelo a aquellos animales que se alimentan de los restos orgánicos existentes en el suelo. La fauna suele conformar cerca del 15% de la biomasa total del suelo, pero es muy variable dependiendo de las condiciones climáticas y de manejo de cada suelo. La fauna es considerada detritívora, ya que consume restos orgánicos y los metaboliza mediante respiración aeróbica (producen CO_2 y H_2O). Por lo tanto, a diferencia de los microorganismos, la fauna no posee metabolismos especiales que les permitan liberar nutrientes inorgánicos, vivir en anaerobiosis, degradar moléculas recalcitrantes, etc.

La fauna del suelo suele clasificarse según el tamaño de los organismos en: micro, meso y macro fauna. La microfauna se componen de los animales más pequeños del suelo, estos incluyen los nematodos y protozoos. La mesofauna son los animales del suelo de 0,1 a 2 milímetros de longitud e ingerirán mantillo del suelo, su material fecal llevará a cabo una mayor cantidad de humedad y una superficie mayor, esto permitirá un nuevo ataque de microorganismos y un incremento en la respiración del suelo. La macrofauna son organismos de 2 a 20 milímetros, tales como las lombrices, termitas, coleópteros, moluscos, isópodos, hormigas. Su actividad física, así como sus actividades metabólicas, mejoran la descomposición de la materia orgánica y la disponibilidad de nutrientes en la rizósfera, modifican sustancialmente la estructura del suelo a través de la formación de macroporos y agregados, lo que afecta finalmente la tasa de infiltración y aireación.

3.8.2 Factores abióticos que afectan la respiración del suelo

- Temperatura

La temperatura es un factor crítico en el control del crecimiento microbiano. Un incremento de 10°C a partir de temperaturas sub-óptimas, puede duplicar la respiración y

crecimiento de las bacterias. Muchas bacterias encontradas en el suelo crecen mejor entre 30 a 35°C (Thamdrup et al. 1998).

- Humedad del suelo

Los suelos anegados tienen por lo general una menor tasa de respiración debido a que el agua ocupa los espacios porosos y el oxígeno atmosférico no puede penetrar rápidamente. Un exceso de agua por otro lado puede afectar el transporte y difusión de oxígeno hacia el interior de las partículas de suelo, creando condiciones anaeróbicas y reduciendo la respiración aeróbica (Orchard y Cook, 1983; Linn y Doran, 1984a,1984b). Sin embargo, la disminución de la humedad del suelo también afecta adversamente la actividad biológica y respiración de los suelos (Smith et al. 1993). La respiración de los suelos terrestres es comúnmente mayor al 60 – 80% de la capacidad de retención de humedad. A este contenido de humedad el suelo presenta un contenido de agua suficiente para la actividad microbial, ya que algunos poros no están saturados de agua y el aire puede ingresar para proveer oxígeno.

- pH

El pH del suelo varía entre 2 en suelos ácidos a 9 en suelos alcalinos. Sin embargo, la mayoría de los suelos de acuicultura tienen pH superior a 6,5. Boyd (1995) indica que el rango óptimo de pH para la descomposición bacteriana se encuentra entre pH 7 – 8. Sin embargo, cada especie de microorganismos presenta un pH óptimo para su funcionamiento metabólico.

- Nutrientes

Los nutrientes suplen energía para crecimiento y reacciones químicas. Los carbohidratos de nutrientes orgánicos son oxidados en la respiración y la energía liberada es usada para dirigir reacciones químicas para síntesis de componentes bioquímicos necesarios para el crecimiento y mantenimiento. Además, los microorganismos deben tener una concentración adecuada de elementos minerales esenciales (Boyd, 1995). La mayoría de los elementos minerales necesarios están disponibles en el sustrato o suelo. Los principales nutrientes para las bacterias heterotróficas son carbono orgánico y nitrógeno. Una deficiencia en una de estas dos fuentes de nutrientes puede limitar el metabolismo y por ende, la respiración. Los microorganismos contienen por lo general un 5 a 10% de nitrógeno en base al peso seco, el cual debe ser suministrado por la concentración de N existente en el suelo o el sustrato orgánico a descomponer (Boyd, 1995).

3.8.3 Importancia como parámetro de la calidad del suelo

La respiración del suelo tiene un claro significado ecológico, además de una gran importancia dentro del conocimiento de la calidad y salud del mismo; con este parámetro se pretende conocer el estado biológico del suelo a partir del C-CO₂ desprendido en un tiempo determinado.

La medida de la respiración microbiana ha sido empleada con fines muy diversos, tales como: i) la estimación de la biomasa microbiana del suelo que realmente está activa; ii) el estudio de los procesos de mineralización y estabilización de la materia orgánica, a fin de conocer su naturaleza y como los nutrientes del suelo pueden ser mejor conservados y utilizados; iii) el establecimiento de la influencia de las condiciones climáticas y tipo de manejo del suelo en la actividad global de la biomasa del suelo; iv) para conocer el efecto de determinadas variables sobre la oxidación de la materia orgánica; v) para determinar el grado de recuperación en suelos degradados; y vi) como marcador de la contaminación de suelos, ya que en presencia de productos potencialmente tóxicos, esta medida permite evaluar los daños causados por estos productos sobre las funciones fisiológicas de los suelos (Nannimpieri et al., 1990).

3.8.4 Medida de la Respiración del suelo

Este parámetro, indicador de la actividad microbiológica existente en el suelo, puede medirse bien directamente en campo, bajo condiciones naturales, o en laboratorio, donde las condiciones experimentales de humedad y temperatura, de gran incidencia, como ya se ha indicado, en el valor de este parámetro, pueden ser mejor controladas. La respiración del suelo medida en campo será reflejo de la actividad biológica global del suelo, mientras que las medidas de laboratorio nos darán idea de la actividad microbiológica existente en el mismo.

La ventaja de las determinaciones realizadas en laboratorio frente a las realizadas "*in si tu*" es que se parte de muestras más homogéneas, no hay variación de la respiración debido a la estratificación, la respiración medida debe ser solamente, haciendo salvedad del CO₂ que se pueda producir de modo abiótico, a la actividad microbiana existente, sin que exista aportación de CO₂ por parte de las raíces de las plantas o de la mesofauna del suelo, y no se ve afectada por fluctuaciones en las condiciones ambientales, ya que se pueden controlar

las condiciones experimentales de humedad y temperatura. Sin embargo, tienen la desventaja de que las determinaciones se realizan sobre muestras de suelos disturbados, tanto más cuanto más se haya manipulado la muestra del suelo, por lo que las condiciones de difusión de gases diferirán de las existentes en condiciones reales de campo (García *et al.*, 2003).

Las determinaciones “in situ” tienen, en cambio, la ventaja de que se realizan en condiciones más naturales, y sobre un suelo sin alterar. En contrapartida, la información obtenida a partir de medidas de campo es más difícil de interpretar (Nannipieri *et al.*, 1990) ya que además de la microbiota, las raíces de las plantas y la fauna del suelo también contribuyen a la respiración y, por tanto, la medida de la respiración será un índice de la actividad biológica total de ese suelo y no de la actividad microbiológica en particular. Además tanto la humedad del suelo, como la temperatura, pueden sufrir cambios bruscos, siendo necesario medir estas fluctuaciones para poder ser capaces de realizar una evaluación global de los resultados.

Estimación de la respiración del suelo por medida del CO₂ atrapado en una disolución de álcali en sistemas cerrados de incubación.

La medida de CO₂ contenido en una muestra de suelo puede determinarse por cualquiera de los métodos existentes, todos ellos suficientemente fiables, que van desde métodos gravimétricos y valoraciones volumétricas con un ácido para medir el CO₂ atrapado en disoluciones alcalinas, hasta otros de medidas de conductividad eléctrica, cromatografía de gases, detección por infrarrojos, etc.

El método empleado en este trabajo que viene a ser una adaptación de varios métodos diferentes existentes en la bibliografía, con igual fundamento y pequeñas variaciones (Isermeyer, 1952; Jäggi, 1976; Aoyama y Nagumo, 1997).

Principio del método

Este método valorimétrico se basa en la estimación del CO₂ desprendido durante la incubación del suelo en un sistema cerrado. Cuando este gas es absorbido por el NaOH, cada molécula de CO₂, neutraliza algunos iones de OH⁻ presentes y forma carbonato (CO₃²⁻). Después de precipitar el CO₃²⁻ con un exceso de BaCl₂ de modo que no siga reaccionando, se valora el NaOH restante con HCl para determinar cuánto OH⁻ queda. La diferencia entre el

OH⁻ total con el que se empezó y el OH⁻ obtenido al final, tal y como ha sido determinado por la valoración, equivale a la cantidad de CO₂ capturado.

IV. DESCRIPCIÓN DE LA ZONA DE ESTUDIO

Para el desarrollo de la tesis se seleccionó una parcela agrícola localizada en el rancho Las Palmas, en un piedemonte en el poblado de Tlahuelilpan, en el estado de Hidalgo, con una superficie de 20,049m² y geográficamente se ubica entre las coordenadas 99° 13' 00.20" de longitud Oeste y 20° 07' 37.83" de latitud Norte a una elevación de 2082 m (Fig. 5). Con un historial de riego con agua residual de alrededor 90 años, las parcelas fueron terraceadas por el agricultor para hacer posible el riego rodado por gravedad. La lámina de riego varía entre 19 y 24 cm, con duración promedio de cuatro horas. El riego se realiza con una periodicidad promedio de 28 días.

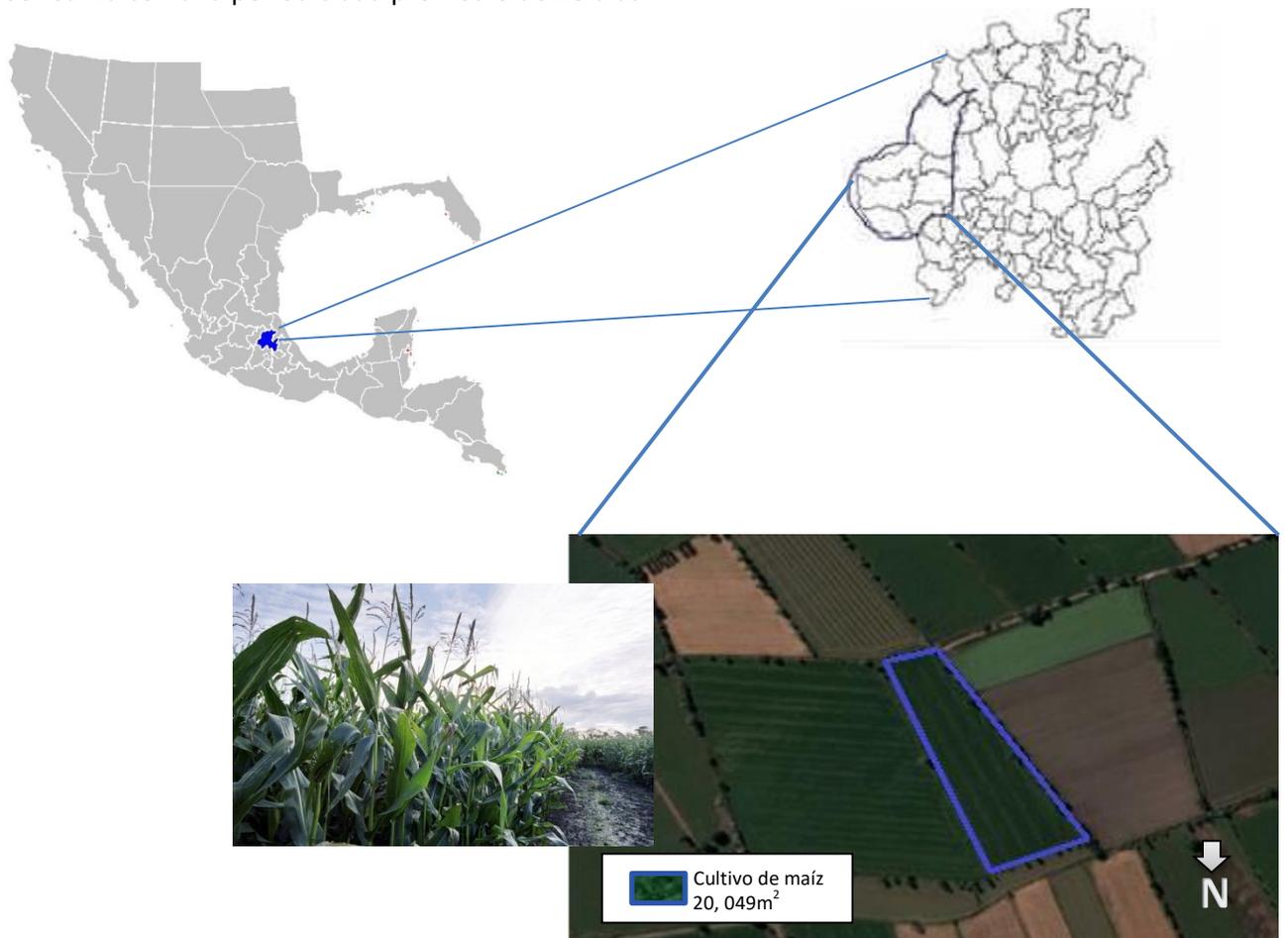


Figura 5. Parcela seleccionada para el monitoreo de Atrazina y dos metabolitos (Rancho Las Palmas)

En el periodo del desarrollo de la tesis, la parcela fue sembrada con maíz en la cual se utilizó atrazina para el control pre y post- emergente de malezas de hoja ancha. La atrazina se aplica utilizando un tractor que dispersa una solución del herbicida a una concentración de 5mg Atz/kg de suelo sobre la superficie del suelo de la parcela.

V. ANTECEDENTES

5.1 El Valle del Mezquital

El Valle del Mezquital, localizado en un clima semi-árido al suroeste del estado de Hidalgo, recibe desde hace más de 100 años, las aguas residuales crudas provenientes de la Ciudad de México (Fig. 6), esto para resolver el problema de su disposición y tratamiento, y hacer de este valle una zona agrícola productiva (Ortega-Larrocea *et al.*, 2001). De acuerdo con Downs *et al.*, (1999), en la zona se utiliza un volumen aproximado de 45 m³/s que son utilizados para regar una superficie de 99,536 hectáreas (CONAGUA, 2007).

El uso del agua residual para el riego ha traído consigo ciertos beneficios al Valle del Mezquital. Por un lado lo ha convertido en un sitio de alta producción agrícola al introducir al sistema una gran cantidad de nutrimentos, logrando un aumento en los rendimientos de la producción de cultivos, permitiendo que los agricultores ahorren en fertilizantes (BGS, 1998). Además, ha influido en la recarga del acuífero como producto de los retornos del riego y por la pérdida de agua en los canales de distribución, llegando incluso a la formación de un acuífero somero en los aluviones del Cuaternario (BGS, 1995)

En el Valle del Mezquital el agua residual cruda se utiliza para regar, entre otros, sistemas de producción de maíz y alfalfa. Ambos cultivos son tratados con una variedad de plaguicidas, entre ellos la Atrazina y Glifosato, que han sido utilizados en el valle para el control de malezas por un periodo de 15 años (Müller *et al.*, 2012).

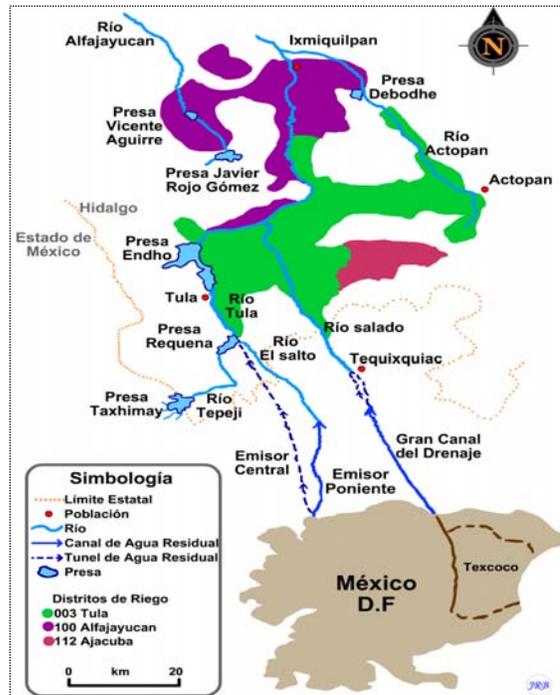


Figura 6. Localización del Valle del Mezquital: Emisores que transportan el agua residual desde la ciudad de México, reservorios y distritos de riego que lo conforman.

5.2 El riego de campos agrícolas con agua residual

El reúso de agua residual, es un elemento de la gestión de recursos hídricos que ofrece una opción innovadora y alternativa para la agricultura (Bahri A., 1999), ya que proporciona agua y nutrimentos, mejora la fertilidad del suelo, reduce los costos de producción por el ahorro de fertilizantes, mejora la productividad agrícola y en consecuencia los rendimientos de los cultivos (Mojid *et al.*, 2010; Qadir *et al.*, 2010; Rutkowski *et al.*, 2007).

El uso productivo del agua residual también ha aumentado, tanto como el número de pequeños agricultores en zonas urbanas y peri-urbanas de los países en vías de desarrollo que dependen del uso de dicha agua como recurso para regar sus cultivos, al carecer de otras fuentes disponibles (Qadir *et al.*, 2010).

VI. HIPÓTESIS

Las altas láminas de agua residual empleadas en el riego de los campos agrícolas del Valle del Mezquital, aunado a la gran cantidad de materia orgánica fácilmente degradable que contienen, favorecen el movimiento de agua hacia el acuífero: acelerando la lixiviación y reduciendo la degradación del herbicida.

VII. OBJETIVOS

Objetivo General

1. Realizar el monitoreo del herbicida atrazina y sus metabolitos, hidroxiatrazina y desetilatrazina, en una parcela regada con agua residual, durante un ciclo completo de maíz.

Objetivos Particulares

1. Evaluar la capacidad de sorción-desorción del suelo para la atrazina y sus metabolitos.
2. Evaluar la tasa de respiración del suelo en presencia y ausencia de atrazina

VIII. METODOLOGÍA

8.1 Muestreo de suelo

Con base en la dinámica del riego, se seleccionaron siete sitios de muestreo distribuidos en la parcela (Fig. 7). El primer muestreo se realizó antes y después de la aplicación del herbicida, para conocer el estado inicial del suelo y la concentración del herbicida en el suelo una vez que fue aplicada, respectivamente.

Las muestras de suelo fueron tomadas antes y después de cada riego. Se obtuvieron dos muestras compuestas de cada sitio, una de 0-15 cm y otra de 25-40 cm, utilizando barrenas para perforación, se colocaron en bolsas oscuras para evitar la posible fotodegradación del herbicida y se conservaron en congelación hasta su análisis en Laboratorio.

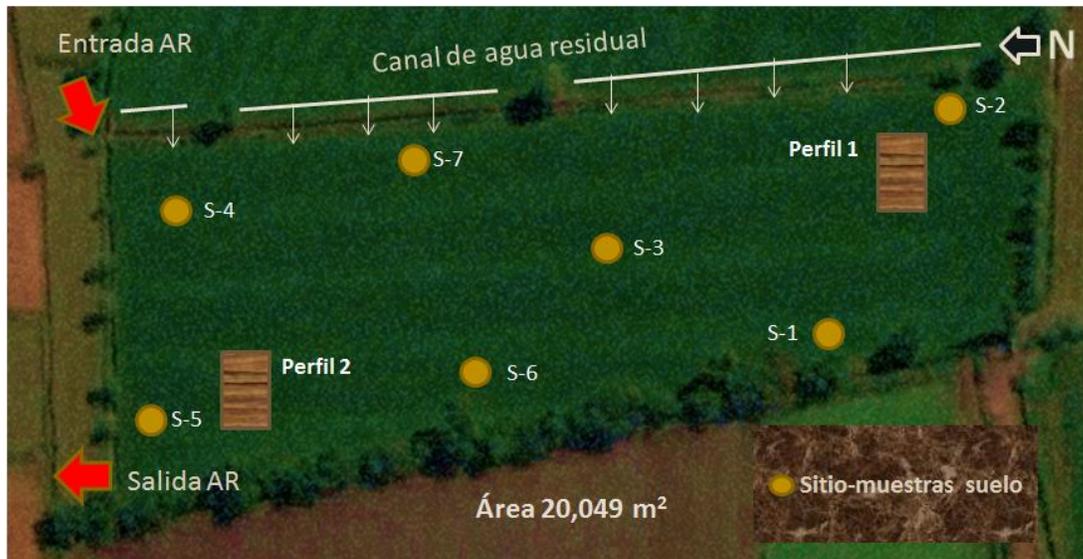


Figura 7. Localización de los puntos de muestreo de suelo dentro de la parcela monitoreada en el trabajo de campo

8.2 Trabajo de Laboratorio

Se realizó la caracterización física y química de los suelos, haciendo énfasis en las propiedades que definen el destino de los herbicidas: contenido de carbono y nitrógeno, pH, CIC, textura. Los análisis fueron realizados por personal del Laboratorio de Edafología del Instituto de Geología.

8.2.1 Extracción de atrazina en el suelo.

Antes de llevar a cabo el análisis, se homogeneizó el suelo de las muestras en charolas de aluminio y se determinó el contenido de humedad.

8.2.1.1 Determinación del porcentaje de humedad de los suelos muestreados

Se pesaron aproximadamente 5 g de cada muestra de suelo, los cuales se colocaron en una estufa a 105°C por un periodo de 24 horas hasta alcanzar masa constante, determinándose por diferencia gravimétrica el contenido de humedad.

Una vez conocida la cantidad de suelo en peso seco se realizó el procedimiento para la extracción de Atrazina.

8.2.1.2 Método de extracción de Atrazina.

En una primera etapa se realizó un proceso de extracción exhaustiva con la finalidad de evaluar la posible existencia de atrazina y de su metabolito en las muestras de campo. Para la tesis se propuso optimizar el método propuesto por Prado et al. (2014a).

1. En un frasco Nalgene para centrifuga de 250 mL se colocaron 25 g de muestra de suelo (en peso seco)
2. Se agregó la cantidad de agua (calidad MiliQ) necesaria, de modo que el total de agua de la muestra de suelo fuese igual a 15 mL, y que representó el 30% de la solución extractante.
3. Se adicionaron 35 mL de metanol grado HPLC (CH_3OH), mismos que representaron el 70% restante de la solución extractante, la cual debía alcanzar un volumen total de 50 mL.
4. Se tapó el frasco Nalgene y se colocó en un agitador orbital a 180 rpm durante dos horas, con la finalidad de garantizar que la solución extractante lograra arrancar a la molécula de atrazina y de sus metabolitos de las partículas del suelo.
5. Transcurrido el tiempo de agitación, se centrifugaron las muestras a 2500 rpm durante 10 minutos.

Nota.- En caso de que las muestras se colocaran en matraces Erlenmeyer, se dejan reposar las muestras por un intervalo de tiempo de una hora hasta que se dé una separación entre el sedimento y el sobrenadante.

6. Se extrajeron 2mL del sobrenadante y se pasó por un filtro de nylon Millex NH (acrodisco) con aberturas de diámetro nominal 0.45 μm (marca Millipore) adaptado a una jeringa, y se colocó en un vial de color ámbar previamente etiquetado para su posterior análisis por HPLC.

Nota.- En caso de que el sobrenadante vaya a extraerse de un Matraz Erlenmeyer, se hará con la ayuda de una pipeta Pasteur, y sin olvidar filtrarlo.

Nota.- En caso de no realizar el análisis el mismo día de la extracción, se congelará la muestra.

8.2.2 Experimentos de adsorción-desorción de los herbicidas en el suelo.

Se realizaron experimentos en lote, para evaluar la capacidad de sorción y desorción de los suelos estudiados. Se evaluaron los herbicidas y los metabolitos estudiados.

En un primer tiempo, se secaron y tamizaron las muestras de suelo (<2mm) y se almacenaron a 4°C hasta el comienzo de los experimentos y análisis de las propiedades del suelo.

Las isotermas se obtuvieron a cinco concentraciones distintas de atrazina, hidroxiatrazina y desetilatrastina, que son 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5 ppm y un blanco. Estas disoluciones fueron preparadas a partir la disolución stock del herbicida y sus metabolitos, y la disolución de CaCl_2 0.01 M.

Previo al lanzamiento de los experimentos en batch para obtener las isotermas, se estimó el tiempo de equilibrio mediante experimentos preliminares siguiendo la metodología de Roy et al. (1991) utilizando la concentración aplicada de campo. Se colocó el suelo con la concentración de atrazina en agitación durante varios periodos de tiempo, desde 2 hasta 48 h. En cada tiempo evaluado se obtuvo la concentración de atrazina adsorbida, se construyó un gráfico de la concentración sorbida vs el tiempo de contacto. Se observó una asíntota antes de 24 h.

Muestras triplicadas equivalentes a 5 g de suelo en base seca fueron mezcladas con 25 mL de la solución de CaCl_2 0.01 M en botes de Nalgene de 250 mL de capacidad. Los botes fueron colocados en un agitador tipo rotatorio durante 24 horas a 120rpm, para equilibrar el sistema. Transcurrido el tiempo, se adicionó a la mezcla el volumen de disolución stock correspondiente a las cinco concentraciones del herbicida (Atrazina, Hidroxiatrazina y Desetilatrastina). Los frascos se agitaron durante 24 horas a 120 rpm. Transcurrido ese tiempo, las suspensiones se centrifugaron durante 10 minutos a 2500 rpm. Se tomó una alícuota de 2mL del sobrenadante la cual se filtró por una membrana de 0.45 μm en viales de 2ml para el análisis cuantitativo usando cromatografía líquida de alta presión (HPLC).

Las muestras fueron almacenadas en cuarto frío a 4 °C, hasta su posterior análisis.

Para evaluar la desorción del herbicida del suelo, se agregó disolución de cloruro de calcio 0.01 M, equivalente al peso del sobrenadante retirado. Nuevamente se dejaron en

agitación por 24 horas, una vez transcurrido el tiempo, se centrifugó nuevamente la suspensión durante 10 minutos a 2500 rpm para poder retirar el sobrenadante, el cual se filtró con una membrana de 0.45 μm en viales de 2 mL para el análisis cuantitativo usando cromatografía líquida de alta presión (HPLC). Las muestras fueron almacenadas en cuarto frío a 4 °C, hasta su análisis.

Se hizo una segunda desorción.

8.2.3. Respiración del suelo en presencia de atrazina

Se realizaron experimentos para evaluar la tasa de respiración del suelo en presencia y ausencia de atrazina, la tasa de degradación del herbicida y la velocidad de formación de los metabolitos. Los experimentos se realizaron por incubación de suelo, bajo condiciones de temperatura y humedad controladas, en ausencia de luz.

El experimento se basó en la incubación del suelo en condiciones de temperatura y humedad controladas, en suelo natural, y suelo con atrazina adicionada. Se realizó en frascos de vidrio con cierre hermético de 1L de capacidad. En el interior se colocaron 25.0 g de suelo en peso seco con humedad conocida (Fig. 8):



Figura 8. Frascos de vidrio con cierre hermético(a) donde se colocaron 25.0g de suelo en peso seco (b).

Se adicionó atrazina de la solución madre para tener un comparativo de los suelos con y sin atrazina (Fig. 9):



Figura 9. Adición de Atrazina

Se colocó un vaso de plástico con 20ml de NaOH 0.5 N mediante unas pinzas de sujeción y se cerró herméticamente para evitar que el CO₂ escapara. Finalmente se colocó en una incubadora a 25°C (Figuras 10 y 11):



Figura 10. Colocación de 20ml de NaOH 0.5N en el interior del frasco hermético



Figura 11. Incubación de las unidades experimentales a temperatura constante de 25°C

Una vez concluido el tiempo de incubación se valoró el NaOH contenido en los vasos de plástico con HCL 0.5N estandarizado (Fig. 12):



Figura 12. Valoración HCl/NaOH

*En cada uno de los tiempos evaluados se cuantificó la masa de atrazina que permanecía en el suelo. De este modo se tiene la concentración del herbicida en el tiempo cero (C_0 , T_0) y la concentración en los tiempos 4, 12, 17 y 25 días (C_4 , T_4 ; C_{12} , T_{12} ; C_{17} , T_{17} ; C_{25} , T_{25}).

Cálculo de la tasa de degradación.

Con los datos obtenidos se aplicó la ecuación propuesta por (Hang y Nasseta, 2003), la cual describe la degradación del herbicida:

$$C = C_{\text{inic}} e^{-0,693 \frac{T}{T_{0,5}}} = C_{\text{inic}} e^{-\mu T}$$

Donde:

C_{inic} : concentración inicial de atrazina en el momento de tiempo $T = 0$

C : concentración en el tiempo T ,

$T_{0,5}$ es el tiempo de vida media o tiempo en el cual la concentración de atrazina es la mitad de la concentración inicial

$\mu = 0,693/T_{0,5}$: coeficiente que expresa la velocidad de degradación del plaguicida en el suelo (min^{-1})

8.2.4. Cuantificación de los compuestos por cromatografía líquida (HPLC)

Las concentraciones de atrazina y de 2-hidroxiatrazina fueron determinadas por medio de Cromatografía de Líquidos de Alta Resolución con detección de arreglo de diodos (HPLC-DAD), utilizando como fase estacionaria una columna Waters® Spherisorb 5µm ODS2 4.6 X 250 mm y como fase móvil, una mezcla de buffer de fosfatos 0.005 M de pH 7.2-acetonitrilo, en una relación 60:40 v/v a un flujo de 1ml /min, utilizando curvas de calibración externas.

IX. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

9.1 Caracterización de los suelos

En la parcela seleccionada, se abrieron dos perfiles de suelo en dos extremos de la parcela, parte más alta (perfil 1) y parte baja (perfil 2). Los perfiles fueron descritos en campo y se colectaron muestras para su posterior análisis en el laboratorio.

El cuadro 1 muestra la descripción de los perfiles. En ambos perfiles se identificaron siete horizontes bien definidos, con texturas francas con una ligera variación en el contenido de arcilla entre ellos. En el perfil 1, el contenido de carbono fue de alrededor 3% desde la superficie hasta 25 cm de profundidad, un contenido intermedio de alrededor 1.5% entre 25 y 99 cm de profundidad, y valores inferiores al 1% a profundidades mayores a 1 metro. El contenido de nitrógeno total muestra una tendencia similar, con valores de 0.35 a 0.04%. El contenido de carbono y nitrógeno en el perfil dos mostró una tendencias similares a la del perfil 1, pero con valores ligeramente inferiores, en el caso del carbono la variación fue de 2.5 a 0.7% con la profundidad, mientras que el contenido de nitrógeno vario de 0.25 a 0.09%. El pH del suelo fue similar en ambos perfiles.

Cuadro 1. Descripción de los perfiles de suelo de la parcela Cedros

| Perfil | Horizonte | Profundidad | % C total | % N total | pH | Textura |
|--------|-----------|-------------|-----------|-----------|----|--|
| 1 | Ap | 0-12/20 | 3.49 | 0.35 | 7 | CLf/CR Franco limosa fina/Franco arcillosa |
| | Apm | 12/20-17/25 | 3.04 | 0.30 | 7 | CR Franco arcillosa |
| | 2Ah1 | 17/25-45/50 | 1.62 | 0.15 | 7 | CRL Franco arcillosa limosa |
| | 2Ah2 | 45/50-90/99 | 1.11 | 0.10 | 7 | CR-CL Franco arcillosa-Franco limosa |
| | 2Ah3 | 90/99-130 | 0.82 | 0.08 | 7 | CLf Franco limosa fina |
| | AC | 130-155 | 0.46 | 0.04 | 8 | CRL Franco arcillosa limosa |
| | Ck | >155 | | 0.04 | 8 | CLf Franco limosa fina |

| Perfil | Horizonte | Profundidad | % C total | % N total | pH | Textura |
|--------|-----------|-------------|-----------|-----------|-----|-----------------------------|
| 2 | Ap | 0-3/7 | 2.52 | 0.24 | 7 | CR Franco arcillosa |
| | Apm | 3/7-21/23 | 2.03 | 0.20 | 8 | CR Franco arcillosa |
| | Ah1 | 21/23-42 | 1.19 | 0.12 | 8.5 | CR-R Franco arcillosa |
| | Ah2 | 42-60 | 0.88 | 0.09 | 7 | CRL Franco arcillosa limosa |
| | 2Ah | 60-80 | 1.03 | 0.08 | 7 | CRL Franco arcillosa limosa |
| | - | 80-90 | 0.85 | 0.09 | 7 | CR Franco arcillosa |
| | - | 90-95 | 0.71 | 0.09 | 7 | CRA Franco arcillo arenosa |

El carbono y la arcilla del suelo son los principales adsorbentes del herbicida atrazina y sus metabolitos. De este modo, la selección de las dos profundidades para el monitoreo de los compuestos de interés en la tesis, fueron seleccionadas con base en el contenido de carbono que muestra una diferencia clara con la profundidad. La calidad de la materia orgánica también es un factor de interés en el proceso de adsorción del herbicida, el cuadro 2 muestra el contenido ácidos fulvicos (AF), ácidos húmicos (AH), huminas (HN) y carbono disuelto (COD), del suelo del piedemonte en el cual se localiza la parcela estudiada en la tesis. Estos análisis fueron tomados de otro proyecto realizado en la zona.

Cuadro 2. Promedios de Carbono total en las fracciones: ácidos fulvicos (AF), ácidos húmicos (AH), huminas (HN) y carbono disuelto (COD), en el suelo estudiado.

| Profundidad | AF | AH | HN | COD | Total | Total (%) |
|-------------|------|-------|------------|-------|-------|-----------|
| | | ----- | MgC/gsuelo | ----- | | |
| 10 cm | 0.96 | 5.01 | 14.95 | 1.08 | 23.46 | 2.35 |
| 40 cm | 1.07 | 4.35 | 12.34 | 0.88 | 18.47 | 1.85 |
| 70 cm | 0.69 | 4.09 | 5.41 | 0.60 | 10.75 | 1.08 |

El suelo de la parcela tiene contenidos de carbono total de alrededor 2.5% en el estrato de 0 a 15 cm, y un contenido promedio de alrededor 1.5% en el estrato de 25 a 40 cm de profundidad. En cuanto a la calidad del carbono del suelo, se observó un contenido similar de ácidos fúlvicos y húmicos en ambos estratos, el contenido de huminas así como de COD, fue ligeramente superior en el estrato de 0 a 15 cm. La relación C/N del suelo es alrededor de 10 en los dos estratos estudiados. El pH del suelo es alrededor de 7.5 unidades. Respecto a la textura, esta es franco arcillosa en los dos estratos, el contenido de arcilla se encuentra entre 28 y 40%.

9.2 Monitoreo de la concentración de atrazina en el suelo

Se realizaron en total 5 muestreos de atrazina en el suelo de la parcela. El herbicida fue aplicado el día 24 de abril, fecha en que se realizó el primer muestreo. El riego después de la aplicación se realizó un día después de la aplicación, por lo que el segundo muestreo se realizó el día 26 de abril. El riego del cultivo de maíz se realiza en promedio cada 28 días aproximadamente, sin embargo, el año en que se realizó el trabajo de la tesis fue muy lluvioso, debido a esto el segundo riego se realizó el día 6 de junio. El tercer muestreo se

realizó en un momento entre los dos riegos, el 13 de mayo, y el cuarto y quinto muestreo se realizaron un día antes y un día después del segundo riego, es decir, los días 5 y 7 de junio.

En cada muestreo se recolectaron muestras en los siete puntos indicados, a las dos profundidades seleccionadas (Fig. 7). La gráfica (Fig. 13) muestra la concentración de atrazina extraída del suelo en cada uno de los muestreos, para la profundidad de 0 – 15 cm y la figura 14 muestra la concentración del herbicida en el suelo del estrato 25 – 40 cm.

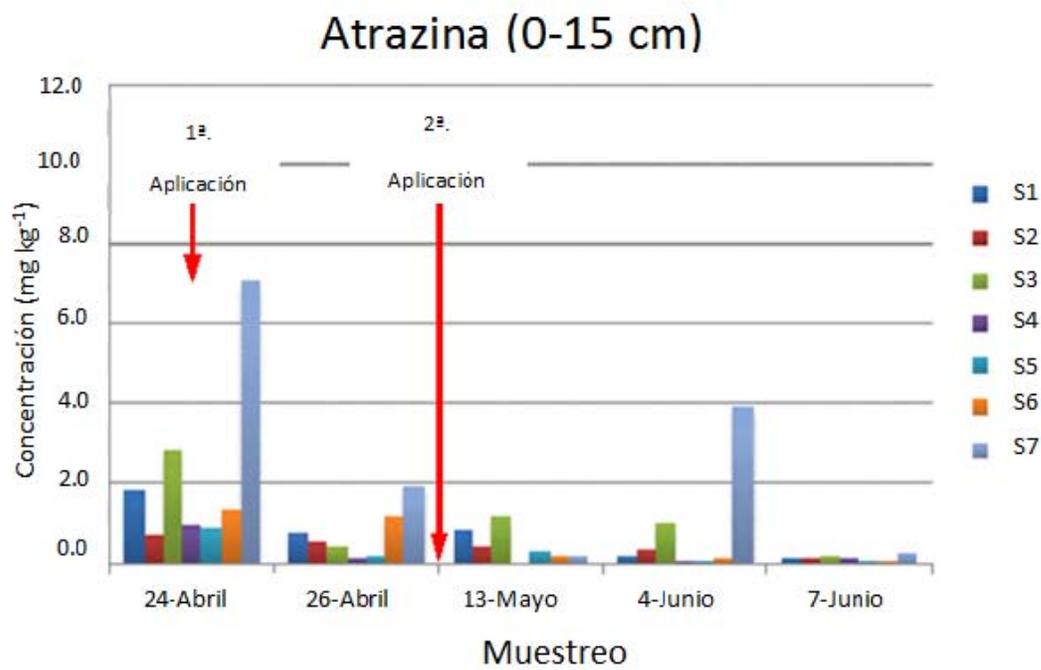


Figura 13. Concentración de atrazina en el suelo del estrato 0 – 15 cm de profundidad, en los cinco muestreos realizados.

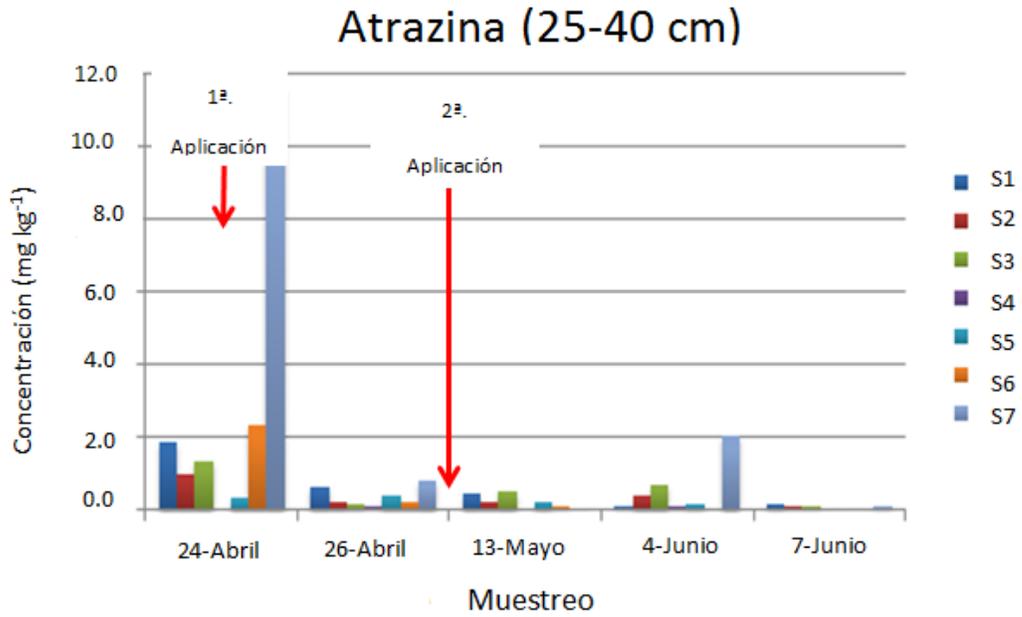


Figura 14. Concentración de atrazina en el suelo del estrato 25 – 40 cm de profundidad, en los cinco muestreos realizados.

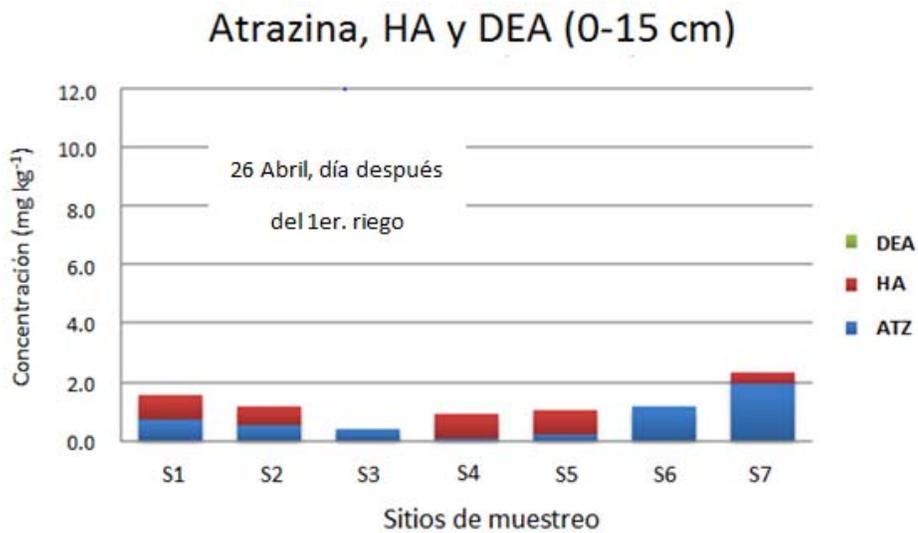


Figura 15. Concentración de atrazina y metabolitos en el suelo en el primer muestreo inmediato a la aplicación del herbicida en una profundidad de 0-15cm.

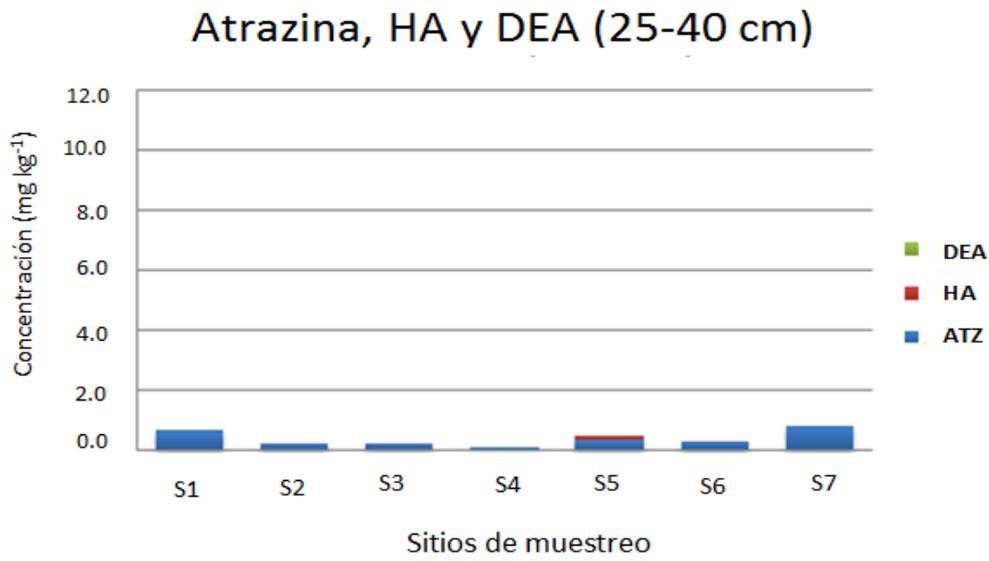


Figura 16. Concentración de atrazina y metabolitos en el suelo en el primer muestreo inmediato a la aplicación del herbicida para la profundidad de 25-40

Referente a la degradación de atrazina y consecuente transformación en los metabolitos del herbicida evaluados (hidroxiatrazina, HA y desetilatrazina, DEA), como puede observarse en la figura 15, en el estrato de 0 – 15 cm de profundidad, se obtuvo el metabolito HA desde el primer muestreo, el cual se realizó inmediatamente que el herbicida fue aplicado en la parcela. El metabolito HA es producido en el proceso de fotólisis del herbicida, de tal forma que el resultado obtenido puede evidenciar la ocurrencia de fotólisis durante la aplicación del herbicida. La presencia de este metabolito fue detectada en el estrato más profundo (25 – 40), (Ver Fig. 16). El metabolito DEA no fue detectado en ninguno de los muestreos a ninguna de las dos profundidades evaluadas.

9.3 Isotermas de Adsorción y Desorción de atrazina y sus metabolitos en el suelo

Los datos obtenidos en los experimentos de adsorción y desorción en batch, fueron descritos adecuadamente con el modelo lineal ($R^2 > 0.95$). La adsorción fue ligeramente superior en el estrato superior. En los dos suelos se observó el fenómeno de histéresis entre las isotermas de adsorción y desorción. Las dos desorciones se obtuvieron coeficientes de distribución superiores a los obtenidos en la adsorción, lo que indica que una vez adsorbida en el suelo, la atrazina es fuertemente retenida y este efecto se observa también entre la primera y la segunda desorción (Fig. 17)

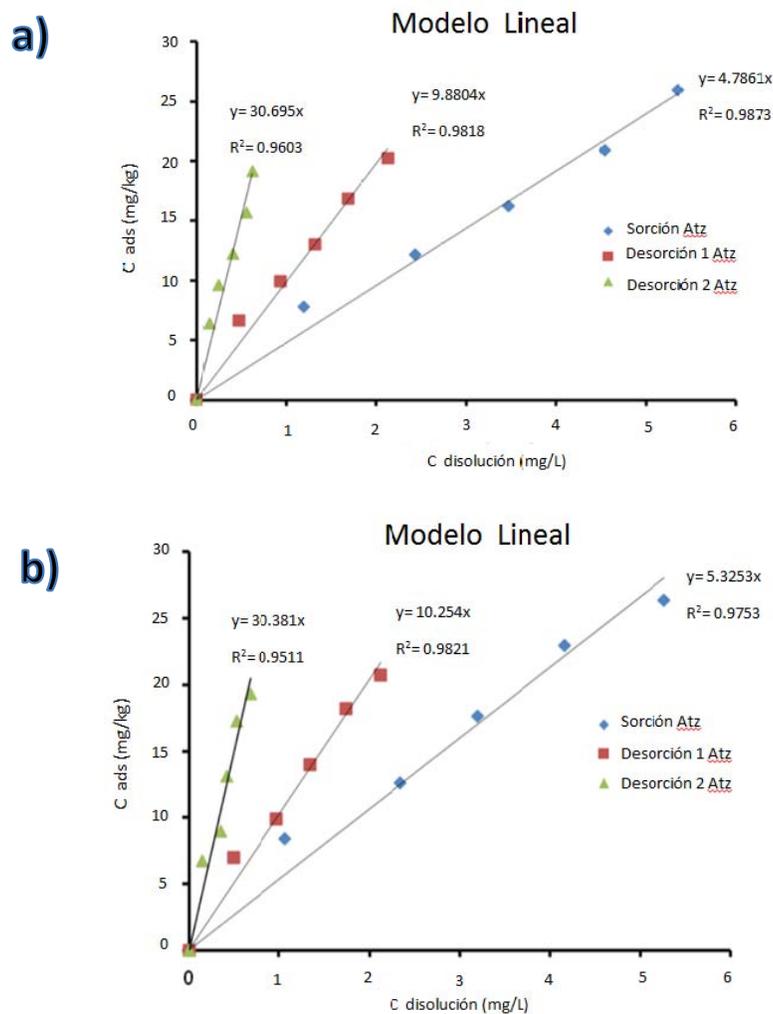


Figura 17. Isotermas de adsorción y desorción de atrazina en el estrato de a) 0 a 15 cm y b) 25 a 40 cm de profundidad.

Las figuras 18 y 19 muestran las isothermas de adsorción y desorción de los metabolitos HA y DEA en los dos estratos de suelo evaluado. Se observa un comportamiento similar que en la atrazina:

- histéresis en la adsorción y desorción;
- mayor capacidad de adsorción en el estrato superior;
- coeficientes de distribución de las dos desorciones superiores a los obtenidos en la adsorción.

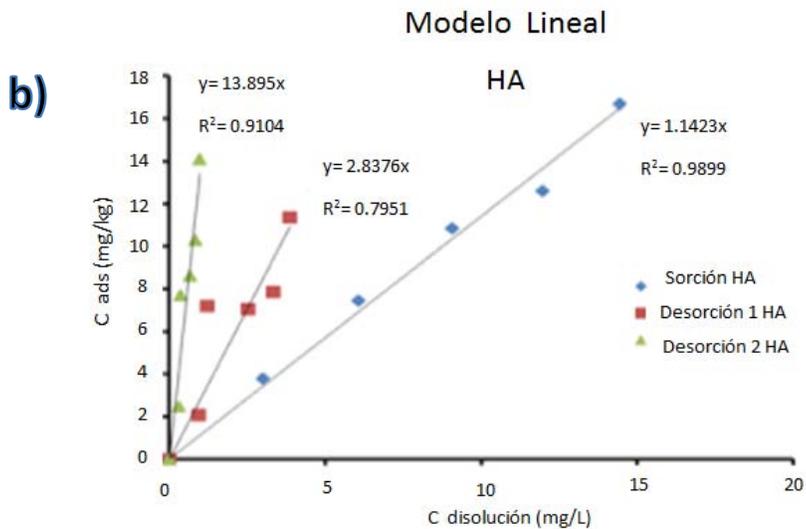
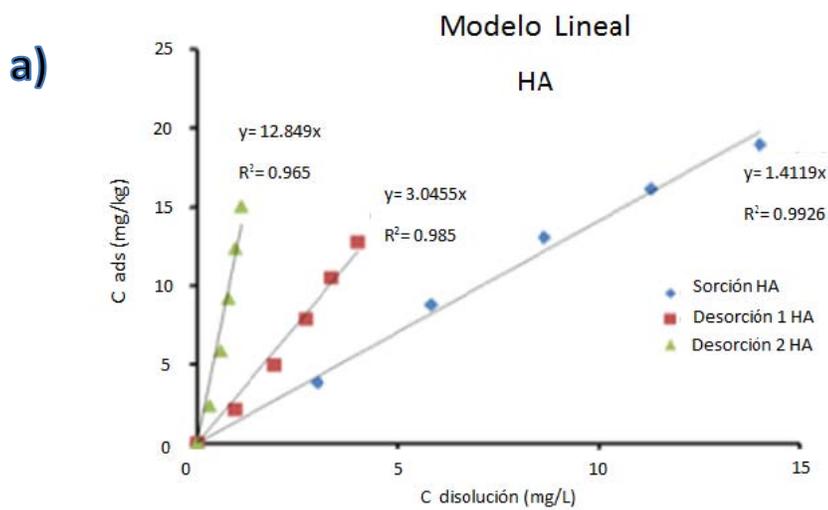


Figura 18. Isothermas de adsorción y desorción del metabolito HA en el estrato de a) 0 a 15 cm y b) 25 a 40 cm de profundidad.

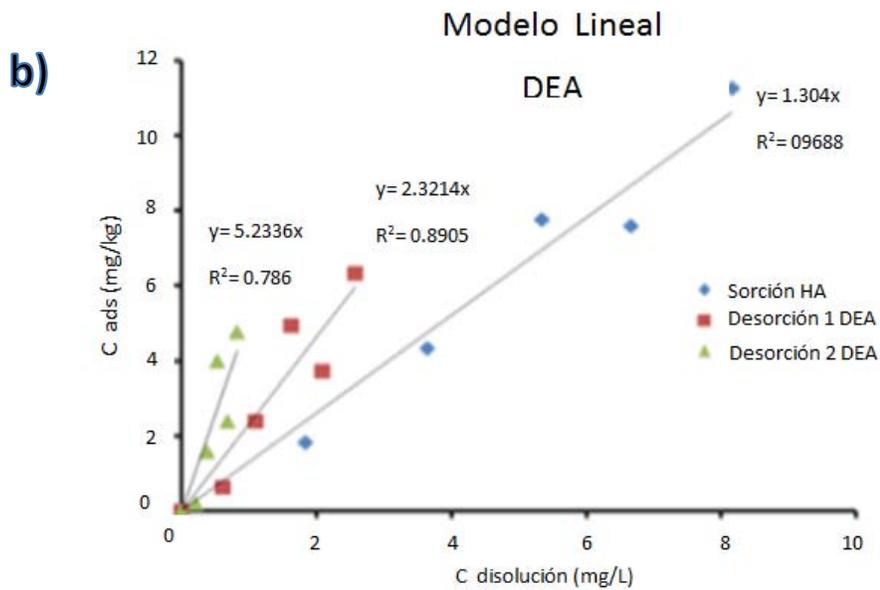
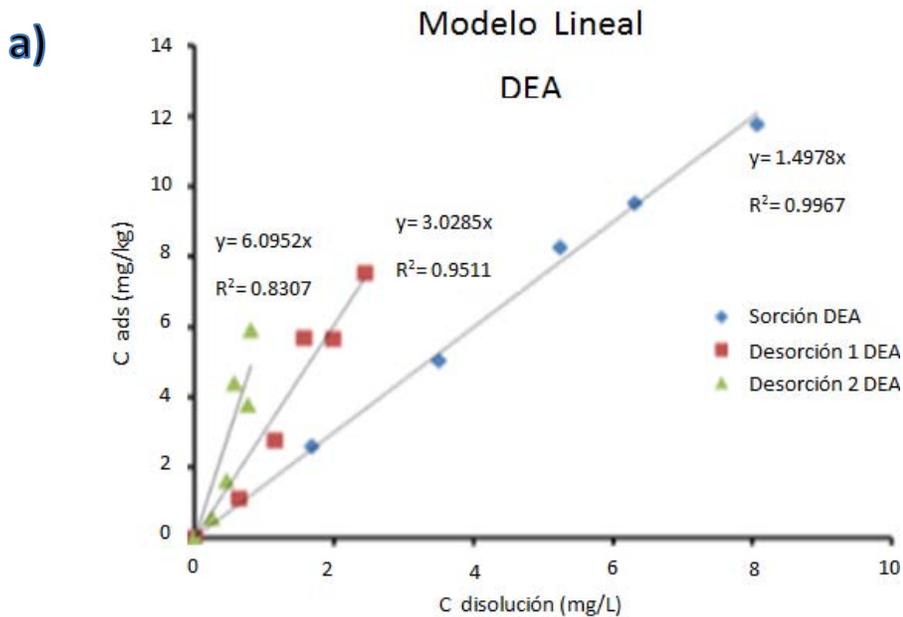


Figura 19. Isotermas de adsorción y desorción del metabolito DEA en el estrato de a) 0 a 15 cm y b) 25 a 40 cm de profundidad.

9.3.1 Capacidad de adsorción y desorción de atrazina, DEA y HA en los suelos evaluados

El cuadro 3 muestra los coeficientes de adsorción y desorción obtenidos en las isotermas para la atrazina y los dos metabolitos, en los dos estratos de suelo evaluados. La mayor afinidad se observó para la atrazina en los dos estratos (alrededor de 5 l/kg). La capacidad de adsorción de los dos metabolitos fue similar en los dos estratos (alrededor de 1.3 l/kg).

Cuadro 3. Coeficientes de distribución (K_d , en L/kg) obtenidos en las isotermas de adsorción y desorción de atrazina y los metabolitos DEA y HA, en los dos estratos de suelo estudiados.

| | <i>Estrato 0 – 15 cm</i> | <i>Estrato 25 – 40 cm</i> |
|--|--------------------------|---------------------------|
| Atrazina | | |
| <i>K_d adsorción (R²)</i> | 5.3 (0.97) | 4.78 (0.99) |
| <i>K_d desorción1 (R²)</i> | 10.25 (0.98) | 9.9 (0.99) |
| <i>K_d desorción2 (R²)</i> | 30.38 (0.95) | 30.69 (0.96) |
| | | |
| HA | | |
| <i>K_d adsorción (R²)</i> | 1.41 (0.99) | 1.14 (0.98) |
| <i>K_d desorción 1 (R²)</i> | 3.0 (0.98) | 2.83 (0.79) |
| <i>K_d desorción 2 (R²)</i> | 12.8 (0.97) | 13.8 (0.91) |
| | | |
| DEA | | |
| <i>K_d adsorción (R²)</i> | 1.49 (0.99) | 1.3 (0.96) |
| <i>K_d desorción 1 (R²)</i> | 3.02 (0.95) | 2.3 (0.89) |
| <i>K_d desorción 2 (R²)</i> | 6.09 (0.83) | 5.2 (0.79) |

La adsorción de atrazina en el suelo es un proceso complejo que implica muchos mecanismos entre el herbicida y componentes del suelo. El proceso ocurre a varias escalas de tiempo, que van desde horas o incluso años, lo cual varía en función del tipo de suelo (Xing and Pignatello, 1996).

Los principales componentes del suelo que participa en la retención de atrazina son la materia orgánica y las arcillas (Spark and Swift, 2002; Prado et al., 2016b; Ben Hur et al. (2003)).

Stevenson (1994) indica que en suelos con un contenido mayor al 8% de materia orgánica, este elemento es el principal responsable de la adsorción del herbicida. En los suelos estudiados, el contenido de MO fue inferior al 6%, podemos inferir que las arcillas del suelo también participan en la retención de la atrazina. La capacidad de adsorción similar en ambos estratos puede deberse a que el contenido de carbono orgánico así como el contenido de arcilla del suelo, no varían de forma significativa con la profundidad (cuadro 4). Sin embargo, es difícil diferenciar el efecto individual de la MO y las arcillas sobre la capacidad de adsorción del suelo debido a que la MO se encuentra generalmente, enlazada a las arcillas.

| | Koc | Clay/OC | |
|----------|-----|---------|------|
| | | de | a |
| estrato1 | 181 | 9.6 | 13.7 |
| estrato2 | 350 | 20.4 | 29.2 |

Cuadro 4. Coeficiente de distribución normalizado al contenido de carbono del suelo (Koc), y la relación arcilla/carbono, en cada uno de los estratos evaluados.

El rol de los diferentes componentes del suelo en la capacidad de adsorción de atrazina, puede ser evaluado los coeficientes de adsorción obtenidos normalizados con los diferentes componentes del suelo. Por ejemplo, usando normalizando el Kd con el contenido de materia orgánica, se obtiene el valor del coeficiente Koc. Los valores obtenidos fueron de 180 y 350 L kg⁻¹ (ver cuadro 4) en los estratos 1 y 2 respectivamente, los cuales caen en el rango reportado por varios autores para el herbicida atrazina (Ben Hur et al., 2003; Clay and Koskinen, 1990; Koskinen and Moorman, 1985; Moreau and Mouvet, 1998)

El concepto de Koc asume que el principal absorbente de atrazina es la fracción orgánica del suelo, de acuerdo con Ben Hur et al. (2003), para que esto sea válido, la

relación entre el contenido de arcilla y el contenido de carbono del suelo debe de ser inferior a 30. En los suelos estudiados la relación arcilla/CO varía de 10 a 14 en el estrato superior, mientras que en el estrato inferior el valor de esta relación varía de 20 a 30 (cuadro 4). De este modo, sería posible decir que en estrato superior la fracción orgánica del suelo parece ser el adsorbente más importante de atrazina, mientras que en estrato inferior, las arcillas también tienen un rol importante en la capacidad de adsorción del suelo.

Las arcillas del suelo estudiado son de tipo montmorillonita, las cuales pueden contribuir de forma importante a la capacidad de adsorción de atrazina (Celis et al. 1997). De este modo, en el estrato inferior, el valor de Koc no proporciona una medida objetiva de la capacidad de adsorber solutos orgánicos como la atrazina.

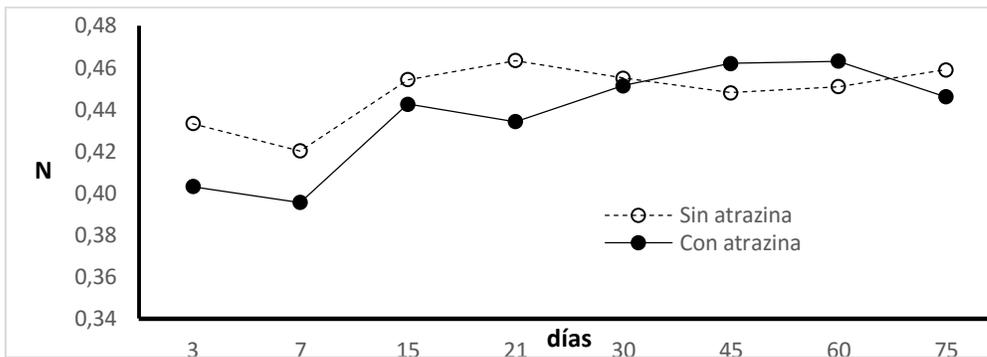
El proceso de histéresis observado, se debe a que el proceso de difusión del compuesto atrazina hacia el interior de los agregados del suelo (adsorción lenta) requiere más energía que la difusión hacia afuera de los agregados (Moreau and Mouvet, 1998). Xing and Pignatello (1996) reportan que la histéresis se debe a la estructura heterogénea de la material orgánica del suelo, esto puede explicar la ligeramente más alta histéresis observada en el primer estrato que en el segundo, en este último ya se ha dicho, las arcillas también juegan un rol importante en la adsorción del herbicida.

9.4 Respiración de suelo

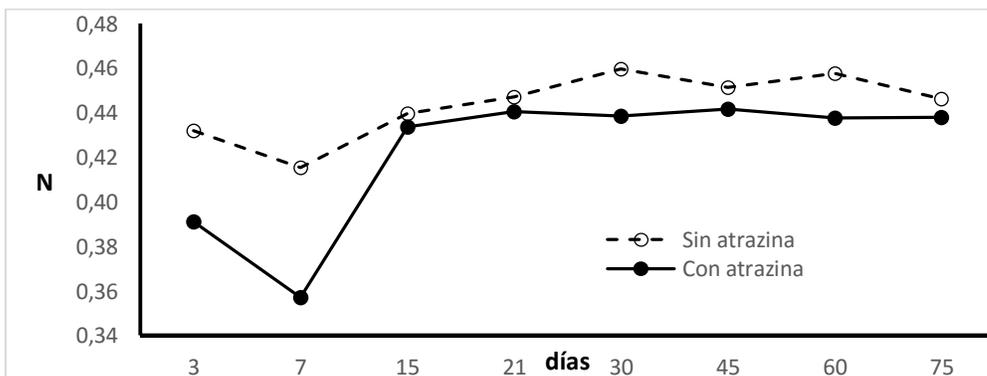
En las gráficas de la figura 20, se observa que la variación de la normalidad de la solución de NaOH colocada dentro de las unidades experimentales, fue similar en los tratamientos con y sin atrazina de un mismo suelo; así como entre los diferentes suelos.

El cambio en la normalidad del NaOH se debe al CO_2 producido en la respiración bacteriana, considerando que la principal diferencia entre las muestras fue el contenido de humedad (ver metodología), es posible decir que resultado observado indica que en el rango de humedad del suelo evaluado (25 a 45%), el contenido de humedad no afectó la respiración de los microorganismos.

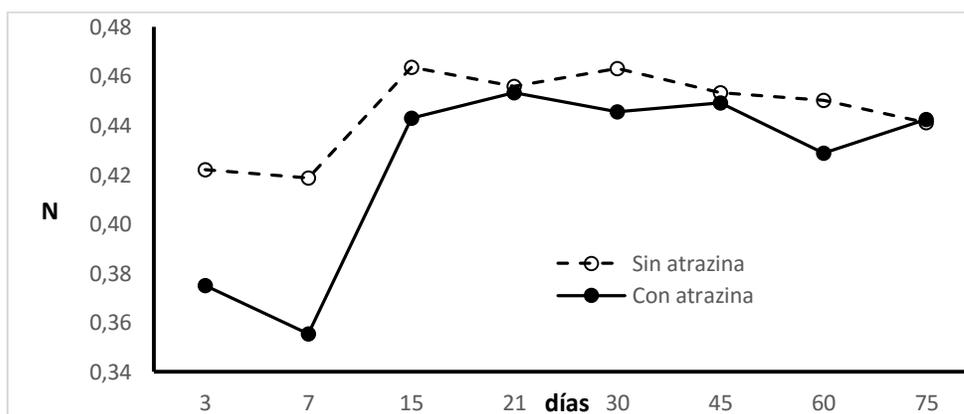
a)



b)



c)



d)

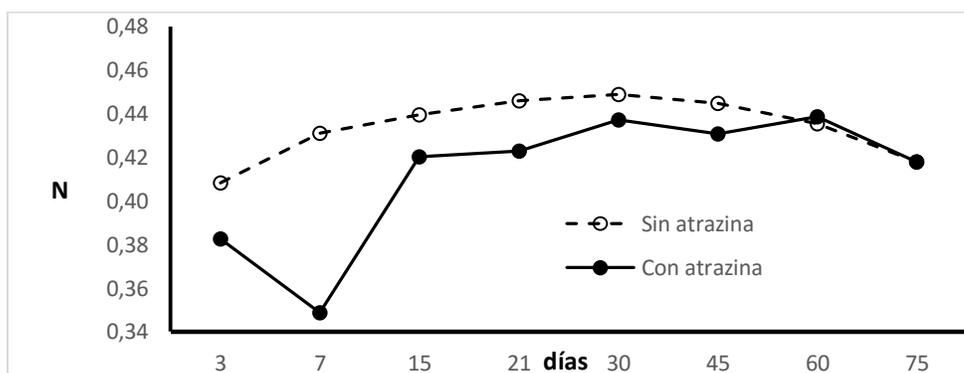


Figura 20. Variación de la normalidad (N) del NaOH a lo largo del tiempo experimental en días, en las cuatro muestras de suelo evaluadas a) T1P1 b)T2P1 c) T2P2 d)T2P3

Respecto al efecto de la presencia de atrazina en la respiración microbiana, se observa que la respiración bacteriana fue mayor en presencia del herbicida. La diferencia entre los suelos con y sin atrazina se observa únicamente en los primeros quince días del experimento, después de ese tiempo la respiración es prácticamente igual (cuadro 5).

Cuadro 5. Tiempo de vida media de la atrazina en los diferentes tratamientos

| Tratamiento | Profundidad cm | Humedad % | Concentración Atrazina (mg/l) | | | | T _{0.5} (d) | R ² |
|-------------|----------------|-----------|-------------------------------|-------|------|------|----------------------|----------------|
| | | | 0 | 4 | 12 | 17 | | |
| T1-P1 | 0-30 | 25 | 12.48 | 10.18 | 1.87 | 0.24 | 3.4 | 0.9105 |
| T3-P1 | 0-30 | 25 | 11.64 | 11.13 | 8.15 | 0.29 | 4.6 | 0.614 |
| T3-P2 | 30-60 | 35 | 13.20 | 7.55 | 0.09 | 0.00 | 1.8 | 0.9265 |
| T3-P3 | 60-90 | 40 | 14.91 | 4.56 | | 0.00 | 2.3 | 1 |

R² coeficiente de correlación, T_{0.5} tiempo de vida media

X. CONCLUSIONES

El trabajo de tesis se evaluaron los procesos de adsorción, desorción, degradación y el monitoreo de atrazina y dos de sus metabolitos, en una parcela agrícola regada con agua residual localizada en el poblado de Tlahuelilpan, en el valle del Mezquital.

El monitoreo inició un día después de la aplicación del herbicida, inmediatamente después del riego. La concentración del herbicida alrededor de la parcela fue heterogénea, lo cual se debió al procedimiento de aplicación del compuesto mediante un tractor que recorre la parcela a lo largo y ancho. La concentración del herbicida en el suelo superficial, fue más alta que la observada en el horizonte inferior. El herbicida permaneció en el suelo de la parcela alrededor de dos meses. Referente a la formación de subproductos, en el suelo solo se detectó la presencia del compuesto hidroxiatrazina.

En los experimentos de adsorción se observaron comportamientos similares de los tres compuestos, atrazina, HA y DEA. Los datos obtenidos en los experimentos de adsorción y desorción en batch, fueron descritos adecuadamente con el modelo lineal ($R^2 > 0.95$). La adsorción fue ligeramente superior en el estrato superior. En los dos suelos se observó el fenómeno de histéresis entre las isotermas de adsorción y desorción. Las dos desorciones se obtuvieron coeficientes de distribución superiores a los obtenidos en la adsorción, lo que indica que una vez adsorbida en el suelo, la atrazina es fuertemente retenida y este efecto se observa también entre la primera y la segunda desorción. Aparentemente tanto las arcillas como la materia orgánica del suelo, participan en la retención de los compuestos.

Se puso de manifiesto que la flora microbiana del suelo utiliza al herbicida como fuente de energía. La respiración bacteriana del suelo en presencia de atrazina

fue más alta que en suelo sin atrazina. Los tiempos de vida media fueron de alrededor 4 días.

El conjunto de resultados obtenidos permiten concluir que el suelo del valle del mezquital funciona como amortiguador del herbicida, reteniendo y degradando al compuesto, reduciendo con ello la llegada del herbicida y dos de sus principales metabolitos al acuífero.

XI. BIBLIOGRAFÍA

- Alexander M (1995) How toxic are toxic chemicals in soil? *Env Sci. Technol.* 29(11): 2713- 2717.
- Azevedo A.S., Kanwar R.S., Pereira L.S., 2000. Atrazine transport in irrigated heavy- and coarse-textured soils, Part I: Field Studies. *J. agric. Engng Res.*, 76, 165-174.
- Bahri A., 1999. Agricultural reuse of wastewater and global water management. *Water Science and Technology*, Vol. 40, Núm. 4-5, 339-346.
- Ben Hur, M., Letey, J., Farmer, W.J., Williams, C. F., Nelson, S.D., 2003. Soluble and solid organic matter effects on atrazine adsorption in cultivated soils. *Soil. Sci. Soc. Am. J.* 67, 1140-1146
- Boyd, C. E. 1995. Bottom soils, sediment and pond aquaculture. Chapman and Hall, New York, New York, EE.UU.
- British Geological Survey (BGS) and Comisión Nacional del Agua (CNA), 1995. Impact of wastewater reuse on groundwater in the Mezquital Valley, Hidalgo State, México. Phase 1 Report – February 1995. NERC, Keyworth, Nottinghamshire.
- Celis, R., Cornejo, J., Hermosín, M. C., Koskinen, W. C., 1997. Sorption-Desorption of Atrazine and Simazine by Model Soil Colloidal Components. *Soil. Sci. Soc. Am. J.* 61(2), 436-443
- Comisión Nacional del Agua (CONAGUA), 2007. Capítulo: Potabilización, desinfección y tratamiento de agua. Situación del Subsector Agua Potable, Alcantarillado y Saneamiento. Edición 2007.
- Clay, S.A., Koskinen, W.C., 1990. Adsorption and desorption of atrazine, hydroxyatrazine, and S-glutathione atrazine on two soils. *Weed. Sci.* 38, 262–266.
- Cruz-Guzmán Alcalá, M. (2007). La Contaminación de Suelos y Aguas: Su Prevención con Nuevas Sustancias Naturales. Universidad de Sevilla.
- Da Cunha, M. Bellini, L. Pinelli, y F. S., Determinación de atrazina e intermediarios de biodegradación en un medio de cultivo líquido para el enriquecimiento de consorcios microbianos, 7mo Congreso del Medio Ambiente, Argentina 2012, pp. 2-5.
- Domagalski J.L. & Dubrovsky N.M., 1992. Pesticide residues in ground water of the San Joaquín Valley, California. *Journal of Hydrology*, 130, 299-338.

- Dousset S., Mouvet C., Schiavon M., 1995. Leaching of atrazine and some of its metabolites in undisturbed field lysimeters of three soil types. *Chemosphere*, Vol. 30, Núm. 3, 511-524.
- Drori Y., Aizenshat Z., Chefetz B., 2005. Sorption-desorption behavior of atrazine in soils irrigated with reclaimed wastewater. *SoilSci. Soc. Am. J.*, 69, 1703-1710.
- FAO, 1996. Manejo de malezas para países en desarrollo. (Estudio FAO Producción y protección vegetal – 120). Título de la serie: FAO Plantproduction and protectionpapers. Cap. 10.
- García, C., Gil, F. 2003. Técnicas de Análisis de Parámetros Bioquímicos en Suelos: Medida de Actividades Enzimáticas y Biomasa Microbiana. Mundi-Prensa. 311-343.
- González-Márquez L. C. & Hansen Anne M., 2009. Adsorción y mineralización de atrazina y relación con parámetros de suelos del DR 063 Guasave, Sinaloa. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, Vol. 26, Núm. 3, 587-599.
- Instituto Nacional de Ecología (INE), 2000. Características de peligrosidad ambiental de los plaguicidas. Instituto Nacional de Ecología.
- Isermeyer, H., 1952. Eine einfache methode zur bestimmung der bodenatmung und der carbonate im boden. *Zeitschrift für Pflanzenernährungund Bodenkunde* 56, 26-38.
- Jiménez-Cisneros BE (2001). La contaminación ambiental en México. Causas, Efectos y Tecnología. Limusa. México. 925 pp.
- Jiménez-Cisneros, B. 1995. Wastewater reuse to increase soil productivity. *Wat. Sci. Tech.* 32, 173–180.
- Kim S.H., Fan M., Prasher S.O., Patel R.M., Hussain S.A., 2011. Fate and transport of atrazine in sandy soil in the presence of antibiotics in poultry manures. *Agricultural Water Management*, 98, 653-660.
- Koskinen, W.C., Moorman, E.E., 1985. Factors affecting triazine and substituted-urea adsorption in soil. *Weed Science Society of America*, Champaign, IL. pp 96.
- Kovaivos, Paraskeva y Koutsoukos, Adoptions of atrazine from aqueous electrolyte solutions on humis acid ans silica, *Journal of Colloid and Interface Science* 356 (2011) 277-285
- LeBaron Homer M., McFarland Janis E., Burnside Orvin C., 2008. The Triazine Herbicides: A Milestone in the Development of Weed Control Technology. *The Triazine Herbicides, 50 Years Revolutionizing Agriculture*.Elsevier. Chapter 1, 1-12.

- Lerch, Thurman, y Blanchard, Hydroxiatrazine in soils and sediments *Environmental Toxicology and Chemistry*, 18 (1999) 2161-2168
- Lerch R.N., Sadler E.J., Sudduth K.A., Baffaut C., Kitchen N.R. 2011. Herbicide transport in Goodwater Creek experimental watershed: I. Long-term research on atrazine. *Journal of the American Water Resources Association*, Vol. 47, Núm. 2, p. 209-223.
- Mojid M.A., Wyseure G.C.L., Biswas S.K., Hossain A.B.M.Z., 2010. Farmers' perceptions and knowledge in using wastewater for irrigation at twelve peri-urban areas and two sugar mill areas in Bangladesh. *Agricultural Water Management*, 98, 79-86.
- Moreau C. & Mouvet C., 1997. Sorption and Desorption of Atrazine, Deethylatrazine, and Hydroxyatrazine by Soil and Aquifer Solids. *Journal of Environmental Quality*, Vol. 26, Núm. 2, 416-424.
- Moreau C. & Mouvet C., 1998. Adsorption and Desorption of Atrazine, Deethylatrazine, and Hydroxyatrazine by Soil Components. *Journal of Environmental Quality*, Vol. 27, Núm. 1, 46-53.
- Moorman, K. Jayachandran, y A. Reungsang, Adsorption and desorption of atrazine in soils and subsurface sediments, *soils science*, 166 (2001) 921-929
- Müller K, Duwig C., Prado B., Siebe C., Hidalgo C., Etchevers J., 2012. Impact of long-term wastewater irrigation on sorption and transport of atrazine in Mexican agricultural soils. *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, 47, 30-41.
- Nannipieri, P., Grego, S., Ceccanti., B., 1990. Ecological significance of the biological activity in soil, 293-355.
- Orchard, V. A., y F. J. Cook. 1983. Relationship between soil respiration and soil moisture. *Soil Biology & Biochemistry* 15: 447-454
- Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura. Datos estadísticos (FAOSTAT), 2011.
- Organización Mundial de la Salud (OMS), 1988. Investigación en Salud y Ambiente. XXXIII Reunión del Comité Asesor de Investigación en la Salud de la Organización Panamericana de la Salud. Caracas, Venezuela.

- Ortega-Larrocea M.P., Siebe C., Bécard G., Méndez I., Webster R., 2001. Impact of a century of wastewater irrigation on the abundance of arbuscularmycorrhizal spores in the soil of the Mezquital Valley of Mexico. *Applied Soil Ecology*, 16, 149-157.
- Parkin, T.B., Doran, J.W., Franco-Vizcaíno, E., 1996. Field and laboratory Tests of soil respiration, 231-245.
- Qadir M., Wichelns D., Raschid-Sally L., McCornick P.G., Drechsel P., Bahri A., Minhas P.S., 2010. The challenges of wastewater irrigation in developing countries. *Agricultural Water Management*, 97, 561-568
- Prado, B., C. Duwig, C. Hidalgo, K.Müller, L.Mora, E. Raymundo, J.D. Etchevers. 2014a. Transport, sorption and degradation of atrazine in two clay soils from Mexico: Andosol and Vertisol. *Geoderma*: 232–234, 628–639.
- Prado, B., M. Fuentes, N. Verhulst, B. Govaerts, F. de León, O. Zamora. 2014b. Fate of atrazine in a soil under different agricultural systems. *Journal of Environmental Science and Health, Part B: Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes*, 49:11, 844-855.
- Roy, W.R., Krapac, I.C., Chou, S.F.J., Griffin, R.A., 1991. Batch-type procedures for estimating soil adsorption of chemicals. EPA/530-SW-87-006-FU.S. Environmental Protection Agency, Illinois.
- Rubin H, Narkis N, Carbery J (editors) (1998). *Soil and Aquifer Pollution. Non aqueous Phase Liquids. Contamination and Reclamation*. Springer. Nueva York, EEUU. 412 pp.
- Rutkowski T., Raschid-Sally L., Buechler S., 2007. Wastewater irrigation in the developing world –Two case studies from the Kathmandu Valley in Nepal. *Agricultural Water Management*, 88, 83-91.
- Schlebaum W, Schraa G, van Riemsdijk WH (1999) Influence of nonlinear sorption kinetics on the slow-desorbing organic contaminant fraction in soil. *Env. Sci. Technol.* 33: 1413-1417
- Spark, K.M., Swift, R.S., 2002. Effect of soil composition and dissolved organic matter on pesticide sorption. *Sci. Total Environ.* 298, 147-161.

- Stevenson, F.J., 1994. Humus Chemistry. Genesis, composition, reactions. Chapter 19. Organic matter reactions involving pesticides in soil. Second Edition. John Wiley and Sons, Inc. pp. 454-471.
- Tafoya Garnica A., 2008. Biodegradación del herbicida triazínico, atrazina, por una comunidad bacteriana, seleccionada en quimiostato, inmovilizada en reactores de lecho empacado. Instituto Politécnico Nacional, Escuela Nacional de Ciencias Biológicas. Tesis Doctoral, 142 p.
- Travis M.J., Wiel-Sharfan A., Weisbrod N., Adar E., Gross A., 2010. Greywater reuse for irrigation: Effect on soil properties. *Science of the Total Environment*, 408, 2501-2508.
- Thamdrub, B. J. W. Hansen, y B. B. Jorgensen. 1998. Temperature dependence of aerobic respiration in a coastal sediment. *Microbiology Ecology*. 25:189-200.
- USEPA, 2003. Atrazin Interim Registration Eligibility Decision. Appendix L. Assessment of potential mitigation measures for atrazine. Biological and Economical Analysis Division, Office of Pesticide Programs, October. Wauchope R.D., Buttler
- Volk, T. 1994. The soil's breath. *Natural history* November/94.
- Wauchope R.D., Buttler T.M., Hornsby A.G., Augustijn-Beckers P.W.M., Burt J.P., 1992. The SCS/ARS/CES Pesticide Properties Database for Environmental Decision Marking. *Rev. Environ. Contam. Tox.*, 123, 1-164.
- Xing, B., Pignatello, J. J., 1996. Time-dependent isotherm shape of organic compounds in soil organic matter: Implications for sorption mechanism. *Environ. Toxicol. Chem.* 15, 1282–1288.