



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

Identificación de atrazina en muestras de agua superficial mediante HPLC

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUÍMICO

PRESENTA

Francisco Almazán Palomares



Cd. Mx

2017



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Héctor Ariel Rico Morales
VOCAL: Olivia Zamora Martínez
SECRETARIO: Luis Antonio García Villanueva
1er. SUPLENTE: Erika Ivonne Villagrana Macías
2° SUPLENTE: Xochiquetzal González Rodríguez

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

FACULTAD DE INGENIERÍA (UNAM), DIVISIÓN DE INGENIERÍA CIVIL Y GEOMÁNTICA, DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA SANITARIA Y AMBIENTAL.

ASESOR DEL TEMA:

Dr. Luis Antonio García Villanueva

SUSTENTANTE:

Francisco Almazán Palomares

Agradecimientos

Agradezco el apoyo brindado para la realización de la tesis al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) con clave IA108117 Título: Identificación de atrazina en muestras de agua superficial mediante HPLC.

Lista de acrónimos.

ANEAS: Asociación Nacional de Empresas de Aguas y Saneamiento de México.
Arel=Área relativa.
Astd=Área del estándar
Astd interno=Área del estándar interno.
ATZ: Atrazina.
CDFA: California Department of Food and Agriculture que en español se traduce como Departamento de Alimentos y Agricultura de California.
CG. Cromatografía de gases.
CG-MS. Cromatografía de Gases acoplado con Espectrometría de Masas.
CICOPLAFEST: Comisión Intersecretarial para el Control de Procesos y Uso de Plaguicidas y Sustancias Tóxicas.
CLAR-UV-DAD. Cromatografía de Líquidos de Alta Eficiencia con detector Ultravioleta-Visible con Arreglo de Diodos.
CONABIO. Comisión Nacional de Biodiversidad.
CONANP. Comisión Nacional de Áreas Naturales Protegidas.
Crel=Concentración relativa.
Cstd=Concentración del estándar.
Cstd interno=Concentración del estándar interno.
DEA: Desetilatrazina.
DOF. Diario Oficial de la Federación.
EDAR: Estación de Depuración de Aguas residuales.
FAO: Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura.
Frr=Factor de respuesta relativo.
GUS: Groundwater Ubiquity Score, que en español se traduce como “Conteo en la Ubicuidad de los Cuerpos de agua subterráneos”.
HA: Atrazina.
HPLC: Por sus siglas en inglés: High Performance Liquid Chromatographic, que en español se traduce como cromatografía de líquidos de alta eficiencia.
HPLC-MS. Cromatografía de líquidos de alta eficiencia acoplado con Espectrometría de Masas.
INECC. Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático.
INECOL. Instituto de Ecología
MS. Por sus siglas en inglés: Spectrometry of Mass, que en español se traduce como Espectrometría de Masas.
OMS: Organización Mundial de la Salud.
SAGARPA. Secretaría de Agricultura, Ganadería, Desarrollo Rural, Pesca y Alimentación.
SEMARNAT. Secretaria del Medio Ambiente y Recursos Naturales.
SPE: Por sus siglas en inglés: Solid Phase Extraction, que en español se traduce como Extracción en fase sólida.

USEPA: United States Environmental Protection Agency que en español se traduce como Agencia de Protección Ambiental de Los Estados Unidos.

Lista de tablas.

Tabla 4.1. Especies de plantas y semillas que más se cultivan en México

Tabla 4.2. Principales cultivos de Chiapas y lugar de producción a nivel nacional

Tabla 4.3. Estimación del volumen total del agua en la tierra

Tabla 4.4. Clasificación de los herbicidas en función del mecanismo de acción relacionado con el modo de acción y la familia química

Tabla 4.5. Propiedades fisicoquímicas que influyen en el grado de persistencia de un plaguicida en suelos

Tabla 4.6. Persistencia de los plaguicidas con relación al tiempo

Tabla 4.7. Clasificación de las partículas edáficas en función de su tamaño

Tabla 4.8. Valores límite de las propiedades fisicoquímicas que determinan la introducción de un plaguicida hacia cuerpos de agua subterráneos

Tabla 4.9. Algunas propiedades físicas y fisicoquímicas de la atrazina (2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-1,3,5, triazina)

Tabla 4.10. Propiedades fisicoquímicas reportadas en la literatura científica por distintos autores

Tabla 4.11. Toxicidad de la atrazina para algunos organismos

Tabla 4.12. Propiedades fisicoquímicas de la atrazina que influyen en la migración de la atrazina hacia cuerpos de agua

Tabla 4.13. Comparación de criterios de persistencia y movilidad de un plaguicida con respecto a las propiedades fisicoquímicas de la atrazina

Tabla. 4.14. Índices permisibles de atrazina en agua, suelo y sedimentos en algunas partes del mundo

Tabla 5.1. Parámetros estadísticos del método de determinación y cuantificación de atrazina para matriz suelo

Tabla 6.1. Valores de los parámetros fisicoquímicos obtenidos en los puntos de muestreo

Tabla 6.2. Área (respuesta) en función de la concentración de ATZ

Lista de figuras.

Figura 1.1. Estructura química de la atrazina

Figura 4.1. Mapa de la República Mexicana en función de las condiciones de bienestar por entidad federativa

Figura 4.2. Mapa de la vegetación en la República Mexicana

Figura 4.3. Esquema del ciclo del agua. Influencia de las actividades humanas en el destino del agua

Figura 4.4. Clasificación de los plaguicidas en función del control que ofrece

Figura 4.5. Generalización de los procesos involucrados en el destino ambiental de un plaguicida

Figura 4.6. Movimiento de los plaguicidas en el medio ambiente

Figura 4.7. Transporte y degradación de los plaguicidas en el medio ambiente

Figura 4.8. Condiciones de suelo saturado con agua y no saturado con agua

Figura 4.9. Modelo experimental que explica la Ley de Darcy

Figura 4.10. Comparación relativa del tamaño de las partículas edáficas

Figura 4.11. Clasificación de la materia orgánica presente en el suelo

Figura 4.12. Algunas propiedades relevantes de las sustancias húmicas en función de su clasificación

Figura 4.13. Escala relativa de valores de pH referida a las propiedades ácido-base del agua

Figura 4.14. Esquema de división de las zonas hidrogeológicas

Figura 4.15. Estructura de las triazinas (El isómero 1 es la 1, 2,3, triazina, el isómero 2 es la 1, 2,4-triazina y el isómero 3 es la 1, 3,5-triazina.)

Figura 4.16. Esquema de rutas de reacción en la síntesis de 1, 3,5-triazina: a) 1^a ruta, b) 2^a ruta

Figura 4.17. Síntesis de la atrazina

Figura 4.18. Atrazina y sus metabolitos generados vía hidrólisis química

Figura 4.19. Principales productos de degradación de la atrazina vía microbiana

Figura 4.20. Esquema de componentes principales que conforman un cromatógrafo de gases

Figura 4.21. Composición común de un inyector para un Cromatógrafo de Gases

Figura 4.22. Representación gráfica obtenida de un análisis por cromatografía de gases

Figura 4.23. Esquema de un inyector de HPLC

Figura 4.24. Curva de calibración por estándar externo

Figura 4.25. Curva de calibración por estándar interno

Figura 4.26. Curva de calibración por adiciones patrón

Figura 5.1. Localización del Parque Nacional Lagunas de Montebello

Figura 5.2. Mapa de ubicación del sistema lagunar de Montebello Chiapas

Figura 5.3. Diagrama de flujo del desarrollo experimental para el análisis de atrazina en agua superficial mediante HPLC

Figura 5.4. Mapa que presenta los puntos lacustres de muestreo

Figura 5.5. Equipo de filtración

Figura 6.1. Gráfico de área en función de la concentración de atrazina

Figura 6.2. Cromatograma de un estándar de 10 ppm de atrazina.

Figura 6.3. Cromatogramas de las muestras problema de agua (con sus respectivas claves) tomadas de las Lagunas de Montebello Chiapas

ÍNDICE GENERAL

| | |
|--|-----|
| Jurado..... | ii |
| Agradecimientos..... | iii |
| Lista de acrónimos..... | iv |
| Lista de tablas..... | vi |
| Lista de figuras..... | vii |
| Índice general..... | ix |
| | |
| Resumen..... | 1 |
| | |
| 1. INTRODUCCIÓN..... | 2 |
| | |
| 2. JUSTIFICACIÓN | 4 |
| | |
| 3. OBJETIVOS | 5 |
| 3.1 Objetivo general | 5 |
| 3.2 Objetivos particulares | 5 |
| 3.3 Alcances y limitaciones | 5 |
| | |
| 4. MARCO TEÓRICO | 6 |
| 4.1 Situación y actividad agrícola en México. | 6 |
| 4.1.1 Descripción de la actividad agrícola en el estado de Chiapas y su relación con el Parque Nacional Lagunas de Montebello | 7 |
| 4.2 Contaminación del agua | 10 |
| 4.3 Clasificación de los herbicidas..... | 12 |
| 4.4 Procesos que influyen en la movilidad de los plaguicidas en las diversas matrices; agua, suelo y aire (destino ambiental) | 17 |
| 4.4.1 Criterios de persistencia y movilidad en función de los valores numéricos de las propiedades fisicoquímicas de los plaguicidas | 23 |
| 4.4.2 Los plaguicidas y su entrada en aguas subterráneas. Características de los suelos y su relación con el movimiento del agua | 24 |
| 4.4.3 Influencia del pH en el suelo | 32 |
| 4.4.4 Las zonas hidrogeológicas y el transporte de plaguicidas hacia aguas subterráneas | 33 |

| | |
|---|----|
| 4.5 La atrazina: propiedades físicas, fisicoquímicas y químicas..... | 34 |
| 4.5.1 La atrazina y sus metabolitos | 38 |
| 4.5.2 Toxicidad de la atrazina | 41 |
| 4.6 Movimiento de la atrazina en el medio ambiente..... | 42 |
| 4.7 Situación normativa con respecto al uso de la atrazina alrededor del mundo y en México..... | 46 |
| 4.8 Técnicas analíticas para la detección y cuantificación de atrazina en matrices acuosas | 49 |
| 4.8.1 Cromatografía de gases | 50 |
| 4.8.2 Cromatografía de Líquidos de Alta Eficiencia (HPLC)..... | 57 |
| 4.8.3 Comparación de ventajas y desventajas entre Cromatografía de Gases, Sistemas Acoplados y HPLC | 60 |
| 4.8.4 Análisis químico cuantitativo en cromatografía..... | 61 |
| | |
| 5 METODOLOGÍA..... | 66 |
| 5.1 Descripción del sitio de estudio | 66 |
| 5.2. Desarrollo experimental | 70 |
| 5.2.1 Desarrollo en campo. Muestreo | 70 |
| 5.2.1.1 Equipo y reactivos..... | 70 |
| 5.2.2 Desarrollo experimental en el laboratorio. Análisis químico cuantitativo | 72 |
| 5.2.2.1 Equipo y materiales..... | 72 |
| | |
| 6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS..... | 75 |
| | |
| 7. CONCLUSIONES..... | 80 |
| | |
| 8 REFERENCIAS..... | 82 |

Resumen.

La atrazina es un plaguicida que actualmente se usa en varias partes del mundo, incluido México, donde el sector agrícola es el principal consumidor de este producto. De acuerdo a la literatura científica, algunos autores consideran que este producto es tóxico para muchos organismos vivos, incluido el ser humano, por lo que en algunos países de la unión europea ya se encuentra prohibido, mientras en otros países como los Estados Unidos de América se encuentra regulado estrictamente.

Por otro lado, es importante mencionar que la atrazina presenta características fisicoquímicas particulares que le permiten transportarse con facilidad hacia las diversas matrices ambientales, principalmente hacia los distintos cuerpos de agua, llegando a afectar la calidad de ésta. De acuerdo a lo mencionado anteriormente, la atrazina representa una amenaza ecológica para el ecosistema presente en el sitio Parque Nacional Lagunas de Montebello, ubicado en el estado de Chiapas en México (Declarado área natural protegida), ya que en los últimos años se detectó un problema de contaminación de los cuerpos lacustres presentes en el sitio, esto probablemente se deba a la ampliación de las zonas de cultivo en las inmediaciones del parque, lo que implica un aumento en el uso de sustancias agroquímicas, principalmente atrazina.

Actualmente existe un proyecto de norma que considera los límites permisibles de atrazina en cuerpos de agua, aunque todavía no se cuenta con una norma oficial que regule este contaminante en nuestro país. Considerando esta situación, se propuso probar en muestras de agua superficial provenientes de las Lagunas de Montebello, un método analítico usado para determinar atrazina y dos de sus principales metabolitos (hidroxiatrazina y desetilatrazina) en extractos de suelo y cuerpos de agua, esto se realizó con el fin de mostrar la evidencia que permita tomar las medidas necesarias para evitar la contaminación de los cuerpos lacustres mediante la regulación de esta sustancia en las actividades agrícolas. De acuerdo a los resultados obtenidos, con el método utilizado no se logró detectar la presencia de atrazina en las muestras de agua superficial tomadas en las lagunas, sin embargo se obtuvieron resultados muy interesantes sobre los factores que determinan el destino ambiental de la atrazina en el sitio de estudio, principalmente el factor de la retención en el suelo del cultivo donde se utiliza esta sustancia, el cual depende en gran medida del tipo de suelo presente en la zona.

1. INTRODUCCIÓN

En la actualidad el uso de herbicidas a nivel mundial ha sido tema de gran discusión, debido a la repercusión que éstos pueden llegar a tener en el ambiente. Un caso particular es el de la atrazina, que es un compuesto químico organoclorado [6-cloro-N²-etil-N⁴-isopropil-1, 3,5-triazina-2,4 diamina], con fórmula química C₈H₁₄N₅Cl (figura 1.1) que pertenece a la familia de los compuestos llamados *triazinas*.

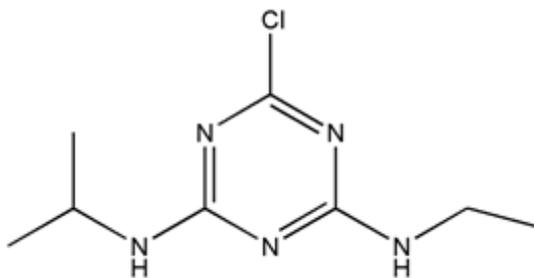


Figura 1.1. Estructura química de la atrazina.

Es de interés estudiar el grupo de herbicidas derivados de las triazinas, ya que son de los herbicidas utilizados con más asiduidad dada su facilidad de disolución en agua, siendo así que pueden llegar a contaminar el agua de recogida para abastecimiento público y por ende, la utilizada en la industria (Santaeufemia et al., 2005).

En los últimos 30 años, los herbicidas pasaron a ser un pilar importante de la producción agrícola y sin duda alguna el grupo de las triazinas es el más ampliamente utilizado en todo el mundo para controlar malezas y gramíneas perennes (Ruíz, 2001). Algunas plantas con el tiempo se han vuelto tolerantes a la atrazina y el principal riesgo ecológico del uso amplio de este herbicida es la muerte de plantas sensibles en sistemas acuáticos cercanos a los campos agrícolas (Baird, 2001). Además también se ha visto que la atrazina puede perjudicar la salud humana, causando daños al sistema endócrino, al sistema nervioso y al sistema reproductor (Da Cunha et al., 2012). La atrazina puede causar alteraciones químicas en el sistema endócrino que llegan a tener efectos adversos en los sistemas bióticos acuáticos, así como en humanos si se suministra a éstos mediante agua contaminada (Prado et al., 2014). También se han encontrado efectos definidos para células humanas con exposiciones a concentraciones tan bajas como 2 µg/L (Da Cunha et al., 2012). La atrazina es un producto considerado como un posible cancerígeno, donde una dosis de 0.03 g/L causa un dramático incremento en el grado de saturación de los ácidos grasos en las membranas celulares (Ruíz, 2001). Los ácidos grasos son moléculas orgánicas que en su estructura química están formados por una cadena alifática y un grupo carboxilo terminal, se clasifican en saturados e insaturados, según tengan o no dobles enlaces en su cadena alifática. Estos ácidos conforman la doble capa de los fosfolípidos de todas las membranas celulares y de los

organelos citoplasmáticos en plantas y animales, ellos confieren a la membrana diferentes propiedades de acuerdo al ácido graso predominante. A través de la membrana celular se establecen las comunicaciones intracelulares; así la expresión de receptores, las proteínas de membrana, la síntesis de prostaciclina, tromboxanos y leucotrienos y los ligandos de receptores nucleares, pueden variar en sus características funcionales dependiendo de la naturaleza de los ácidos grasos que predominan en los fosfolípidos de la membrana (Nasiff y Meriño-Ibarra, 2003).

Por otro lado, en el ambiente, la atrazina es más persistente en cuerpos de agua que en suelos, esto debido a la carencia de microorganismos degradadores de atrazina en agua, así como el contenido de carbono orgánico que es un mayor factor determinante en el crecimiento de microorganismos (Prado et al., 2014).

En cuanto a sus propiedades fisicoquímicas, la atrazina es moderadamente soluble en agua (30 ppm) y durante las temporadas de lluvia se desorbe fácilmente de las partículas edáficas (partículas que conforman al suelo) y se disuelve en el agua, desplazándose a través del suelo (Baird, 2001). Este compuesto es considerado de movilidad moderada encontrándose frecuentemente en el subsuelo, manto friático, aguas profundas y agua potable (Ruiz, 2001). También se ha visto que cuando la atrazina y sus metabolitos entran a los lagos a través de la filtración por el suelo, su tiempo de vida media aumenta siendo del orden de algunos años.

Cilia et al., (2003) mencionan que existen estudios que demuestran que la atrazina fundamentalmente sigue dos vías de degradación: *la hidrólisis química y la degradación microbiana*. La hidrólisis química conduce comúnmente a la obtención de compuestos hidroxilados como *hidroxiatrazina (HA)*, *desetilhidroxiatrazina (DEHA)* y *desisopropilhidroxiatrazina (DIHA)* que comparados con el compuesto parental no son fitotóxicos y se considera esta vía como cierta forma de descontaminación del ambiente. La degradación microbiana depende del tipo de nutrientes del medio, es decir, si no hay una fuente de carbono y nitrógeno en el medio, los microorganismos degradarán atrazina conduciendo principalmente a la N-desalquilación formando *desetilatrazina (DEA)*, *desisopropilatrazina (DIA)* y *desetildesisopropilatrazina (DEDIA)*.

Es importante realizar un estudio cuantitativo sobre la atrazina en matrices como suelo y agua, ya que como se ha visto, este compuesto puede traer consecuencias adversas sobre la salud humana y el medio ambiente.

Para el presente proyecto se consideran muestras de agua superficial de las Lagunas de Montebello Chiapas cercanas a zonas con actividad agrícola, ya que se sospecha que existe la presencia de atrazina en cantidades considerables en las lagunas, y por consiguiente este hecho puede traer significativas consecuencias ambientales en las comunidades aledañas a estas zonas.

2. JUSTIFICACIÓN

En la actualidad el problema de la contaminación ambiental aqueja día con día a la población mundial, en especial la contaminación del agua mediante sustancias tóxicas que se introducen a los cuerpos de agua, lo que pone en riesgo la calidad de este recurso afectando la seguridad hídrica de las comunidades y las poblaciones de especies animales, vegetales y a los ecosistemas. El uso de plaguicidas en el territorio mexicano llega a ser muchas veces indiscriminado propiciado así la introducción y la acumulación de estas sustancias en las matrices acuosas, que la mayoría de las veces difícilmente pueden ser eliminadas del medio ambiente.

La atrazina es un herbicida ampliamente usado a lo largo del territorio nacional y particularmente en las zonas agrícolas que se dedican a cultivar maíz, sorgo y caña de azúcar. En los últimos años se han detectado problemas de contaminación ambiental en una de las zonas del estado de Chiapas que es considerada como área natural protegida, esta zona se conoce con el nombre de Parque Nacional de las Lagunas de Montebello Chiapas.

Últimamente se ha detectado la presencia de comunidades indígenas que residen en las inmediaciones de este parque, las cuales llevan a cabo las prácticas agrícolas donde utilizan de forma indiscriminada el plaguicida atrazina.

Por tal motivo es necesario confirmar la presencia de este contaminante en las aguas superficiales, con el fin de tomar las medidas necesarias para evitar que esta sustancia se propague a través del medio ambiente trayendo consecuencias graves, pero sobre todo amenazando la calidad del agua y por lo tanto la seguridad hídrica del lugar. Como alternativa a esta problemática se propuso seguir una metodología analítica que permite identificar atrazina en agua en órdenes de magnitud de partes por millón (ppm), esto con el fin de tener la evidencia necesaria para tomar las medidas pertinentes.

3. OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GENERAL

Llevar a cabo la identificación de atrazina en muestras de agua superficial utilizando HPLC.

3.2 OBJETIVOS PARTICULARES

- Investigar sobre las propiedades fisicoquímicas de la atrazina, su uso y toxicidad, en medios impresos y electrónicos.
- Analizar las muestras tomadas en las Lagunas de Montebello, Chiapas, probando un método analítico que permita identificar la atrazina en matriz acuosa.

3.3 ALCANCES Y LIMITACIONES

Se considerarán las muestras tomadas durante el periodo de lluvias de las Lagunas de Montebello Chiapas: Balantetic, Vuelta el agua, San Lorenzo, Yalmus y Bosque Azul. Se sospecha que estas lagunas están contaminadas con ciertas cantidades de atrazina.

Las muestras consideradas son muestras simples y tomadas a un metro de profundidad. Únicamente se identificará el analito atrazina, utilizando un método analítico adecuado.

4. MARCO TEÓRICO

4.1 SITUACIÓN Y ACTIVIDAD AGRÍCOLA EN MÉXICO.

“La agricultura es el cultivo de diferentes plantas, semillas y frutos, para proveer de alimentos al ser humano o al ganado y de materias primas a la industria” (INEGI 2011).

La FAO propone la siguiente definición: “la agricultura es una actividad llevada a cabo por el hombre que a través de cultivar la tierra produce alimentos para la población humana” (FAO, 1997).

Estas dos definiciones son complementarias y se puede proponer una a partir de ellas: la agricultura es aquella actividad humana que consiste en el cultivo de tierras con diferentes plantas y semillas que permiten producir alimentos como frutos y vegetales para el consumo humano, además también se encarga de producir una gran variedad de fibras para el beneficio humano, por otro lado genera productos para el control y mantenimiento del ganado, así como para la producción de materia prima para la industria, todo esto lo realiza a través del comercio.

Actualmente la situación agrícola en México enfrenta ciertas problemáticas que derivan del continuo proceso de urbanización, el intenso proceso de globalización y las transformaciones demográficas. Estos factores repercuten en los sectores del cultivo tradicional que día con día compiten con las exigencias nuevas del mercado internacional, además de los cambios tecnológicos que influyen en los procesos de productividad, mejora de los productos con base en transformaciones genéticas y nuevos productos de cultivo.

Como consecuencia de los factores mencionados anteriormente, en la actualidad se puede observar un creciente grado de polarización entre el sector asociado al mercado exterior y el campo, que se refleja en el aumento en los niveles de pobreza, migración y desagrarización, debido a la falta de acciones gubernamentales que propicien diversificar los cultivos, ofrecer asesoría tecnológica, generar infraestructura que permita la competencia del sector agrícola en el mercado internacional, apegándose a las exigencias internacionales con relación a las normas técnicas, medioambientales y de calidad (Escalante y Catalán, 2008).

Por otro lado, debido a la gran variedad de climas en México, es posible cultivar una gran variedad de especies de plantas y semillas. En la tabla 4.1 se pueden encontrar las especies de plantas y semillas que más se cultivan en México de acuerdo a los datos publicados por el INEGI con el apoyo de la Secretaría de Economía para el año 2009.

Tabla 4.1. Especies de plantas y semillas que más se cultivan en México

| Producto | Producción en toneladas año (2009) |
|-----------------------|------------------------------------|
| Caña de azúcar | 48,764,224 |
| Maíz | 20,142,816 |
| Sorgo | 6,108,085 |
| Naranja | 4,193,484 |
| Trigo | 4,116,161 |
| Plátano | 2,232,361 |
| Jitomate | 2,043,815 |
| Chile verde | 1,981,564 |
| Limón | 1,966,345 |
| Mango | 1,509,272 |
| Papa | 1,500,497 |
| Café cereza | 1,436,559 |
| Aguacate | 1,230,973 |
| Frijol | 1,041,350 |
| Manzana | 561,493 |
| Cebada | 518,850 |
| Uva | 274,828 |
| Arroz | 263,028 |
| Fresa | 233,041 |
| Durazno | 198,085 |
| Soya | 120,942 |

(Fuente: INEGI, 2011).

4.1.1 Descripción de la actividad agrícola en el estado de Chiapas y su relación con el Parque Nacional Lagunas de Montebello

Chiapas es uno de los estados de la República Mexicana ubicado dentro de los niveles más bajos de bienestar en México. Los aspectos que se consideran dentro de las condiciones de bienestar son la educación, empleo, ocupación, vivienda y salud.

De acuerdo a datos publicados en la página web del INEGI (2015), los estados de Guerrero, Oaxaca y Chiapas se encuentran dentro del rubro más bajo en condiciones de bienestar. En la figura 4.1 se pueden observar las entidades federativas por estratos en cuanto a ventaja relativa en función de las condiciones de bienestar, el nivel 7 es el más alto y el nivel 1 es el más bajo.

Analizando el mapa de la república mexicana que presenta las condiciones de bienestar por entidad federativa, Chiapas es uno de los estados que se encuentra en las condiciones más bajas de bienestar, de acuerdo con los datos arrojados por (INEGI, 2015). Entre los indicadores más relevantes podemos encontrar un porcentaje muy bajo de población

derechohabiente a los servicios de salud: 7.29%, población con viviendas que cuentan con servicio de drenaje: 6.99%, en cuanto a cifras económicas podemos ver un bajo porcentaje de 15.94% de la población ocupada económicamente entre 20 y 49 años, por otro lado en la educación se reportan datos de un porcentaje del 62.25% de la población de 15 años y más que es alfabeta. Analizando las cifras anteriores se puede concluir que la mayor parte de la población del estado de Chiapas no se encuentra en óptimas condiciones de nivel de vida.

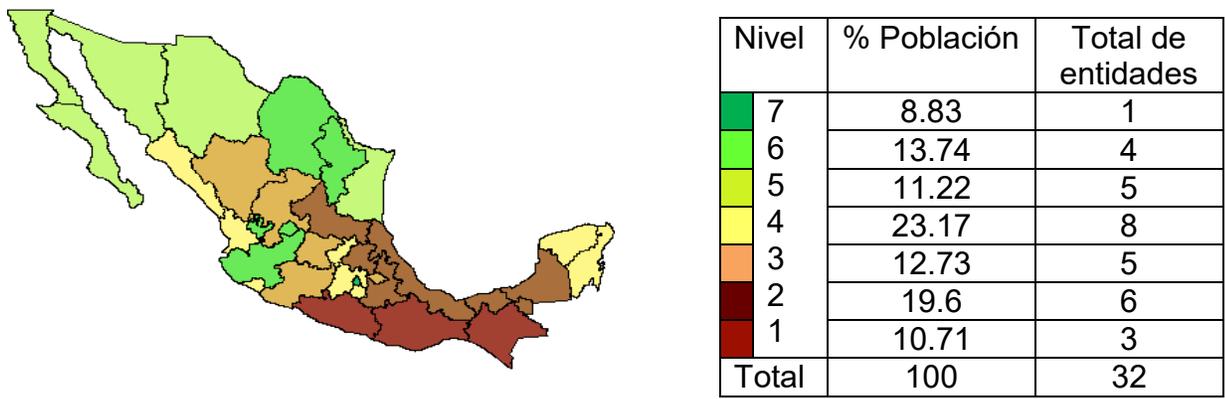


Figura 4.1. Mapa de la República Mexicana en función de las condiciones de bienestar por entidad federativa (Fuente: INEGI, 2015).

Con relación a lo anterior, las actividades de producción están directamente asociadas a los factores socioeconómicos, que a su vez integran las condiciones de bienestar. Para el caso del estado de Chiapas una de las actividades de producción realizadas por una gran parte de la población es la agricultura, esto se puede observar en el mapa mostrado por la figura 4.2, donde se nota el predominio de la agricultura de temporal, seguido por las zonas de agricultura de riego y una parte de selva perennifolia y subperennifolia.

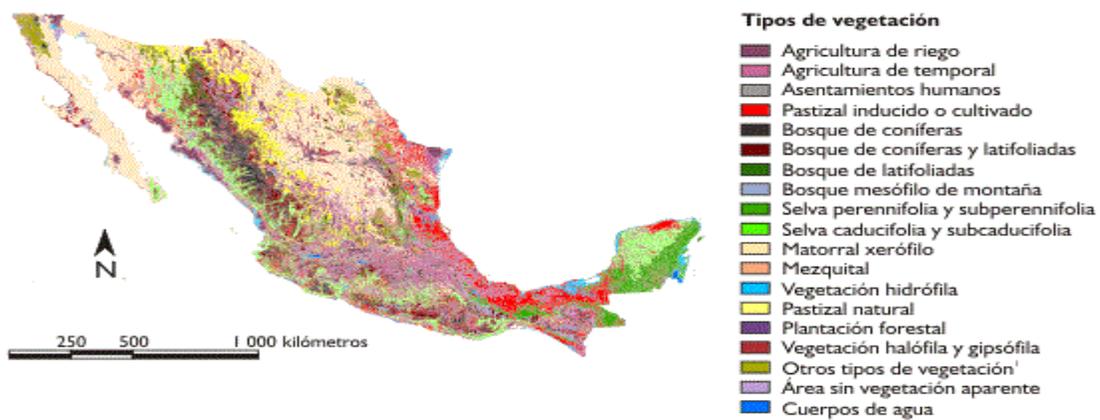


Figura 4.2. Mapa de la vegetación en la República Mexicana (Fuente: INEGI. Carta de uso actual del suelo y vegetación. Serie III. México 2005).

La Revista Industrial del Campo Agro (2000), menciona que Chiapas es uno de los principales productores de orgánicos en el país, donde el café es el principal cultivo en este estado, seguido de la producción en orgánicos por la miel, el plátano y el cacao, además por sus condiciones sanitarias el estado tiene un gran potencial para el cultivo de otras plantas y semillas como el tomate, el cacahuete, la jamaica, el limón, la papaya, el coco, la piña y la naranja. En México existen dos tipos de siembra; de temporal y de riego, las cuales se conforman por cultivos anuales y cultivos perennes (SAGARPA, 2016).

La modalidad de temporal es un sistema de agricultura que se sustenta en las aguas provenientes de la lluvia, prácticamente depende de la época del año y de la capacidad del suelo para captar el agua y conservar la humedad. Los problemas que tienen los agricultores con esta forma de cultivo principalmente son las épocas de sequías y en algunas ocasiones el exceso de lluvia (Martínez, 2011).

Por otro lado la siembra de riego es aquel sistema agrícola que depende del suministro de agua por medio del hombre, es decir, que se provee una cantidad adecuada y controlada de agua para el correcto desarrollo de los cultivos (Sánchez, 2013), esto se realiza mediante recursos hídricos provenientes de infraestructura hidráulica y cierta organización social que permite una eficiente capacidad técnica y social para manejar un sistema de riego (Maestrías y Bonilla, 2010).

El cultivo anual es el que considera un período de desarrollo menor de 12 meses, además de que se requiere una nueva siembra para la obtención de su cosecha (SAGARPA, 2016)

El cultivo perenne es aquel que tiene que ver con el período de desarrollo y la etapa productiva de algunas cuantas cosechas de ciertos árboles frutales, plantas y pastos cultivados. En lo que se refiere al período de desarrollo, este al menos es de un año, siendo así que estos cultivos son resistentes al clima adverso (Arroyo et al., 2012). En pocas palabras los cultivos perennes son aquellos que pueden encontrarse durante todo el año.

Como ya se había mencionado, la agricultura en nuestro país enfrenta un gran problema con relación a los acuerdos entre el sector relacionado con el comercio exterior y los agricultores, principalmente en las zonas rurales que son los lugares donde se registra mayor actividad agrícola. La causa de esto es la rentabilidad de las zonas de cultivo que depende de los productores que se ubican en zona de temporal y por lo tanto se genera una disminución anual del 2% de la superficie agrícola total del país (Escalante y Catalán, 2008). Lo anterior propicia que muchos de los agricultores busquen otra fuente de ingresos y/o nuevas zonas de cultivo, esto muchas veces repercute de manera directa y perjudicial sobre el medio ambiente. Uno de los rubros actualmente más afectados por este fenómeno son las áreas naturales protegidas, la causa de esto es la creciente actividad agrícola en las cercanías de estas zonas.

El Parque Nacional Lagunas de Montebello situado en el estado de Chiapas entre los municipios de Trinitaria y La Independencia, es una de las áreas naturales protegidas de gran extensión en el país que contribuye a la absorción de una gran cantidad de gases de efecto invernadero debido a su enorme densidad arbórea, además de que provee grandes recursos paisajísticos y culturales, también la zona cuenta con una gran cantidad de recursos hídricos y forestales que son aprovechados por las comunidades asentadas en las inmediaciones del parque con el fin de realizar sus actividades agrícolas como el cultivo de café, maíz, jitomate y frijol. En los últimos años se ha detectado un problema de contaminación en algunos cuerpos lacustres al interior del parque, se sospecha que es debido al uso de productos agroquímicos, como fertilizantes y plaguicidas provenientes de la actividad agrícola en las inmediaciones del lugar (Duran et al., 2014).

En la siguiente tabla se presentan los principales productos cultivados en el estado de Chiapas en el año 2007.

Tabla 4.2. Principales cultivos de Chiapas y lugar de producción a nivel nacional.

| Clasificación | Lugar de producción a nivel nacional (2007) |
|-----------------------|---|
| De riego | |
| Maíz grano | 19° |
| Jitomate | 26° |
| Sandía | 19° |
| Papa | 14° |
| Temporal | |
| Maíz grano | 3° |
| Frijol | 3° |
| Sandía | 3° |
| Perennes | |
| Papaya | 2° |
| Mango | 5° |
| Plátano | 2° |
| Café | 1° |
| Caña de azúcar | 8° |

(Fuente: Sagarpa 2009, Monitor agronómico 2009 del estado de Chiapas).

4.2 CONTAMINACIÓN DEL AGUA

El agua es un recurso indispensable para la vida, ya que es una sustancia química con diversas propiedades físicas, químicas y fisicoquímicas, que le permiten llevar a cabo muchos de los procesos biológicos que son esenciales en los seres vivos. El agua es uno de los mejores solventes de los que dispone la humanidad, ya que una enorme cantidad de cuerpos y sustancias químicas y biológicas son solubles en ella, y hasta los llamados

"cuerpos insolubles" son débilmente solubles en ella (Ghislain de Marsily, 2003). De acuerdo a lo anterior, se llevan a cabo diversos procesos generales como la disolución, el transporte y la distribución de sustancias y componentes hacia un determinado destino en la mayoría de los sistemas vivos y no vivos que conocemos, estos procesos están relacionados entre sí.

Por otro lado el agua es un importante regulador de la temperatura en la tierra, un constituyente esencial de las células y un importante solvente y distribuidor de componentes orgánicos y minerales en la superficie terrestre (Ghislain de Marsily, 2003).

Ghislain propone la siguiente tabla que estima el volumen total de agua en la tierra, según World resources 1990-1991.

Tabla 4.3. Estimación del volumen total del agua en la tierra.

| Cuerpos de agua | Existencia en kilómetros cúbicos | % Del total | Tiempo de residencia (referido al tiempo que una molécula de agua permanece en un medio dado) |
|-----------------------------------|----------------------------------|-------------|---|
| Océanos | 1 350 000 000 | 97 410 | 2 500 años |
| Glaciares | 27 500 000 | 1 984 | De 1 600 a 9 700 años |
| Aguas subterráneas | 8 200 000 | 0.592 | 1 400 años |
| Mares interiores | 105 000 | 0.00758 | Se desconoce |
| Lagos de agua dulce | 100 000 | 0.00722 | 17 años |
| Humedad de los suelos | 70 000 | 0.00505 | 1 año |
| Humedad del aire | 13 000 | 0.00094 | 8 días |
| Ríos | 1 700 | 0.00012 | 16 días |
| Aguas de las células vivas | 1 100 | 0.00008 | Algunas horas |
| Total | 1 385 990 800 | 100 | - |

(Fuente: World resources 1990-1991).

Debido a lo anterior, se puede decir que el agua es un recurso natural que es necesario preservar, ya que cada vez es más escaso y de él depende el sostenimiento del medio ambiente y por lo tanto, la vida en el planeta Tierra.

Por otro lado el incesante crecimiento de la población humana en el mundo a través de los años ha traído como consecuencia una alta demanda de este recurso (el agua), pero sobretodo el desarrollo de las diversas actividades humanas que muchas de ellas implican

contaminación se hicieron notables a partir del siglo XIX (Damiá y López de Alda, 2011). El hombre ha utilizado el agua inadecuadamente como medio de eliminación de desechos. Durante décadas se han vertido al ambiente y a los cuerpos de agua toneladas de sustancias químicas y sustancias biológicamente activas sintetizadas para la industria, la medicina, la agricultura, y algunas otras actividades humanas, sin consideración alguna sobre el impacto ambiental que esto llega a generar (Damiá y López de Alda, 2011). Últimamente se ha visto que entre las consecuencias más alarmantes se encuentran las altas sequías y una creciente desertización en distintas regiones del planeta, todo esto debido a la escasez, pero sobretodo a la alteración de la calidad del agua (contaminación del agua). Damiá y López de Alda, proponen un esquema llamado el ciclo del agua (Figura 4.3), donde interactúan las distintas actividades humanas y los diferentes destinos por donde fluye el agua.

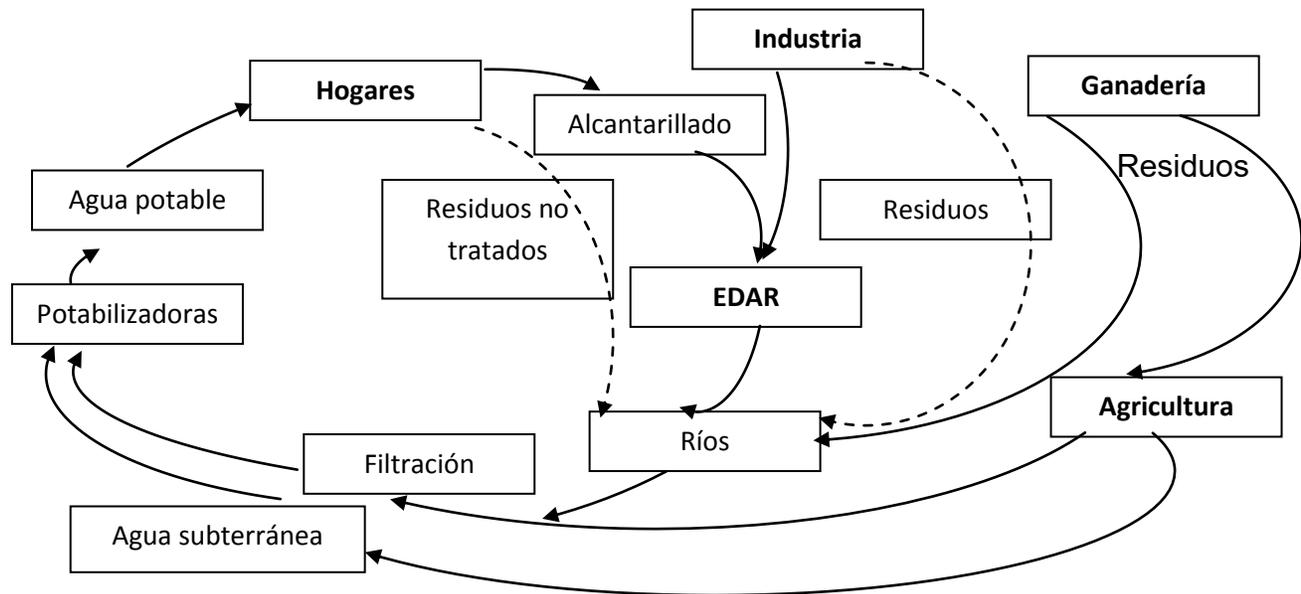


Figura 4.3. Esquema del ciclo del agua. Influencia de las actividades humanas en el destino del agua (Damiá y López de Alda, 2011).

4.3 CLASIFICACIÓN DE LOS HERBICIDAS

La Organización de las Naciones Unidas Para la Agricultura y la Alimentación (FAO) y la Organización Mundial de la Salud (OMS), definen plaguicida o pesticida como “cualquier sustancia o mezcla de sustancias destinadas a prevenir, destruir, repeler o mitigar cualquier plaga de los cultivos incluidos los vectores de enfermedades humanas o de animales y las especies no deseadas en plantas o animales que causen perjuicio o interfieran de cualquier forma en la producción, elaboración, almacenamiento, transporte o comercialización de alimentos, productos agrícolas, madera, productos de la madera o alimentos para animales, o aquellos que puedan administrarse a los animales para combatir ectoparásitos”. En esta definición también se incluyen a las sustancias reguladoras del crecimiento de las plantas, los defoliantes y los desecantes (Ravelo, 2009).

En la actualidad hay diversas formas de clasificar a los plaguicidas, dependiendo del contexto o de la situación en la que uno se encuentre. Los criterios que comúnmente se manejan para la clasificación son: el origen, la naturaleza química, la época de aplicación, la toxicidad, la estabilidad, el ámbito de aplicación, el grado de penetración, entre otros (Ravelo, 2009).

Para obtener una idea un más clara, se propone una clasificación general sobre los plaguicidas dentro de la cual es posible que entren algunas otras clasificaciones anteriormente mencionadas. Una clasificación más “sencilla” está basada en el tipo de control que ofrece es fácil de entender y se puede ver en la figura 4.4. (Hernández, 2004).

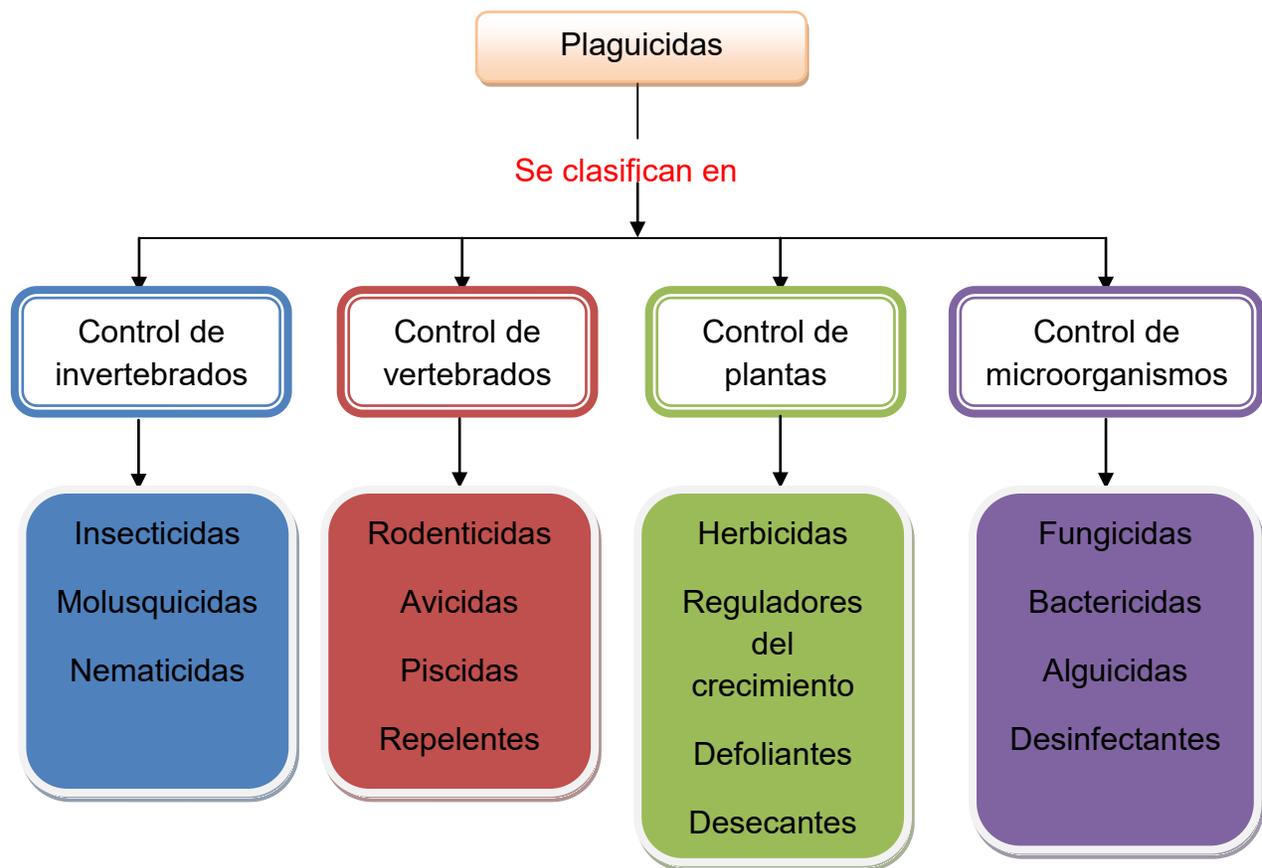


Figura 4.4. Clasificación de los plaguicidas en función del control que ofrece (Elaboración propia).

La figura anterior muestra cómo es posible encontrar una gran variedad de productos plaguicidas en el mercado actual.

Por otro lado, se ha visto que a lo largo de los años, el desarrollo de la humanidad ha propiciado generar lo que son las principales actividades antropocéntricas para el “mejoramiento de la vida”, entre ellas se encuentra la agricultura y actualmente la más fuerte de ellas la industria. Durante este desarrollo ha sido necesaria la implementación del control de malezas que afectan las zonas urbanas, la actividad industrial y sobretodo la actividad agrícola. La maleza puede ser controlada en forma mecánica, química o biológica (Rosales y Esqueda, 2011). En muchos casos se recurre al control químico referido al uso de herbicidas, los cuales entran dentro de la definición general de plaguicidas mencionada anteriormente por la FAO.

Los herbicidas sirven para controlar la maleza de modo que inhiben o interrumpen el crecimiento de una planta.

Rosales y Esqueda, proponen que los herbicidas sean clasificados de acuerdo a su época de aplicación, selectividad, tipo de familia química y modo de acción.

La época de aplicación

Ésta puede ser de dos maneras: *pre* y *post*. La subclasificación *pre* es referida al momento en que se realiza el cultivo de la semilla, después de que se plantó dicha semilla se aplica el herbicida unos centímetros por arriba de ese lugar donde se sembró. La razón de esto es para eliminar la maleza mediante la competencia poco tiempo después de la germinación de las malas hierbas o hierbas recién emergidas. Por otro lado la aplicación *post* se realiza cuando la maleza y el cultivo han emergido, esto puede resultar más económico ya que solo se aplica el herbicida a regiones específicas (INIFAP, 2006).

Selectividad

Los herbicidas selectivos se pueden encontrar de acuerdo a los criterios de dosis aplicada, la forma y la época de aplicación, son para controlar las malas hierbas y plantas no deseadas, claro está que no dañan a las demás plantas, como las plantas ornamentales, herbáceas, árboles y arbustos ornamentales, especies forestales y céspedes. Algunos ejemplos del grupo de plantas en los que se usan pueden ser: plantas de hoja ancha o cereales (INIFAP, 2006).

Tipo de acción

Esta clasificación hace referencia a la forma de actuar del herbicida, los hay de *contacto* y también *sistémicos*. Los de contacto actúan solamente de forma específica, es decir si se aplica a una sola parte de la planta, solo actúa ahí, estos tienen un transporte limitado a través de la planta. Los herbicidas sistémicos son aplicados al follaje o al suelo y se

transportan a toda la planta y demás componentes subterráneos (sirven para controlar plantas perennes) (INIFAP, 2006).

Familia Química

Los herbicidas clasificados por familia química se agrupan tomando en cuenta la similitud entre sus componentes o grupos químicos que los conforman. Muchas veces el comportamiento entre herbicidas del mismo grupo es similar. Ejemplos de herbicidas nombrados en función de la familia química son: las triazinas, las dinitroanilinas, los fenoxiacéticos, las cloroacetamidas, las ciclohexanodionas, las sulfonilureas y los bipiridilos (INIFAP, 2006).

Modo de acción

El herbicida clasificado de acuerdo al modo de acción, se caracteriza principalmente por considerar todo el proceso de la aplicación del herbicida, desde la absorción de éste, hasta la muerte de la planta. Esta es una de las formas más útiles de clasificación, debido a que tiene muchas ventajas, como el predecir de forma general el espectro de control de estas plantas no deseadas, la época de aplicación, la selectividad a cultivos entre otros. Otra aplicación más de esta clasificación es el diseño de los programas de control químico de maleza para evitar algunos de los efectos adversos en el ambiente como la residualidad en los suelos, el cambio de especies de maleza y el desarrollo de biotipos (de formas típicas de una especie) de maleza resistentes a herbicidas (Rosales y Esqueda, 2011).

El modo de acción se refiere a los eventos que provoca el herbicida durante dicho proceso, a diferencia del mecanismo de acción que es referido al sitio de acción en específico o al proceso bioquímico con el que interactúa. El mecanismo de acción es otra clasificación propuesta (Mendoza, 2011).

Tabla 4.4. Clasificación de los herbicidas en función del mecanismo de acción relacionado con el modo de acción y la familia química.

| Mecanismo de acción | Eventos provocados en la planta (Modo de acción) | Familia química | Ejemplo |
|---|---|-----------------------------|----------------|
| Inhibidores de la fotosíntesis | Apariencia mojada y desecación, necrosis por la destrucción de membranas celulares debido a la formación de radicales libres | Bipiridilos | Paraquat |
| | | Triazinas | Atrazina |
| | | Urea sustituida | Diuron |
| | | Nitrilos | Bromoxynil |
| Inhibidores de la síntesis de pigmentos | Inhibición de los carotenoides, blanqueo de las hojas, necrosis de hojas y tallos | Difeniléteres | Acifluorfen |
| | | Anilidas | Diflufenican |
| Inhibidores de la síntesis de lípidos | Pérdida de la integridad de la membrana celular, pérdida de la cutícula de las hojas, cesión del crecimiento, enrojecimiento de hojas y tallos, finalmente necrosis | Ácidos aloalifáticos | Dalapon |
| | | Oximas | Sethoxydim |
| | | Tiolcarbamatos | EPTC |
| Inhibidores de la división celular | Puntas de raíces abultadas | Dinitroanilinas | Pendimetalin |
| | | Carbamatos | Asulam |
| | | Cloroacetanilidas | Alachlor |
| Inhibidores de crecimiento | Formación de tumores y callos, enrollamiento de hojas, cristalización de tallos y ruptura de estos | Ácidos ariloxi-alcanoicos | (2,4-D) |
| | | Ácidos arilcarboxílicos | Dicamba |
| Inhibidores de la síntesis de aminoácidos | Alteración del metabolismo, blanqueo de las hojas, necrosis de los puntos de crecimiento y achaparramiento | Compuestos organofosforados | Glifosato |
| | | Sulfonilureas | Metsulfurón |

(Adaptado de Mendoza, 2011)

Es importante mencionar que la clasificación referida al modo de acción y la clasificación que tiene que ver con el o los mecanismos acción se encuentran relacionadas, además conjuntamente permiten realizar una clasificación muy completa sobre los herbicidas. Para visualizar lo dicho anteriormente, se puede ver en la tabla 4.4 el mecanismo de acción y los eventos que provoca ese mecanismo en específico. También es importante incluir la familia química, ya que como se mencionó anteriormente los compuestos químicos con algunos

grupos químicos comunes o similares presentarán en diversas ocasiones un comportamiento similar.

4.4 PROCESOS QUE INFLUYEN EN LA MOVILIDAD DE LOS PLAGUICIDAS EN LAS DIVERSA MATRICES; AGUA, SUELO Y AIRE (DESTINO AMBIENTAL)

Una descripción del movimiento de los plaguicidas en el medio ambiente, es propuesta por (Hernández y Beltrán, 1995), que mencionan tres fenómenos básicos a los que se ve sometido un contaminante desde que entra al medio hasta su destino final, estos son: la retención, la transformación y los procesos de transporte.

La retención prácticamente tiene que ver con el proceso adsorción-desorción de un plaguicida, ya que este proceso tiene la capacidad de retardar o acelerar el fenómeno de transporte dependiendo del tipo de suelo donde se encuentre el plaguicida. Será importante observar las siguientes características en un suelo: contenido en arcillas, contenido en materia orgánica, textura, estructura, porosidad, humedad, temperatura y pH (Hernández y Beltrán, 1995).

Por otro lado, la transformación se refiere al cambio en la estructura química del plaguicida, como consecuencia de una o varias reacciones químicas que experimenta, éstas pueden ser reacciones de óxido-reducción, de hidrólisis, sustitución o eliminación de grupos funcionales, complejación con iones metálicos, polimerización, ácido-base, fotoquímicas y bioquímicas entre las más comunes. Es importante señalar que la transformación es la única forma de eliminar totalmente un plaguicida del medio (Hernández y Beltrán, 1995).

Por último se tienen los procesos de transporte que son el transporte vertical (a través de los perfiles del suelo), el transporte lateral (a través del horizonte superficial del suelo), el transporte por volatilización (por acción del viento en función de la presión de vapor del plaguicida) y el arrastre por escorrentía superficial del agua de lluvia o de riego (transporte que depende de la precipitación pluvial) (Hernández y Beltrán, 1995).

Como se ha mencionado a lo largo de este trabajo, el uso de plaguicidas debido a las actividades humanas como la agricultura, es un factor que día con día está contribuyendo a la contaminación ambiental, ya que los procesos físicos, químicos y biológicos que llegan a experimentar los plaguicidas repercuten directamente en el movimiento de éstos a través de la atmósfera, el suelo y el agua, lo que se relaciona directamente con el *destino ambiental* de un plaguicida.

El destino ambiental de un plaguicida es aquel o aquellos lugares donde se encuentra el plaguicida en el medio ambiente, involucra consideraciones espaciales y temporales de transporte, transferencia, almacenamiento y transformación, además depende de la afinidad natural del producto químico con respecto a cuatro compartimentos definidos como; materia

sólida (material mineral y carbono orgánico en partículas), líquido (solubilidad en aguas superficiales y aguas de suelo), forma gaseosa (volatilización) y biota, a esto se le llama *Compartimentarización* (Calamari y Barg 1993).

Aunado a esto es necesario mencionar que los plaguicidas se ven involucrados en varios procesos simultáneos o sucesivos cuando se retienen y/o se transportan en las diversas matrices ambientales (agua, suelo, aire), entre los más comunes se encuentran la emisión, difusión, degradación, adsorción/desorción, volatilización y lixiviación. Estos procesos se pueden agrupar en aquellos que tienen que ver con la *movilidad* y los que se relacionan con la *persistencia*. Los primeros involucran los fenómenos de emisión, difusión, adsorción/desorción, volatilización, la acción del viento y la lixiviación entre los más comunes (Ravelo, 2009).

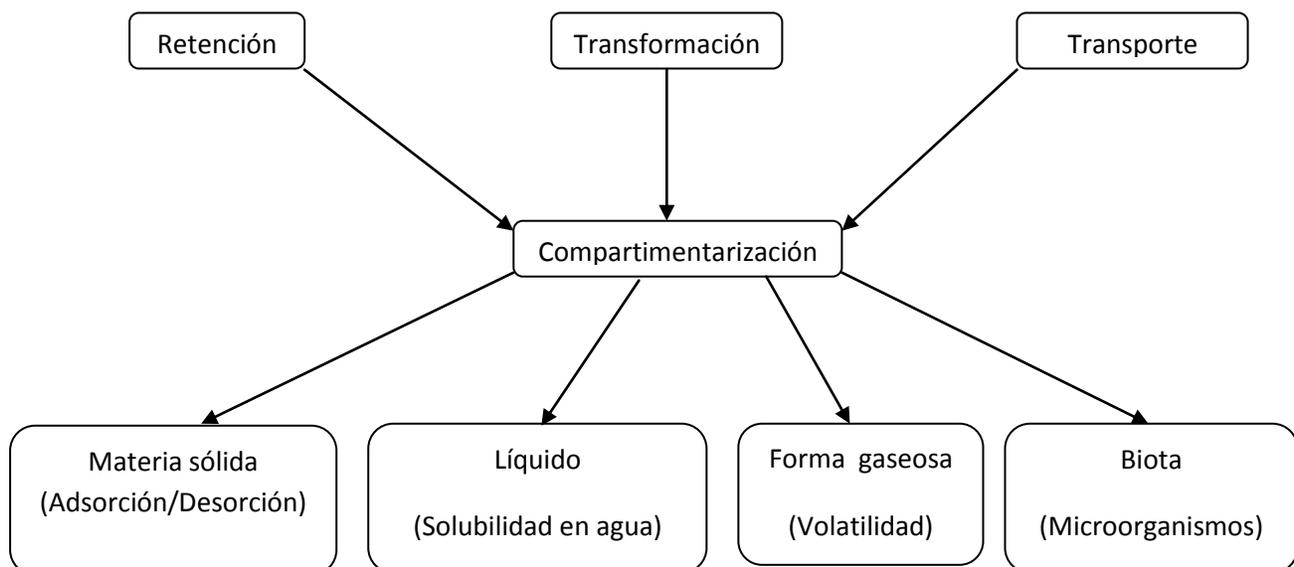


Figura 4.5. Generalización de los procesos involucrados en el destino ambiental de un plaguicida (Elaboración propia).

Emisión

Este proceso es la introducción de plaguicidas a un determinado medio por causa de las actividades humanas con fines de prevenir, destruir, repeler o mitigar cualquier plaga de los cultivos incluidos los vectores de enfermedades humanas o de animales y las especies no deseadas en plantas o animales que causen perjuicio o interfieran de cualquier forma en la producción, elaboración, almacenamiento, transporte o comercialización de alimentos, productos agrícolas, madera, productos de la madera o alimentos para animales, o aquellos que puedan administrarse a los animales para combatir ectoparásitos. Como consecuencia de la emisión, los plaguicidas se dispersan al medio ambiente a través de los gases, los

líquidos y las partículas sólidas dentro de un determinado medio a través de las interfases entre el aire, el agua, sedimento, suelo, plantas y animales (INECC, 2007).

Difusión

La difusión es aquel fenómeno fisicoquímico que se da por un gradiente de concentración de las moléculas en una zona con respecto a otra dentro de un medio (agua, aire, suelo, entre otros), lo que implica un movimiento al azar de moléculas desde la zona con mayor concentración a una de menor concentración hasta alcanzar la condición de equilibrio fisicoquímico propia del sistema (INECC, 2007). Respecto a los plaguicidas, este fenómeno se presenta con gran frecuencia en los medios; suelo, agua y aire.

Lixiviación

Es el proceso más importante a considerar en la movilidad de un plaguicida, ya que la lixiviación es el fenómeno de solubilización de sustancias, o por decirlo de otra forma, la extracción de algún componente(s) desde una fase sólida por medio de una sustancia líquida (INECC, 2007). Como se puede ver este es un fenómeno ligado a la dinámica del agua, a la estructura del suelo y a características del propio plaguicida.

Evaporación

Es la capacidad de una sustancia para difundir de un medio hacia la superficie de evaporación, donde la sustancia tiende a pasar a la fase gaseosa. Este proceso depende de la propiedad fisicoquímica de presión de vapor de una sustancia (presión a la cual un líquido puro está en equilibrio con su vapor a determinada temperatura), la temperatura y su volatilidad intrínseca (tendencia de una sustancia para pasar a una fase gaseosa) (INECC, 2007). Con respecto a los plaguicidas, este proceso tiene una gran influencia en la movilidad, ya que cuando el plaguicida tiene un alto valor de presión de vapor, mayor a 1×10^{-3} atm, tiende a volatilizarse, por otro lado, un valor inferior a 1×10^{-8} atm tiene una baja tendencia a volatilizarse (INECC, 2007).

Adsorción/Desorción

La adsorción es aquel fenómeno que describe la capacidad que tiene una sustancia que forma parte de un sistema para concentrarse en la interfase que se forma entre las dos fases que conforman ese sistema. En pocas palabras la adsorción es el proceso por el cual las partículas como átomos, iones o moléculas de una sustancia que se encuentra en una fase, quedan retenidas en la superficie de un material sin sufrir transformaciones en su estructura química (Castellan, 1998).

Por otro lado la desorción es aquel fenómeno que describe la tendencia de escape de una sustancia que está retenida en una superficie. La relación con los plaguicidas es clara, ya que esta capacidad de adsorción/desorción determina el grado de movilidad de una sustancia en una superficie física.

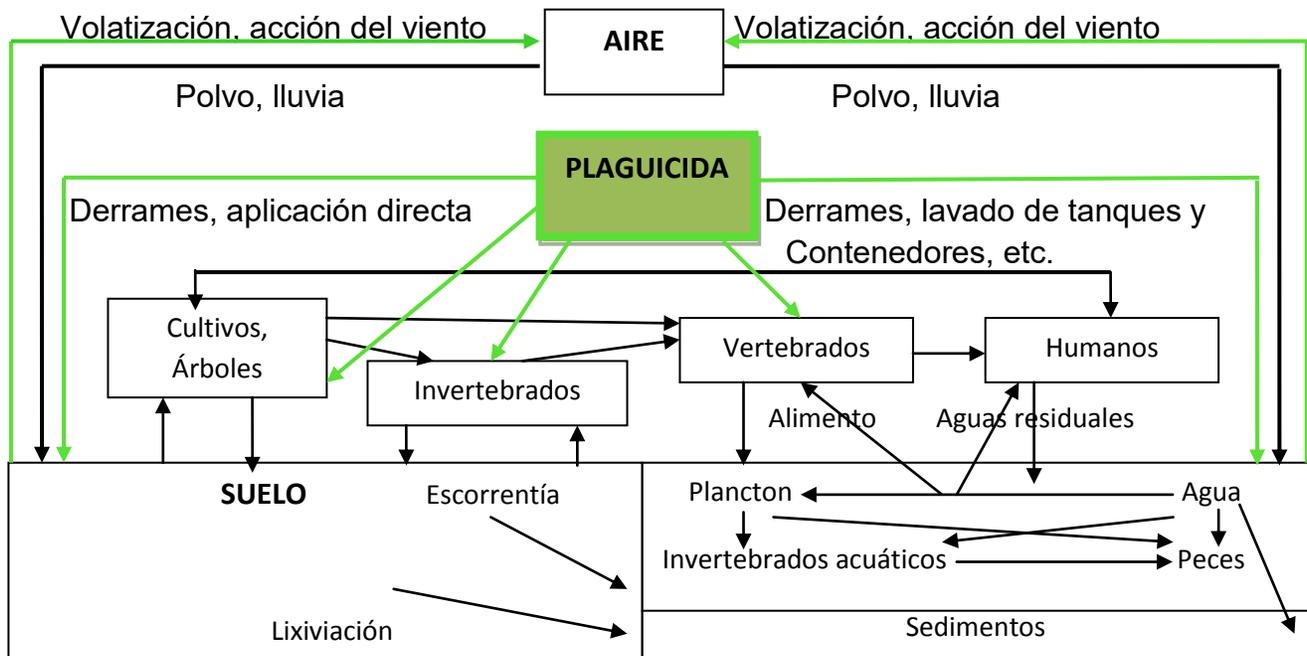


Figura 4.6. Movimiento de los plaguicidas en el medio ambiente. Adaptado de Ravelo (2009)

En la figura 4.6 se puede ver la forma más común de emisión y dispersión los plaguicidas en el medio ambiente (Yanggen et al., 2003). Prácticamente son ocho las posibles rutas que sigue un plaguicida desde que se introduce al medio ambiente y se dispersa a través de éste, los cuales son:

1. Aplicación.
2. Derivas (Desplazamiento del plaguicida fuera del blanco determinado, transportado por masas de aire o por difusión).
3. Intercepción por el cultivo.
4. Directamente en el suelo.
5. Lavado.
6. Escorrentía.
7. Lixiviación.
8. Drenaje lateral (agua que no se va directamente hacia el nivel freático, sino que se va por localidades formadas dentro de los perfiles de suelo, y fluye lateralmente por vertientes).
9. Drenaje (la escorrentía superficial puede infiltrarse en otras partes o puede entrar a contaminar directamente *in situ* las aguas superficiales).

También es importante mencionar aquellos factores que afectan a la persistencia de un plaguicida en un medio (INECC, 2007). La persistencia se define como la capacidad de cualquier plaguicida para retener sus características físicas, químicas y funcionales en el medio en el cual es distribuido y transportado por un cierto período después de su emisión. La persistencia se relaciona con aquellos procesos de transformación como la fotodegradación, la degradación microbiológica y la degradación química (Ravelo, 2009).

La fotodegradación es la descomposición de una sustancia mediante la acción de luz solar o luz artificial (Sánchez, 2007). La IUPAC la define como “la transformación fotoquímica de una molécula en otras, usualmente de menor peso molecular”. Prácticamente se define como una reacción química que se produce bajo la influencia de la radiación electromagnética (luz) de diferentes longitudes de onda que se ubican en cualquier de las regiones del espectro electromagnético UV (Ultravioleta), visible e IR (Infrarrojo) y puede tener lugar en la atmósfera, la superficie del suelo y el agua.

Por otro lado la degradación microbiológica es la degradación de una sustancia por la acción de microorganismos mediante procesos metabólicos (Narváez et al., 2012).

Por último la degradación química es la transformación de la materia que involucra la modificación de la estructura química y las características de las partículas que forman parte de un medio, a través de intercambios electrónicos entre átomos y moléculas presentes en el sistema, pasando de una o varias sustancias químicas iniciales a otras de distinta naturaleza, mediante reacciones químicas como redox, ácido-base o complejación (Narváez et al., 2012). Estos cambios involucran la aparición de uno o varios productos de reacción, donde las propiedades fisicoquímicas de las sustancias juegan un papel muy importante durante estas transformaciones (Narváez et al., 2012). Los parámetros fisicoquímicos más comunes que se toman en cuenta para que se lleve a cabo la transformación son valores de constantes de equilibrio, pK_a , pK_c , constantes de rapidez de reacción, valores de tiempos de vida media, valores de energías de activación, valores de potencial de óxido-reducción, valores de entalpías de reacción, entre otros, además es muy importante considerar las condiciones ambientales, principalmente la temperatura y la presión. Con relación al ambiente, la degradación química es un proceso que modifica las propiedades químicas del suelo, del agua o el aire (INECC, 2007).

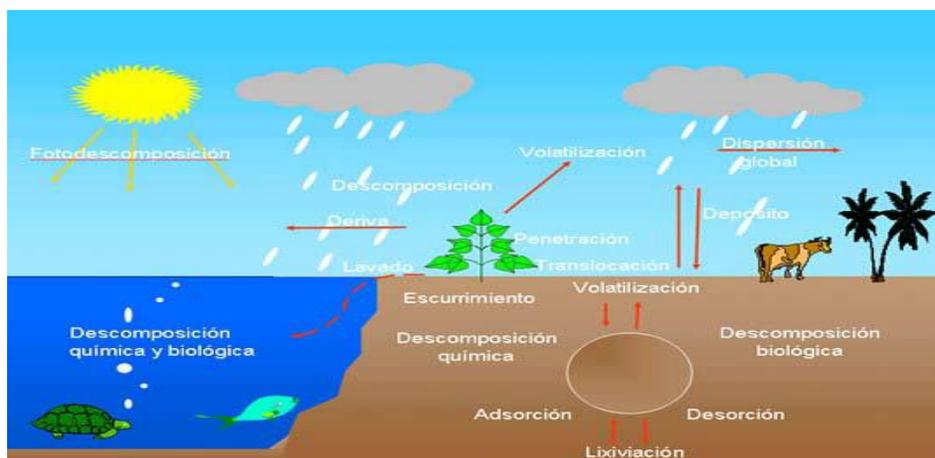


Figura 4.7. Transporte y degradación de los plaguicidas en el medio ambiente (Extraído de INECC, 2007).

Por otro lado es importante considerar los parámetros fisicoquímicos que suelen determinar la persistencia de un plaguicida en suelos, ya que aquí es el sitio donde generalmente comienza la movilidad de éste, que a la vez depende del grado de persistencia. Los parámetros que se toman en cuenta para estas sustancias son: la presión de vapor, la constante de la Ley de Henry y el coeficiente de adsorción de carbono orgánico (INECC, 2007).

Presión de vapor

Es la presión ejercida por el vapor de una sustancia pura sobre la fase líquida de esa sustancia donde las dos fases se encuentran en un equilibrio dinámico a un determinado valor de temperatura. Esta definición también aplica para una sustancia en estado sólido en equilibrio con su fase vapor (Castellan, 1998).

Constante de la Ley de Henry

La ley de Henry propone que en un sistema formado por un líquido y uno o varios gases, la cantidad de un determinado gas disuelto en el líquido es proporcional a la presión parcial que ese gas ejerce sobre el líquido en el sistema a temperatura constante, la constante de Henry demuestra que esta relación no es más que una constante de equilibrio que relaciona ambas fases (Castellan, 1998).

Coficiente de adsorción de carbono orgánico, Koc

Es un valor numérico que determina la capacidad de una sustancia orgánica para ser retenido o adsorbido por los suelos o sedimentos, este valor se determina con medidas experimentales y es independiente de las propiedades del suelo (INECC, 2007).

4.4.1 Criterios de persistencia y movilidad en función de los valores numéricos de las propiedades fisicoquímicas de los plaguicidas

A continuación se colocan los criterios de persistencia en suelos en función de las propiedades fisicoquímicas de un plaguicida.

Tabla 4.5. Propiedades fisicoquímicas que influyen en el grado de persistencia de un plaguicida en suelos.

| Propiedad fisicoquímica | Criterio de persistencia | |
|--|--------------------------------------|--------------------------------------|
| | Alta persistencia | Baja persistencia |
| Presión de vapor (atm) | Valores menores a 1×10^{-8} | Valores mayores a 1×10^{-3} |
| Constante de Ley de Henry (atm m ³ /mol) | Valores menores a 3×10^{-7} | Valores mayores a 1×10^{-3} |
| Coefficiente de adsorción de carbono orgánico Koc (mL/g de carbono orgánico) | Valores mayores a 1000 | Valores menores a 10 |

(Fuente: INECC., 2007)

También es importante mencionar que la propiedad de solubilidad de una sustancia en agua juega un papel muy importante en el movimiento de un plaguicida. En el capítulo de contaminación del agua se mencionó la importancia del agua en la vida, también se mencionó que el agua es un disolvente con propiedades muy particulares, entre las más importantes se habló sobre la capacidad que tiene este compuesto químico para disolver una gran variedad de sustancias, tanto orgánicas como inorgánicas, inclusive las de muy baja o “nula” polaridad.

Por eso es importante considerar la solubilidad de una sustancia química en agua, que se define como la máxima cantidad de un soluto (sustancia), que puede disolverse en una determinada cantidad de disolvente (agua). De aquí se puede concluir que dependiendo de la naturaleza química del plaguicida (comúnmente polar o apolar), este puede retenerse en el suelo o puede solubilizarse en agua transportándose hasta los cuerpos de agua superficial y/o subterránea mediante una fuerte lluvia, riego o escurrimiento. En ocasiones se puede dar una competencia entre las propiedades que determinan la retención del plaguicida en el suelo y la solubilidad en agua.

Los factores bióticos (organismos vivos, comúnmente microorganismos) y abióticos (clima, tipo de suelo, temperatura, pH entre otros) que determinan el destino y la transformación final del plaguicida, prácticamente dependen de las propiedades fisicoquímicas mencionadas en la tabla 4.5, ya que éstas determinan su grado de persistencia y por lo tanto la movilidad también depende de esto (INECC, 2007).

Dentro de las propiedades que tienen que ver con la persistencia, es importante mencionar *el tiempo de vida media*, que es un parámetro cinético que permite calcular la persistencia de un plaguicida en un cierto medio con una buena precisión. Este valor permite saber la concentración de las sustancias en un determinado momento, si se conoce la concentración inicial de esa sustancia y el tiempo en el que se desea medir una determinada concentración, además, se necesitan los valores de la constante de velocidad para la reacción de descomposición.

El tiempo de vida media es el tiempo que se requiere para que la concentración inicial de una sustancia desaparezca en un 50 %, aunque prácticamente esta descomposición depende de factores como el pH del medio, los microorganismos presentes en el medio, el clima, la exposición del plaguicida a la luz, el agua y el oxígeno (Cilia et al., 2003).

En términos particulares se habla de *vida media en el suelo*, que es el tiempo para que la concentración inicial de un plaguicida presente en el suelo disminuye en un 50 % depende del tipo de organismos presentes en el suelo, el tipo de suelo (arena, arcilla, limo), y del pH y la temperatura entre otros, además se menciona la *vida media por fotólisis* que es el tiempo que requiere un plaguicida para que su concentración inicial disminuya a la mitad por acción de la radiación electromagnética y la *vida media por hidrólisis* que es el tiempo requerido para que un plaguicida disminuya su concentración inicial en un 50 % por acción de reacciones químicas de hidrólisis (INECC, 2007), por lo tanto se puede concluir que la persistencia depende de el tiempo de degradación de las sustancias, como lo muestra la tabla 4.6, que a la vez depende de los factores bióticos y abióticos presentes en el medio.

Tabla 4.6. Persistencia de los plaguicidas con relación al tiempo

| Persistencia | Tiempo |
|----------------------------------|--------------------|
| Ligeramente persistente | Menor de 4 semanas |
| Poco persistente | De 4 a 26 semanas |
| Moderadamente persistente | De 27 a 52 semanas |
| Altamente persistente | De 1 a 20 años |
| Permanentes | Mayor de 20 años |

Fuente: Catalogo Oficial de Plaguicidas, CICOPLAFEST, 1998

4.4.2 Los plaguicidas y su entrada en aguas subterráneas. Características de los suelos y su relación con el movimiento del agua

Los cuerpos subterráneos de agua constituyen una de las fuentes principales de agua potable (Bedmar, 2006). Actualmente en varias regiones del mundo, generalmente cercanas a las zonas agrícolas, se han detectado problemas ambientales debido a la presencia de diversos plaguicidas en aguas subterráneas, los que se encuentran en concentraciones en agua que van desde trazas hasta cantidades importantes que no pueden considerarse para

uso humano, por lo tanto es cuestionable la hipótesis de que el suelo constituye una defensa efectiva contra la penetración de los plaguicidas hacia los cuerpos de agua subterránea.

La cantidad de agua que llega a las capas subterráneas y que contribuye de esa manera a la seguridad hídrica, depende de la cantidad en exceso que se infiltre a través del suelo para reabastecer la capacidad de retención del agua y satisfacer las necesidades hídricas, por lo tanto es necesario conocer el comportamiento del agua con respecto a los suelos, para entender claramente el transporte de las sustancias a través del agua en perfiles de suelos.

La lixiviación, la escorrentía (corriente de agua que circula fuera del depósito o cauce natural cuando se rebasa la altura de ese depósito o cauce), la evaporación, la percolación (paso de un fluido a través de materiales porosos) y el movimiento del agua, son procesos que rigen la entrada de un plaguicida a las aguas subterráneas, éstos quedan a la vez determinados por la textura y la estructura del suelo (Bedmar, 2006).

Existen dos situaciones que son necesarias considerar durante el movimiento del agua en el suelo; *las condiciones de suelo saturado con agua y las condiciones de suelo no saturado con agua*, situaciones que claramente se pueden observar en la figura 4.8 (Nuñez, 1981). En primera instancia el agua de lluvia o riego se infiltra cuando los horizontes superiores absorben el agua, luego el agua sufre el fenómeno de percolación cuando pasa a través del perfil del suelo y se incorpora a las aguas del nivel freático, aunque también se puede dar el caso en que el agua se desplace en cualquier dirección en el suelo, cuando ocurre este proceso en condiciones de suelo no saturado con agua se le llama *permeabilidad*, que depende de un parámetro del suelo que se conoce como *conductividad hidráulica: K* (que presenta determinados valores para cada tipo de suelo, por lo general tiene unidades de cm/s) (Nuñez, 1981).

Cuando la permeabilidad se presenta en suelos saturados con agua se le conoce como *permeabilidad intrínseca*, la cual dependerá de la viscosidad del líquido, de su densidad, su potencial gravitacional (cuando un suelo se satura de agua y comienza a drenar el agua percolando a través del perfil) y de la conductividad hidráulica. La permeabilidad intrínseca es afectada principalmente por: la textura del suelo, su estructura, el contenido de materia orgánica presente en el suelo, la anisotropía textural (variación de diversas propiedades como temperatura, conductividad térmica y/o eléctrica entre otras las cuales dependerán de la estructura interna del material) y la presencia de diversas capas de baja permeabilidad (Nuñez, 1981).

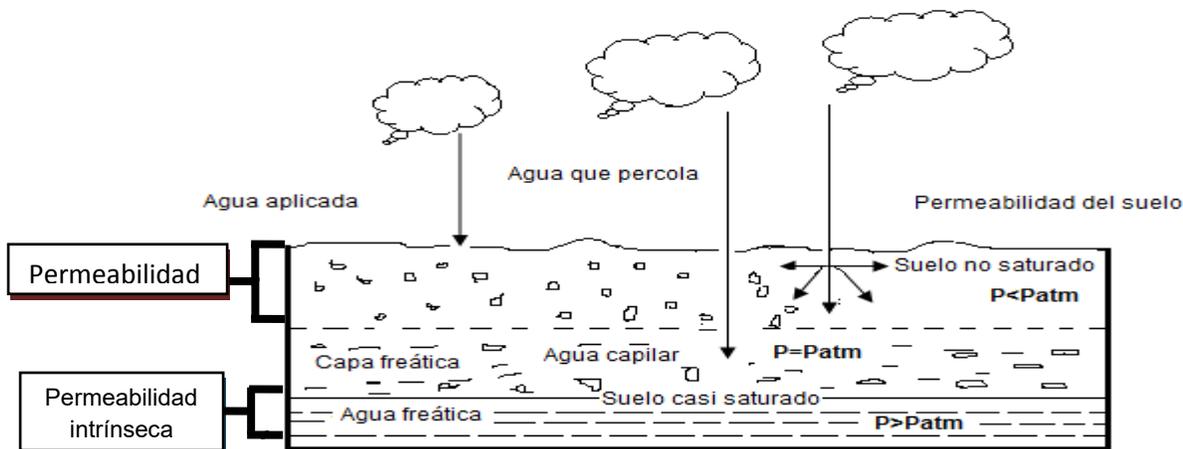


Figura 4.8. Condiciones de suelo saturado con agua y no saturado con agua (Nuñez, 1981)

Una breve, pero útil descripción del movimiento del agua en suelos, considera los fenómenos de convección (transporte de una propiedad masa, calor, momentum, debido al movimiento de un fluido como un todo), difusión y dispersión de solutos transportados en agua generados por los gradientes de concentración originados a través del perfil del suelo (Bedmar, 2006). Como ya se había mencionado, la difusión es el proceso mediante el cual las moléculas de una sustancia son transportadas en un medio de un lugar a otro a través un gradiente de concentración dentro de un sistema específico, este fenómeno está descrito por la Ley de Fick.

Por otro lado, la dispersión de un soluto indica la distribución espacial de un soluto en un determinado medio, la cual está influenciada por la heterogeneidad de las propiedades hidráulicas de la formación geológica en estudio (Bedmar, 2006). Para la dispersión de solutos en suelos se considera la *dispersión longitudinal* que ocurre en la dirección del movimiento del fluido, debido a que el flujo ocurre a diferentes velocidades en los diferentes tamaños de poros para un potencial y una tortuosidad dados. También debe considerarse la *dispersión lateral* que ocurre debido a direcciones de flujo convergente y divergente a través del perfil del suelo, en pocas palabras es el ensanchamiento del camino tomado por el flujo al interactuar con el material granular (Bedmar, 2006).

La ecuación 4.1 se le conoce con el nombre de convección-difusión y se utiliza para describir el flujo de solutos en columnas de suelo y es la base de varios modelos de flujo vertical de solutos. A continuación se presenta en su forma simple.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \nabla^2 c - \vec{v} \cdot \nabla c \quad (4.1)$$

El segundo término a la derecha de la igualdad después del signo negativo utiliza la velocidad promedio del agua en los poros para describir el transporte convectivo en el suelo.

El primer término a lado derecho después de la igualdad combina la difusión de solutos en el agua del suelo y la dispersión de solutos que ocurre debido a la expansión del soluto dentro del perfil de suelo de acuerdo a las velocidades de flujo en función del tamaño de poro.

Por otro lado la ley de Darcy (Nuñez, 1981), describe el flujo de agua en suelos saturados a través de medios porosos como el suelo, esta propone que la velocidad de flujo (V) es directamente proporcional al gradiente hidráulico y al área transversal del dispositivo donde se lleva a cabo el experimento, e inversamente proporcional a la longitud de la muestra, esto queda demostrado de acuerdo a la figura 4.9.

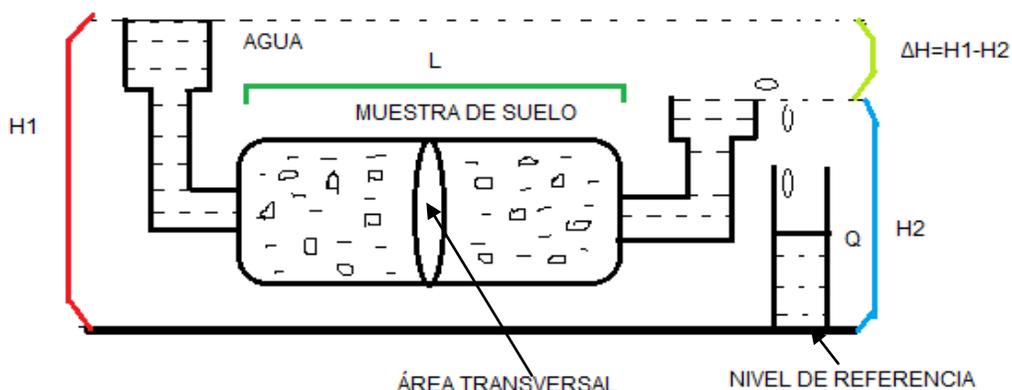


Figura 4.9. Modelo experimental que explica la Ley de Darcy (Adaptado de Núñez, 1981)

Q es el volumen de flujo a través de la muestra de suelo en cm^3/s que depende del gradiente hidráulico ($\Delta H/L$), del valor de K característico de cada suelo de acuerdo a su porosidad (forma y tamaño) que está dado en cm/s y el área de sección transversal A en cm^2 . La velocidad de flujo es igual a Q/A con unidades de cm/s , entonces se tiene la siguiente ecuación 4.2 conocida como la *Ley de Darcy*.

$$Q = K \left(\frac{\Delta H}{L} \right) A \longrightarrow V = K \left(\frac{\Delta H}{L} \right) \quad (4.2)$$

Por lo tanto el movimiento de las sustancias contaminantes hacia cuerpos de agua (lagos, ríos, aguas subterráneas y océanos) como se ve depende mucho de la composición de los suelos. De acuerdo a lo anterior, es necesario conocer las características de las partículas que conforman los suelos; arcillas, limos, arenas, gravas, piedras, incluida la materia orgánica presente, con el fin de poder describir de mejor manera el movimiento de las sustancias contaminantes hacia cuerpos de agua subterránea y superficial.

El suelo es un material poroso compuesto por partículas sólidas que tienen un tamaño que va desde $1 \mu\text{m}$ hasta más de $2000 \mu\text{m}$ donde las variedades estructurales que presenta

dependen de su forma parcial y del esfuerzo mecánico al que se ha sometido (Bedmar, 2006), es de una composición variable, ya que puede tener cierta cantidad de materia orgánica, contenido en arcillas, limos, arenas, gravas, cantos rodados y bloques.

Las arcillas son un material que es producto de la descomposición de minerales que principalmente son silicatos provenientes de rocas ígneas y metamórficas, formando finalmente agregados de silicato de aluminio hidratados que pueden tener impurezas de metales, las arcillas suelen ser partículas con forma "laminar" (Juárez y Rico, 2005).

Los limos son un material formado por rocas clásticas (rocas sedimentarias compuestas por fragmentos de roca y minerales acumulados mecánicamente), contienen partículas de mayor tamaño que las arcillas y por lo general son de forma más redondeadas que estas, también son más permeables y forman terrones fáciles de desagregar cuando están secos (FAO, 1999).

Las arenas son un conjunto de partículas de rocas disgregadas de mayor tamaño que los limos, su componente más común es la sílice (FAO, 1999).

Por último la grava y la piedra son partículas de mayor tamaño que las arenas, como se puede ver en la figura 4.10.

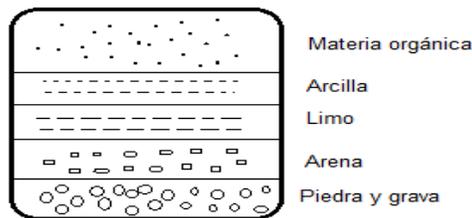


Figura 4.10. Comparación relativa del tamaño de las partículas edáficas (Elaboración propia).

Los suelos con mayor cantidad de gravas y arenas tienen una capacidad excesiva de infiltración de agua pero poca adhesividad (consistencia), por otro lado los suelos limosos tienen una capacidad de infiltración de agua buena y una adhesividad media, por último los suelos arcillosos tienen una capacidad muy pobre para la infiltración pero muy buena adhesividad. La aireación de los suelos sigue el mismo orden que la capacidad de infiltración. De acuerdo a las propiedades presentadas anteriormente se puede apreciar una correlación cualitativa directa entre el tamaño de partícula y la capacidad de infiltración del agua; a mayor tamaño de partícula, mayor conductividad hidráulica (Navarro y Navarro, 2003).

Como se puede ver, lo que caracteriza a cada partícula edáfica es particularmente su tamaño, en la tabla 4.7 se puede observar esto.

Tabla 4.7. Clasificación de las partículas edáficas en función de su tamaño

| Nombre de la fracción | Diámetro (mm) |
|-----------------------|----------------|
| Piedras | Mayores de 7.5 |
| Grava | 2 a 7.5 |
| Arena gruesa | 0.2 a 2 |
| Arena fina | 0.02 a 0.2 |
| Limo | 0.002 a 0.02 |
| Arcilla | Menor de 0.002 |

(Adaptado de Navarro y Navarro, 2003)

Otra de las propiedades del suelo que influyen de manera importante en el proceso de retención de materiales en un medio, es la capacidad de intercambio iónico. De acuerdo con Núñez, (1981) las arcillas tienen una buena capacidad de intercambio catiónico por el contrario de las arenas que poseen una capacidad nula de intercambio catiónico. Esta propiedad de cierta forma influye en la retención de sustancias y materiales en los suelos, ya que si se tiene una superficie cargada eléctricamente expuesta a un medio se pueden generar fuertes interacciones entre la superficie cargada y las sustancias cargadas parcialmente o totalmente presentes en determinado medio, en el caso de los suelos se deforma de cierto modo la capa difusa de los componentes del suelo, propiciando así una mayor retención de componentes en una superficie dada.

Por otro lado el contenido de materia orgánica es un importante componente de los suelos, ya que junto con los materiales del tipo inorgánico mencionados anteriormente (arenas, limos y arcillas), el agua y el aire constituyen la composición química total de los suelos. Román et al., (2013): “Los materiales orgánicos de los suelos son aquellos residuos vegetales, animales y de microorganismos en distintas etapas de descomposición, células y tejidos de organismos del suelo y sustancias sintetizadas por los organismos vivos presentes en el suelo”. Los componentes orgánicos del suelo provienen de los organismos vivos y sus restos sin descomponer, parcialmente descompuestos y descompuestos, formando así en el suelo una mezcla heterogénea compuesta por esos productos y las transformaciones químicas y microbianas que se originan en ese medio, que se clasifican como lo muestra la figura 4.11 (Anaya, 2003).

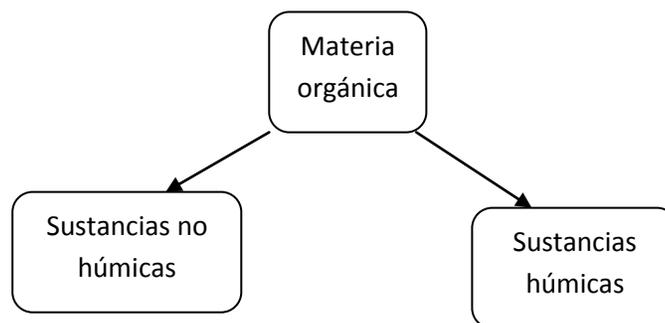


Figura 4.11. Clasificación de la materia orgánica presente en el suelo (Elaboración propia).

Las sustancias húmicas son materiales formados por el proceso de la humificación, que es la síntesis de los productos de la mineralización por condensación de sustancias fenólicas y quinólicas con productos nitrogenados provenientes de la descomposición de las proteínas, los azúcares aminos, las purinas, las pirimidinas, etc., estos compuestos polimerizan y se vuelven menos solubles y más estables, formando nuevos compuestos químicos que constituyen la fracción húmica del suelo, esta fracción está formada por los ácidos fúlvicos y húmicos (Núñez, 1981).

En el proceso de humificación, la materia orgánica mineralizada (materia orgánica transformada a su forma inorgánica, minerales solubles e insolubles), en algunas circunstancias sirve para la nutrición vegetal y de los organismos y en otras ocasiones se estabiliza para convertirse en humus (materia orgánica descompuesta, amorfa y de color marrón oscuro que ha perdido la similitud de composición y estructura con los compuestos vegetales o animales de los que proviene inicialmente) (Román et al., 2013).

Hablando químicamente, las sustancias húmicas son agrupaciones macromoleculares que tienen un peso molecular relativamente alto, tienen su origen en la modificación de la estructura de las ligninas, pasando por la formación y modificación de quinonas e involucran en ocasiones la condensación de aminocompuestos en presencia de azúcares (Melo, 2006).

Las sustancias húmicas tienen un aspecto físico que va desde el color marrón hasta el negro y se clasifican en tres grupos químicos de acuerdo a su resistencia a la degradación microbiana y su solubilidad en ácidos y bases (Anaya, 2003).

Los grupos químicos en los que se clasifican las sustancias húmicas son: los ácidos fúlvicos, los ácidos húmicos y las huminas que presentan las características agrupadas en la figura 4.12. Los ácidos fúlvicos que son los de menor peso molecular y color más claro, son solubles en ácidos y bases, además son los más susceptibles al ataque microbiano. Los ácidos húmicos son agrupaciones de mayor peso molecular que los ácidos fúlvicos, tienen una coloración intermedia (más oscura que los ácidos fúlvicos pero más clara que las huminas) son solubles en ácidos y bases y tienen una resistencia intermedia al ataque microbiano. Por último las huminas son las sustancias de mayor peso molecular, tienen el color más oscuro que las sustancias húmicas y son insolubles en ácidos y bases, son las más resistentes al ataque microbiano (Anaya, 2003).

| Ácidos fúlvicos | Ácidos húmicos | Huminas |
|-----------------|---|---------|
| | Incremento de la coloración oscura | → |
| | Incremento en la polimerización | → |
| | Incremento en el peso molecular | → |
| | Incremento en el contenido en carbón | → |
| | Disminución en el contenido de oxígeno | → |
| | Disminución de la solubilidad en ácidos y bases | → |

Figura 4.12. Algunas propiedades relevantes de las sustancias húmicas en función de su clasificación (Adaptado de Anaya, 2003)

Es importante decir que en general, las sustancias húmicas tienen buena capacidad de retención de líquidos y capacidad de intercambio catiónico, tal que su labor ambiental es la de acomplejar y remover metales, sustancias orgánicas y otros contaminantes de las aguas (Melo, 2006).

Por otro lado encontramos las sustancias no húmicas que son compuestos menos complejos que las sustancias húmicas, pertenecientes a productos bioquímicos como *aminoácidos*, *lípidos* y *carbohidratos*. También son compuestos dentro de los cuales podemos encontrar algunos ácidos orgánicos y materiales con estructura tipo proteína los cuales suelen determinar la disponibilidad de algunos nutrientes vegetales como nitrógeno y hierro, son menos resistentes al ataque microbiano en comparación con las sustancias húmicas (Anaya, 2003).

Es necesario mencionar que las sustancias húmicas constituyen entre el 60 % y 80 % de la materia orgánica presente en el suelo a diferencia de las sustancias no húmicas que conforman del 20 % al 30 % de la materia orgánica del suelo (Anaya, 2003).

Por último es importante decir que los ácidos húmicos juegan un papel muy importante a la hora de retener sustancias, ya que se ha demostrado que estos ácidos aumentan la capacidad de intercambio catiónico en la superficie orgánica donde se encuentran, tienen mucho mejor capacidad de intercambio catiónico que las arcillas y por lo tanto como ya se había mencionado aumentan la capacidad de retención de diversas sustancias en su superficie, además de que tienen una buena capacidad para formar agregados (Nuñez, 1981).

4.4.3 Influencia del pH en el suelo

El pH es un parámetro fisicoquímico (cologaritmo de la concentración de iones hidronio) que indica el nivel de acidez o alcalinidad en un determinado medio y se calcula mediante la ecuación 4.3 (Cañizares y Duarte, 2009).

$$pH = -\log [H_3O^+] \text{ o de otra forma } pH = -\log [H^+] \quad (4.3)$$

Se consideran condiciones neutras en un medio cuando el valor de pH se sitúa en 7, por debajo de ese valor se consideran condiciones ácidas y por arriba de este son condiciones básicas o alcalinas, todo esto dentro de la escala de pH referida al comportamiento ácido-base del agua (figura 4.13).

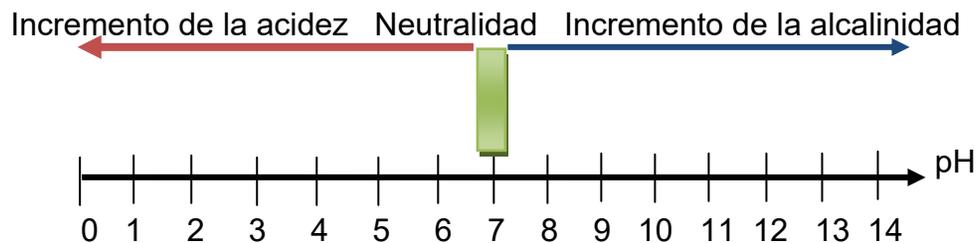


Figura 4.13. Escala relativa de valores de pH referida a las propiedades ácido-base del agua. (Adaptado de Cañizares y Duarte, 2009)

Para medir el nivel de acidez o alcalinidad en perfiles de suelo, se realiza un extracto acuoso de suelo y se mide el pH con un instrumento llamado potenciómetro (Núñez, 1981).

La acidez en los suelos se da por la alta precipitación pluvial y buenas condiciones de drenaje del suelo, lo que permite la lixiviación de iones intercambiables como Ca^{++} , Mg^{++} , Na^+ , K^+ , que presentan propiedades ácido-base y que generan la incorporación de iones hidronio en las arcillas saturando así estos cuerpos, lo que propicia la disminución de los valores de pH en el medio, que también trae como consecuencia la hidrólisis de la especie Al^{3+} en valores de pH por debajo de 5.5, incrementado aun más la concentración de iones hidronio. También se puede dar el caso en el que los ácidos orgánicos producidos por la actividad biológica influyan de manera directa en los niveles de pH en el suelo (Núñez, 1981).

Por otro lado la alcalinidad predomina cuando hay una baja precipitación pluvial y por lo tanto habrá una lixiviación mínima, lo que implica que haya una presencia significativamente alta de bases como sales carbonatadas de calcio, magnesio, sodio, etc., que generan en el medio la presencia de los iones OH^- (hidróxido), lo que significa la disminución de iones hidronio y por lo tanto el aumento en los niveles de alcalinidad. También es necesario mencionar que la precipitación pluvial depende de la variación estacional (Núñez, 1981).

En los suelos se maneja el término conocido como *enmiendas*, que son los materiales utilizados para el mejoramiento del suelo (física, química y biológicamente), por lo general son sustancias con propiedades ácido-base que aumentan los niveles de pH, lo que mejora la disponibilidad de nutrimentos y estimula la mineralización del sulfato proveniente de la materia orgánica y su absorción por las plantas, además aumenta la saturación de calcio en el suelo y se mejoran las condiciones ambientales para el desarrollo de microorganismos que participan en los procesos de mineralización favoreciendo en este proceso la disponibilidad de N, P, S, etc. Las sustancias más usadas son el carbonato de calcio, de magnesio, la dolomita, el óxido de calcio y el hidróxido de calcio (Núñez, 1981).

En el suelo, el pH influye de manera indirecta, ya que dependiendo del nivel de acidez y alcalinidad hay especies químicas que pueden presentarse como sales insolubles y no llegar como nutrimento a su destino o especies químicas que pueden solubilizarse y presentar cierto grado de toxicidad para algunas plantas.

En conclusión es posible notar como la composición (partículas edáficas) del suelo en varias ocasiones determina la disponibilidad de diversas sustancias que pueden ser aprovechadas por distintos organismos y plantas, esto lo hace influyendo de manera directa en los niveles de pH, lo cual implica que se lleve a cabo la retención o la lixiviación de ciertas sustancias en el medio.

4.4.4 Las zonas hidrogeológicas y el transporte de plaguicidas hacia aguas subterráneas

El movimiento de los plaguicidas hacia el agua subterránea, depende fuertemente de las zonas hidrogeológicas principalmente de la zona edáfica y la zona no saturada. Estos sitios hidrogeológicos (figura 4.14), son zonas de almacenamiento, circulación y distribución del agua que se dividen en: la zona edáfica, la zona no saturada, el nivel freático, la zona saturada y el acuífero (Hernández y Beltrán, 1995).

La zona edáfica es la capa organo-mineral comprendida desde la superficie del suelo hasta la roca madre (Montaño, 2010).

La zona no saturada o vadosa es la porción de suelo comprendida entre la superficie del terreno y la superficie del nivel freático, caracterizada por tener poros ocupados por cantidades variables de agua y aire, los cuales son espacios que puede ocupar un soluto (Montaño, 2010).

Por otro lado el nivel freático queda definido como el plano de la superficie de las aguas subterráneas que divide la zona saturada de la zona no saturada. La zona saturada es aquella porción de suelo donde todos los espacios vacíos están ocupados por agua. Por

último el acuífero queda definido como aquella formación geológica capaz de retener y distribuir agua a otros cuerpos geológicos e hídricos (Montaño, 2010).



Figura 4.14. Esquema de división de las zonas hidrogeológicas (Elaboración propia)

Por otro lado es importante decir que la propiedad fisicoquímica de solubilidad juega un papel fundamental en el movimiento del plaguicida a la hora de entrar al acuífero a través de las zonas hidrogeológicas superiores a éste, ya que existen valores límites muy pequeños de solubilidad en agua que de acuerdo con los criterios de la EPA son suficientes para encontrar cantidades considerables de plaguicidas en el agua subterránea. En la tabla 4.8 se presentan los valores límites de las propiedades fisicoquímicas que rigen el movimiento de un plaguicida hacia aguas subterráneas, esto para que se considere un potencial contaminante de aguas subterráneas.

Tabla 4.8. Valores límite de las propiedades fisicoquímicas que determinan la introducción de un plaguicida hacia cuerpos de agua subterráneos.

| Propiedades fisicoquímicas de los plaguicidas. | Valores límite considerados óptimos para que un plaguicida penetre hasta aguas subterráneas. |
|--|--|
| Solubilidad en agua | Mayor a 30 ppm |
| Constante de la Ley de Henry | Menor a 10^{-2} atm m ³ /mol |
| Koc | Menor del intervalo entre 300 a 500 |
| Vida media por hidrólisis | Mayor de 25 semanas |
| Vida media por fotólisis | Mayor de una semana |

Fuente: EPA U.S 1986. Pesticides in Ground Water: Background Document

4.5 LA ATRAZINA: PROPIEDADES FÍSICAS, FISICOQUÍMICAS Y QUÍMICAS

La atrazina es una sustancia química considerada dentro del grupo de las triazinas. Las triazinas son compuestos químicos que tienen una estructura química formada por un núcleo bencénico donde se introducen tres átomos de nitrógeno en el, los cuales conducen a las siguientes tres triazinas que son isómeros estructurales, figura 4.15 (Beyer y Wolfgang, 1987):

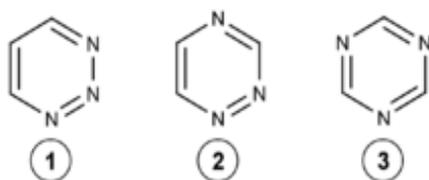


Figura 4.15. Estructura de las triazinas (El isómero 1 es la 1, 2,3, triazina, el isómero 2 es la 1, 2,4-triazina y el isómero 3 es la 1, 3, 5-triazina).

El isómero tres (1, 3, 5-triazina) es el que ha alcanzado mayor importancia en la actualidad, ya que éste ha sido utilizado comúnmente para la fabricación de herbicidas.

La 1, 3, 5-triazina se puede obtener mediante las dos rutas de síntesis mostradas en la figura 4.16; la primera de ellas se realiza a partir de una destilación al vacío con cantidades equimolares de la sal hidrocioruro de formidoato de O-bencilo y N, N-dietilanilina a 80° C, donde se produce la descomposición del imidoéster libre y una simultánea trimerización a 1, 3, 5-triazina, esta ruta presenta un rendimiento del 50 %. La segunda ruta es por descomposición térmica del hidrocioruro de formamidina en presencia de tri-n-butilamina a presión reducida, obteniendo así la 1, 3,5-triazina con un rendimiento del 70 % (Beyer y Wolfgang, 1987).

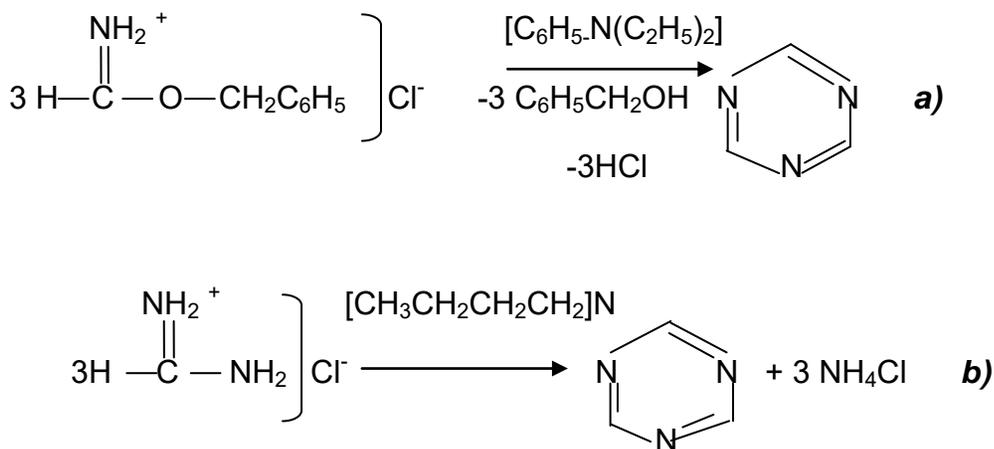


Figura 4.16. Esquema de rutas de reacción en la síntesis de 1, 3,5-triazina: a) 1ª ruta, b) 2ª ruta (Beyer y Wolfgang, 1987)

Ahora bien, dentro del grupo de las triazinas se puede encontrar un herbicida ampliamente utilizado en México; la atrazina. Como ya se había mencionado anteriormente en la clasificación de herbicidas, la atrazina es un herbicida selectivo utilizado ampliamente en las zonas agrícolas mexicanas, con un mecanismo de acción que inhibe el proceso de la fotosíntesis en las malezas de hoja ancha.

En México se pueden encontrar varios proveedores de la atrazina, entre los que destacan: Helm México, Polaquimia S.A. de C.V. que comercialmente nombra a la atrazina como "atropol", Syngenta, la cual comercializa este producto como una mezcla llamada primagram gold, que está compuesta por atrazina y S-metolaclor (acetamida, ,2 cloro-N-(2-etil-6-metilfenil)-N-(2-metoxi-1-metiletil)-(S)) que es una cloroacetanilida.

Primo (1995) propone una ruta de síntesis de la atrazina mediante el esquema de reacción mostrado en la figura 4.17

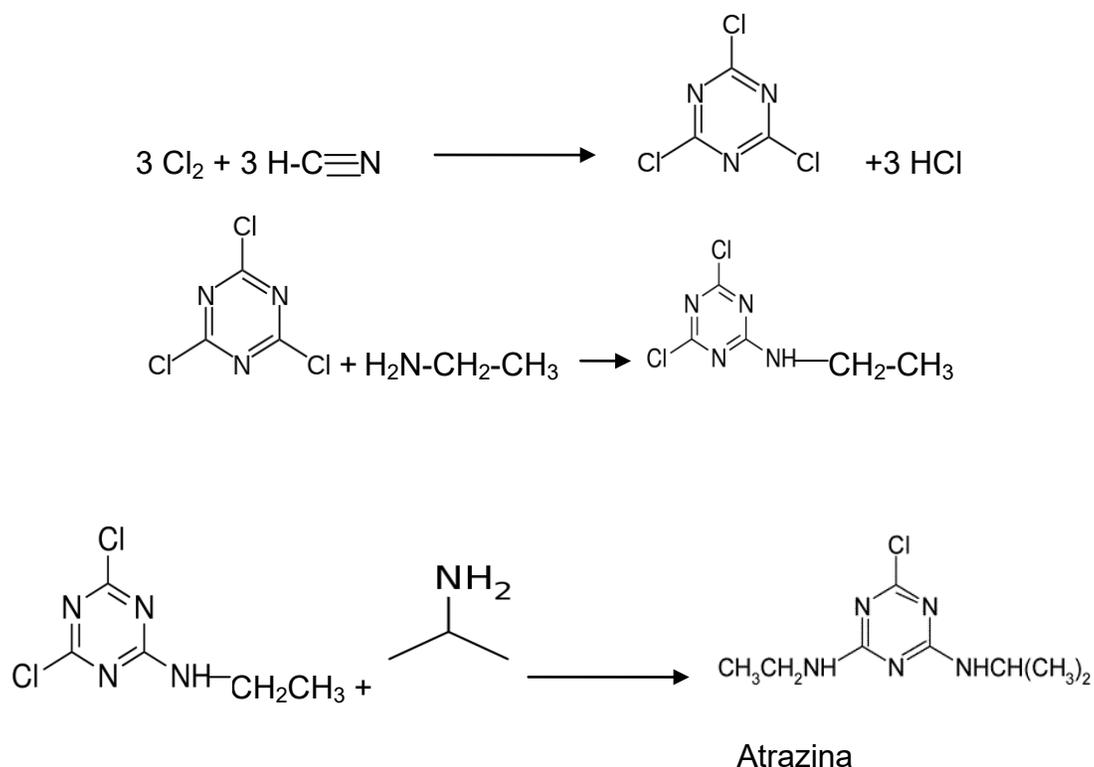


Figura 4.17. Síntesis de la atrazina (Primo, 1995).

Por otro lado, los proveedores mencionados anteriormente presentan algunas propiedades, físicas y fisicoquímicas de la atrazina como producto comercial, estos datos se encuentran agrupados en la tabla 4.9.

Tabla 4.9. Algunas propiedades físicas y fisicoquímicas de la atrazina (2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-1,3, 5, triazina).

| Propiedad | Helm de México | Syngenta México | Polaquimia S.A. de C.V. |
|-----------------------------------|---------------------|-----------------|-------------------------|
| Estado físico | Líquido | ND | Líquido |
| Color | Blanco | ND | Blanco |
| Olor | Olor débil | ND | Lignina olor débil |
| Punto de ebullición (°C) (Agua) | 100 | ND | 100 |
| Densidad (g/mL) a 20 °C | 1.11 | ND | 1.11 |
| Presión de vapor (mPa) a 25 °C | 0.040 | 0.038 | 0.040 |
| Solubilidad en agua (ppm) a 20 °C | 28 | 33 | 28 |
| Coeficiente de partición | Log= 2.4 (atrazina) | ND | ND |

Datos proporcionados por la página web respectiva a los distintos proveedores en México.

En la tabla 4.10 se muestran algunas de las propiedades fisicoquímicas presentadas por distintos autores en la literatura científica.

Tabla 4.10. Propiedades fisicoquímicas reportadas en la literatura científica por distintos autores.

| Propiedad fisicoquímica | ¹ Cejudo y colaboradores, 2009 | ² FAO 1993 | ³ Prado y colaboradores 2014 |
|----------------------------|---|-------------------------------|---|
| Nombre | Atrazina | Atrazina | Atrazina |
| Peso molecular | 215.7 g/mol | 215.7 g/ mol | 215.7 g/ mol |
| Punto de fusión | 175°-177° C | 175°-177° C | ND |
| Presión de vapor | 8.9 x 10 ⁻¹⁰ atm | 3. 94 x 10 ⁻¹⁰ atm | 3. 94 x 10 ⁻¹⁰ atm a 25° C |
| Solubilidad en agua | 33 mg/ L a 20° C | 30 mg/ L | 35 mg/ L a 20° C |
| Log Kow | 2.54-2.7 | 2.61 | ND |
| Log Koc | 2.08-2.01 | ND | ND |
| Constante de Henry | 6.2 x 10 ⁻¹⁰ atm/M | ND | ND |
| pKa | 1.7 | ND | 1.68 |
| Densidad | ND | ND | ND |

¹ Cejudo et al., 2009

² FAO, 1993

³ Prado et al., 2014

Se pueden observar algunas pequeñas diferencias entre los datos reportados por los proveedores y la literatura científica, esto debido a que la presentación de la atrazina como herbicida y producto comercial en ocasiones no es la misma que la presentación del compuesto individual de atrazina.

La importancia de estos datos, es que generalmente algunas de estas propiedades son indicadores del destino del herbicida (Cejudo, 2009). De los datos reportados por los proveedores de atrazina y por la literatura científica, se ve que el valor de la solubilidad de la atrazina en agua se encuentra alrededor de 30 mg/L, este es un indicador muy importante que da una idea de la máxima cantidad de atrazina que puede disolverse en los cuerpos de agua, esta cantidad es suficiente como para rebasar por mucho los niveles de atrazina presentes en cuerpos de agua permitidos por las entidades nacionales e internacionales en cuanto a normativas ambientales.

4.5.1 La atrazina y sus metabolitos

Como se ha mencionado a lo largo de este trabajo, la atrazina es un producto comercial de uso agrícola que se utiliza en gran parte del mundo para el control de malezas en cultivos de maíz, sorgo, caña de azúcar y plantaciones forestales, en áreas reforestadas y a lo largo de carreteras y vías de ferrocarril (Mendoza e Ize, 2007). Este herbicida fue enormemente difundido en los últimos 40 años por su amplio uso, aunque por sus propiedades fisicoquímicas es considerado como un contaminante potencial de aguas subterráneas (Cilia et al., 2003) y superficiales (Cejudo, 2009), por lo tanto se ha regulado estrictamente su uso en la Unión Europea (Da Cunha et al., 2012), aunque en el Continente Americano, Asia y África sigue siendo un producto muy utilizado, ya que se ha encontrado en la escorrentía agrícola, ríos y humedales (PNUMA, 2010). La situación de este herbicida en México es algo compleja, ya que actualmente no existe alguna ley que prohíba el uso de este producto, aunque si existen normas mexicanas que mencionan límites máximos permisibles de este herbicida en algunas matrices como alimentos o agua.

Por otro lado es importante mencionar el comportamiento químico de la atrazina, además de sus propiedades fisicoquímicas, ya que de esto depende el grado de movilidad y persistencia en el ambiente de esta sustancia, la cual se encuentra catalogada en varios países como toxica.

Dentro de las características químicas y fisicoquímicas más importantes de la atrazina, se puede ver que presenta un valor moderado de solubilidad en agua entre 30 y 35 ppm, además es un compuesto con propiedades ácido-base, que presenta un valor de pKa (cologaritmo de la constante de acidez) alrededor de 1.7. Por otro lado el comportamiento de la atrazina es muy singular, ya que existen muchos factores bióticos y abióticos que determinan su transformación en el medio ambiente. Los factores bióticos que influyen en el proceso de transformación de la atrazina son prácticamente los microorganismos

consumidores de nitrógeno y en ocasiones consumidores de fuentes de carbono, esto se relaciona directamente con los factores abióticos como el tipo de suelo, pH, nutrientes y materia orgánica presentes en un determinado medio (Cilia, et al., 2003). Cilia y colaboradores mencionan que la atrazina sigue fundamentalmente dos vías de degradación; la hidrólisis química y la degradación microbiana. Los metabolitos comúnmente encontrados por la vía de la hidrólisis química son los compuestos hidroxilados que se ven en la figura 4.18: hidroxiatrazina (HA), desetilhidroxiatrazina (DEHA) y desisopropilhidroxiatrazina (DIHA), los cuales comparados con el compuesto parental no son fitotóxicos, además estos productos se convierten en una forma de eliminación del contaminante en el medio ambiente.

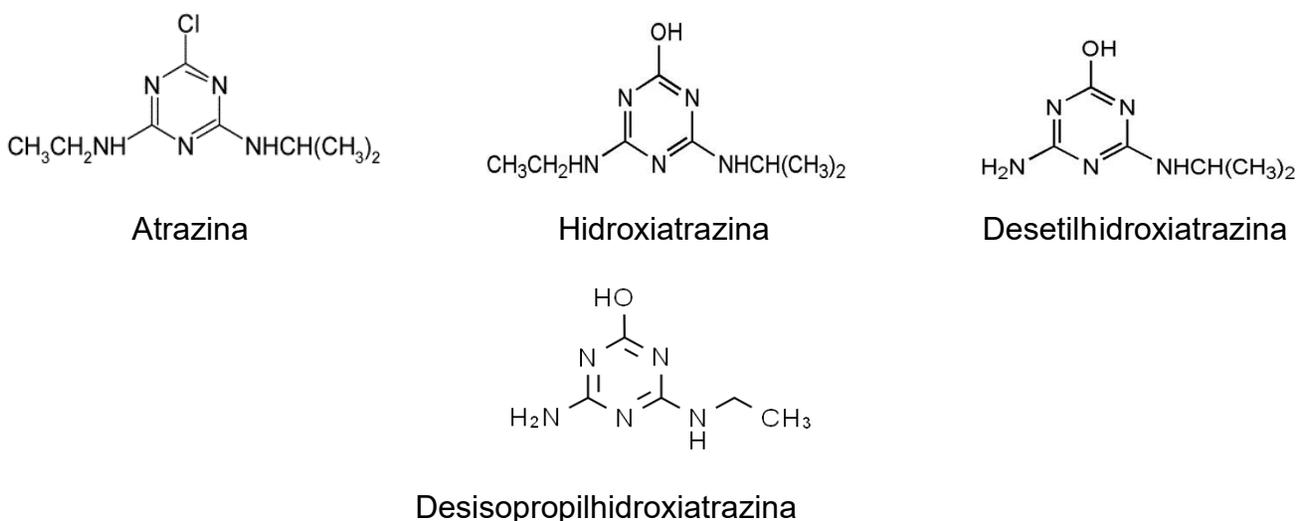
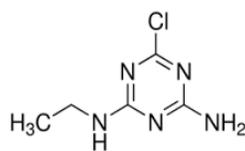


Figura 4.18. Atrazina y sus metabolitos generados vía hidrólisis química

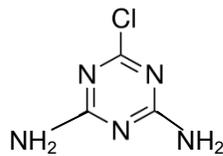
La hidrólisis química se da con relativa facilidad en medios con valores de pH ácidos o básicos a diferencia de los medios con valores de pH neutro donde suele ser de 1800 años a temperatura de 25°C (Hansen et al., 2013). Por otro lado también se puede dar la degradación de la atrazina vía fotolítica, que es la absorción de radiación electromagnética por parte de la molécula para llevar a cabo una transformación química, esta puede darse directa o indirectamente. Directamente la radiación ultravioleta, visible o infrarroja es absorbida por la molécula y esto puede ocurrir cuando la atrazina se encuentre tanto en la superficie del suelo como en la superficie del agua. La fotodegradación indirecta de la atrazina se ve favorecida por la presencia de sustancias llamadas fotosensibilizadores que son sustancias que aceleran el proceso de fotodegradación, entre los más comunes se encuentran los nitratos, nitritos, compuestos férricos, sólidos suspendidos y ácidos húmicos (Hansen et al., 2013).

Por otro lado la degradación microbiana conduce principalmente a productos desalquilados como desetilatrazina (DEA), desisopropilatrazina (DIA) y desetildesisopropilatrazina (DEDIA) con las estructuras químicas mostradas en la figura 4.19, debido a que se han encontrado

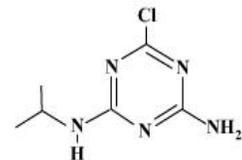
microorganismos que degradan parcialmente atrazina mediante desalquilaciones y desaminaciones que liberan las cadenas laterales sin deshalogenar o romper el anillo de s-triazina (Hansen et al., 2013), seguido de esto, el proceso de degradación microbiana prácticamente lleva a la mineralización de la atrazina, esto lo hace mediante dos etapas, obteniendo ácido cianúrico (figura 4.19) como producto intermediario en la primera de ellas, a partir de la remonición del cloruro y de las cadenas laterales N-alquilo a través de vía hidrolíticas y oxidantes hidrolíticas. En la segunda etapa se obtienen CO₂ y amoníaco como productos finales, siendo este un proceso mucho más complejo que el que se da en la primera etapa, debido al rango limitado de sustratos para las enzimas de los microorganismos durante esta etapa a diferencia de la primera etapa donde se encuentran enzimas con una amplia especificidad (Hansen et al., 2013).



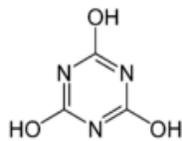
Desisopropil atrazina



Desetil desisopropil atrazina



Desetil atrazina



Ácido cianúrico

Figura 4.19. Principales productos de degradación de la atrazina vía microbiana

También se ha visto que en suelos, la atrazina al ser una molécula estable, tiene una relativa resistencia al ataque microbiano, ya que el proceso de biodisponibilidad es un factor que se ve limitado por el proceso de adsorción en el suelo por parte de este herbicida, aunque existen otros elementos del suelo que pueden inducir hidrólisis química de la atrazina vía hidroxiatrazina la cual corresponde a la forma no fitotóxica (Ruiz, 2001).

Por otro lado, la atrazina tiene una alta persistencia en el ambiente, ya que su degradación química o biológica es muy lenta, además existen estudios que revelan que la fotodescomposición de atrazina es un proceso casi nulo en el aire o en el agua (Mendoza e Ize, 2007).

La atrazina es más persistente en cuerpos de agua que en suelo, debido a que probablemente existe una carencia de microorganismos degradadores de atrazina en agua,

por lo tanto el contenido de carbono orgánico es un factor determinante en el crecimiento de microorganismos (Prado et al., 2014).

4.5.2 Toxicidad de la atrazina

Como se ha mencionado, la atrazina es un compuesto tóxico para algunas especies vegetales y animales, incluido el humano, su hoja de seguridad presenta un tipo toxicológico IV que de acuerdo a la OMS es un producto que normalmente no ofrece peligro. Las formas más comunes de exposición en humanos, son la vía inhalatoria y dérmica, principalmente las personas que manipulan este producto son las que se encuentran mayormente expuestas, aunque en los últimos años se ha encontrado la exposición de la población a este contaminante a través del consumo de agua y alimentos contaminados con atrazina (Mendoza e Ize, 2007).

En la literatura actual no se encuentra mucha información acerca de los efectos tóxicos de la atrazina en humanos (Chan et al., 2014), algunos autores lo colocan como un posible compuesto cancerígeno, aunque este punto se encuentra actualmente en discusión. Otros autores mencionan algunos probables daños a la salud, por ejemplo se ha encontrado que a *corto plazo*, la exposición de humanos a la atrazina en una cantidad superior a 3ppb puede causar irritación severa en los ojos, dolores abdominales, diarreas, alteraciones dermatológicas, congestiones en riñones, pulmón y corazón, baja presión sanguínea, espasmos musculares y daños en las glándulas de producción de adrenalina (Galíndez, 2010). También se presentan consecuencias graves en la salud con exposiciones mayores a 3ppb a *largo plazo*, algunas afecciones son: pérdida de peso, degeneración de la retina, problemas cardiovasculares, problemas en la reproducción debido a la perturbación del sistema endócrino, también se le asocia con el incremento de tumores en ovario, cáncer de mama y problemas de fertilidad en hombres (Galíndez, 2010).

Muchos de los problemas de salud que presenta la población asociados con el consumo de agua contaminada con atrazina son principalmente daños al sistema reproductivo y al desarrollo fetal (Mendoza e Ize, 2007).

En cuanto a la población animal y vegetal, en la tabla 4.11 se puede ver que la exposición de algunas especies a la atrazina solo afecta a ciertas especies, esto de acuerdo a datos mostrados por la hoja de seguridad de atrazina presentada por el Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático (INECC) y datos extraídos del trabajo de Galíndez, 2010.

Tabla 4.11. Toxicidad de la atrazina para algunos organismos

| Organismo | Toxicidad | Ejemplo (s) |
|---------------------------------------|--|------------------------------|
| Mamíferos | Relativamente alta (alteración del ciclo y nivel hormonal) | Ratones, animales del ganado |
| Anfibios | Relativamente alta (Daños al sistema endocrino e inmune) | Ranas |
| Animales acuáticos | Moderada (No existe bioacumulación) | Peces |
| Plantas terrestres y acuáticas | Altamente tóxica (inhibición de la fotosíntesis) | Fitoplancton |
| Insectos | Relativamente no tóxica | Abejas |
| Aves | Ligeramente tóxica | Todo tipo de aves |

(Adaptado de INECC y Galíndez, 2010).

Se puede concluir que la atrazina es una sustancia perjudicial para la salud de muchos organismos además del hombre, por lo tanto se deben de tomar medidas de seguridad para evitar la exposición a ésta, también se deben reformar las normas ambientales que permiten su uso en muchos países, principalmente la mayoría de los países de América Latina y los Estados Unidos Americanos, ya que es un componente tóxico para el medio ambiente.

4.6 MOVIMIENTO DE LA ATRAZINA EN EL MEDIO AMBIENTE

Anteriormente se dijo que la retención (debida al proceso de adsorción/desorción) de plaguicidas en el suelo, determina la movilidad y la persistencia (que tiene que ver con las transformaciones químicas y biológicas de los plaguicidas) de estas sustancias debido a su disponibilidad en un determinado medio. La retención depende de los siguientes factores; la composición del suelo (contenido en materia orgánica, textura y composición mineral) y el pH, que son factores que influyen muy fuertemente en la migración del herbicida atrazina en suelo y agua (Hansen et.al., 2013).

Es necesario mencionar que la atrazina es un compuesto con propiedades ácido-base que tiene un valor de $pK_a = 1.68$, este valor juega un papel importante durante el proceso de adsorción/desorción de esta sustancia en el suelo, ya que cuando la molécula de atrazina se protona, al encontrarse en medios acuosos cuyos valores de pH sean menores de 1.68, tiene una alta tendencia a retenerse en suelos que tengan un alto contenido de materia húmica, esto debido a las interacciones iónicas que se forman entre la atrazina protonada y las sustancias húmicas (Ahmad y Rahman, 2009).

Por otro lado, el factor suelo influye de manera fundamental en el movimiento de la atrazina, ya que como lo mencionan (González-Márquez y Hansen 2009) cuando es mayor el contenido de materia orgánica en el suelo, es mayor la adsorción de atrazina en este medio,

por otro lado Wang y Keller, (2009) encontraron que la adsorción de atrazina es más eficiente en la fracción arcillosa del suelo que en los limos y las arenas, esto se atribuyó a la mayor área superficial por parte de las arcillas en comparación con las otras partículas edáficas. De acuerdo a la FAO, (2000) la atrazina se adsorbe más fácilmente en suelos humíferos o arcillosos que en suelos con un contenido bajo en arcilla o materia orgánica, además se ha visto que la mayoría de las triazinas son estables en el suelo, reportando así valores de persistencia de más de cuatro meses para la atrazina, también se menciona que la atrazina no es un compuesto volátil.

Otro factor que interviene en menor medida que los mencionados anteriormente pero que es importante, es la salinidad en los suelos. González-Márquez y Hansen (2014) encontraron que el aumento en la salinidad de los suelos es un factor que influye de manera significativa en el proceso de adsorción-desorción de la atrazina en suelos, ya que en su trabajo muestran que al ir aumentando la concentración de electrolito en disoluciones acuosas de NaCl y CaCl₂ en las que se suspenden las muestras de suelo que contienen atrazina, la tendencia que presenta la atrazina es la resistencia a la desorción. Para el caso de la adsorción se observan ligeros cambios.

González-Márquez y Hansen (2014) también mencionan que este aumento en la salinidad de un suelo genera el fenómeno de intercambio iónico, donde las superficies de los componentes minerales y orgánicos que conforman el suelo intercambian sus protones internos con los cationes contenidos en la disolución, causando una ligera disminución en el pH de la disolución que contiene la muestra de suelo que a su vez contiene el herbicida atrazina. La disminución en el valor de pH muestra una clara evidencia de que está ocurriendo el fenómeno de intercambio catiónico. Una consecuencia notable de este fenómeno en el sistema agua-suelo (muestra de suelo suspendida en disolución), es la compresión de la capa difusa de los componentes del suelo, promoviendo la formación de compuestos de coordinación (formación de complejos), entre cationes multivalentes que se encuentran en el suelo y plaguicidas como atrazina y glifosato. Por otro lado Hansen et al., (2013) mencionan que la salinidad inhibe la adsorción de la atrazina en las sustancias húmicas, debido a los cambios que se presentan dentro de la estructura de estas sustancias húmicas por causa de la formación de compuestos de coordinación con el calcio y el sodio.

Así como los factores de composición del suelo y el pH del medio influyen de manera importante en la retención de la atrazina, también es necesario considerar la influencia del clima en el proceso adsorción-desorción de atrazina en el suelo. Una característica importante por considerar en la movilidad de este herbicida, son los procesos de retención de agua en los suelos, rehidratación y secado (Hosee y Wilkinson, 2001), ya que se ha visto que el secado y la rehidratación de los suelos incrementa la capacidad de adsorción de la atrazina, mientras que el incremento en el contenido de agua en suelos no saturados aumenta la desorción de este compuesto, lo que depende de las condiciones de riego, pero principalmente de las condiciones climáticas; precipitaciones pluviales, temperatura, presión

y humedad. Es de gran importancia mencionar que las lluvias eventuales favorecen el transporte de la atrazina por escurrimiento llegando a los cuerpos de agua superficiales, mientras que las lluvias continuas promueven la infiltración en los perfiles del suelo y como consecuencia involucran el movimiento de la atrazina hacia los cuerpos de agua subterráneos (Hansen et al., 2013).

En conclusión se puede decir que si se tiene un suelo con un alto contenido de materia orgánica y además se trata de un suelo del tipo arcilloso, se puede esperar una fuerte adsorción de atrazina en este tipo de suelos, aunque no se puede generalizar del todo este tipo de comportamiento, ya que como se mencionó, hay factores que se pueden contraponer y llegan a entrar en competencia por la adsorción y la desorción simultáneamente, es decir se pueden presentar diversas situaciones en función del pH, del contenido de materia orgánica en suelos, del contenido en sustancias húmicas, de la salinidad, de la textura, de la porosidad, del tipo de partículas edáficas, de las condiciones climáticas y de la precipitación pluvial. Un ejemplo de esto puede ser la formación de compuestos de coordinación entre la atrazina y los cationes multivalentes presentes en el suelo, donde simultáneamente se esté generando la formación de compuestos de coordinación entre el calcio y el sodio con las sustancias húmicas, o el aumento en el nivel del pH del suelo generando un medio alcalino donde la molécula de atrazina no esté protonada y por lo tanto no genere las fuertes interacciones iónicas que le permiten retenerse con mayor fuerza en el suelo.

Por otro lado el movimiento de un plaguicida hacia el agua subterránea y aguas superficiales dependerá prácticamente del tiempo de vida media (que tiene que ver con la persistencia) y de los valores de solubilidad en agua de esta sustancia (que se relacionan con la movilidad). (Morell y Candela, 1998).

Lo anterior va ligado de manera directa a las propiedades fisicoquímicas particulares de este herbicida con relación a las matrices suelo y agua, como lo presenta la tabla 4.12. También es necesario considerar dentro de estos parámetros, valores relativos de potencial contaminante en función de la lixiviación (Morell y Candela, 1998). El índice de GUS (Groundwater Ubiquity Score) es un indicador de contaminación potencial que permite clasificar los plaguicidas en lixiviables ($GUS > 2.8$), de transición ($1.8 < GUS < 2.8$) y no lixiviables ($GUS < 1.8$). Este parámetro considera los valores de tiempo de vida media en el suelo y el coeficiente de adsorción de carbono orgánico como se observa en la ecuación 4.3:

$$GUS = (4 - \log K_{oc}) \times (\log t_{1/2}) \quad (4.3)$$

Una medida alterna a este índice es el criterio USEPA/CDFR que consiste en clasificar como lixiviables a todos aquellos plaguicidas con valores de K_{oc} menores a 512 mL/g y vida media mayor a 11 días (Morell y Hernández, 2000).

Tabla 4.12. Propiedades fisicoquímicas de la atrazina que influyen en la migración de la atrazina hacia cuerpos de agua.

| Compuesto | Tiempo para su desaparición del 75 al 100% (años) | Vida media en el suelo (días) | Koc | Solubilidad en agua (mg/L) | Índice de GUS |
|-----------------|---|-------------------------------|-----|----------------------------|---------------|
| Atrazina | 1.5 | 60 | 100 | 33 | 3.68 |

Fuente: SCR/ARS/CES Pesticide Properties Database valores reportados de 20° a 25°C.

Relacionado directamente con la lixiviación se encuentra la solubilidad. En este caso particular, la solubilidad de la atrazina (máxima cantidad de atrazina que se puede disolver en un determinado volumen de agua), es el factor fundamental para que se lleve a cabo el transporte de la atrazina hacia cuerpos de agua superficial y subterránea, ya que como se puede observar aunque su valor es muy pequeño, es lo suficientemente adecuado como para “disolverse” y trasladarse hacia distintos cuerpos hídricos. Por lo tanto se espera encontrar cantidades apreciables de atrazina en los distintos cuerpos de agua que seguramente serán lo suficientemente altas como para rebasar los límites permitidos por las autoridades que regulan las normas ambientales.

Junto con las propiedades fisicoquímicas que determinan la persistencia y la movilidad de la atrazina, es necesario considerar la composición del suelo referida a la cantidad de materia orgánica y sustancias húmicas, el pH del suelo, la composición de material edáfico presente (arenas, limos y arcillas) y sobre todo las condiciones climatológicas (principalmente las precipitaciones pluviales, la temperatura y la presión) para poder predecir de mejor manera el destino ambiental de la atrazina.

De acuerdo con las propiedades fisicoquímicas de la atrazina y los criterios de persistencia y movilidad de plaguicidas mencionados en capítulos anteriores, se decidió realizar una tabla comparativa (tabla 4.13) que permitiera predecir el destino de la atrazina en el ambiente.

Tabla 4.13. Comparación de criterios de persistencia y movilidad de un plaguicida con respecto a las propiedades fisicoquímicas de la atrazina.

| Propiedad fisicoquímica o valor numérico característico del plaguicida | Criterio de persistencia en suelos | | Atrazina |
|---|--|--|--|
| | Alta persistencia | Baja persistencia | |
| Presión de vapor (atm) | Valores menores a 1×10^{-8} | Valores mayores a 1×10^{-3} | 3.94×10^{-10} |
| Constante de Ley de Henry (atm m³/mol) | Valores menores a 3×10^{-7} | Valores mayores a 1×10^{-3} | 3.04×10^{-9} |
| Coefficiente de adsorción de carbono orgánico Koc (ml/g de carbono orgánico) | Valores mayores a 1000 | Valores menores a 10 | 100 |
| Solubilidad en agua (mg/L) | Valores menores a 30 | Valores mayores a 30 | 33 |
| Tiempo de vida media en suelo (días) | Valores mayores que 7300 (20 años) | Menor de 28 | 60 |
| Índice de GUS | Menor a 1.8 | Mayor a 2.8 | 3.68 |
| Criterio USEPA/CDFA | Valores de Koc mayores a 512 mL/g y vida media menor a 11 días | Valores de Koc menores a 512 mL/g y vida media mayor a 11 días | Es un valor menor a 512 y su vida media es mayor a 11 días |

(Elaboración propia)

Analizando la tabla anterior se ve que existe una tendencia significativa por parte de la atrazina a no permanecer por mucho tiempo en los suelos y se nota que tiene una gran capacidad de transportarse en una matriz acuosa, gracias a su valor de solubilidad, el cual le permitirá introducirse en los distintos tipos de agua (de riego, de escorrentía, que percola, de evaporación, de lavados, entre las más comunes) y trasladarse hasta los lagos, los arroyos, los océanos, los ríos y los acuíferos. Por lo tanto se espera encontrar cantidades considerables de atrazina en las matrices acuosas cercanas a las localidades utilizadas para la agricultura donde se utiliza este plaguicida.

4.7 SITUACIÓN NORMATIVA CON RESPECTO AL USO DE LA ATRAZINA ALREDEDOR DEL MUNDO Y EN MÉXICO

En todo el mundo es necesario contar con normas ambientales que garanticen el control de la calidad del suelo (para el óptimo desarrollo de las diversas actividades humanas) y del

agua para su uso y consumo humano, lo que es esencial para garantizar la salud pública y la calidad ambiental.

Una de las sustancias que es muy polémica mundialmente, hablando de la contaminación ambiental, es la atrazina.

A lo largo de este trabajo se han mencionado algunos de los efectos negativos más significativos que la atrazina puede tener sobre la salud humana y el medio ambiente, para esto se ha visto que varias organizaciones e instituciones alrededor del mundo han unido esfuerzos para limitar al máximo el uso de este plaguicida. Un claro ejemplo de estos esfuerzos son los convenios como el Código Internacional de Conducta de la Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación, los planes de acción regional para el Manejo Adecuado de Sustancias Químicas de la Comisión para la Cooperación Ambiental de América del Norte y el Convenio de Estocolmo (Hansen et.al., 2013). Actualmente en los países de la Comunidad Europea (CE) se ha restringido extremadamente el uso de productos que contengan atrazina, inclusive en Alemania e Italia se ha prohibido totalmente el uso de atrazina. Para el caso de los Estados Unidos, el gobierno evaluó durante un período de tiempo los efectos toxicológicos que se pueden presentar como consecuencia de consumir alimentos y agua contaminada, llegando a la conclusión por medio de la USEPA, de que se puede continuar utilizando atrazina siempre y cuando se sigan las medidas de seguridad respectivas para evitar la contaminación de alimentos y agua para consumo humano. En México y en los países de América Latina y el Caribe el uso de atrazina no tiene restricción alguna, al igual que en Canadá, y países de la región asiática como Bangladesh, Camboya, China, Indonesia, Malasia, Myanmar, Pakistán, Sri Lanka, Tailandia y Vietnam (Hansen et.al., 2013).

Como consecuencia de esto varios países alrededor del mundo se han fijado límites permisibles de atrazina en agua, suelo y sedimentos, ya que muchas organizaciones consideran esta sustancia como un potencial contaminante del medio ambiente y una posible amenaza para la salud humana.

Por otro lado el uso de la atrazina en México comenzó en el año de 1975, se encontró que este plaguicida principalmente se utiliza en las áreas sembradas de maíz, caña de azúcar y sorgo (Hansen et.al, 2013). De acuerdo a datos de INEGI (2002), dentro de las zonas con mayor uso de plaguicidas en el territorio mexicano encontramos en primer lugar al estado de Sinaloa, seguido por Chiapas, Veracruz, Jalisco-Nayarit-Colima, Sonora-Baja California, Tamaulipas, Michoacán, Tabasco, Estado de México y por último a Puebla junto con Oaxaca, de los cuales se encontró de acuerdo a Villada (2006) que en un 59 % de los DR (distritos de riego) en todo el país se utilizaba la atrazina y se estimaba que la cantidad aplicada total aproximada en esos DR para el año 2005 era de 1078 toneladas por año. Con relación a la regulación sanitaria de esta sustancia en México, actualmente existe la Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA-1994 que hace referencia al agua para uso y consumo humano, considerando los límites permisibles de calidad y tratamientos a los que debe someterse el

agua para su potabilización, en esta norma no se incluye a la atrazina, aunque en otros países sea considerada como un contaminante potencial. Actualmente se cuenta con un proyecto de norma llamado “Agua para uso y consumo humano. Límites máximos permisibles de la calidad del agua, control y vigilancia de los sistemas de abastecimiento” (ANEAS, 2007) en donde se establece como límite permisible de atrazina en agua para consumo humano, una concentración de 0.002 mg/L. Como alternativa a esto, se tiene la NOM-014-CONAGUA-2003 que se encuentra publicada en el Diario Oficial de la Federación con fecha del 18/08/2009, la cual muestra los requisitos para la recarga artificial de acuíferos con agua residual tratada, que incluyen los índices permisibles de atrazina en cuerpos de agua.

La importancia de tener una regulación más estricta en cuanto al marco ambiental y principalmente con relación a las aguas superficiales y subterráneas, es por la razón de que el agua es un recurso vital en la población de México, debido a que en más del 50 % de su territorio prevalecen los climas seco y semiseco. También es de suma importancia mencionar que el subsuelo es la fuente que sostiene el riego de unos dos millones de hectáreas, la tercera parte de la superficie total bajo riego; suministra cerca del 70 % del volumen de agua que requieren las ciudades para uso público-urbano; abastece a la mayoría de instalaciones industriales y abarca a la mayoría de la población rural (NOM-014-CONAGUA-2003).

La tabla 4.14 muestra la situación normativa actual en cuanto a la regulación de atrazina en diversas matrices, principalmente agua, en algunos países alrededor del mundo.

Tabla. 4.14. Índices permisibles de atrazina en agua, suelo y sedimentos en algunas partes del mundo.

| Sustancia | CE ⁴ | EUA ⁴ | Canadá ⁴ | México ⁵ | China ⁶ | OMS ⁴ |
|---------------------------------------|---------------------------------|------------------|---------------------|---------------------|--------------------|------------------|
| Atrazina en agua (mg/L) | 0.0001 | 0.003 | 0.005 | 0.002 | 0.002 | 0.002 |
| Atrazina en suelo (mg/Kg) | Países Bajos¹ | ND | ND | ND | ND | ND |
| | Italia¹ | | | | | |
| Atrazina en sedimentos (mg/Kg) | 0.2 | ND | ND | ND | ND | ND |
| | Países Bajos¹ | | | | | |
| | 0.2 | | | | | |

(Elaboración propia)

⁴ Hansen et al, 2013

⁵ NOM-014-CONAGUA-2003

⁶ Rongjie Fu, 2008

De acuerdo al documento del Diario Oficial de la Federación de fecha 18/08/2009 denominado Norma Oficial Mexicana NOM-014-CONAGUA-2003, requisitos para la recarga artificial de acuíferos con agua residual tratada, se reporta que el nivel máximo permisible de contaminantes no regulados por norma, en aguas residuales destinadas a la recarga artificial de acuíferos, respecto a atrazina es de 0.002 mg/L= 0.002 ppm=2ppb.

4.8 TÉCNICAS ANALÍTICAS PARA LA DETECCIÓN Y CUANTIFICACIÓN DE ATRAZINA EN MATRICES ACUOSAS

Actualmente existen una amplia gama de técnicas analíticas que permiten detectar sustancias tóxicas en cualquier tipo de matriz. La cromatografía de gases es el método de separación y cuantificación más empleado para el análisis multiresidual de plaguicidas en diversas matrices, dada su elevada sensibilidad y selectividad en este tipo de compuestos (Ravelo, 2009). Para el caso de la detección y cuantificación de atrazina las técnicas cromatográficas son las más utilizadas, (Vera, et al., 2001), los métodos de separación más adecuados para determinar y cuantificar triazinas en cantidades de traza son la Cromatografía de Gases (CG) y la Cromatografía de Líquidos de Alta Resolución (HPLC, por sus siglas en inglés).

Por otro lado Roehrs et al, (2009) utilizaron el método común de Cromatografía de Líquidos (CL) con arreglo de diodos para determinar la concentración en agua para consumo, de seis herbicidas (metil metsulfurón, bentazona, metil bensulfurón, sodio bispiribac, etil pirazosulfuron y butil cihalofop), obteniendo buenos resultados. Alcanzaron límites de detección muy bajos de estos plaguicidas en aguas para beber: 0.03 µg/L= 0.03ppb para cinco de ellos, para sodio bispirac el valor de límite de detección fue de 0.04 µg/L= 0.04ppb. Los límites de cuantificación también fueron muy bajos, reportando para los seis plaguicidas: 0.1 µg/L= 0.1ppb. Además obtuvieron coeficientes de correlación cercanos a uno, lo cual indica que es un excelente método para determinar plaguicidas de diversas polaridades en agua en cantidades de trazas. Roehrs y colaboradores concluyeron que este método se podría ampliar hacia diversos plaguicidas y diversas matrices, siempre y cuando se realicen las verificaciones pertinentes que incluyan los parámetros característicos que demuestran la confiabilidad del método.

En México, el actual proyecto de norma para la regulación de atrazina en matrices acuosas, denominado; "Agua para uso y consumo humano. Límites máximos permisibles de la calidad del agua, control y vigilancia de los sistemas de abastecimiento" (ANEAS, 2007) recomienda la técnica de cromatografía de gases de alta resolución con detector de captura de electrones para detectar y cuantificar atrazina en cuerpos de agua con un límite de detección de 0.002 mg/L.

La Cromatografía de Líquidos de Alta Resolución (HPLC) como ya se mencionó, también es un método de separación altamente eficiente para este tipo de sustancias fitosanitarias

(plaguicidas). El HPLC ha sido la metodología más empleada para la separación y la determinación de la atrazina y sus metabolitos intermedios (Da Cunha et al., 2012). Con relación a esto, la instrumentación analítica utilizada para realizar los análisis es el cromatógrafo de líquidos de alta eficiencia. Una de las partes del cromatógrafo que determina el grado de sensibilidad son los detectores. LeBaron et al., (2008) mencionan que los detectores comúnmente utilizados para los análisis de triazinas son el tradicional UV-Visible y el de arreglo de diodos, aunque últimamente se ha visto que la eficiencia del análisis se mejora con los sistemas acoplados, como: Cromatógrafo de Líquidos-Espectrómetro de Masas (CL-MS), Cromatógrafo de Gases-Espectrómetro de Masas (CG-MS) y Cromatógrafo de Líquidos de Alta Resolución-Espectrómetro de Masas (HPLC-MS) entre los más comunes.

Una de las ventajas más significativas que tiene un análisis de atrazina y sus metabolitos por medio de HPLC frente a un análisis de atrazina y sus metabolitos por medio de Cromatografía de Gases o por los sistemas acoplados CG-MS, es que en HPLC no es necesario derivatizar (producir de una reacción química entre el analito y una sustancia, tal que esta reacción genere un producto que permita realizar la determinación analítica, esta reacción es previa al análisis), aunque la sensibilidad que presentan CG y CG-MS para la cuantificación es mejor. Por otro lado el sistema acoplado HPLC-MS traería mejores resultados que todos los mencionados anteriormente, aunque su uso se limita a solo algunos laboratorios debido a su alto costo en el mercado (Da Cunha et al., 2012).

Cabe mencionar que existen autores que proponen como alternativa a las técnicas cromatográficas el uso de la espectrofotometría UV-Visible. Guevara, et al. (2010) llevaron a cabo la determinación y cuantificación simultánea de los herbicidas 2,4-D, atrazina y dicamba mediante espectrofotometría UV-Visible auxiliada por tratamiento quimiométrico, obteniendo buenos resultados al no presentar diferencias significativas entre las concentraciones obtenidas por este método comparándolo con los resultados obtenidos por HPLC para las mismas muestras. Es importante señalar que la espectrofotometría UV-Visible por si sola tiene limitaciones en cuanto a selectividad para el análisis multiresidual.

4.8.1 Cromatografía de gases

La cromatografía de gases es una técnica física de separación que consta de una fase móvil gaseosa y una fase estacionaria que es un líquido inmovilizado sobre la superficie de un sólido inerte, entre las dos fases se da la distribución del analito (Skoog et al., 2001).

El instrumento utilizado para realizar cromatografía de gases es el cromatógrafo de gases.

Un cromatógrafo de gases principalmente está formado por los componentes mostrados en la figura 4.20.

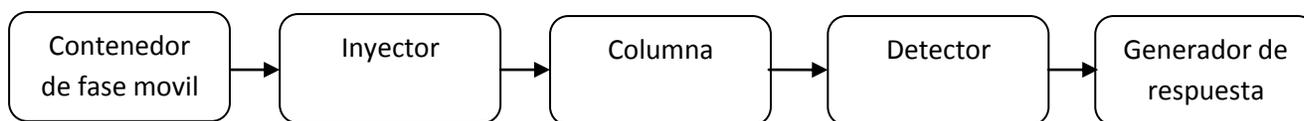


Figura 4.20. Esquema de componentes principales que conforman un cromatógrafo de gases (Adaptado de Fuentes et al., 1998).

La Fase móvil. Son gases de baja masa molecular que evitan la resistencia a la transferencia de masa. Los que se utilizan comúnmente son: hidrógeno, helio y nitrógeno (Fuentes et al., 1998). Estos pasan a través de las tuberías que conectan el contenedor de la fase móvil con el inyector y lo hacen mediante un sistema neumático (de válvulas que controlan el flujo mediante un caudalímetro) (Barquero, 2006), que dependiendo de la instrumentación con que cuente el equipo se pueden modificar los flujos. La fase móvil se encarga de arrastrar los analitos hasta la columna para su posterior análisis.

El inyector. Es el componente mediante el cual se introduce la muestra que contiene a los analitos. El inyector tiene un bloque de calentamiento que sirve para volatilizar a los compuestos contenidos en la muestra (Fuentes et al., 1998). Enseguida se mencionan los inyectores más comunes.

Split. Es un inyector que consta de un sistema de purga y una tubería llamada división de flujo. La purga es necesaria para eliminar posibles interferencias en la muestra y la división de flujo es útil para dejar pasar solo una porción de la muestra inyectada inicialmente, ya que a la columna llega solo una pequeña cantidad de muestra y lo restante se va al desagüe, sino ésta se saturaría y la respuesta del aparato no sería confiable analíticamente hablando (Barquero, 2006), este inyector se muestra en la figura 4.21.

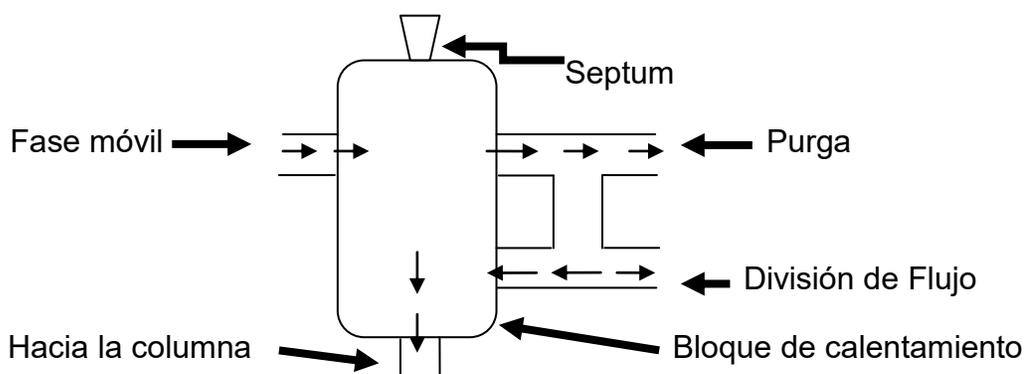


Figura 4.21. Composición común de un inyector para un Cromatógrafo de Gases (Adaptado de Stashenko y Martínez, 2010)

El septum es una especie de goma de silicón que es perforada con la aguja de la jeringa que contiene la muestra, esto es para realizar la inyección.

El bloque de calentamiento está a una temperatura lo suficientemente alta para volatilizar a los analitos y mezclarlos con la fase móvil. Este inyector se utiliza para muestras concentradas.

Splitless. La única diferencia con el inyector anterior es que no hay división de flujo. Este se utiliza para muestras no tan concentradas, ya que en este caso la columna no se sobrecarga de analito (Barquero, 2006).

Programa de temperatura de vaporización. El diseño es similar a los otros dos, solo que aquí hay un programa de temperatura que puede subir o bajar la temperatura del bloque de calentamiento en fracción de segundos. Es muy versátil ya que se puede controlar la temperatura dependiendo de la naturaleza de los analitos (Fuentes et al., 1998).

Cold on column. Es un compartimento que contiene una precolumna llamada gap, aquí se preconcentran los analitos, ya que la muestra entra directamente y el sistema tiene un sistema de enfriamiento criogénico (Stashenko y Martínez, 2010). Se utiliza para analitos termolábiles. Este inyector no es muy común en los laboratorios debido a su alto costo.

Columna. Esta es la parte más importante cuando se realiza el análisis cromatográfico, ya que la separación de los analitos depende de la naturaleza de la columna y esta se elige en función de los componentes de la muestra que se desean separar, determinar o cuantificar. Existen dos tipos de columnas: *empacadas* y *capilares*, que a su vez contienen fase estacionaria, la cual puede ser una sustancia polar, semipolar y no polar, dependiendo de la naturaleza de los analitos que se desean analizar (Stashenko y Martínez, 2010).

Columnas empacadas. Son tubos de vidrio recubiertos con acero inoxidable para evitar cualquier interferencia. La fase estacionaria está empacada dentro de estos tubos y es un soporte sólido (alúmina, sílice, entre otros) embebido con un líquido (por ejemplo polietilenglicol) que actúa como la fase estacionaria (Stashenko y Martínez, 2010).

Columnas capilares. Para el caso de estas columnas la fase estacionaria está impregnada en los tubos de vidrio recubiertos con acero inoxidable, son columnas tubulares abiertas, debido a que tienen un espacio interno que permite que el gas de arrastre circule libremente sin algún tipo de resistencia como en las columnas empacadas, este hecho demuestra que la columna capilar es más eficiente que la empacada (Stashenko y Martínez, 2010).

Estas columnas son de pared recubierta tubular abierta (Por sus siglas en inglés: WCOT) y pueden ser de dos clases: de tipo siloxanos sustituidos con un amplio rango de polaridades y las de polietilenglicoles (Stashenko y Martínez, 2010). En la actualidad hay una gran variedad de columnas que pueden ser de polímeros entrecruzados e inmovilizados, también hay

columnas con fases estacionarias quirales que sirven para separar isómeros ópticos (Stashenko y Martínez, 2010).

Forma de trabajo. En cromatografía de gases existen dos formas de trabajar la temperatura en función de los analitos a introducir, estas son: *isotérmico* y *con programa de temperatura*.

Isotérmico. Se utiliza cuando las propiedades fisicoquímicas de los analitos son similares, se mantiene una temperatura constante. Algunos ejemplos son; metanol, etanol, propanol, etc. (Fuentes et al., 1998).

Programa de temperatura. En este caso se va cambiando gradualmente la temperatura del sistema, mediante un programa de temperatura. Esta forma se utiliza para analitos con propiedades fisicoquímicas distintas (temperatura de ebullición). Ejemplos de esto puede ser un ácido carboxílico y un hidrocarburo saturado como hexano (Fuentes et al., 1998).

Parámetros del sistema

Como la columna es la parte fundamental del análisis, la señal generada debido a la interacción entre la fase móvil y los analitos con la columna analítica, se traduce en un *cromatograma* (figura 4.22); que es un gráfico de respuesta que por lo general presenta unidades de área en función del tiempo de retención de los analitos en la columna (Skoog et al., 2001).

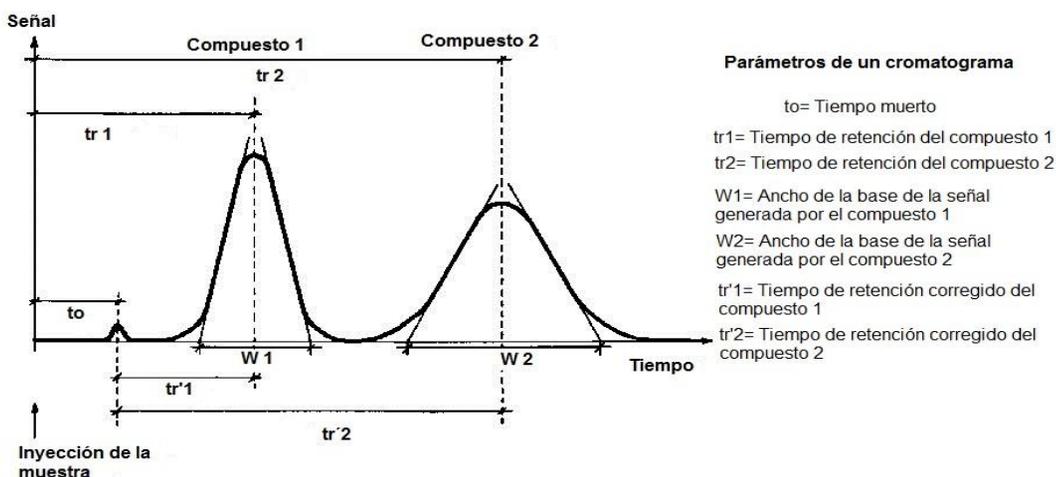


Figura 4.22. Representación gráfica obtenida de un análisis por cromatografía de gases (Cromatograma). (Adaptado de Skoog et al., 2001).

Los parámetros analíticos que caracterizan la eficiencia de una columna son *la altura de plato teórico*, el *número de platos teóricos* y *la longitud de la columna*, los cuales se relacionan con los factores que intervienen en la separación del analito, que a la vez tienen

que ver con la naturaleza de la columna utilizada. Estos factores son: *la constante de distribución, el factor de retención, la selectividad y la resolución* (Skoog et al., 2001).

La altura de plato teórico. Es un término que junto con el número de platos teóricos se utiliza para medir de manera cuantitativa la eficacia de una columna. Se calcula de la siguiente forma

$$H = \frac{L}{N} \quad (4.4)$$

H: Es la altura de un plato teórico.

L: Es la longitud de la columna.

N: Es el número de platos teóricos.

A mayor longitud de columna mejor eficiencia porque hay una mayor separación de platos teóricos y es mejor la interacción de la fase estacionaria con los analitos.

Número de platos teóricos (N). Es el número de “divisiones” (de pseudoequilibrios) que contiene una columna cromatográfica, las divisiones son similares a las capas estrechas en las columnas de destilación (Skoog et al., 2001). Se calcula con la siguiente ecuación;

$$N = 5.54 \times \left(\frac{tr}{W_{1/2}} \right)^2 \quad (4.5)$$

Una expresión equivalente a la anterior es la siguiente

$$N = 16 \times \left(\frac{tr}{W} \right)^2 \quad (4.6)$$

Donde:

tr: Es el tiempo de retención del analito

W: Corresponde a la base de cada triángulo (pico) formado en las señales que presenta el cromatograma.

$W_{1/2}$: Es el ancho a la mitad de la base del triángulo.

Constante de distribución (K). Muestra el equilibrio de distribución generado por la transferencia de un analito entre la fase móvil y la fase estacionaria. Es la razón entre los moles de analito en la fase móvil respecto a los moles de analito en la fase estacionaria:

generalmente expresada en función de la concentración molar de analito en la fase móvil (CM) y en la fase estacionaria (Cs) y está descrita por la expresión 4.7 (Skoog et al., 2001).

$$K = \frac{C_s}{C_M} \quad (4.7)$$

Factor de retención (K').

Es una medida de la capacidad de un analito para retenerse en una determinada columna, en otras palabras se utiliza para medir las velocidades de migración de los analitos en las columnas y se calcula con la ecuación 4.8 (Skoog et al., 2001).

$$K' = \frac{tr'}{t_0} = \frac{tr - t_0}{t_0} \quad (4.8)$$

Donde:

tr': Es el tiempo de retención corregido

tr: Es el tiempo de retención no corregido

t₀: Es el tiempo muerto (que es el tiempo que tardaría en atravesar el sistema cromatográfico un analito que no se retiene).

Selectividad (α). Es la medida de que tan afín es un analito *a* con respecto a un analito *b* en cierta fase estacionaria (ecuación 4.8). Si el tiempo de retención es grande, se dice que el analito es muy afín a la fase estacionaria. Esta afinidad depende de la polaridad de los analitos y de su temperatura de vaporización fundamentalmente, también depende de la naturaleza de la columna (Skoog et al., 2001).

Se dice que un analito eluye más rápido cuando su tiempo de retención es relativamente corto en la columna, es decir no interactúa mucho tiempo con la fase estacionaria esto debido a su naturaleza polar, semipolar o no polar. Por lo general el primer pico cromatográfico en el cromatograma es del analito menos afín (el que eluye más rápido).

$$\alpha = \frac{tr_a'}{tr_b'} \quad (4.9)$$

Resolución.

Es la separación entre dos picos adyacentes presentes en un cromatograma. Entre más separados estén mejor es la resolución (Skoog et al., 2001). Los factores de los que depende este parámetro se presentan en la siguiente ecuación general:

$$R_s = \frac{(t_{ra} - t_{rb})}{\frac{1}{2}(W_a + W_b)} \quad (4.10)$$

En donde:

W: Corresponde a la base de cada triángulo (pico) formado en las señales que presenta el cromatograma, para dos analitos *a* y *b*., subíndice *a* para el analito *a*, respectivamente lo mismo para *b*.

Los parámetros anteriores se pueden modificar si así se desea para tener una mejor eficiencia en la separación, por lo general se modifican *N*, *K* y α .

El detector

Principalmente se basa en alguna propiedad del analito a determinar, los más comunes para cromatografía de gases son: *FID (ionización de flama)*, *captura de electrones*, *de conductividad térmica*, *selectivo de nitrógeno y fósforo*, *fotométrico de llama* y *algunos sistemas acoplados*, entre otros (Stashenko y Martínez, 2010).

FID. Es un detector específico porque por lo general es para muestras orgánicas, debido a que se rompen enlaces en la combustión que se lleva a cabo en una flama generada por aire e hidrógeno. El analito se quema en la flama y desprende electrones que van a un colector que está asociado a un dispositivo que genera cambios en el voltaje cuando capta electrones. Esto es traducido en una señal que finalmente genera el cromatograma (Fuentes et al., 1998).

Captura de electrones. Es un detector específico, ya que exclusivamente es para analitos que sean capaces de capturar electrones, como por ejemplo los halógenos o las aminas. El dispositivo consta de una fuente de radiación nuclear beta que impacta contra los átomos de nitrógeno que provienen de una fuente de este elemento, enseguida se ioniza liberando electrones que son capturados por el analito (Fuentes et al., 1998).

De conductividad térmica. Es un detector universal, ya que todas las sustancias poseen un valor de conductividad térmica. Funciona con base en un sistema de resistencia, que al ir detectando los diversos analitos, va cambiando su valor de resistencia inicial (Fuentes et al., 1998).

Detector selectivo de Nitrógeno y Fósforo. Es un detector específico caracterizado por dar una respuesta selectiva a compuestos que en su estructura química contienen átomos de nitrógeno o fósforo (Stashenko y Martínez, 2010).

Fotométrico de llama. Es un detector que da una respuesta selectiva a compuestos que en su estructura química contengan átomos de azufre o fósforo (Stashenko y Martínez, 2010).

4.8.2 Cromatografía de Líquidos de Alta Eficiencia (HPLC)

Es una técnica física de separación que consta de una fase móvil líquida y una fase estacionaria que está compuesta por partículas porosas empacadas dentro de un tubo de acero inoxidable, estas partículas constan de un tamaño muy pequeño de entre 3 y 10 μm lo cual mejora la eficiencia de la separación de compuestos (Skoog et al., 2001).

Por otro lado este tipo de cromatografía maneja altas presiones para trasladar los analitos mediante la fase móvil hasta la columna, para esto necesita de bombas especiales (Chavarría, 2010).

El equipo para realizar HPLC tiene un sistema de bombeo de la fase móvil, debido a que se requieren vencer altas presiones. El bombeo de la fase móvil se realiza mediante bombas de flujo constante, que son de dos tipos: *impelentes de tipo jeringa* y *las de pistón único y doble pistón*. Las impelentes de tipo jeringa tienen un depósito donde la fase móvil está dentro de la bomba y un pistón conectado a un motor expelle la fase móvil hacia el sistema (Fuentes et al., 1998).

Por otro lado se encuentran las *bombas alternantes de pistón único y de doble pistón*. Las primeras cuentan con un sistema que ayuda al pistón a expeler la fase móvil a través de una válvula de dirección única (de control), en cambio las de doble pistón controlan los pulsos emitidos durante el proceso, cuando uno de los pistones expelle la fase móvil, el otro pistón comienza a llenarse de fase móvil, esto se lleva a cabo mediante un motor común a los dos pistones el cual hace que funcionen de manera recíproca y así puedan controlar las pulsaciones generadas durante el proceso (Fuentes et al., 1998).

Para realizar análisis mediante HPLC, es necesario que los analitos sean solubles en la fase móvil que generalmente es una mezcla de disolventes que se hace de acuerdo a las propiedades del compuesto a separar (polaridad). También se necesita que los líquidos utilizados en la mezcla tengan poca viscosidad, sean inertes y tengan una alta pureza (Skoog et al., 2001).

La fase móvil. Los disolventes utilizados como fase móvil en HPLC deben filtrarse con un tamaño de poro menor o igual a 5 μm y también deben desgasificarse (Fuentes et al., 1998), además deben cumplir ciertas características como alto grado de pureza, baja reactividad, alto poder solubilizante con respecto al analito, baja viscosidad, compatibilidad con el detector utilizado y adecuado punto de ebullición (Chavarría, 2010).

Las fases móviles (disolventes) más comunes para trabajar en HPLC son de polaridad variable, entre estas se encuentran: agua, etilenglicol, metanol, propanol, benceno, acetato de etilo, ciclohexano e isoctano, entre otros, e inclusive a veces se trabaja con mezclas de estos disolventes en diversas proporciones según lo requiera el análisis.

De acuerdo a lo anterior hay dos formas de trabajar las fases en HPLC: *Fase normal* y *fase reversa*.

Fase normal. Es cuando se trabaja con una fase estacionaria polar y una fase móvil no polar, ejemplo de esto podría ser donde la fase estacionaria sea alúmina o sílice microporosa y la fase móvil sea hexano o acetato de etilo (Chavarría, 2010).

Fase reversa. Es cuando se trabaja con una fase estacionaria no polar y una fase móvil polar, en este caso la fase estacionaria comúnmente tiene base en copolímero de estireno y divinilbenceno que se modifica químicamente con un compuesto de cierta polaridad según se requiera (Chavarría, 2010).

El inyector. Solo hay de un tipo, de inyección directa. El inyector se compone de una válvula de inyección que a su vez está formada por un tubo de acero inoxidable. Este sistema está formado por una especie de rizo que se conoce como *loop*, que es un componente semicircular que se comunica con varios huecos pequeños que tiene el tubo de acero inoxidable y que a la vez comunican al inyector con la columna y con el desagüe (Chavarría, 2010).

De acuerdo a lo anterior, se tiene una *posición de carga* y una *posición de inyección*, es decir el loop gira de acuerdo a lo que se realice. Cuando el sistema está en posición de carga, se introduce la muestra y el exceso de ésta se va al desagüe. Para la posición de inyección, el loop gira comunicando la porción remanente de analito con la columna. A continuación se presenta en la figura 4.23 el esquema del inyector para HPLC.

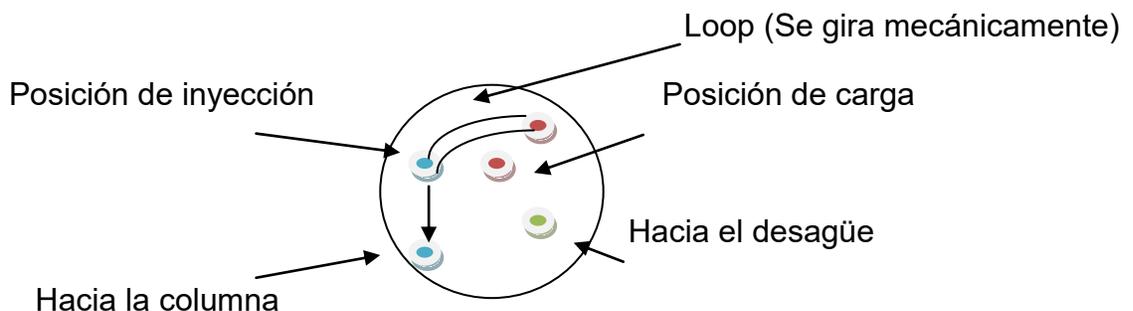


Figura 4.23. Esquema de un inyector de HPLC (Adaptado de Skoog, 2001).

La columna. Entre las columnas más comunes para HPLC, se encuentran las columnas rellenas con micropartículas porosas que pueden ser de sílice (muchas veces cubiertas con películas orgánicas que están física o químicamente unidas), alúmina, de una resina sintética de poliestireno-divinilbenceno o de intercambio iónico (Skoog et al., 2001). En ocasiones las esferas de sílice se unen químicamente al grupo octadecilo mediante la unión dimetilsilil, pero también a veces en vez de octadecilos pueden unirse otros grupos como octilo, amino, nitrilo, fenilo o metilo, según la polaridad que se requiera (Fuentes et al., 1998). En cuanto a la longitud de la columna la más común es de 25 cm, contando con aproximadamente de 40000 a 60000 platos teóricos por metro, aunque existen columnas con una longitud que va de 3 a 7.5 cm de longitud, pero con un tamaño de partícula menor que el utilizado para las columnas convencionales, cuyo número de platos teóricos es de aproximadamente 100000 por metro, lo cual indica una mayor eficiencia en la separación de los analitos de interés, con una reducción importante del tiempo de análisis, pero con la necesidad de utilizar bombas de ultra alta presión (Skoog et al., 2001).

Formas de trabajo. En HPLC, existen dos formas de trabajo que dependen de la naturaleza de los analitos, estas son: *isocrático* y *gradiente de elución*.

Isocrático. Significa que el sistema trabaja con un poder de elución constante, es decir, no cambia la proporción de la mezcla de disolventes. Se utiliza para analitos con propiedades fisicoquímicas parecidas (Fuentes et al., 1998).

Gradiente de elución. Se refiere a que el sistema va cambiando la proporción de la mezcla de los disolventes que constituyen la fase móvil. Se utiliza para analitos con propiedades fisicoquímicas distintas (Fuentes et al., 1998).

Detectores. Al igual que en gases, en HPLC hay una gran variedad de detectores que se basan en alguna propiedad física y/o química del analito. Entre los más comunes podemos encontrar los siguientes: *índice de refracción*, *UV-Visible*, *fluorescencia* y *los electroquímicos como el de conductividad y el amperométrico*.

De índice de refracción. Se podría decir que este es un tipo de detector universal, ya que la mayoría de las sustancias tienen índice de refracción. Cuando el equipo está operando, lo primero que se observa en el cromatograma es la línea base del disolvente, esto significa que el detector está detectando al disolvente mediante su índice de refracción, en cuanto la señal cambia seguramente se está detectando uno de los analitos junto con el solvente. Esta diferencia en la señal se amplifica para dar las señales correspondientes al analito en el cromatograma (Skoog et al., 2001). Su principal desventaja de este detector es su falta de selectividad y que no puede utilizarse en modo gradiente.

De UV-Visible. El principio de funcionamiento de los detectores de absorbancia es el paso de uno o varios haces de luz a través de la muestra con el fin de obtener datos de absorbancia

en función del tiempo, generando así las señales correspondientes a los analitos en el cromatograma. Los detectores más comunes son aquellos que consisten en un espectrofotómetro con un sistema de barrido, algunos solo abarcan la radiación ultravioleta y otros la radiación ultravioleta y el espectro visible. Los detectores más potentes de ultravioleta, son los de diodos en serie, tal es así que generan espectros en unos pocos segundos y además pueden presentar los datos cromatográficos en tercera dimensión si así se desea (Skoog et al., 2001).

Los detectores de UV-Visible son específicos, ya que detectan analitos con estructuras químicas conjugadas e insaturadas, además de compuestos que absorben radiación electromagnética en el visible y que por lo general tienen un cambio de coloración. Este tipo de detector generalmente tiene buena sensibilidad e intervalo lineal, además puede emplearse en modalidad de gradiente y es poco sensible a los cambios en el caudal y la temperatura (Chavarría, 2010).

De fluorescencia. Es un detector selectivo, ya que se basa en el fenómeno de fluorescencia (absorción de determinada cantidad de energía en forma de radiación electromagnética por parte de una sustancia y emisión de una cantidad de energía menor por esa sustancia), generado por cierto tipo de analitos. En algunos casos se pueden modificar los analitos mediante reacción química (derivatización) para presentar fluorescencia y ser detectados. (Chavarría, 2010).

De conductividad. Es un detector selectivo a iones, ya que solo funciona para sustancias que producen iones, por lo general en disolución. Al detectar las señales de los analitos se producen cambios en el valor inicial de conductividad eléctrica que viene dada por el efluente proveniente de la columna (Chavarría, 2010).

Nota. Los parámetros de columnas descritos para Cromatografía de Gases, también aplican para HPLC. En HPLC también se obtienen cromatogramas parecidos a los que se obtienen en CG. Los parámetros obtenidos para CG y HPLC también dependen del proceso de fabricación de la columna, hay ocasiones en que se pueden optimizar.

4.8.3 Comparación de ventajas y desventajas entre Cromatografía de Gases, Sistemas Acoplados y HPLC

Por otro lado se pueden mencionar las ventajas que generalmente se consideran más importantes cuando se usa el HPLC en comparación con los sistemas CG y CG-SM. En HPLC se pueden introducir compuestos termolábiles y no termolábiles, a diferencia de CG y CG-SM donde es necesario volatilizar la muestra, esto debido a que existen sustancias que se descomponen fácilmente con los cambios de temperatura (son térmicamente inestables). Otra de las ventajas que presenta HPLC frente a estos sistemas, es que se pueden introducir compuestos de alto peso molecular como proteínas, aminoácidos, ácidos nucleicos entre

otros, sin que se descompongan, además los tiempos de análisis disminuyen y la cantidad de los disolventes que se pueden usar genera una amplia gama de polaridades dando diversas posibilidades de elección de acuerdo a la naturaleza del analito (Fuentes et al., 1998). Por último es necesario mencionar que se disminuyen las pérdidas de analito debido al mecanismo de introducción de muestra en estos instrumentos de HPLC, aunque como se mencionó anteriormente, para los sistemas acoplados es mejor la sensibilidad del análisis fisicoquímico.

Uno de los equipos para realizar análisis cromatográfico de alta eficiencia es el sistema acoplado CG-MS, que cuenta con detector de espectrómetro de masas el cual aumenta la sensibilidad del análisis, la desventaja es que es un equipo de elevado costo, aunque presenta buenos resultados (Skoog et al., 2001). Por otro lado el equipo acoplado HPLC-MS traería mejores resultados debido a que además de tener las características del HPLC, cuenta con detector de espectrómetro de masas, solo que el problema que se ha presentado entre los fabricantes, es el contraste entre los volúmenes utilizados en HPLC y los requerimientos de vacío en MS, aunque cuando se utilizan columnas microcapilares con los sistemas acoplados, se prevé un futuro prometedor, la desventaja es que su disponibilidad es un poco limitada en el mercado (Skoog et al., 2001). Por otro lado el HPLC es un equipo que presenta buenos resultados garantizando la confiabilidad del análisis, aunque una gran parte del análisis depende de las habilidades técnicas del analista.

4.8.4 Análisis químico cuantitativo en cromatografía

Existen cinco métodos generales para realizar cálculos cuantitativos en un análisis cromatográfico, estos son: normalización de áreas, factores de respuesta, curva de calibración por estándar externo, curva de calibración por estándar interno y adiciones patrón (Chavarría, 2010).

Normalización de áreas

Se refiere al cálculo del porcentaje del analito presente en la muestra con respecto a los demás analitos contenidos en la muestra (ecuación 4.11). Para utilizar este método se considera que todos los analitos deben eluir, deben ser detectados y deben tener la misma sensibilidad.

$$\% \text{ área } x = \left(\frac{A_x}{\sum A_i} \right) \times 100 \quad (4.11)$$

% área x significa el porcentaje del analito presente en la muestra, A_x se refiere al área del analito, el término $\sum A_i$ significa la suma de todos los demás compuestos que contiene la muestra.

Factores de respuesta

Estos factores se utilizan cuando los analitos en una muestra presentan diferentes respuestas frente al detector, es decir las áreas de los analitos no son directamente proporcionales a la composición porcentual. Una vez determinados los factores de respuesta pueden usarse para calcular la composición porcentual. El factor de respuesta (F_x) se calcula dividiendo el área presentada por el analito (A_x) cuando se inyecta al cromatógrafo entre la respectiva concentración correspondiente a cada pico cromatográfico (C_x), la ecuación 4.12 muestra la relación de estas variables:

$$F_x = \frac{A_x}{C_x} \quad (4.12)$$

Curva de calibración por estándar externo

En este método se preparan disoluciones del analito puro de distintos valores de concentraciones conocidas y se grafican en función del área del pico cromatográfico que presentan después de inyectarse al cromatógrafo. El gráfico de área en función de la concentración se le conoce con el nombre de curva de calibración por estándar externo y se muestra en la figura 4.24. El gráfico deberá abarcar un intervalo de concentraciones en las que se espera encontrar la concentración del analito problema por interpolación. La curva de calibración debe ser lineal y pasar por el origen.

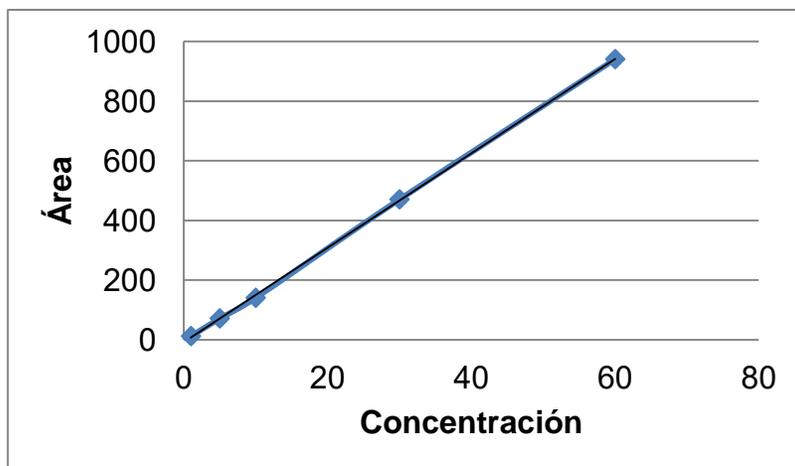


Figura 4.24. Curva de calibración por estándar externo.

Es necesario utilizar los factores de respuesta de cada analito para realizar los cálculos que conducen a la concentración del analito problema, ya que los detectores dan una respuesta que es proporcional a la concentración. Este método sigue un modelo lineal de respuesta en función de la concentración encontrando un factor de respuesta como factor de proporcionalidad, la ecuación 4.13 es la que se utiliza para realizar los cálculos finales.

$$\text{Respuesta} = F \cdot \text{Concentración} \quad \text{Modelo lineal}$$

$$\text{Área} = F \times \text{Concentración de analito} \quad (4.13)$$

Curva de calibración con estándar interno.

Este método es muy parecido al de estandarización externa, solo que aquí además de tener diferentes concentraciones de estándar externo, a cada punto de la curva de calibración (cada disolución de diferente concentración) y a la muestra, se le adiciona la misma cantidad de una sustancia llamada estándar interno, que cuenta con propiedades fisicoquímicas muy parecidas a las del analito, esto se hace con el fin de corregir la inyección y mantener constante la relación de áreas. A este método también se le llama curva de calibración relativa, debido a que se obtienen factores de respuesta relativos y además también sigue un modelo lineal (figura 4.25).

Al igual que en el método de calibración por estándar externo, la concentración problema se obtiene por interpolación dentro de la curva de calibración a partir del valor de área de la muestra problema obtenida en el análisis cromatográfico.

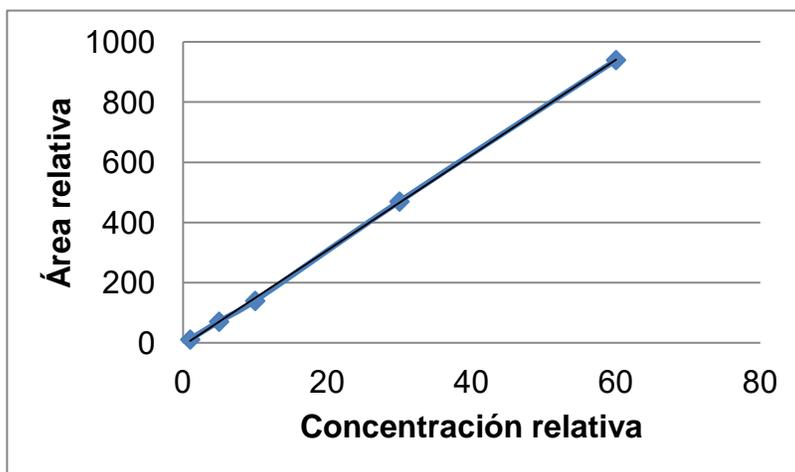


Figura 4.25. Curva de calibración con estándar interno.

Las relaciones 4.14, 4.15, 4.16 y 4.17 son las que se utilizan para realizar los cálculos que conducen a la concentración final del analito.

$$A_{rel} = \frac{A_{std}}{A_{std \text{ interno}}} \quad (4.14)$$

$$C_{rel} = \frac{C_{std}}{C_{std \text{ interno}}} \quad (4.15)$$

$$Frr = \frac{Arel}{Crel} \quad (4.16)$$

$$Arel = Frr \times Crel \quad (4.17)$$

En donde:

Arel= Área relativa

Astd= Área del estándar

Astd interno= Área del estándar interno

Crel= Concentración relativa

Cstd= Concentración del estándar

Cstd interno= Concentración del estándar interno

Frr= Factor de respuesta relativo

Adiciones patrón.

Este método consiste en la adición de concentraciones conocidas de estándar a la muestra en orden creciente y posteriormente se grafican las áreas obtenidas contra la concentración adicionada (Cañadida), se extrapola al punto del eje "x" en que "y"=0. Aquí no se tiene lo que se conoce como estándar cero o muestra sin estándar, como en otros métodos donde sería el primer punto de la recta. En este método se asume la respuesta como cero en el modelo lineal:

$$0 = mx + b$$

Que por la figura 4.26 este modelo representa los parámetros presentes en el gráfico

$$\text{Área} = m \times Ca + b \quad (4.18)$$

En donde

m= pendiente

Ca= Concentración añadida

b= Ordenada al origen

De acuerdo a la curva de calibración por adiciones patrón se tiene una pendiente negativa (-m) y despejando x se tiene:

$$(0 - b)/-m = x$$

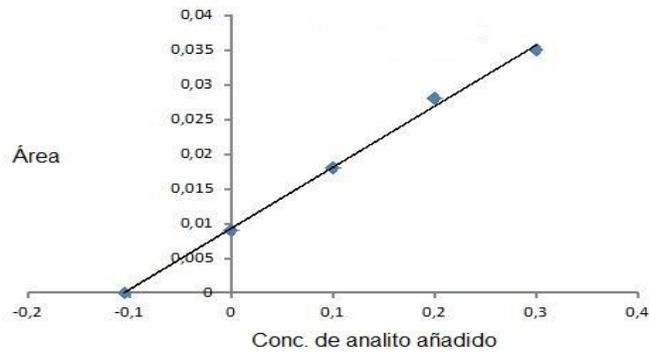


Figura 4.26. Curva de calibración por adiciones patrón.

Donde x es la concentración del analito en la muestra analizada. Este método se utiliza cuando la concentración del analito es muy pequeña o cuando la matriz es compleja.

5 METODOLOGÍA

5.1 DESCRIPCIÓN DEL SITIO DE ESTUDIO

El Parque Nacional de las Lagunas de Montebello fue declarado en 1959 como área natural protegida, ya que es proveedor de recursos hídricos y naturales, por lo tanto es un entorno que contribuye a la absorción de gases efecto invernadero, a la preservación de valores paisajísticos y a la conservación de los suelos (Duran et al., 2009).

La zona donde se localiza el Parque Nacional Lagunas de Montebello está ubicada en el sureste del estado de Chiapas muy cerca del límite fronterizo con Guatemala (figura 5.1), cubre un área total de 60 Km² formada principalmente por roca carbonatada proveniente de los procesos cársticos (Duran, Et. al., 2009).

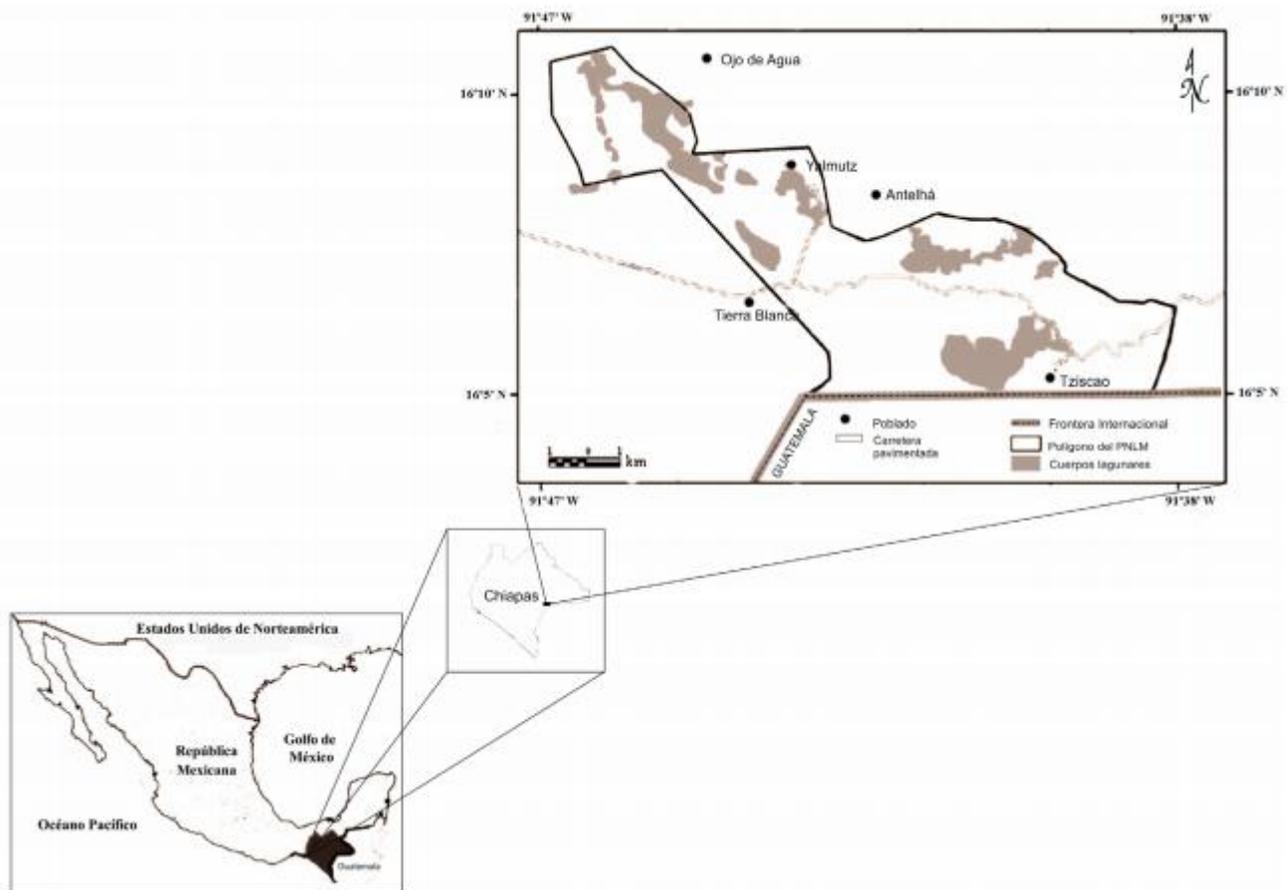


Figura 5.1. Localización del Parque Nacional Lagunas de Montebello. (Fuente: Duran et al., 2009)

El sitio abarca parte de los municipios de La Trinitaria y La Independencia y geográficamente se ubica en las coordenadas 16° 04' 40" y 16° 10' 20" latitud norte, 91° 37' 40" y 91° 47' 40" de longitud oeste (DOF, 2009).

Por otro lado Duran, et. al., (2009) mencionan que la zona cuenta con un clima de bosque templado con asociaciones de bosque de coníferas, bosque de latifoliadas, bosque mesófilo de montaña, vegetación riparia y bosque de cultivo. De acuerdo con CONABIO (2012), el bosque templado está compuesto de comunidades dominadas por árboles altos mayormente pinos y encinos acompañados por otras varias especies, que habitan en zonas montañosas con clima templado, crecen en suelos variados desde limosos a arenosos y moderadamente ácidos, por lo general con abundante materia orgánica y hojarasca. Se estima que los bosques templados contienen 7000 especies de plantas y se desarrollan en zonas con temperaturas promedio entre 12° y 23° C, aunque en invierno la temperatura puede llegar por debajo de cero grados. Para el caso del Parque Nacional Lagunas de Montebello la temperatura anual promedio se encuentra alrededor de los 17° C y la precipitación anual es de 1862 mm (DOF, 2009), la cual se divide en dos periodos; el periodo húmedo (de mayo a diciembre) y el periodo seco (enero a abril).

Las especies animales que se pueden encontrar son: venado de cola blanca, lince, puma, armadillo, tlacuache, zorra gris, mapache, conejo serrano, ardilla voladora, ardilla gris, coatí norteño, serpiente de cascabel cola negra, serpiente de cascabel transvolcánica, clarín jilguero, azulejo garganta azul, carpintero mayor, carpintero bellotero, águila real, águila cola roja, cernícalo americano, gavilán pecho rojo, mariposas, escarabajos, entre otros (CONABIO, 2012), además especies acuáticas como peces, ranas arborícolas, sapos (*Bufo Marinus*) y tortugas (CONANP, 2011).

En cuanto al relieve, la zona está formada principalmente por roca caliza proveniente posiblemente de materiales sedimentarios consolidados a lo largo del tiempo (Duran et al., 2009). Este tipo de rocas se encuentran plegadas debido a los procesos cársticos, que son procesos referidos a la disolución de los carbonatos presentes en las rocas por acción del agua que se infiltra a través de fracturas, poros, impurezas, etcétera (DOF, 2009). La carstificación viene acompañada de la acumulación de materiales residuales en las calizas, principalmente arcillas, las cuales junto con cierto porcentaje de arenas constituyen las unidades litológicas (unidades de rocas formadas, destruidas y transformadas en otras rocas) presentes en el sitio. A lo largo de la zona se pueden observar depósitos fluviales en los cauces y arroyos, los cuales tienen composición variable que va desde mantos arcillosos, arcilloso-arenoso, arenas, guijarros hasta cantos rodados (DOF, 2009).

Aunado a esto, los suelos tienen su origen en las calizas, los sedimentos fluviales y lacustres. De acuerdo a su clasificación edafológica los suelos que se encuentran en la zona Parque Nacional Lagunas de Montebello son: litosoles, rendzinas, vertisoles, acrisoles,

fluvisoles y gleysoles; algunos de ellos son ricos en contenidos de arcilla y materia orgánica (DOF, 2009).

Los litosoles y las rendzinas ocupan la mayor superficie del parque, se encuentran en las partes más inclinadas de las laderas y lomeríos. Las rendzinas son suelos pedregosos con una capa superficial abundante de materia orgánica que descansa sobre piedra caliza (INEGI, 2004) tienen una mejor capacidad de retención de agua que los litosoles, ya que se encuentran en las laderas menos pronunciadas. Los litosoles son suelos asentados sobre roca dura con baja capacidad de retención de agua, prácticamente se generan por procesos erosivos, aunque en ocasiones existe la posibilidad de que, dependiendo de la inclinación del sitio, las rendzinas se conviertan en litosoles a causa de la erosión (DOF, 2009).

Por otro lado los vertisoles son suelos que se caracterizan por su alto contenido en arcillas (INEGI, 2004), ocupan las partes bajas del relieve, las depresiones al pie de los lomeríos cársticos hacia el noreste del parque y las laderas con poca inclinación (DOF, 2009).

Los acrisoles se ubican en las laderas montañosas de suave pendiente, se caracterizan por acumular arcilla en el subsuelo, además de que son suelos muy ácidos y pobres en nutrientes (INEGI, 2004).

En el sitio también se encuentran los gleysoles que son suelos que se caracterizan por presentar colores grises, azulosos o verdes al saturarse con agua, por lo general en México predominan los arcillosos (INEGI, 2004), se encuentran en las partes más bajas del relieve situándose en las depresiones influenciadas por el manto freático y en las playas contiguas a grandes cuerpos lacustres (DOF, 2009).

Por último se tienen los fluvisoles que son suelos cercanos a los ríos, cuentan con estructura débil, debido a que se forman de materiales acarreados por el agua. Estos suelos presentan capas alternadas de arena con piedras o gravas redondeadas (INEGI, 2004). En el sitio se encuentran en las laderas de suave pendiente y cubiertas por bosque de coníferas y latifoliadas, además presentan colores rojizos y amarillentos (DOF, 2009).

La morfología y la forma del relieve del sitio además de ser modificada por los procesos erosivos debidos a las condiciones climáticas, se debe en gran parte a los procesos cársticos, ya que la carstificación influye en el proceso de formación de diversas unidades litológicas y además propicia la formación de grandes conductos subterráneos y cuevas con características geomorfológicas típicas (DOF, 2009).

El sistema lagunar de Montebello de origen kárstico mostrado en la figura 5.2, está conformado por más de 50 lagos perennes e intermitentes de diversos tamaños y tonalidades, dentro de los cuales siete de ellos conforman una gran parte del sistema, estos son: San Lorenzo, Bosque Azul, Peninsular, Encantada, Esmeralda, San Bartolo y Peñasquito, los cuales forman parte del sistema Tepancoapan (13 km), le siguen en orden

descendiente respecto a dimensiones de longitud los sistemas de Tzisco (3.6 Km), Montebello (2 Km) y Pojoj (1 Km) (CONANP, 2007).

Por otro lado, el complejo lacustre del Parque, principalmente se alimenta de los sistemas de aguas freáticas cársticas (DOF, 2009). Algunos de los lagos están comunicados entre sí por conductos subterráneos y pequeños canales superficiales, el agua subterránea y el agua proveniente de las lluvias son las que alimentan también a estos cuerpos lacustres.

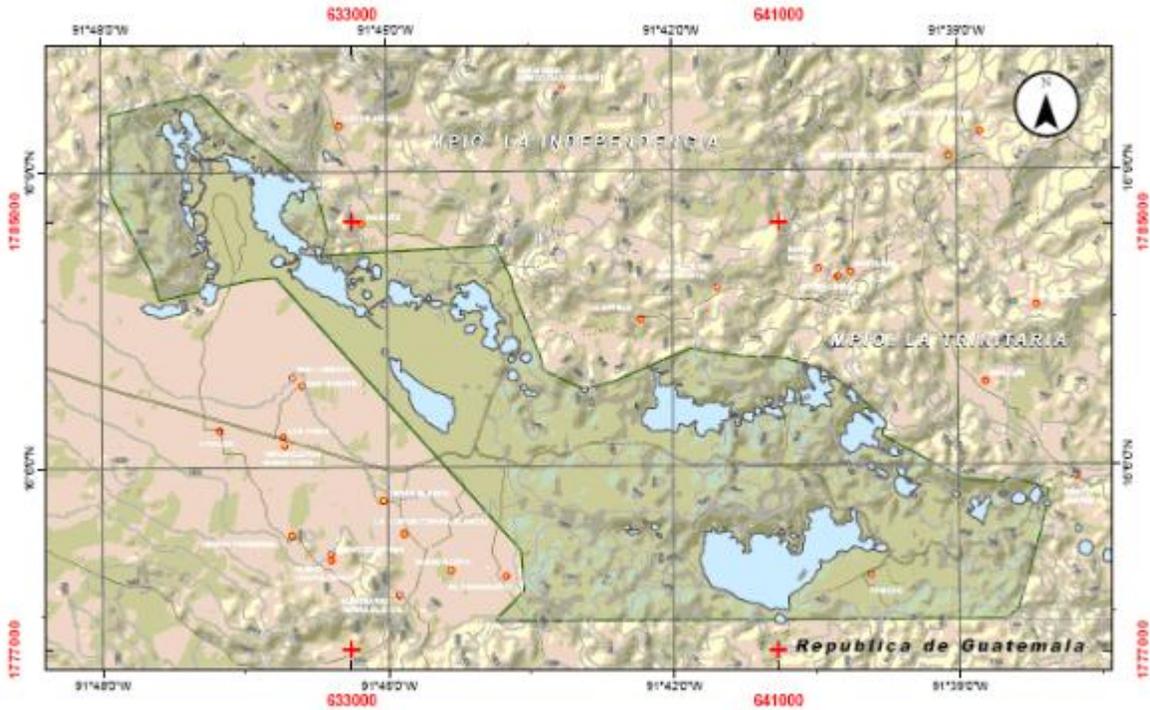


Figura 5.2. Mapa de ubicación del sistema lagunar de Montebello Chiapas (Fuente: DOF, 2009).

5.2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

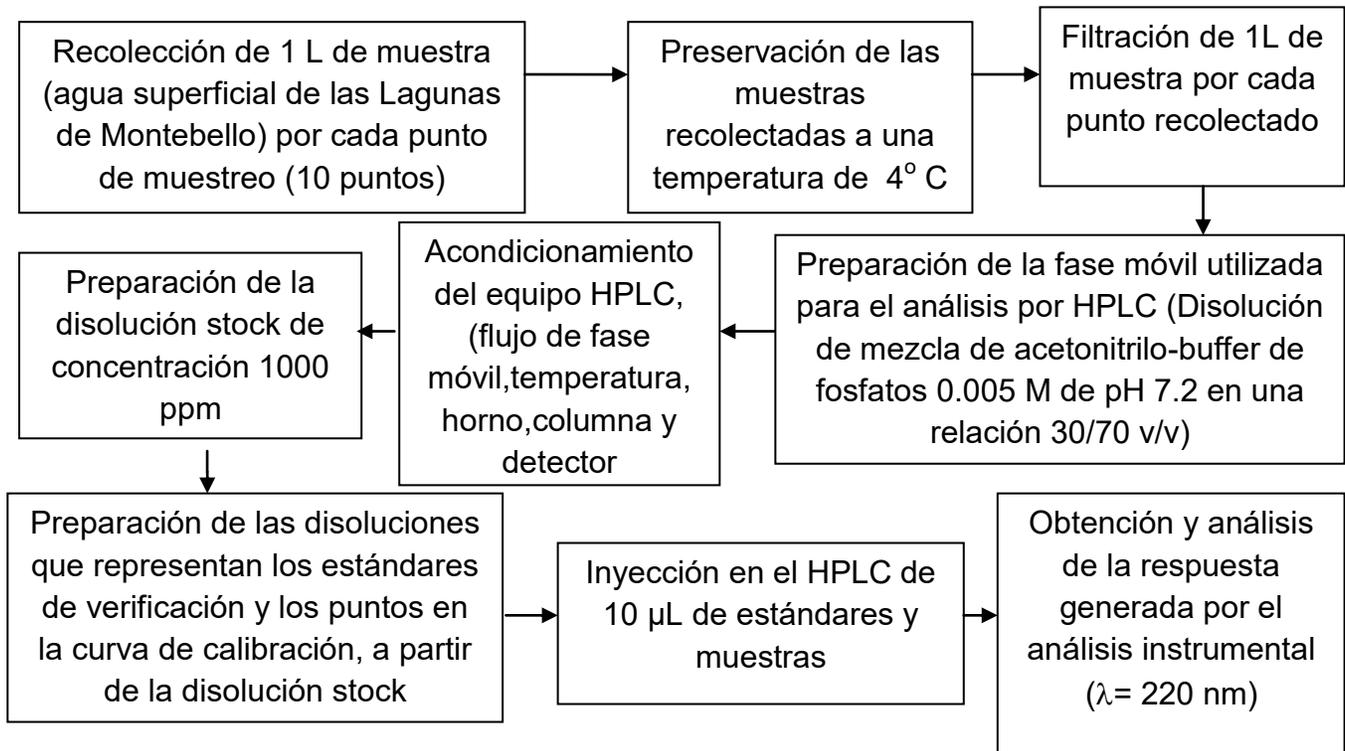


Figura 5.3. Diagrama de flujo del desarrollo experimental para el análisis de atrazina en agua superficial mediante HPLC.

5.2.1 Desarrollo en campo. Muestreo

5.2.1.1 Equipo y reactivos.

- Medidor multiparamétrico de Hanna® Instruments 9812 (Para medir pH, temperatura, conductividad eléctrica y sólidos totales disueltos).
- Soluciones buffer con valor de pH: 4, 7 y 10 (Utilizadas para calibrar el medidor multiparamétrico).
- Soluciones estándar; HI7031L con valor de conductividad de 1413 µS/cm (Utilizada para calibrar el conductímetro).

El muestreo se realizó en el mes de agosto del 2014, para el lavado del material utilizado en la toma de muestra se siguieron las recomendaciones presentadas en el Handbook Analytical Methods; Compiled by the Technical Committee of the Pond Dynamics/ Aquaculture Collaborative Research Support Program 1992. Durante la recolección de muestra se utilizó equipo instrumental calibrado y con él se midieron los siguientes parámetros fisicoquímicos; pH, conductividad eléctrica (CE), sólidos totales disueltos (STD) y temperatura, los cuales

dan indicio de la calidad del agua y permiten llevar a cabo el análisis requerido (CONANP, 2009).

Los sólidos totales disueltos (STD) se refieren a la materia disuelta o suspendida en un medio acuoso, este tipo de partículas pueden ser de origen orgánico e inorgánico. Los STD pueden afectar de manera significativa la calidad del agua por lo general son de mal agrado para el paladar y pueden ser perjudiciales para la salud. Este parámetro mide el total de residuos sólidos filtrables (sales y residuos orgánicos) a través de una membrana con poros de 2 μm o menor (NMX-AA-034-SCFI-2001, 2001).

La conductividad eléctrica es una expresión numérica de la capacidad de una disolución para conducir corriente eléctrica, esta depende de la cantidad de iones presentes en el medio, de su movilidad, de su valencia, de su concentración relativa y de la temperatura. Este parámetro es importante ya que da una idea del grado de mineralización del agua natural, potable, residual, residual tratada, de proceso o para uso en el laboratorio (CONANP, 2009).

Por otro lado, el pH es un parámetro fisicoquímico que permite conocer la calidad de la vida de la flora y la fauna acuática (CONANP, 2009), además permite preservar la muestra, que dependiendo del tipo de análisis que se quiera realizar (determinación de cianuros, determinación de metales pesados, determinación de nitrógeno, etc.) se deben regular los niveles en los valores del pH de la muestra en caso de ser necesario. Al igual que el valor de pH, la temperatura también es un parámetro que presenta ciertos criterios que permiten predecir la calidad de vida marina, además es necesario controlarla durante la preservación de la muestra (CONANP, 2009).

Para los fines del estudio se tomaron muestras a 1 metro de profundidad en los diversos puntos lacustres con sus correspondientes claves (Figura 5.4): San Lorenzo (S02, S04, S06, S08, S09), Balemteic (BT01, BTO3), Bosque Azul (B07), Yalmus (Y01), Vuelta el agua (V02). Estas muestras se preservaron en frío a una temperatura aproximada de 4°C para su posterior análisis.



Figura 5.4. Mapa que presenta los puntos lacustres de muestreo.

5.2.2 Desarrollo experimental en el laboratorio. Análisis químico cuantitativo

5.2.2.1 Equipo y materiales

El siguiente paso fue la filtración de 1 litro de muestra para cada punto lacustre recolectado en envase de polietileno. La filtración se realizó con un equipo de filtrado como el que se muestra en la figura 5.5 con las siguientes características:



Figura 5.5. Equipo de filtración.

- Equipo de filtración: Glass Microanalysis, Filter Holder Assembly.
- Papel filtro: Sartorius Biolab Products, con tamaño de poro de 0.45 μm , filtro de poliamida.
- Bomba para vacío: Thomas Industries, V: 115 volts, Hz: 60, A: 3.5.
- Matraz Kitasato Pyrex de capacidad de 1000 mL.

Para la detección y cuantificación de la atrazina (ATZ) se usó el método de separación cromatográfico HPLC validado descrito en el documento: protocolo para la determinación y cuantificación simultánea de ATZ, DEA y HA por medio de CLAR-UV-DAD elaborado por Olivia Zamora Martínez, Laboratorio de Cromatografía, Instituto de Geología, UNAM, que utiliza una columna ODS2 de 250 x 4.0 mm empacada con partículas de 5 μm . Dicho método funciona para determinar atrazina y dos de sus principales metabolitos (hidroxiatrazina y desetilatrazina) en extractos de suelo y cuerpos de agua, para el caso de las muestras de agua de las Lagunas de Montebello se probó introduciendo directamente las muestras de agua en el cromatógrafo.

Este método presenta los siguientes valores de los parámetros estadísticos con relación a la atrazina (tabla 5.1) que aseguran la confianza en los resultados en extractos de suelo.

Tabla 5.1 Parámetros estadísticos del método de determinación y cuantificación de atrazina para matriz suelo.

| Parámetro | Valor |
|---|---------------------|
| Intervalo lineal (mg/L) | 0.1- 40 |
| n | 24 |
| Pendiente (m) | 93200 +/- 1200 |
| Ordenada al origen (b) | 5000 +/- 20000 |
| Coefficiente de determinación (R^2) | 0.9996 |
| Ecuación de regresión | $y = 93200x + 5000$ |

A continuación se describen las características de la instrumentación, los materiales y los reactivos utilizados durante el análisis.

Instrumentación y materiales.

- Cromatógrafo de líquidos constituido por una bomba binaria de la marca Waters modelo 1525, con un automuestreador marca Waters modelo 717 plus y un detector UV-DAD marca Waters modelo 2998.
- Un purificador y desionizador de agua, Milli-Q modelo 185 de Millipore.
- Balanza analítica con capacidad de 210 mg y precisión de 1 mg, de la marca OHAUS modelo explorer.
- Filtros de nylon para jeringa de tamaño de poro de 0.45 μm marca millipore.

Reactivos.

- Atrazina con una pureza del 98.9%, Chem Service.
- Acetonitrilo, grado CLAR 99.9 %, Honey Well.
- Metanol, grado CLAR > 99.8 %, Tecsiquim.
- Buffer de fosfatos pH 7.2 a 25° C, Sigma Aldrich.
- Agua ultra pura, resistividad 18.2 MΩ x cm a 25° C.

5.2.2.2 Método cromatográfico. Características del sistema analítico y acondicionamiento del equipo

Fase estacionaria

Se utilizó como fase estacionaria una columna empacada Spherisorb ODS2 (250 x 4 mm), con partículas de tamaño de 5 µm de la marca Waters®, conocida comúnmente como C18 (de naturaleza no polar).

Fase móvil

Como fase móvil se utilizó una mezcla de acetonitrilo-buffer de fosfatos 0.005 M de pH 7.2 en una relación 30/70 v/v. Para la preparación de esta mezcla se pesaron aproximadamente 0.72 g del buffer de fosfatos de pH 7.2 y se llevaron a un volumen de 1000 mL con material volumétrico, en un matraz volumétrico de capacidad de 1L, posteriormente esta disolución se hizo pasar por un sistema de filtración utilizando una membrana de 0.45 µm de tamaño de poro. En otro matraz volumétrico de 1L se colocaron aproximadamente 300 mL de acetonitrilo para finalmente añadir la disolución de fosfatos anteriormente descrita hasta la marca del aforo, la mezcla resultante se agito hasta su completa homogenización.

Preparación de las disoluciones stock y de los puntos de la curva de calibración.

Disolución stock de atrazina; concentración aproximada de 1000 ppm. Se pesaron en la balanza analítica aproximadamente 100 mg de estándar de atrazina (la cantidad de masa pesada se registro en la bitácora), enseguida se colocaron en un matraz volumétrico de 100 mL y se llevaron al aforo con metanol grado HPLC, obteniendo finalmente una disolución de atrazina de concentración aproximada de 1000 ppm, que fue conservada en refrigeración en un frasco de color ámbar para evitar su degradación.

Nota. Las disoluciones de los estándares para construir las curvas de calibración, así como los estándares de verificación, se prepararon el mismo día del análisis mediante la dilución de la disolución stock de atrazina. Cuando el sistema fue acondicionado, se inyectaron los estándares y las muestras correspondientes, utilizando un volumen de inyección de 10 µL.

Condiciones cromatográficas durante el análisis.

Se trabajó en condiciones de flujo de fase móvil de 1 mL/min, en modo isocrático y los analitos se monitorearon en un valor de longitud de onda de 220 nm. El tiempo de corrida para el análisis de atrazina fue de 10 minutos.

Puntos de la curva de calibración.

De la disolución stock preparada anteriormente se tomaron las correspondientes alícuotas para preparar los estándares de calibración (0.1, 1, 5, 20 y 40 mg/L) y de verificación (10 mg/L) de atrazina.

6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

La tabla 6.1 presenta los valores de los parámetros fisicoquímicos obtenidos para los puntos muestreados.

Tabla 6.1 Valores de los parámetros fisicoquímicos obtenidos en los puntos de muestreo.

| Laguna | Clave | Fecha | pH | Temperatura (°C) | Conductividad eléctrica (µS/m) | Sólidos Totales Disueltos (ppm) |
|-----------------------|-------|------------|------|------------------|--------------------------------|---------------------------------|
| Balemtetic | BT01 | 28/08/2014 | 9.17 | 25.4 | 655 | 328 |
| Balemtetic | BT03 | 28/08/2014 | 9.30 | 25.1 | 721 | 359 |
| Bosque Azul | B07 | 26/08/2014 | 8.77 | 22.9 | 520 | 260 |
| San Lorenzo | S02 | 27/08/2014 | 9.10 | 26.2 | 621 | 311 |
| San Lorenzo | S04 | 27/08/2014 | 9.08 | 24.5 | 632 | 315 |
| San Lorenzo | S06 | 27/08/2014 | 9.12 | 24.2 | 627 | 315 |
| San Lorenzo | S08 | 27/08/2014 | 9.06 | 23.6 | 611 | 304 |
| San Lorenzo | S09 | 27/08/2014 | 9.01 | 26.7 | 588 | 298 |
| Yalmus | Y01 | 26/08/2014 | 9.00 | 27.8 | 542 | 263 |
| Vuelta el agua | V02 | 27/08/2014 | 8.86 | 27.3 | 743 | 370 |

Los valores numéricos de los parámetros fisicoquímicos pH, temperatura, conductividad eléctrica obtenidos en el muestreo se encuentran en condiciones aceptables que no representan un riesgo para la calidad de vida de la flora y fauna marina, aunque se

encuentran dentro de los límites máximos permisibles (NOM-CCA-031-ECOL/1993 y la NOM-001-ECOL-1996) es necesario evaluar temporalmente estos valores para identificar los ligeros cambios que lleguen a presentarse y puedan amenazar la calidad de vida marina (CONANP, 2009). Por otro lado los STD tienen una proporcionalidad directa con la conductividad eléctrica (a mayor conductividad eléctrica, mayor STD) y por lo tanto los niveles detectados durante el muestreo no representan riesgos ecológicos ni de salud.

Con la finalidad de determinar la concentración de atrazina en las muestras de estudio se preparó la curva de calibración correspondiente. A continuación se presenta la tabla que relaciona las concentraciones de los estándares con su respectiva respuesta en el detector.

Tabla 6.2 Área (respuesta) en función de la concentración de ATZ.

| Concentración (ppm) | Atrazina (Área) |
|---------------------|-----------------|
| 0.1 | 8087.168649 |
| 1 | 83952.72433 |
| 5 | 432937.146 |
| 20 | 1763706.418 |
| 40 | 3814513.208 |

A continuación se muestra el gráfico (figura 6.1) que representa la curva de calibración.

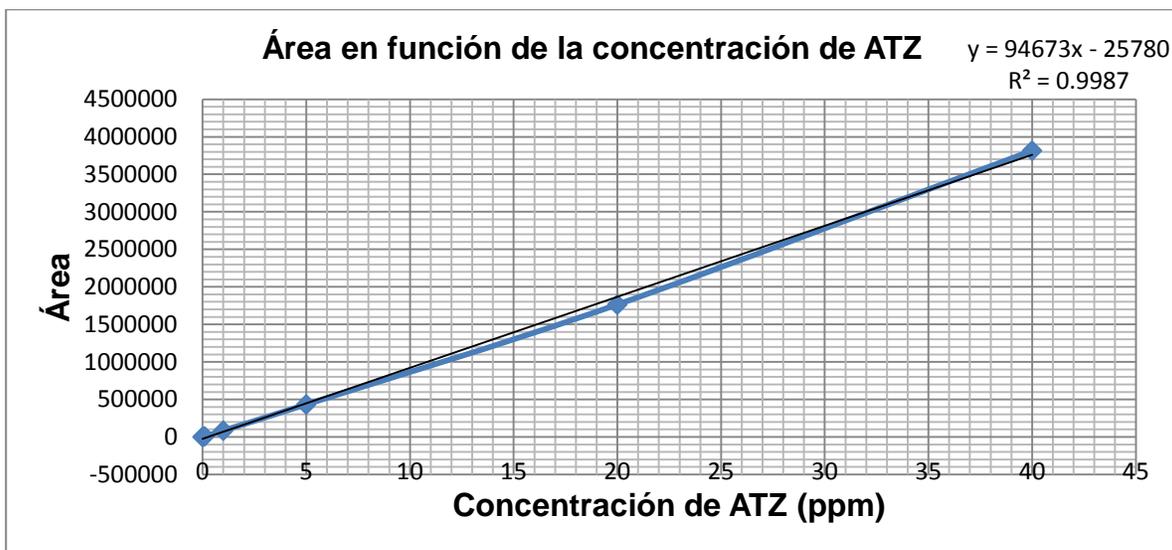


Figura 6.1. Gráfico de área en función de la concentración de atrazina.

En este gráfico se observa que existe una respuesta lineal de la señal del detector en función de la concentración de atrazina (coeficiente de determinación >0.998) y una alta sensibilidad

(valor de pendiente muy alto). A continuación se presenta el cromatograma obtenido al analizar un estándar de 10 mg/L de atrazina.

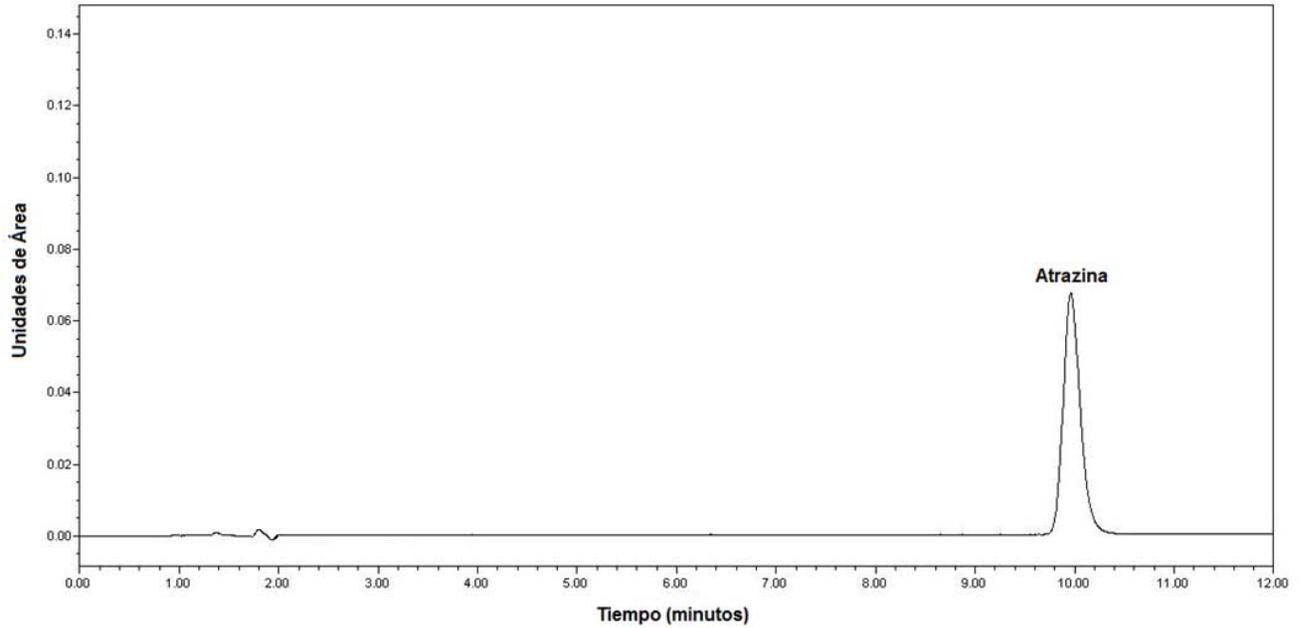


Figura 6.2. Cromatograma de un estándar de 10 ppm de atrazina

El cromatograma obtenido muestra una señal en un tiempo aproximado de 10 minutos que pertenece a la atrazina, como se puede observar no se presentan señales adicionales cercanas al tiempo de retención del analito de estudio que pueden interferir durante el análisis de atrazina en las muestras de estudio (figura 6.3).

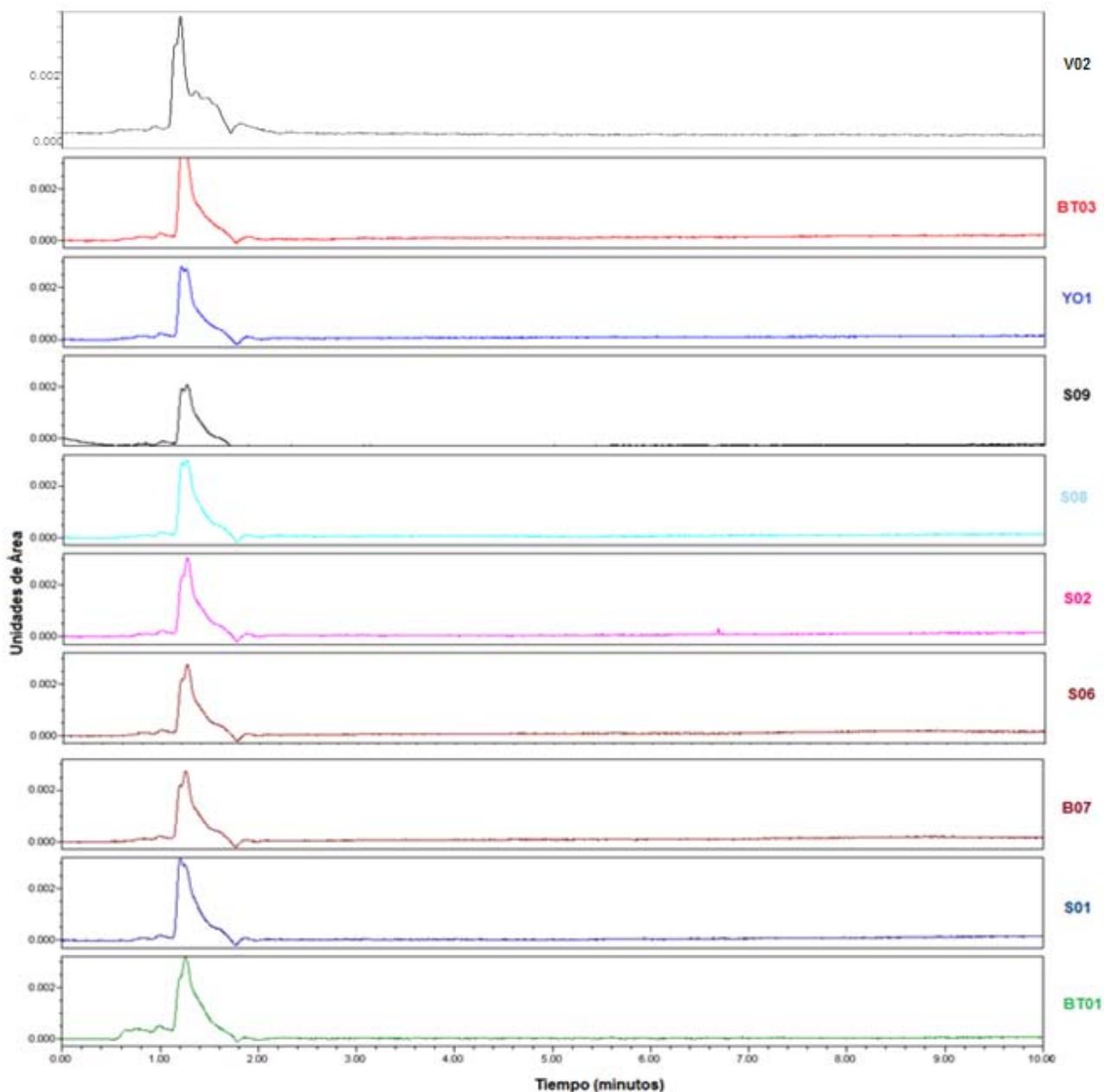


Figura 6.3. Cromatogramas de las muestras problema de agua (con sus respectivas claves) tomadas de las Lagunas de Montebello Chiapas.

De acuerdo con los resultados obtenidos en el tiempo de retención en el que eluye la atrazina, bajo las condiciones de trabajo, no se observa ninguna señal, por lo que se puede decir que el contenido de atrazina en las muestras de agua, no es detectable. En los cromatogramas de la muestra problema solo se observa al inicio en el intervalo de tiempo comprendido entre 1 y 2 minutos, la señal dada por componentes polares (que eluyeron rápidamente debido a que la columna es de naturaleza no polar) que se encuentran presentes en la muestra, pero que no interfieren en las señales características de la atrazina cercanas a 10 minutos en las condiciones de análisis.

No se pudo detectar atrazina en los cuerpos lacustres muestreados mediante el método de HPLC utilizado, es necesario considerar que el método cuenta con límites de detección y cuantificación relativamente bajos (LD= 0.02ppm y LC= 0.04ppm), aunque no lo suficientemente bajos como para alcanzar los valores de atrazina permisibles presentes en cuerpos de agua que menciona la norma NOM-014-CONAGUA-2003, (0.002ppm). También es necesario considerar el realizar un tratamiento de muestra (preconcentrado) que permita separar de manera selectiva a la atrazina de los demás compuestos que pueda traer la muestra en la matriz acuosa muestreada.

De acuerdo con a esto, existe la posibilidad de que en la zona lacustre muestreada haya una cantidad de atrazina por debajo de lo que alcanza a detectar y cuantificar el método utilizado, o que exista una cantidad mucho menor de lo que menciona la NOM-014-CONAGUA-2003. Las bajas concentraciones o ausencia de atrazina en las muestras de estudio, pueden deberse a diversas situaciones, entre las que destacan el tipo de suelo que existe en la zona, las condiciones climatológicas últimamente muy variables (en especial las precipitaciones pluviales: temporada de secas y de lluvias).

Por un lado de acuerdo a (INECOL, 2007) en el sitio de estudio la temporada de secas de enero a mayo la precipitación pluvial puede variar entre 300 y 400 mm y en la temporada de lluvias entre junio y noviembre la precipitación suele ser de entre 1200 a 1400 mm, estos datos indican que se trata de un ambiente húmedo la mayor parte del tiempo, aunque no lo suficiente como para que se lleve a cabo el transporte de la atrazina hacia los cuerpos lacustres, seguramente por el tipo de suelo presente.

Como se vio en la descripción del sitio, el relieve y el suelo de la zona principalmente están compuestos por roca caliza y gran cantidad de material arcilloso (suelos arcillosos y arenarcillosos con gran capacidad de intercambio catiónico), además de abundante materia orgánica (INECOL, 2007). En el capítulo del movimiento de la atrazina, se mencionaron los factores de la composición del suelo que influyen de manera muy fuerte en la retención de la atrazina en el suelo, tal y como lo mencionan González-Márquez y Hansen (2009), cuando es mayor el contenido de materia orgánica en el suelo, es mayor la adsorción de atrazina en este medio, además Wang y Keller (2009), encontraron que la adsorción de atrazina es más eficiente en la fracción arcillosa del suelo que en los limos y las arenas. Prado et al. (2014) evaluaron la adsorción de atrazina en diferentes suelos de acuerdo a los diversos manejos agrícolas del suelo, en donde encontraron que no hay diferencia significativa para suelos con cultivos nulos en comparación con los suelos con cultivos cosechados, pero vieron que el factor que más influye en los altos valores del coeficiente de distribución K_d para la atrazina es la cantidad de materia orgánica y la fracción arcillosa presente en el suelo, esto significa que al aumentar el valor de K_d es mayor la capacidad de adsorción del suelo para esta sustancia. Beltrán J, Hernández F y Morell I., (1995) realizaron estudios donde encontraron una correlación positiva entre la cantidad de materia orgánica y la cantidad de pesticida adsorbido en suelos.

Para poder definir de mejor manera la presencia de atrazina en las muestras acuosas de trabajo es necesario llevar a cabo un método de preconcentración del analito de estudio que permita disminuir los límites de detección y con ello verificar que la concentración de atrazina, si es que esta se encuentra presente, se encuentra por debajo del límite permisible en cuerpos de agua dulce.

7 CONCLUSIONES

Se llevaron a cabo los análisis para la identificación de atrazina en muestras de agua superficial tomadas de las Lagunas de Montebello Chiapas, utilizando un equipo de HPLC con detección UV-DAD, con el cual no se lograron obtener las señales correspondientes a la atrazina (tiempos de retención) en las muestras recolectadas. Las señales obtenidas en los cromatogramas de las muestras problema se compararon con las presentadas por el cromatograma del estándar de atrazina (en las mismas condiciones experimentales) observando que las de la muestra fueron nulas en los tiempos de retención en los que debían aparecer las señales de atrazina, por consiguiente no se pudo confirmar la presencia de la atrazina en las muestras de agua superficial tomadas en los cuerpos lacustres.

Lo mencionado anteriormente indica que tal vez se requiere instrumentación analítica más elaborada que la utilizada y/o un método analítico más sensible que el que se utilizó. Por lo que se propone realizar la validación de un método analítico que permita llevar a cabo la detección de cantidades más pequeñas de atrazina en cuerpos de agua dulce (cantidades en el orden de 10^{-3} ppm).

Por otro lado se investigó sobre el uso, las propiedades fisicoquímicas y la toxicidad de la atrazina en medios impresos y electrónicos con el fin de recopilar información que sirviera para conocer los factores que influyen en la movilidad de esta sustancia en el medio ambiente considerando principalmente la introducción a los cuerpos de agua, además se utilizó esta información para identificar el riesgo potencial que puede representar la atrazina para el medio ambiente. La recopilación de esta información es de gran apoyo para trabajos posteriores relacionados con este plaguicida, ya que en la literatura se cuenta con poca información sobre la atrazina, sus propiedades fisicoquímicas, sus principales metabolitos, su movilidad en el medio ambiente, sus efectos toxicológicos, su persistencia en el ambiente y los métodos de detección más comunes para su detección y cuantificación.

También se investigó sobre los métodos más utilizados de detección y cuantificación de atrazina en diversas matrices, encontrando que la Cromatografía de Gases y el HPLC son los más requeridos debido a su elevada sensibilidad y selectividad para este tipo de compuestos (plaguicidas).

Por último se analizaron las muestras de agua superficial tomadas en las Lagunas de Montebello Chiapas siguiendo el método validado para la determinación y cuantificación simultánea de ATZ, DEA y HA por medio del equipo CLAR-UV-DAD (Cromatografía de

Líquidos de Alta Resolución (Eficiencia) con detector UV con Arreglo de Diodos). Esta metodología cuenta con parámetros estadísticos que proporcionaron la confiabilidad de los resultados obtenidos en este análisis.

8 REFERENCIAS.

Referencias bibliográficas.

- Ahmad R. y Rahman A. 2009. Sorption characteristics of atrazine and imazethapyr in soils of New Zealand: Importance of independently determined sorption data. *J. Agric. Food Chem.* 57. Pp. 10866-10875.
- Anaya A. 2009. Obtención de un extracto húmico concentrado a partir de fuentes orgánicas e inorgánicas. *US.7, 510, 590 B2. (C05F11/2)*, P.8
- Baird C. 2001. *Química Ambiental*, 2ª Edición. Ed. Reverte S.A. Barcelona España. P. 625.
- Barquero M. 2006. *Principios y Aplicaciones de la cromatografía de gases*, 1ª Edición. Ed. UCR. San José Costa Rica.P.57.
- Beyer H. y Walter W. 1987. *Manual de Química Orgánica Versión Española de la 19ª edición alemana*. Ed. Reverté S.A. Barcelona España. P.1093.
- Beltrán J, Hernández F y Morell I. 1995. Avances en la Investigación en la zona no saturada. Estudios de Adsorción de Plaguicidas en Suelos Mediante Experiencias en Batch. Ed. J.M. Gonzálo, I. Antigüedad. Castellón de Plana, España. Pp. 257-268
- Cañizares M. y Duarte G. 2009. *Fundamentos de Química Analítica, teoría y ejercicios*, segunda edición. Ed. Facultad de Química UNAM. México D.F. P.382
- Castellan G. 1998. *Fisicoquímica segunda edición*. Ed. Adisson Wesley Longan de México S.A. de C.V. Naucalpan de Juárez Estado de México. P. 1045
- Cejudo E., Velázquez A. y Rodríguez R. 2009. Adsorción de atrazina en secciones circulares de raíces de tres plantas de humedales. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*. Vol. 8, No. 1, 35-39.
- Chan W., Heredia G., Rodríguez R. y Arias R. 2014. Toxicidad in vitro de los Herbicidas Atrazina y Paraquat sobre el Crecimiento Vegetativo y la Esporulación de Hongos Saprobios del Suelo. *Revista Internacional Contaminación Ambiental*. 30 (4) 393-406.
- Chavarría J. 2010. Validación del Cromatógrafo de Líquidos de Alta Eficiencia del Lab. 3F Para el Análisis de Vitamina D₃. Tesis. P.76.
- Duran L., Escolero O., Muñoz E., Castillo Miguel y Silva G. 2014. Cartografía geomorfológica a escala 1:50000 del Parque Nacional Lagunas de Montebello, Chiapas (México). *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*, Volumen 66, Num. 2, p.263-277.
- Fuentes C, Lozano A., Guerrero J., Pérez L., Olarte I. y Acevedo B. 2003 Comportamiento y destino ambiental de la atrazina en el suelo: Detección por HPLC Y ¹⁴C de las concentraciones ambientales bajo condiciones controladas y de campo en Saldaña-Tolima. *Rev. Agronomía Colombiana* 21 (1-2): 29-48.
- Fuentes X, Castiñeiras M. y Queraltó J. 1998. *Bioquímica clínica y Patología Molecular*, Volumen 1. Ed. Reverte S.A. Barcelona España. P.583.

- Galíndez S. 2010. Biodegradación simultánea de los herbicidas Atrazina y Simazina por un Cultivo Bacteriano Microbiano en un Reactor de Biopelícula. Tesis. Directores: Dra. Ruíz Ordaz Nora y Dr. Galíndez Mayer Juvencio. P. 74
- Ghislain de Marsily. 2003. El agua. 3ª edición . Siglo xxi editores, s.a. de c.v..México. P.121.
- González L. y Hansen A. 2009. Adsorción y mineralización de atrazina y relación con parámetros del suelo del DR 063 Guasave, Sinaloa. Rev. Mex. Cienc. Geol. 26, 587-599.
- González L. y Hansen A. 2014. Efecto de la salinidad en la adsorción de un herbicida en suelos agrícolas. Rev. Int. Contam. Ambie. 30 (2) 191-199.
- Hansen A., Treviño L., Marquez H., Villada M., González L., Guillén R. y Hernández A. 2013. Atrazina: Un Herbicida Polémico. Revista Internacional Contaminación Ambiental. 29 (Número especial sobre plaguicidas) 65-84.
- Hernández F. y Beltrán J. 1995. Avances en la investigación en la zona no saturada. Análisis de residuos de plaguicidas en aguas. Ed. J.M. Gonzálo, I. Antigüedad. Castellón de Plana, España. Pp. 321-355.
- Hosse M. y Wilkinson K. 2001. Determination of electrophoretic mobilities and hydrodynamic radii of three humic substances as a function of pH and ionic strength. Environ. Sci. Technol. 21, 4301-4306.
- Juárez E. y Rico A. 2005. Mecánica de suelos tomo 1 fundamentos de la mecánica de suelos. Ed. Limusa Noriega Editores. México D.F. P. 638.
- LeBaron H., McFarland J. y Burnside O. 2008. The Triazine Herbicides, 50 years Revolutionizing Agriculture. Elsevier B.V. San Diego California USA. pp.243-274.
- Melo L. 2006. Análisis y caracterización de ácidos fúlvicos y su interacción con algunos metales pesados. Tesis. Directora: Dra. Pacheco Hernández Ma. De Lourdes. P.82.
- Morell I. y Candela L. 1998. Plaguicidas. Aspectos ambientales, analíticos y toxicológicos. Ed . Publicaciones de la Universidad de Jaume I. Castellón de Plana. España. P.373.
- Morell I. y Hernández F. 2000. El agua en Castellón un reto para el siglo XXI. Ed. Publicaciones de la Universidad de Jaume I. Castellón de Plana, España. P. 543
- Narvaez J., Palacio J. y Molina F. 2012. Persistencia de plaguicidas en el ambiente y su ecotoxicidad. Revista Gestión y Ambiente, Volumen 15-No.3. pp.27-38.
- Navarro S. y Navarro G. 2003. Química Agrícola 2ª Edición. Ed. Grupo Mundi-Prensa México S.A. de C.V. México D.F. P. 479.
- Nuñez J. 1981. Fundamentos de Edafología. Ed. Universidad Estatal a Distancia. San José Costa Rica .P.79
- Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación. 1993. Prevención de la Contaminación del Agua por la Agricultura y Actividades Afines. Oficina General de la FAO para América Latina y el Caribe. Santiago de Chile. P. 381

- Prado B., Fuentes M., Verhulst N., Govaerst B., De Leon F. y Zamora O. 2014. Fate of Atrazine in a soil under different agronomic management practices. *Journal of Environmental Science and Health, Part B*,49, 844-855.
- Primo E. 1995. Química Orgánica Básica y Aplicada De la molécula a la industria, tomo II. Editorial Reverte. Barcelona España. Pp.1183.
- Ravelo L. 2009. Metodologías analíticas alternativas para la determinación de plaguicidas en aguas y productos alimentarios. Tesis. Directores. Rodríguez Delgado Miguel Angel y Hernández Borges Javier.260 p
- Roehrs R., Zanella R., Pizzuti L., Adaime M., Pareja L., Niell S., Cesio M. y Heinzen H. 2009. Liquid Chromatographic-Diode-Array Detection Multiresidue of Rice Herbicides in Drinking and Paddy-Field Water. *Journal of AOAC International* Vol, 92, No. 4.
- Rosales E. & Esqueda V. 2011. Modo de acción de los herbicidas. Manejo de malezas en México. Vol. I. Maleza terrestre. Universidad Autónoma de Sinaloa. Culiacán, Sin., México. p. 193-218.
- Ruiz E. 2001. Efecto de niveles de abono verde sobre la degradación de atrazina en un suelo agrícola no esterilizado y esterilizado. Tesis. Ph D. Sánchez Yañez Juan Manuel. 79 p.
- Sánchez L. 2007. Estudio de la Fotodegradación de Compuestos Orgánicos Mediante Microextracción en Fase Sólida, Cromatografía de Gases y Espectrometría de Masas. Tesis. Marta Lores Aguin y María Llompert Vizoso. P.299
- Santaefemia M., García M., Cepeda A. y Melgar M. 2005. Puesta a punto del método de extracción por diálisis difásica para el análisis de triazinas en leches maternizadas. *Rev.Toxicol.* (22) 25-25.
- Skoog D., Holler J. y Nieman T. 2001. Principios de Análisis Instrumental Quinta Edición. Ed. McGRAW-HILL/INTERAMERICANA DE ESPAÑA, S.A.U. España Madrid P. 1028
- Stashenko E. y Martínez J. 2010. GC y GC-MS: Configuración del Equipo Versus Aplicaciones. *Scientia Chromatographica*, Vol.2, N°3, 33-59.
- Vera T., Simka P. y Mirko C. 2001. Development and optimization of a method for the determination of simazine, atrazina and propazine using solid-phase extraction and HPLC/GC. *J.Serb. Chem. Soc.* 66(3), 199-204.
- Villada M. 2006. Estimación del riesgo de contaminar mantos freáticos por infiltración de herbicida atrazina en distritos de riego en México. Tesis de maestría. Universidad Nacional Autónoma de México. Morelos México. P.128
- Wang P. y Keller A. 2009. Sorption and Desorption of atrazine and Diuron onto water dispersible soil primary size fractions. *Water Res.* 43, 1448-1456.
- Yanggen D., Crissman C. y Espinosa P. 2003. Los plaguicidas: Impactos en producción, salud y medio ambiente. Ed. CIP e INIAP, Carchi Ecuador. P.199.

Referencias electrónicas.

- ANEAS. 2007. Agua para su uso y consumo humano. Límites máximos permisibles de la calidad del agua, control y vigilancia de los sistemas de abastecimiento (Proyecto de Norma Oficial Mexicana NOM XXXX). Asociación Nacional de Empresas de Agua y Saneamiento. Consulta [12/04/15] disponible en:
<http://www.aneas.com.mx/contenido/nom>
- Arroyo et al. Importancia y distribución de los cultivos perennes en los Estados Unidos Mexicanos (Censo agropecuario 2007). INEGI. Guadalajara, México. 2012. Consulta [26/04/15], disponible en:
http://www.inegi.org.mx/prod_serv/contenidos/espanol/bvinegi/productos/censos/agropecuario/2007/agricola/culti_perenes/MPUDG_INEG07.pdf
- Bedmar Francisco. Comportamiento ambiental de los herbicidas en el suelo: Conceptos y resultados regionales. Seminario de actualización técnica, “Manejo de malezas”. Serie de actividades de difusión N° 465, Sitio Argentino de Producción Animal, Julio del 2006 Argentina. Consulta [15/06/15], disponible en:
http://www.produccion-animal.com.ar/produccion_y_manejo_pasturas/pasturas_combate_de_plagas_y_malezas/74-comportamiento_ambiental_herbicidas.pdf
- Calamari, D. and Barg, U. Hazard assessment of agricultural chemicals by simple simulation models. En: Prevention of Water Pollution by Agriculture and Related Activities. Actas de la Consulta de Expertos de la FAO, Santiago, Chile, 20-23 Oct. 1992. Water Report 1. FAO, Roma 1993. pp. 207-222. Consulta [25/06/15], disponible en:
<http://www.fao.org/docrep/w2598s/w2598s06.htm>
- Comisión Nacional de Biodiversidad (CONABIO). Bosques Templados. México D.F. 2012. Consulta el [13/05/15] disponible en:
<http://www.biodiversidad.gob.mx/ecosistemas/bosqueTemplado.html>
- Comisión Nacional de Áreas Naturales Protegidas (CONANP). Programa de Conservación y Manejo Parque Nacional Lagunas de Montebello México. México D.F. 2007. Consulta el [19/06/15] disponible en:
http://www.conanp.gob.mx/que_hacemos/pdf/programas_manejo/Final_Montebello.pdf
- Comisión Nacional de Áreas Naturales Protegidas (CONANP). Estudio Para el Monitoreo de Calidad del Agua de las Lagunas en el Parque Nacional Lagunas de Montebello. México D.F. 2009. Consulta el [19/06/15] disponible en:
http://www.conanp.gob.mx/rendicion_cuentas/pdf/ESTUDIOS%202009/CONSULTORIAS%20INTEGRALES%20Estudio%20calidad%20del%20agua%20Montebello.pdf
- Comisión Nacional de Áreas Naturales Protegidas (CONANP). Estudio Para Monitorear los Parámetros de la Calidad de Agua de las Lagunas Comunicadas con el Sistema Lagunar Tepancoapan. Chiapas, México 2011. Consulta el [20/06/16] disponible en:
http://www.conanp.gob.mx/rendicion_cuentas/pdf/pdf_rendicion_cuentas/Estudio_Parámetros_del_Agua_Montebello.pdf

- Da Cunha Jonathan, Bellini M Inés, Pinelli Laura, Fernández-Scavino Ana y Davyt Danilo. Determinación de atrazina e intermediarios de biodegradación en un medio de cultivo líquido para el enriquecimiento de consorcios microbianos. La Plata Argentina, Actas del 7mo Congreso de Medio Ambiente AUGM 22 al 24 de Mayo del 2012. Consulta [06/04/15], disponible en:
http://sedici.unlp.edu.ar/bitstream/handle/10915/26499/Documento_completo.pdf?sequence=1
- Damiá Barcelo L, López de Alda María José. Contaminación y Calidad Química del Agua: el problema de los contaminantes emergentes. Instituto de Investigaciones Químicas y Ambientales-CSIC. Barcelona, España.27 de Junio del 2011. Consulta [03/03/15], disponible en:
http://fnca.eu/phocadownload/P.CIENTIFICO/inf_contaminacion.pdf
- Diario Oficial de la Federación, SEMARNAT. Programa de Manejo del Parque Nacional Lagunas de Montebello, ubicado en los municipios de La Trinitaria e Independencia en el Estado de Chiapas. México D.F. 2009. Consulta [15/05/15] disponible en:
http://dof.gob.mx/nota_detalle_popup.php?codigo=5125405
- Escalante Roberto y Catalán Horacio. Situación actual del sector agropecuario en México: perspectivas y retos. México. 2008. Consulta [14/06/15], disponible en:
<http://www.economia.unam.mx/publicaciones/econinforma/pdfs/350/01escalante.pdf>
- FAO, 1997. El papel del sector agropecuario. Consulta [15/04/15], disponible en:
<http://www.fao.org/docrep/004/w7451s/w7451s02.htm>
- FAO Departamento de Desarrollo Sustentable. Educación Ambiental para el Trópico de Cochamba Bolivia, El suelo, diferencias según su aspecto físico y químico. FAO publicaciones, Cochamba-Bolivia 1999. Consulta [13/06/15], disponible en:
<http://www.fao.org/docrep/009/ah645s/ah645s04.htm>
- FAO Departamento de Agricultura. Evaluación de la contaminación del suelo: Manual de referencia. Hoja de datos sobre los plaguicidas. FAO publicaciones. Roma Italia, 2000. Consulta [10/06/15], disponible en:
<http://www.fao.org/docrep/005/x2570s/X2570S09.htm>
- Félix Hernández. Contaminación de aguas subterráneas por plaguicidas. Laboratorio de Análisis de Residuos de Plaguicidas, Instituto de Plaguicidas y Aguas (IUPA), Universidad Jaime I, Castellón España. 2004. Consulta [20/12/14], disponible en:
https://aca-web.gencat.cat/aca/documents/ca/agenda/04_plaguicidas.pdf
- Guevara Erick, Chávez Carmín, Guzmán Jorge, Hinojosa Laura, Hernández Aracely y Peralta Juan. Determinación Espectrofotométrica Simultánea de los Herbicidas 2,4-D, Atrazina y Dicamba en Muestras de Agua Mediante Tratamiento Quimiométrico. Universidad Autónoma de Nuevo León. Nuevo León México. 2010. Consulta [24/06/15] disponible en:
<http://www.respyn.uanl.mx/especiales/2010/ee-10-2010/>
- INECC. Características Físico-químicas de los plaguicidas y su transporte en el ambiente. 2007. Consulta [01/05/15], disponible en:

http://www2.inecc.gob.mx/sistemas/plaguicidas/descargas/caracteristicas_fyq_plaguicidas.pdf

- INECOL. Reforestación forestal en el Parque Nacional Lagunas de Montebello, Chiapas, México. Xalapa Veracruz, México. 2007. Consulta el [19/06/15] disponible en:
<http://www1.inecol.edu.mx/repara/download/ProyectoRestauracionForestal.pdf>
- INEGI.2004. Guía para la interpretación de cartografía, edafología. México Aguascalientes. Consulta el [18/06/15] disponible en:
<http://www.inegi.org.mx/inegi/SPC/doc/INTERNET/EDAFI.pdf>
- INEGI.2015. Agricultura. Consulta [15/04/15], disponible en:
[http://cuentame.inegi.org.mx/economia/primarias/agri/default.aspx?tema=E\(p%C3%A1gina](http://cuentame.inegi.org.mx/economia/primarias/agri/default.aspx?tema=E(p%C3%A1gina)
- INIFAP.2006. Clasificación y Uso de los Herbicidas por su Modo de Acción. Folleto técnico No.35. México. Consulta [08/03/2015] disponible en:
<http://biblioteca.inifap.gob.mx:8080/jspui/bitstream/handle/123456789/686/34.pdf?sequence=1>
- Maestries Francis y Bonilla Teresa. 2010. Crisis de sustentabilidad de la agricultura de riego en el valle central de Puebla. Revista Estudios Agrarios. Consulta [26/04/15], disponible en:
http://www.pa.gob.mx/publica/rev_43/an%C3%A1lisis/Francis%20Mestries%20y%20Teresa%20Bonilla.pdf
- Martínez Ruiz Artemio. 2011. La agricultura de temporal y el cambio climático. El economista. Consulta [26/04/15], disponible en:
<http://eleconomista.com.mx/columnas/agro-negocios/2011/08/04/agricultura-temporal-cambio-climatico>
- Mendoza Cantú Ania e Ize Lema Irina. Listado adicional al Convenio de Estocolmo: Plaguicidas. México D.F. 2007. Consulta [12/05/15], disponible en:
<http://www2.inecc.gob.mx/publicaciones/libros/447/cap4.html>
- Mendoza Cantú Ania. Información General Sobre los Herbicidas. México abril del 2011. Consulta [05/03/15], disponible en:
http://www.inecc.gob.mx/descargas/bioseguridad/2011_simp_ogm_tolerancia_pres1.pdf
- Montaña Xavier Jorge. Vulnerabilidad de SAF Amortiguación Cálculo. En: Programa de formación en materia de aguas. Curso: Hidrogeología-IV, del 20 al 24 de septiembre del 2010, Ciudad de la Habana, Cuba. Consulta [02/07/15], disponible en:
<http://www.pnuma.org/agua-miaac/CODIA%20HIDROGEOLOGIA/MATERIAL%20ADICIONAL/PONENCIAS%20HIDROGEOLOGIA/PONENTES/TEMA%204%20Vulnerabilidad%20y%20Riesgo/Vulnerabilidad%20fisurado.pdf>
- Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente. PNUMA Anuario, Avances y Progresos Científicos en Nuestro Cambiante Medio Ambiente 2010. Nairobi Kenya, 2010. Consulta [23/05/15], disponible en:

<https://books.google.com.mx/books?id=lcCcFTCx3wC&printsec=frontcover&hl=es#v=onepage&q&f=false>

- Revista Industrial del campo (2000) Agro. Publicación: 7 de Junio del 2010. Consulta [20/04/15], disponible en:
<http://www.2000agro.com.mx/organicos/destaca-chiapas-como-productor-de-organicos-en-el-mundo/>
- Román Pilar, Martínez María M. y Pantoja Alberto. Manual del compostaje del agricultor, Experiencias en América Latina. FAO. Chile, Santiago de Chile 2013. Pp. 18-19. Consulta [23/06/15], disponible en:
<http://www.fao.org/docrep/019/i3388s/i3388s.pdf>
- Rongie Fu. Analysis of Atrazine in Drinking Water at the ppb Level Using New Agilent Reversed Phase LC Columns. Agilent Technologies, Inc. Pu Dong, Shanghai 2008. Consulta [11/02/15] disponible en:
<http://www.chem.agilent.com/Library/applications/5989-8328EN.pdf>
- SAGARPA. Tipos de cultivo, estacionalidad y ciclos. México, Saltillo Coahuila 2016. Consulta [25/03/2017] disponible en:
<http://www.sagarpa.gob.mx/Delegaciones/coahuila/boletines/Paginas/2016B130.aspx>
- Sánchez Quiroz Alberto. 2013. La importancia del riego en la agricultura. Diario El Universo. Consulta [26/04/15], disponible en:
<http://www.eluniverso.com/opinion/2013/12/17/nota/1928591/importancia-riego-agricultura>
- Semerena Roberto y Catalán Horacio. Situación actual del sector agropecuario en México: Perspectivas y retos. Revista Economía Informa 2008. Consulta [20/04/15], disponible en:
<http://www.economia.unam.mx/publicaciones/econinforma/pdfs/350/01escalante.pdf>

Normas Oficiales Mexicanas y Norma mexicana.

- Norma Oficial Mexicana (NOM-CCA-031—ECOL/1993). Límites permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales provenientes de la industria, actividades agroindustriales, de servicios y el tratamiento de aguas residuales a los sistemas de drenaje y alcantarillado urbano o municipal. México D.F. 1993. Consulta el [19/06/15] disponible en:
<http://www.ordenjuridico.gob.mx/Publicaciones/CDs2007/CDAgropecuaria/pdf/81NOM.pdf>
- Norma Oficial Mexicana (NOM-001-ECOL-1996). Límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales. México D.F. 1996. Consulta el [19/06/15] disponible en:
<http://www.economia-noms.gob.mx/normas/noms/1997/001-ecol.pdf>

- Norma Oficial Mexicana-014-CONAGUA-2003. Requisitos para la recarga artificial de acuíferos con agua residual tratada. SEGOB México 2009. Consulta [23/01/15] disponible en:
http://dof.gob.mx/nota_detalle.php?codigo=5105753&fecha=18/08/2009
- Norma Mexicana (NMX-AA-034-SCFI-2001). Análisis de agua-Determinación de sólidos y sales disueltas en aguas naturales, residuales y residuales tratadas-Método de prueba. México D.F. 2001. Consulta el [19/06/15] disponible en:
<http://www.conagua.gob.mx/CONAGUA07/Noticias/NMX-AA-034-SCFI-2001.pdf>