



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**DEGRADACIÓN POR HIDRÓLISIS QUÍMICA DE LA ATRAZINA Y ALGUNOS DE SUS
PRODUCTOS DE DEGRADACIÓN. EJEMPLO: MUESTRAS DE AGUA DEL SISTEMA DE
CANALES DE XOCHIMILCO**

TESIS

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

PRESENTA

GONZÁLEZ GARCÍA JOSÉ EDUARDO



CIUDAD UNIVERSITARIA, CD.MX.

2018



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO

PRESIDENTE: María del Carmen Durán Domínguez

VOCAL: Landy Irene Ramírez Burgos

SECRETARIO: José Agustín García Reynoso

1er. SUPLENTE: Rolando Salvador García Gómez

2° SUPLENTE: Marisela Bernal González

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA: Laboratorios 301-303 de Ingeniería Química Ambiental y Química Ambiental, Conjunto E, Facultad de Química, UNAM.

ASESOR DEL TEMA: Dra. María del Carmen Duran Domínguez de Bazúa

ASESORA TÉCNICA: M. en I. Citlaly Marisol Hernández Arriaga

SUSTENTANTE: José Eduardo González García

Declaratoria

“Declaro conocer el Código de Ética de la Universidad Nacional Autónoma de México, plasmado en la Legislación Universitaria. Con base en las definiciones de integridad y honestidad ahí especificadas, aseguro mediante mi firma al alcance, que el presente trabajo es original y enteramente de mi autoría.

Todas las citas de, o con referencia a, las obras de otros autores aparecen debida y adecuadamente señaladas, así como acreditadas mediante los recursos editoriales convencionales”



José Eduardo González García

Reconocimientos

Al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica, PAPIIT, dentro del proyecto de Clave IN102214

A los Programas de Apoyo a Proyectos para la Innovación y Mejoramiento de la Enseñanza, PAPIIME, con Claves PE100514, EN103704 y PE101709

Al Servicio Alemán de Intercambio Académico (DAAD por sus siglas en alemán) por la donación del equipo de nitrógeno Kjendahl Büchi útil en la realización de análisis para esta investigación

A la asociación Restauración Ecológica y Desarrollo, A.C, REDES, por el fundamental apoyo brindado para la realización del trabajo de campo en los Canales de Xochimilco, en especial a la M. en C. Elsa Valiente y a los C. José Luis Severiano Domínguez y Renato Flores González

Al Jurado y, especialmente, a mi asesora técnica por su cuidadosa revisión que mejoró el documento final

Un reconocimiento especial para el Cand. Dr. Víctor Jesús García Luna, así como para la Dra. Marisela Bernal González y la M. en C. Arany del Carmen Borja Urzola, por su valioso apoyo académico en mis etapas experimentales en los laboratorios

Finalmente, se agradece a la UNAM a través del proyecto PAPIIT Clave IT101118, a cargo del Dr. Antonio Esteban Jiménez González del IER-UNAM vigente de 2017-2020, intitulado Tecnología solar para el tratamiento de aguas residuales procedentes de la industria y que incluía la formación de recursos humanos y la difusión del conocimiento generado en foros nacionales e internacionales, el apoyo para esta investigación.

Contenido

Glosario	5
Abreviaturas	7
Resumen.....	9
1. Problemática	11
1.1. Justificación	11
1.2. Introducción	12
1.3. Objetivos	13
1.3.1. Objetivo general	13
1.3.2. Objetivos específicos	13
1.4. Hipótesis	13
1.5. Alcances.....	13
2. Marco teórico	15
2.1. Agua.....	15
2.1.1. Generalidades.....	15
2.1.2. Usos del agua en México.....	15
2.1.3. Índice de calidad del agua	16
2.2. Contaminantes emergentes	18
2.2.1. Cuantificación de contaminantes emergentes.....	19
2.2.2. Denominación y clasificación de los plaguicidas	19
2.2.3. Efectos de los plaguicidas sobre el ambiente y la salud humana	20
2.3. Atrazina	22
2.3.1. Atrazina en México.....	23
2.3.2. Proceso de degradación de la atrazina por hidrólisis química	23
2.3.3. Productos de degradación.....	26
2.4. El caso de estudio: Xochimilco	27
2.4.1. Generalidades.....	27
2.4.2. Biota, producción agrícola y ganadera	28
2.4.3. Sistema de canales de Xochimilco.....	29
3. Metodología	31
3.1. Sitios de muestreo.....	31
3.2. Toma de muestra del agua superficial del sistema de canales de agua de Xochimilco.....	32
3.2.1. Caracterización fisicoquímica de las muestras.....	33

3.2.2. Preparación del agua sintética	33
3.2.3. Extracción en fase sólida EFS (<i>SPE en inglés</i>) seguida de cromatografía de gases con detector de ionización de flama CG-DIF (<i>GC-FID en inglés</i>)	34
3.3. Hidrólisis química de la atrazina	34
3.3.1. Prueba preliminar de hidrólisis de la ATZ, DEA y DIA	34
3.3.2. Prueba de hidrólisis química a las condiciones de campo de los Canales de Xochimilco	35
4. Resultados y discusión	36
4.1. Caracterización fisicoquímica de muestras	36
4.2. Composición del agua sintética	36
4.3. Prueba preliminar de hidrólisis de ATZ	38
4.4. Cinética de degradación de ATZ vía hidrólisis química	39
5. Conclusiones y recomendaciones	41
5.1. Conclusiones	41
5.2 Recomendaciones	42
ANEXOS	43
Anexo 1. Equipos empleados en la experimentación	43
Anexo 2. Limpieza del material	45
Anexo 3. Demanda química de oxígeno, DQO	46
Anexo 4. Demanda bioquímica de oxígeno, DBO ₅	48
Anexo 5. Fósforo total	49
Anexo 6. Nitratos, NO ₃ ⁻	51
Anexo 7. Nitritos, NO ₂ ⁻	53
Anexo 8. Nitrógeno amoniacal y nitrógeno total, N-NH ₄ y NTK. Método particular del equipo Büchi... ..	55
Anexo 9. Formulación del agua sintética con base en la caracterización fisicoquímica de las muestras obtenidas de los canales de Xochimilco	57
Anexo 10. Resultados de la caracterización fisicoquímica	59
Anexo 11. Preparación de soluciones amortiguadoras para la prueba preliminar	63
Anexo 12. Preparación de estándares de ATZ, DEA y DIA	64
Anexo 13. Duplicado de muestras a analizar	65
Anexo 14. Extracción en fase sólida y cromatografía de gases con detector de ionización de flama	66
Anexo 15. Método cromatográfico	67
Anexo 16. Curvas patrón para la determinación de ATZ, DEA y DIA	68
Anexo 17. Cinética química, constante de degradación y tiempo de vida media	70
Anexo 18. Imágenes de las diferentes zonas de muestreo del sistema de canales de Xochimilco	71

Anexo 19. Disposición controlada de los residuos producidos en esta investigación	73
Referencias bibliográficas.....	74

Índice de Figuras

Figura 1. Clasificación de usos del agua en México (CONAGUA, 2015)	16
Figura 2. Molécula de ATZ ($C_8H_{14}ClN_5$) (Rojas <i>et al.</i> , 2013)	23
Figura 3. Descomposición abiótica de la ATZ vía hidrólisis química (Armstrong y Chester, 1968; Skipper <i>et al.</i> , 1976).....	25
Figura 4. Delegación Xochimilco (Wikipedia y Google Maps)	27
Figura 5. <i>Ambystoma mexicanum</i> (Ajolote) (http://animalesextincion.es/articulo.php?id_noticia=243prettyPhoto)	29
Figura 6. Ubicación de los sitios de muestreo de agua superficial del sistema de canales de Xochimilco (Tomado de García-Luna, 2016)	31
Figura 7. Equipo multi-paramétrico HANNA modelo HI 9828 PDA.....	33
Figura 8. Proceso de extracción en fase sólida	35
Figura 9. Hidrólisis de la ATZ respecto al tiempo	39
Figura A3.1. Curva patrón del parámetro DQO.....	47
Figura A5.1. Curva patrón de P_T	49
Figura A6.1. Curva patrón para la determinación de nitratos.....	52
Figura A7.1. Curva patrón de nitritos	54
Figura A16.1. Curva patrón de ATZ, DEA y DIA.....	69
Figura A16.2. Cromatograma de ATZ, DEA y DIA por <i>GC-FI</i>	69
Figura A18.1. Imágenes de los diversos puntos de muestreo: 1,2,3,4,5,6,7,8,9,10 y 11.....	72

Índice de Tablas

Tabla 1. Escalas de clasificación del agua en México (CONAGUA, 2015).....	18
Tabla 2. Clasificación de plaguicidas de acuerdo con su concentración (COFEPRIS, 2015)	20
Tabla 3. Clasificación de los plaguicidas según la plaga que controlan.....	21
Tabla 4. Propiedades de la ATZ	22
Tabla 5. Características físicas y químicas de los productos de degradación	26

Tabla 6. Sitios de muestreo seleccionados (Tomado de García-Luna, 2016).....	31
Tabla 7. Parámetros fisicoquímicos a determinar en el laboratorio.....	32
Tabla 8. Resultados promedio de la caracterización fisicoquímica.....	37
Tabla 9. Composición del agua sintética	38
Tabla 10. Porcentaje de degradación en la prueba preliminar	38
Tabla 11. Resultados de la cinética de degradación de la ATZ vía hidrólisis química	40
Tabla A1.1. Equipos empleados durante la experimentación.....	43
Tabla A3.1. Preparación de soluciones estándar para la curva patrón DQO	46
Tabla A4.1. Alícuotas de siembra para DBO ₅	48
Tabla A5.1. Preparación de soluciones estándar para la curva patrón P _T	50
Tabla A6.1. Curva patron para nitratos	51
Tabla A7.1. Preparación de la curva patron de nitratos.....	53
Tabla A10.1. Caracterización fisicoquímica de las muestras de agua superficial del sistema de canales de Xochimilco (Muestreo 1: Enero 18 de 2016).....	59
Tabla A10.2. Caracterización fisicoquímica de las muestras de agua superficial del sistema de canales de Xochimilco (Muestreo 2: Febrero 03 de 2016)	60
Tabla A10.3. Caracterización fisicoquímica de las muestras de agua superficial del sistema de canales de Xochimilco (Muestreo 3: Abril 04 de 2016).....	61
Tabla A10.4. Caracterización fisicoquímica de las muestras de agua superficial del sistema de canales de Xochimilco (Muestreo 4: Mayo 06 de 2016).....	62
Tabla A11.1. Composición de soluciones amortiguadoras	63
Tabla A12.1. Preparación de estándares de ATZ, DEA y DIA.....	64
Tabla A14.1. Procedimiento de la extracción en fase sólida.....	66
Tabla A15.1. Método cromatográfico para la determinación de ATZ, DEA y DIA.....	67
Tabla A16.1. Curva patron de ATZ, DEA y DIA.....	68
Tabla A17.1. Cinética química de ATZ vía hidrólisis química.....	70

Glosario

Chinampa	Agrosistema de origen prehispánico, construido sobre lagos, que consiste en un terreno de poca extensión hecho mediante la superposición de una capa de piedra, otra de cañas y otra de tierra, en el que se cultivan verduras y flores (Molina, 1970)
Coefficiente de distribución normalizado al carbono orgánico (K_{oc})	Coefficiente que proporciona una medida de la afinidad de una molécula hacia el suelo (Calamari, 1993)
Coefficiente de partición octanol-agua (K_{ow})	Es una medida de la hidrofobicidad o la afinidad hacia compuestos grasos de una sustancia disuelta en agua (BVSDE, 2015)
Constante de disociación ácida (pK_a)	La constante de disociación ácida K_a es una medida cuantitativa de la fuerza de un ácido en disolución. El pK_a , es el resultado de $-\log_{10} K_a$ (Miessler, 1991)
Constante de la ley de Henry (H)	Es la cantidad de gas disuelto en un líquido a una temperatura constante de 20°C, la cual es directamente proporcional a la presión parcial que ejerce ese gas sobre el líquido (Morcillo, 1989)
Demanda bioquímica de oxígeno (DBO)	Parámetro que mide la cantidad de oxígeno molecular consumido al oxidar la materia orgánica, por medios bioquímicos, de una muestra líquida (Modificado de Ferrero, 1974)
Difusión	Proceso físico irreversible, en el que se da el movimiento de las moléculas de una región de alta concentración a otra de menor concentración (Callister, 2002)
Demanda química de oxígeno (DQO)	Cantidad equivalente de oxígeno que es consumido en la oxidación de materia orgánica y materia inorgánica oxidable, bajo condiciones de prueba. Es usado para medir la cantidad total de contaminantes orgánicos presentes en aguas residuales (FCEAAC, 2017)
Evaporación	Proceso físico que consiste en el cambio de fase de estado líquido a gaseoso, tras haber adquirido la suficiente energía para vencer la tensión superficial (Atkins, 2012)
Hidrólisis química	Reacción que disocia el agua en sus iones hidronio (H^+) e hidroxilo (OH^-) por la acción de sustancias que reaccionan con una especie u otra (Gray y Haight, 1980)

Masa molecular	Es la suma de las masas atómicas en una molécula (Hawley, 2008)
<i>Monitoreo</i>	Palabra tomada del inglés que no está aceptada todavía por la Academia Mexicana de la Lengua o el diccionario de la Real Academia Española pero que fue “oficialmente” usada en México para nombrar a la Red que realiza el seguimiento de la calidad del aire
Número CAS	Es un número de identificación permanente, inconfundible y único que otorga el <i>Chemical Abstract Service</i> (CAS) a cada sustancia descrita en la literatura, incluyendo a los plaguicidas (INECC, 2015)
Presión de vapor (P_{vap})	Presión a la que, en cada temperatura, la fase condensada (líquido o sólido) y vapor, se encuentran en equilibrio, es una medida de la volatilidad de una sustancia (Hernández, 2015)
Punto de ebullición	Temperatura a la cual se produce el cambio de estado de una materia que pasa del estado líquido al gaseoso (Hawley, 2008)
Sólidos suspendidos totales (SST)	Los sólidos suspendidos totales de una muestra de agua natural o residual, industrial o doméstica, se definen como la porción de sólidos retenidos por un filtro de fibra de vidrio que posteriormente se seca a 103-105°C hasta masa constante (McCarty y Sawyer, 1996).
Solubilidad en agua (S_{H_2O})	Capacidad de una sustancia para disolverse en agua a una temperatura específica (Chang, 1999)
Triazina	Familia de tres compuestos orgánicos, isómeros entre sí, cuya estructura es un anillo similar al benceno, pero con tres átomos de carbono reemplazados por átomos de nitrógeno (Gilchrist, 1985).
Xochimilco	Localidad al sur de la Ciudad de México, formada sobre el lago del mismo nombre por la agregación de chinampas. Etimología: lugar de la sementera de flores; de <i>xóchitl</i> , flor, <i>mili</i> , sementera y <i>co</i> , terminación locativa (Cabrera, 2002)

Abreviaturas

ACN	Acetonitrilo
ATZ	Atrazina
CDMX	Ciudad de México
Cl	Cloro
COFEPRIS	Comisión Federal para la Protección contra Riesgos Sanitarios de México
CONAGUA	Comisión Nacional del Agua de México
COP	Compuestos orgánicos persistentes
CPBT	Contaminantes persistentes bioacumulativos y tóxicos
DBO ₅	Demanda bioquímica de oxígeno después de cinco días
DEA	Desetilatrazina
DIA	Deisopropilatrazina
DOF	Diario Oficial de la Federación de México
DQO	Demanda química de oxígeno
EDC	Disruptores endocrinos, por sus siglas en inglés
GC/MS	Cromatografía de gases acoplada a un detector selectivo de masas, por sus siglas en inglés
GC-FID	Cromatografía de gases con detector de ionización de flama, por sus siglas en inglés
H	Constante de Henry
H ⁺	Ion hidronio
ha	hectárea
HPLC	Cromatografía líquida de alta resolución, por sus siglas en inglés
IB	Índice de biodegradabilidad (DBO _{última} / DQO); $0 \leq IB \leq 1$
HPLC/MS	Cromatografía líquida de alta resolución acoplada a un detector de espectrometría de masas, por sus siglas en inglés
ICA	Índice de calidad del agua
INEGI	Instituto Nacional de Estadística y Geografía
km	kilómetro
K _{oc}	Coeficiente de adsorción de carbono orgánico
K _{ow}	Coeficiente de partición octanol-agua
M.M	Masa molecular
N _T	Nitrógeno total
NTK	Nitrógeno total Kjeldahl
OD	Oxígeno disuelto
OECD	Organización para la Cooperación y del Desarrollo Económico

OH ⁻	Ion hidroxilo
p.e	Punto de ebullición
pKa	Constante de acidez
ppm	Partes por millón
P _T	Fósforo total
P _{vap}	Presión de vapor
REPDA	Registro Público de Derechos del Agua
rpm	Revoluciones por minuto
S _{H2O}	Solubilidad en agua
SIAP	Servicio de Información Agroalimentaria y Pesquera en México
SPE	Extracción en fase sólida, por sus siglas en inglés
SST	Sólidos disueltos totales
T	Temperatura
t _{1/2}	Tiempo de vida media
ton	Tonelada
USEPA	Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos, por sus siglas en inglés

Nota:

Esta tesis usa el punto decimal (DOF, 2009)

Y el sistema internacional de medidas

Resumen

La atrazina (ATZ) es un herbicida que se aplica en diversos tipos de cultivos y en áreas donde se requiere controlar el crecimiento de malezas de hoja ancha que compiten por el espacio y los nutrientes del suelo. Es uno de los herbicidas más empleados a nivel mundial y ha sido detectado en cuerpos de agua superficial y subterránea. Debido a la elevada toxicidad crónica y al potencial de lixiviarse al agua subterránea, la ATZ y sus productos de degradación, se han restringido en numerosos países. Xochimilco es un área caracterizada por su extensa red de canales, chinampas y su gran actividad agrícola. Por esta razón gran parte de sus agricultores hacen uso, sin regulación, de plaguicidas para controlar crecimientos no deseados en sus cultivos. La escorrentía de agua contaminada con plaguicidas, así como su contacto directo con el agua superficial, representan un gran riesgo de contaminación al sistema de canales y, por tanto, los procesos de degradación de dicho contaminante deben ser estudiados. En este trabajo, se determinó la hidrólisis química de la ATZ y la aparición de dos productos de degradación: desetilatrizona (DEA) y deisopropilatrizona (DIA) en un agua residual sintética que emulaba la concentración de nutrientes encontradas en el Sistema de Canales de Xochimilco con valores de demanda química de oxígeno (DQO) de 149.01 mgO₂/L, fósforo total (P_t) de 5.32 mg/L, nitratos (N-NO₃) de 11.61mg/L, nitritos (N-NO₂) de 0.58mg/L, nitrógeno total (N_t) de 11.32mg/L y nitrógeno amoniacal (N-NH₄) de 5.33mg/L. Mediante cromatografía de gases acoplada a un detector de ionización de flama se cuantificó que, a pH 4, 7 y 9, la ATZ se hidrolizó en un 35.24%, 0.07% y 29.31% respectivamente. Adicionalmente, se realizó la cinética de la degradación de ATZ vía hidrólisis química con una duración de 21 días, a pH= 8.22 (pH encontrado en campo), en condiciones de esterilidad y obscuridad, agitación constante de 100 rpm y temperatura constante de 19°C. Se obtuvo una degradación del 32.41%, un tiempo de vida media de 35 días, sin la aparición de alguno de los dos productos de degradación mencionados.

Palabras clave: Atrazina, Xochimilco, degradación, hidrólisis, plaguicida

Abstract

Atrazine (ATZ) is an herbicide that is applied in various types of crops and in areas where it is required to control the growth of broadleaf weeds that compete for soil space and nutrients. It is one of the herbicides most widely, used in the world and it has been detected in surface and underground water bodies. Because of the high chronic toxicity and the potential for leaching into groundwater, atrazine and its degradation products have been restricted in many countries. Xochimilco is an area characterized by its extensive network of canals, *chinampas*, and its great agricultural activity. For this reason, many farmers use unregulated pesticides to control unwanted growth in their crops. The runoff of water contaminated with pesticides, as well as its direct contact with surface water represents a great risk of contamination to the canal system. Therefore, the degradation processes of this contaminant must be studied. In this work, the chemical hydrolysis of atrazine and the appearance of two degradation products: desethylatrazine (DEA) and deisopropylatrazine (DIA) were determined in a synthetic wastewater that emulated the concentration of nutrients found in the Xochimilco Channel System. With chemical oxygen demand (COD) values of 149.01 mgO₂/L, total phosphorus (P_t) of 5.32 mg/L, nitrates (N-NO₃) of 11.61 mg/L, nitrites (N-NO₂) of 0.58 mg/L, total nitrogen (N_t) of 11.32 mg/L, and ammoniacal nitrogen (N-NH₄) of 5.33 mg/L. By gas chromatography it was quantified that at pH 4, 7, and 9 the atrazine was hydrolyzed by a 35.23%, 0.07% and 29.31% respectively. Additionally, atrazine degradation kinetics were performed via chemical hydrolysis with a duration of 21 days, at pH = 8.22 found in the field. Under conditions of sterility and darkness, constant agitation of 100 rpm and constant temperature of 19°C. At 32.03% degradation, an average life time of 35 days, was determined without the occurrence of any of the two degradation products mentioned

Keywords: Atrazine, Xochimilco, degradation, hydrolysis, pesticide

1. Problemática

1.1. Justificación

A lo largo de la historia, la calidad del agua potable ha sido un factor determinante del bienestar humano y la disponibilidad de ella define el desarrollo de sus civilizaciones (Manahan, 2007). Xochimilco, que en náhuatl significa “en la sementera de flores” -donde se cultivan las flores- (Cabrera, 2002), es un claro ejemplo del impacto que tiene la sociedad, en la calidad del agua. Esta delegación se localiza al sureste de la Ciudad de México (CDMX). Es una región que se caracteriza por ser lacustre y uno de los cinco lagos que conformaban la cuenca de México. Este lago proporciona una amplia variedad de recursos alimenticios por sus condiciones que favorecen la práctica de la agricultura (Alatríste, 2005). Durante décadas como consecuencia de las prácticas agrícolas, en Xochimilco se han usado toneladas (ton) de plaguicidas. Contaminantes clasificados como sustancias biológicamente activas, sintetizadas para su uso en la agricultura, la industria, la medicina, la ganadería etc., han sido vertidas al ambiente sin reparar en las posibles consecuencias. Las principales vías de entrada de estos contaminantes en el ambiente acuático son las aguas residuales, entre las que se incluyen las urbanas, industriales y las de origen agrícola o ganadero (Barceló y López, 2008).

Dichas sustancias, biológicamente activas, son genéricamente conocidas como contaminantes emergentes, cuya presencia en el agua causa una preocupación creciente (Alfonso-Olivares *et al.*, 2013). Debido a que estas sustancias se encuentran a diferentes concentraciones en el agua superficial, los criterios de calidad ambiental aún no se han podido especificar (Eggen *et al.*, 2010) y las plantas de tratamiento convencionales de aguas residuales no están diseñadas para eliminarlos (García *et al.*, 2011). Los plaguicidas, uno de ellos la atrazina (ATZ), forman parte de estas sustancias y, en los últimos años, la preocupación en torno a estos se centra en los metabolitos -productos de degradación- que han sido en su mayor parte ignorados hasta la fecha y que se ha visto que pueden ser más tóxicos que los compuestos a partir de los cuales se generan (Geerdink *et al.*, 2002; Sinclair y Boxall, 2003). Al ser aplicados, los plaguicidas sufren una serie de procesos que definen su destino en el ambiente, siendo la sorción -adsorción-desorción-; así como la degradación biológica -biodegradación- y la degradación química -hidrólisis química y fotólisis-, los procesos predominantes que afectan y definen el comportamiento de dichos contaminantes en las diferentes matrices ambientales (Holvoet *et al.*, 2007; La Farré *et al.*, 2008). La ATZ (2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-s-triazina) pertenece a la familia de las cloro-s-triazinas (Bellini *et al.*, 2014). En México ha sido detectada, tanto en suelos como en cuerpos de agua y sedimentos cercanos a las zonas agrícolas (Alcántara, 2014; Bernal, 2008; González, 2010; Hernández, 2013). No obstante y, a pesar de ser encontrados a nivel de trazas, su presencia en el ambiente se ha relacionado con

diversas alteraciones en la salud humana y efectos de disrupción endócrina en algunas especies acuáticas y de mamíferos (Lintelmann *et al.*, 2003; Mostafalou y Abdollahi, 2013, Pelch *et al.*, 2011).

1.2. Introducción

Uno de los mayores retos a los que se enfrenta la humanidad en el siglo XXI, es el de tener acceso a suficiente agua limpia. El agua se está convirtiendo, en muchas regiones del mundo, en un factor limitante para la salud humana, la producción de alimentos, el desarrollo industrial y el mantenimiento de los ecosistemas naturales y su biodiversidad. Los problemas actuales relacionados con el agua son muy severos. En muchas regiones su disponibilidad natural es crítica, la calidad es inapropiada y los servicios son insuficientes. Por esta razón, el ser humano está obligado a controlar la disponibilidad y la conservación de los reservorios, controlando la calidad del agua que llega a ellos. Por ello, es importante estudiar y contrarrestar los procesos que demeriten las características de este recurso vital (Carabias *et al.*, 2005). Xochimilco es el área de mayor producción agrícola entre las alcaldías de la CDMX y contribuye con el 18% de los productos agrícolas producidos en esta Ciudad. Cuenta con una extensión territorial de 118 km² y, de acuerdo con datos del 2005, 77 km² -el 90% de la superficie- son utilizados con fines agrícolas (INEGI, 2014). Es un reservorio de gran importancia cultural, ecológica y económica, en el que las presiones antrópicas han impactado negativamente en el equilibrio ecológico del lugar, ya que los chinamperos fumigan sus tierras con plaguicidas tales como el metilparatión, malation, paraquat, clorpirifos y el 2, 4-D (Chávez *et al.*, 2011). En Xochimilco, como en el resto del mundo, el uso de plaguicidas ha aumentado en las últimas cuatro décadas, provocando cambios en las prácticas agrícolas.

En México, el uso de ATZ no está regulado y es de amplia aplicación en zonas de cultivo. No obstante, la aplicación de este herbicida en zonas agrícolas como la de Xochimilco implica riesgos de contaminación debido a la posibilidad de que el herbicida y sus productos de degradación, o metabolitos, se transporten a los cuerpos de agua (Hansen *et al.*, 2013). El herbicida ATZ es moderadamente persistente y puede ser hidrolizado rápidamente bajo condiciones ácidas ($\text{pH} < 5$) o alcalinas ($\text{pH} > 9$). Sin embargo, este compuesto es más estable a valores de pH neutro ($5 \leq \text{pH} \leq 9$) (Cessna, 2008; Lányi y Dinya, 2005; Zhang *et al.*, 2013).

Con base en lo anterior, el objetivo de la presente investigación es evaluar la degradación por hidrólisis química de la ATZ y dos de sus productos de degradación, desetilatrastina (DEA), deisopropilatrastina (DIA), en un agua sintética que simula las condiciones fisicoquímicas encontradas en el sistema de canales de Xochimilco con el fin de discernir si en

condiciones de campo la ATZ es susceptible a la eliminación química por esta vía. Esto se detalla a continuación.

1.3. Objetivos

1.3.1. Objetivo general

Evaluar la degradación por hidrólisis química de la ATZ y algunos de sus productos de degradación (DEA, DIA) en muestras de agua sintética que simulan el agua del sistema de canales de Xochimilco.

1.3.2. Objetivos específicos

- ✓ Caracterizar fisicoquímicamente las muestras de agua superficial, obtenidas de algunos puntos seleccionados del sistema de canales de Xochimilco con el objetivo de poder formular un agua sintética.
- ✓ Determinar el valor de pH a la cual la ATZ es susceptible a la degradación por hidrólisis química.
- ✓ Establecer los parámetros cinéticos, constante y velocidad de degradación por hidrólisis química y tiempo de vida media ($t_{1/2}$), de la ATZ en agua sintética, mediante ensayos en lote, bajo condiciones controladas y emulando las condiciones de campo.

1.4. Hipótesis

Bajo condiciones de laboratorio específicas que emulan las encontradas en los Canales de Xochimilco, la ATZ se degradará considerablemente por hidrólisis química en un lapso de estudio de 20 días.

1.5. Alcances

La presente investigación se limita exclusivamente a:

- ✓ Realizar la caracterización fisicoquímica de once puntos de muestreo preseleccionados del sistema de canales de Xochimilco.

- ✓ La experimentación a nivel de laboratorio mediante ensayos en lote, pruebas preliminares a una temperatura de 50°C y a tres valores de pH. Esto se hizo para determinar el valor de pH en el cual la ATZ es susceptible a la hidrólisis química.
- ✓ Estudiar el proceso de hidrólisis química de la ATZ, estableciendo la cinética y tiempo de vida media de dicho compuesto en una muestra de agua sintética emulando las condiciones encontradas en campo de los canales de Xochimilco.

2. Marco teórico

2.1. Agua

2.1.1. Generalidades

Uno de los recursos más importantes para la vida en el planeta, es el agua. Los seres humanos dependemos de la disponibilidad de este recurso hídrico, no sólo para el consumo doméstico, sino también para el funcionamiento y continuidad de las actividades agrícolas e industriales. En las últimas décadas, con la finalidad de producir más alimentos y energía, así como de dotar del servicio de agua potable a una población cada vez más numerosa, la demanda por el líquido ha crecido significativamente. Otro problema importante relacionado con la posibilidad de utilizar el agua es su grado de contaminación, ya que, si no tiene la calidad adecuada puede agravar el problema de la escasez. El agua de los cuerpos superficiales y subterráneos se contamina por las descargas municipales e industriales sin tratamiento previo, así como por los arrastres que provienen de las zonas que practican actividades agrícolas y pecuarias. Aun cuando el tema del agua se ha centrado principalmente en las necesidades humanas, es indispensable destacar su importancia como elemento clave para el funcionamiento y mantenimiento de los ecosistemas naturales y su biodiversidad. Sin el agua que garantice su función y mantenimiento, los ecosistemas naturales se degradan, pierden su biodiversidad y con ello dejan de proveer o reducen la calidad de los bienes y servicios ambientales que sostienen a las sociedades (SEMARNAT, 2012).

En México, lograr el uso sustentable del agua constituye un reto fundamental. Su disponibilidad en cantidad y calidad es requisito indispensable para el desarrollo económico y el bienestar de sus habitantes. Las posibilidades de desarrollo de nuestro país y del resto del mundo dependen de su cuidado ya que el agua es un recurso finito. Es por ello que el agua es un recurso estratégico y su cuidado un asunto de seguridad nacional (Cazares y Ponce, 2001).

2.1.2. Usos del agua en México

En el Registro Público de Derechos de Agua (REPGA), se cuenta con los volúmenes concesionados a los usuarios de aguas nacionales, dicho registro se ha clasificado en cinco grandes grupos: cuatro que corresponden a usos consuntivos –riego y abastecimiento de agua-; el agrícola, el abastecimiento público, la industria autoabastecida, las termoeléctricas y el hidroeléctrico, que se contabiliza aparte por corresponder a un uso no-consuntivo. Cabe

comentar que en el año 2014 se adicionó un nuevo rubro no consuntivo: el de conservación ecológica. Como se muestra en la Figura 1, el mayor volumen concesionado para usos consuntivos del agua es el que corresponde a las actividades agrícolas, debido a que México es uno de los países con mayor infraestructura de riego en el mundo. Con base en la evolución del volumen concesionado para usos consuntivos, del periodo del año 2005 al año 2014, el 61.32% del agua utilizada para uso consuntivo proviene de fuentes superficiales –ríos, arroyos y lagos-, mientras que, el 38.68% restante corresponde a fuentes subterráneas –acuíferos-(CONAGUA, 2015).

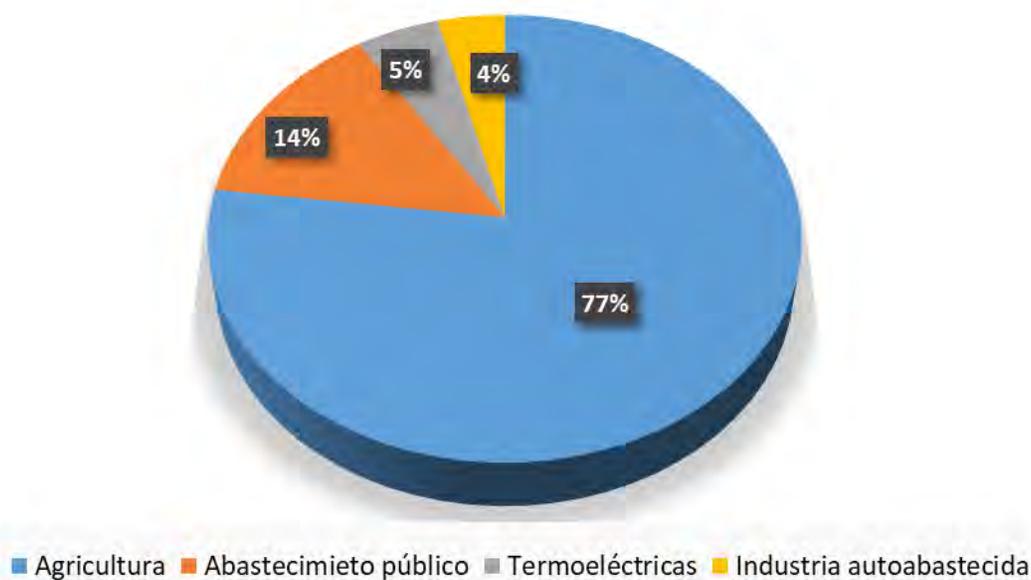


Figura 1. Clasificación de usos del agua en México (CONAGUA, 2015)

2.1.3. Índice de calidad del agua

A principios de los años setenta, ante la necesidad de encontrar un método uniforme y consistente para dar a conocer la calidad del agua de manera accesible a la población, se desarrolló un sistema estimativo de calidad del agua que requirió la medición física de los parámetros de contaminación del agua y el uso de una escala estandarizada de medición para expresar la relación entre la existencia de varios contaminantes en el agua y el grado de impacto en los diferentes usos de la misma. Este sistema se denominó Índice de Calidad del Agua (ICA). Así entonces, con el fin de facilitar la interpretación de los datos físicos, químicos y biológicos, cada vez más agencias ambientales, universidades e institutos recurren a los ICA. Este sistema cualitativo permite hacer comparaciones de niveles de contaminación en diferentes áreas. Este se define como el grado de contaminación existente en el agua a la fecha de un muestreo,

expresado como un porcentaje de agua pura. Así, agua altamente contaminada tendrá un ICA cercano o igual a 0% y de 100% para el agua en excelentes condiciones (Samboni *et al.*, 2007; SEMARNAT, 2008).

Este índice considera 18 parámetros para su cálculo con distintos pesos relativos, según la importancia que se le concedía a cada uno de ellos en la evaluación total. A lo largo de estas décadas, el crecimiento poblacional y, principalmente el crecimiento industrial, han impactado los cuerpos de agua con sus descargas, las cuales vierten una serie de contaminantes tóxicos, tales como los metales pesados y los compuestos orgánicos, que no estaban considerados en el ICA. Por lo tanto, la evaluación que se hace actualmente con dicho índice es parcial y no necesariamente corresponde a la realidad.

Es por esto, y con el objeto de mejorar el criterio de evaluación de la calidad del agua, se ha considerado desarrollar un nuevo índice en sustitución del ICA que permita considerar la mayoría de las condiciones de las estaciones de medición de la Red Nacional de “Monitoreo”.

Mientras tanto en las instituciones que realizan investigación en México, para evaluar la calidad del agua, se ha decidido utilizar tres parámetros indicadores de la misma, que muestran la influencia antropogénica desde el punto de vista de la afectación por la presencia de centros urbanos e industria.

Estos tres parámetros son la demanda bioquímica de oxígeno (DBO_5), la demanda química de oxígeno (DQO) y los sólidos suspendidos totales (SST).

La DBO_5 y la DQO se utilizan para determinar la cantidad de materia orgánica presente en los cuerpos de agua proveniente principalmente de las descargas de aguas residuales, de origen municipal y no municipal. La DBO_5 determina la cantidad de materia orgánica biodegradable y la DQO mide la cantidad total de materia oxidable químicamente, sea o no biodegradable. El incremento de la concentración de estos parámetros incide en la disminución del contenido de oxígeno disuelto (OD) en los cuerpos de agua con la consecuente afectación a los ecosistemas acuáticos. De hecho, al cociente de la DBO_5/DQO se le denomina relación de biodegradabilidad y se evalúa entre 0 y 1, cero cuando no es biodegradable y 1 cuando es totalmente biodegradable (Durán-de-Bazúa, 1994). Por otra parte, el aumento de la DQO indica presencia de sustancias provenientes de descargas no municipales. Los SST tienen su origen en las aguas residuales y la erosión del suelo. El incremento de los niveles de SST hace que un cuerpo de agua pierda la capacidad de soportar la diversidad de la vida acuática.

A continuación, en la Tabla 1, se enlistan las escalas de clasificación del agua en México (CONAGUA, 2015).

Tabla 1. Escalas de clasificación del agua en México (CONAGUA, 2015)

Calidad	DBO ₅ (mg/L)	DQO (mg/L)	SST (mg/L)	IB
Excelente	≤ 3	< 10	< 25	0.3
Buena calidad	3 - 6	10 - 20	25 - 75	0.15
Aceptable	6 - 30	20 - 40	75 - 150	0.15
Contaminada	30 - 120	40 - 200	150 - 400	0.15
Fuertemente contaminada	> 120	> 200	> 400	0

*IB = DBO_{última}/DQO; 0 ≤ IB ≤ 1.0 (Durán- de-Bazúa, 1994)

2.2. Contaminantes emergentes

Desde la década del año 1970, la evaluación del impacto de la contaminación por compuestos y/o elementos químicos se ha enfocado casi exclusivamente a los denominados contaminantes prioritarios, especialmente en aquellos referidos colectivamente como contaminantes persistentes, bioacumulativos y tóxicos (CPBT) o contaminantes orgánicos persistentes (COP). Si bien, los contaminantes prioritarios convencionales son sólo una parte de la larga lista de contaminantes que afectan hoy en día al ambiente, son de especial atención aquellos que no se encuentran regulados como los productos del cuidado e higiene personal, los fármacos y algunos compuestos clasificados como disruptores endócrinos (Daughton y Ternes, 1999; USEPA, 2003b).

Los contaminantes emergentes son definidos por Barceló (2003) como aquellos “contaminantes no regulados, los cuales pueden ser candidatos a futuras regulaciones dependiendo de sus efectos potenciales a la salud humana y a los ecosistemas”. Por ello, con el avance de las técnicas analíticas de detección y el aumento en el entendimiento de las implicaciones que involucra la presencia de estos compuestos en el ambiente y en la salud humana, la importancia de su estudio y la necesidad de establecer límites en sus descargas y consumos ha ido en aumento a nivel mundial (Suthersan y Payne, 2005). En las últimas dos décadas ha cobrado interés el estudio de la presencia de los compuestos orgánicos emergentes en el ambiente, los cuales forman parte de productos de uso diario, algunos herbicidas químicos, los aditivos de gasolinas, plastificantes y detergentes, entre otros. Estos estudios se han realizado principalmente en ecosistemas acuáticos de Estados Unidos y de Europa (Silva, 2008). La característica más relevante de este grupo de contaminantes es que no necesariamente tienen que persistir en el ambiente para causar efectos negativos debido a que las elevadas tasas de transformación/renovación pueden ser compensadas por su introducción continua al ambiente. Desafortunadamente, para la mayoría de los contaminantes emergentes no hay datos disponibles que indiquen su presencia, riesgo y ecotoxicidad, por lo que es difícil

predecir cuales serían sus efectos sobre la salud humana y los organismos acuáticos (Barceló, 2003).

2.2.1. Cuantificación de contaminantes emergentes

En las últimas décadas, se ha intensificado el interés por el desarrollo de técnicas analíticas que permitan la detección de concentraciones en el orden menores de ng/L en medios acuosos, debido a que una gran variedad de los contaminantes emergentes se encuentra cerca o por debajo del límite común de cuantificación. Es por ello, que la primera condición previa al seleccionar un compuesto de estudio es que dicho compuesto pueda ser detectado en cualquier tipo de influente y/o efluente. Esto es particularmente importante porque generalmente los efluentes de aguas residuales experimentan una dilución con agua proveniente de otras fuentes después de ser descargadas (Kümmerer, 2004).

Debido a que se requieren diferentes equipos analíticos para la detección y cuantificación de cada familia de compuestos, lo ideal es agrupar los compuestos y emplear un método analítico común y que resulte adecuado. Los dos métodos más comunes para la cuantificación de la contaminación en efluentes son: la cromatografía de gases acoplada a un detector selectivo de masas (*GC/MS* por sus siglas en inglés) y la cromatografía de líquidos con detector selectivo de masas (*HPLC/MS* por sus siglas en inglés) (Braun *et al.*, 2003; Clara *et al.*, 2004; Jeannot *et al.*, 2000; Kloepper *et al.*, 2004 Li *et al.*, 2000; Marcomini *et al.*, 1987). Por ambos métodos los compuestos a medir se deben extraer del agua por extracción en fase sólida (*SPE*) empleando resinas comercialmente disponibles. Para los métodos de *GC/MS*, generalmente es necesario derivatizar los compuestos previamente al análisis. En el caso de los métodos con *HPLC*, las muestras requieren de una limpieza por extracción selectiva para eliminar las interferencias ocasionadas por la materia orgánica. Para ambas técnicas, el acoplamiento al detector selectivo de masas es empleado para controlar las interferencias derivadas de la materia orgánica en agua residual (Snyder *et al.*, 2001).

2.2.2. Denominación y clasificación de los plaguicidas

Se denomina plaguicida a cualquier sustancia o mezcla de sustancias que se destine a controlar una plaga, incluyendo los vectores de enfermedades humanas y de animales, así como las especies no deseadas que causen perjuicio o que interfieran con la producción agropecuaria y forestal (Ley General de Salud, 2003). Unos ejemplos son las plagas que causan daño durante el almacenamiento o transporte de los alimentos u otros bienes materiales, así como las que interfieran con el bienestar del hombre y de los animales. Se incluyen en esta definición las

sustancias defoliantes y las desecantes. En México, la autoridad que regula a los plaguicidas es la Comisión Federal para la Protección contra Riesgos Sanitarios (COFEPRIS) que fue creada a través del decreto publicado en el Diario Oficial de la Federación (DOF, 2014) el día 15 de octubre de 1987 (INECC, 2016).

La clasificación de los plaguicidas de acuerdo con la COFEPRIS (2015), se muestra a continuación (Tabla 2), mientras que su clasificación de acuerdo con la plaga que controlan según Badii y Landeros (2007), IRAC (2015), Paritarios (2015) y RAGRO (2015) se muestran en la Tabla 3.

Tabla 2. Clasificación de plaguicidas de acuerdo con su concentración (COFEPRIS, 2015)

Ingrediente activo	Compuesto químico que ejerce la acción plaguicida
Plaguicida técnico	La máxima concentración del ingrediente activo obtenida como resultado final de su fabricación, de la cual se parte para preparar un plaguicida formulado
Plaguicida formulado	Mezcla de uno o más plaguicidas técnicos, cuyo objeto es dar estabilidad al ingrediente activo o hacerlo útil y eficaz; constituye la forma usual de aplicación de los plaguicidas

2.2.3. Efectos de los plaguicidas sobre el ambiente y la salud humana

Los plaguicidas pueden afectar, tanto a las personas implicadas en su fabricación y formulación, como al agricultor, a poblaciones cercanas que está en contacto con ellos y al ambiente. Se han detectado residuos de plaguicidas en una gran variedad de alimentos, aguas, suelos y fluidos biológicos, entre otros (Berrada *et al.*, 2003). Los plaguicidas, dependiendo de su uso agrícola (Tabla 3), forestal, urbano, pecuario, doméstico, industrial y en la jardinería, pueden llegar al ambiente desde la fuente emisora, hasta puntos donde existe exposición para el ser humano, por medio de difusión, lixiviación y evaporación. Dichos procesos van a depender de las propiedades del plaguicida, tales como la solubilidad (S_{H_2O}), presión de vapor (P_{vap}), constante de la Ley de Henry (H), el coeficiente de distribución normalizado al carbono orgánico (K_{oc}) y el coeficiente de partición octanol-agua (K_{ow}), entre otras (INECC, 2015).

Aunque los plaguicidas tienen sin duda efectos en la superficie terrestre, el principal medio a partir del cual se producen mayores daños ecológicos, es el agua por escorrentías contaminadas con plaguicidas (Ravelo, 2009). Para entender el efecto tóxico de los plaguicidas

en el agua, debe estudiarse su movimiento desde los campos de cultivos donde se aplica, hasta su llegada a cuerpos de agua, el cual es un proceso complejo (Caseley, 1996).

Tabla 3. Clasificación de los plaguicidas según la plaga que controlan

Tipo de plaguicida	Tipo de plaga que ataca	Ejemplos
Acaricidas²	Ácaros (garrapatas, corucos, etc.)	<ul style="list-style-type: none"> • Organoclorados • Organofosforados • Carbamatos • Piretroides
Bactericidas²	Bacterias	<ul style="list-style-type: none"> • Organoclorados • Organofosforados
Fungicidas^{1,3}	Hongos	<ul style="list-style-type: none"> • Organoclorados • Fenoles • Ditiocarbamatos
Herbicidas^{1,3}	Algas y plantas terrestres y acuáticas	<ul style="list-style-type: none"> • Organoclorados • Triazinas
Insecticidas^{1,2}	Insectos	<ul style="list-style-type: none"> • Organofosforados • Carbamatos • Piretroides
Larvicidas³	Larvas de insectos	<ul style="list-style-type: none"> • Tioureas • Hidroxicumarinas
Molusquicidas⁴	Moluscos	<ul style="list-style-type: none"> • Carbamatos
Nematicidas³	Nemátodos	<ul style="list-style-type: none"> • Organofosforados • Tioureas • Hidroxicumarinas
Rodenticidas⁴	Roedores	<ul style="list-style-type: none"> • Arsenicales • Tioureas • Hidroxicumarinas

¹ Badii y Landeros (2007); ² IRAC (2015), ³ Paritarios (2015); ⁴ RAGRO (2015)

Dichos compuestos se caracterizan por ser móviles y con frecuencia han sido detectados en cuerpos de agua superficial y subterránea (INECC, 2015). Su migración hacia el agua subterránea, depende de varios factores, tales como las propiedades del suelo, la intensidad de la precipitación, los procesos de difusión, la adsorción y la profundidad del manto freático, entre otros (INECC, 2015). Para disminuir el riesgo de contaminar los cuerpos de agua, se han establecido recomendaciones para el riego en zonas donde se aplicarán los plaguicidas (Caseley,

1996). Por otra parte, los efectos tóxicos de los plaguicidas sobre la población humana, han sido motivo de preocupación durante muchos años, lo cual ha producido un crecimiento exponencial de las publicaciones científicas al respecto, incluidas aquellas relacionadas con su seguimiento y distribución en el medio.

Sin embargo, hasta el momento se conoce poco acerca de los mecanismos de toxicidad de la mayoría de los plaguicidas en humanos, puesto que son de diversos tipos y cada uno de ellos posee un mecanismo de acción distinto (Ferrer, 2003).

2.3. Atrazina

El herbicida ATZ pertenece a la familia de las cloro-s-triazinas. Es un compuesto químico sintético, selectivo, que se aplica al suelo, que se absorbe por las raíces o las hojas de las hierbas y, se aplica antes o después de que germine la maleza. Este compuesto es ampliamente utilizado tanto en zonas agrícolas como no agrícolas, inhibiendo la fotosíntesis en las plantas (Bellini *et al.*, 2014; Mudhoo y Garg, 2011; Trebst, 2008). Tanto el ATZ como sus productos metabólicos, DEA, DIA, están catalogados como disruptores endócrinos (EDC, en inglés) por la USEPA (USEPA, 2012). Tiene una baja solubilidad en agua, es no volátil y con base en sus propiedades fisicoquímicas (Tabla 4), puede infiltrarse a las aguas subterráneas (USEPA, 2003a).

Tabla 4. Propiedades de la ATZ

Parámetro	Característica	Referencia
Masa molecular (M.M.)	215.68 g/gmol	Rojas <i>et al.</i> (2013)
Puntos de ebullición (p.e.)	173-177°C	Kovaios <i>et al.</i> (2011)
Presión de vapor (P_{vap})	3.8×10^{-5} Pa	Rojas <i>et al.</i> (2013)
Solubilidad (S_{H_2O})	35 mg/L en agua a 25°C	Rojas <i>et al.</i> (2013)
Vida media por biodegradación ($t_{1/2}$)	10 días a 5.82 días	Abdelhafid <i>et al.</i> (2000)
Constante de la ley de Henry (H)	3.04×10^{-9} atm m ³ /gmol	Montgomery (1997)
Constante de disociación (pK_a)	1.62 a 20°C, 1.70 a 21°C	Bailey <i>et al.</i> (1968)
Coficiente de distribución normalizado al carbono orgánico (K_{oc})	2.00 L/kg	Rojas <i>et al.</i> (2013)
Coficiente de partición Octanol/Agua (K_{ow})	2.70	Rojas <i>et al.</i> (2013)

La Figura 2 muestra su estructura.

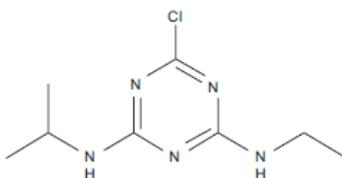


Figura 2. Molécula de ATZ (C₈H₁₄ClN₅) (Rojas *et al.*, 2013)

Su nombre químico es 6-cloro-N-etil-N'-(1-metiletil)-1,3,5-triazina-2,4-diamina y, el número CAS, 1912-24-9. Por lo general, no es persistente en el campo ni en los sistemas acuáticos. Es moderadamente tóxico para los mamíferos -irritante de la piel, los ojos y el sistema respiratorio- y para la mayoría de la vida acuática, lombrices y abejas (PPDB, 2016). Controla la aparición de malezas en cultivos, principalmente de maíz, sorgo, caña de azúcar, trigo y varios tipos de pastos.

2.3.1. Atrazina en México

En el ámbito mundial el herbicida se introdujo en 1958, pero su utilización se ha incrementado constantemente desde hace 50 años (Golla *et al.*, 2011). El uso de la ATZ en México comenzó en el año de 1975 (SAGARPA, 2007). La importación de productos que contienen ATZ como ingrediente activo ha aumentado de 189.35 ton en 2003 a 287.84 ton en 2012, provenientes de Estados Unidos, China, India, Israel e Italia (SIAVI, 2012).

Por otra parte, con el fin de conocer cómo se utiliza la ATZ en México, Villada-Canela (2006) realizó una encuesta en los distritos de riego del país, calculando que en el año 2005 se aplicaban aproximadamente 1,078 ton/año en los distritos de riego de todo el país.

2.3.2 Proceso de degradación de la atrazina por hidrólisis química

Por una parte, “la expresión hidrólisis se aplica a la reacción que disocia el agua en sus iones hidronio (H⁺) e hidroxilo (OH⁻) por la acción de sustancias que se combinan con una especie u otra” (Gray y Haight, 1980); también se refiere a la reacción de los iones H⁺ y OH⁻ del agua, con los iones provenientes de ácidos y bases débiles en un proceso de equilibrio (Slaubaugh y Parsons, 1974). Al respecto, de un texto clásico de Fisicoquímica (Maron y Lando, 1978) señala que: “... la tendencia de las sales cuando se hallan disueltas en agua a reaccionar con el disolvente e invertir así el proceso de neutralización, se denomina hidrólisis”.

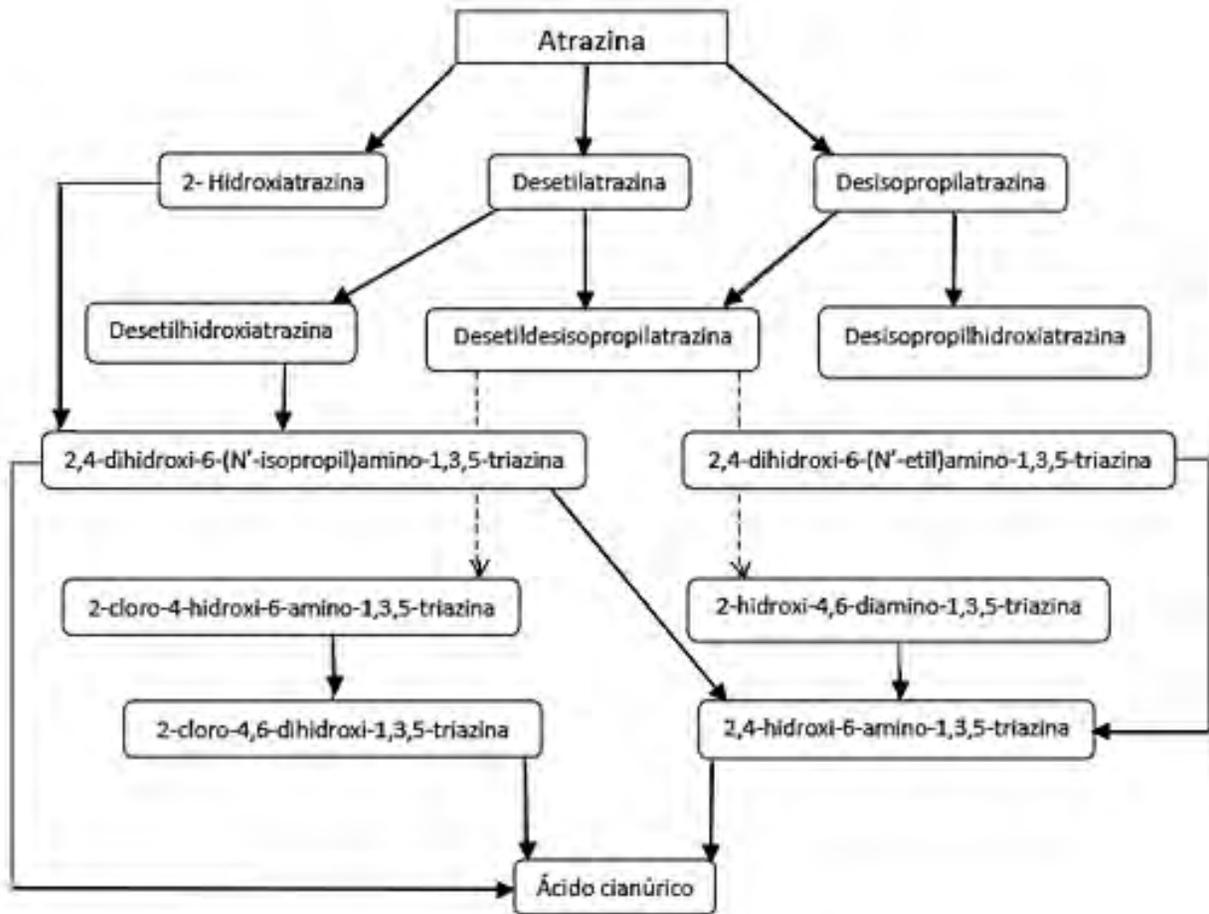
El concepto de hidrólisis química que se maneja en química orgánica se refiere, generalmente, al rompimiento de un enlace por la incorporación de uno de los iones del agua o bien de los dos en los productos de hidrólisis. En este sentido, se habla de la hidrólisis de compuestos como haluros de alquilo, amidas, ésteres, nitrilos entre otros más (Morrison y Boyd, 1973).

La hidrólisis química es un proceso importante de degradación abiótica de los plaguicidas en el ambiente (Zhang *et al.*, 2013). La persistencia de los herbicidas en el agua superficial, subterránea y suelo, depende de cierta medida de su susceptibilidad a la hidrólisis química (Cessna, 2008). La hidrólisis química depende del pH, la presencia de compuestos disueltos que pueden catalizar el proceso de hidrólisis química y la temperatura. En la mayoría de los casos la degradación es más rápida en condiciones ácidas, que en condiciones neutras o alcalinas. Algunos compuestos que catalizan el proceso de hidrólisis química son los iones nitratos, sulfatos, fosfatos, carbonatos, bicarbonatos, sodio, calcio, magnesio, así como del carbono orgánico en forma de ácidos húmicos y fúlvicos, así también, el proceso se ve favorecido en altas temperaturas (Beyer *et al.*, 1988; Boschini *et al.*, 2007; Sarmah y Sabadie, 2002; Zhang *et al.*, 2012). Se ha determinado también la hidrólisis química de varios compuestos derivados de cloro-1,3,5-triazinas, en soluciones alcalinas, notándose el desplazamiento nucleofílico del ión cloro (Cl^-) por el ión OH^- , mientras que en medios ácidos ha resultado una protonación del átomo de nitrógeno de la cadena, seguida por el rompimiento del enlace C-Cl. La protonación del átomo de nitrógeno crea una deficiencia electrónica de unión del carbono con el cloro, el cual incrementa la tendencia al desplazamiento nucleofílico del Cl por el agua (Horrobin, 1963). A continuación, en la Figura 3, se presenta el proceso de descomposición abiótica de ATZ vía hidrólisis química (Armstrong y Chester, 1968; Skipper *et al.*, 1976).

Las triazinas son considerados como plaguicidas “padres” y están sujetos a varios procesos de degradación como hidrólisis, fotólisis, oxidación y biodegradación que provocan la desalquilación de grupos amino, descloración, hidroxilación y desaminación según lo presentado por Sabik *et al.* (2000). Sin embargo, se ha observado que algunas rutas alternas son: la O- y N-desalquilación de los grupos en la triazina o en el anillo aromático. El anillo de triazina se abre para formar una biuret (Cambon y Bastide, 1996; Bray *et al.*, 1997).

La degradación de la ATZ se lleva a cabo mediante reacciones biológicas y químicas, (Steinheimer 1993, Monard *et al.* 2011) y es un herbicida, moderadamente persistente, que puede ser hidrolizado rápidamente bajo condiciones ácidas ($\text{pH} < 5$) o alcalinas ($\text{pH} > 9$), siendo más estable a valores de pH neutro ($5 \geq \text{pH} \leq 9$) (Cessna, 2008; Lányi y Dinya, 2005; Zhang *et al.*, 2013). La hidrólisis química es considerada como el principal mecanismo de degradación de la ATZ en el ambiente, siendo la hidroxiatrazina (HA) seguida de la DEA, los principales productos

de degradación derivados de este proceso (Bernal, 2008; Sabik *et al.*, 2000). También, se ha observado que la hidrólisis de la ATZ a HA se incrementa con el aumento de la temperatura y que este proceso es catalizado por la presencia de ácidos fúlvicos y húmicos debido a la complejación entre la ATZ y los grupos carboxilos protonados de los ácidos a través de enlaces de hidrógeno (Cessna, 2008).



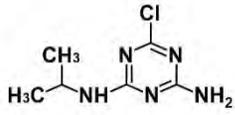
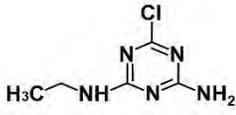
**Figura 3. Descomposición abiótica de la ATZ vía hidrólisis química
(Armstrong y Chester, 1968; Skipper *et al.*, 1976)**

De acuerdo con estudios realizados en agua superficial, la tasa de degradación por hidrólisis química aumenta cuando se disminuye el pH de la solución (pH=4), llevando a la formación de productos de degradación (Bernal, 2008).

2.3.3. Productos de degradación

Dos de los principales productos de degradación del herbicida químico ATZ (Armstrong y Chester, 1968; Skipper *et al.*, 1976) y objeto de estudio para la presente investigación son los siguientes: desetilatrazina (DEA) y deisopropilatrazina (DIA) cuyas características físicas y químicas se muestran en la Tabla 5.

Tabla 5. Características físicas y químicas de los productos de degradación

Compuesto	DEA	DIA
Estructura química		
M. M. (g mol ⁻¹)	187.63	173.60
pK _a	1.65	1.58
p. e. (°C)	133	177
S _{H₂O} a 25-30°C (mg L ⁻¹)	3,200	670
P _{vap} (mm Hg)	9.33 x 10 ⁻⁵	2.11 x 10 ⁻⁴
H (atm m ³ mol ⁻¹)	1.53 x 10 ⁻⁹	1.16 x 10 ⁻⁹
log K _{ow}	1.51	1.15

M.M., masa molecular; pK_a, constante de disociación; log K_{ow}, coeficiente de partición octanol/agua; S_{H₂O}, solubilidad en agua; P_{vap}, presión de vapor; H, constante de ley de Henry; p. e., punto de ebullición (Pugh, 1994; USNLM, 2014)

2.4 El caso de estudio: Xochimilco

2.4.1. Generalidades

La delegación Xochimilco (Figura 4), se caracteriza por tener un lago que proporciona una amplia variedad de recursos alimenticios y condiciones favorables para practicar la agricultura. También se caracteriza por ser escenario de una historia rica en procesos y acontecimientos sociales desde tiempos remotos, de los cuales sus restos arqueológicos, monumentos coloniales y porfiristas, su extensa red de canales y chinampas, sus fiestas y tradiciones, son fiel testimonio (Alatraste, 2005).

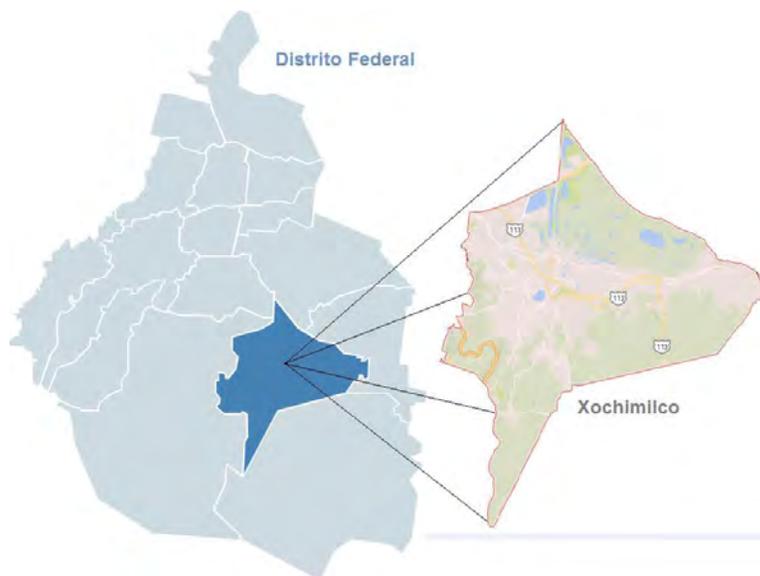


Figura 4. Delegación Xochimilco (Wikipedia y Google Maps)

Con un área de 118 km², representa la tercera delegación más grande de la CDMX y se ubica en la parte sureste del Valle de México (INEGI, 2012). Sus coordenadas geográficas son, al norte 19° 19', al sur 19° 09' de latitud norte; al este 98° 58' y al oeste 99° 10' de longitud oeste. La altitud media de esta demarcación en las localidades bajas perimetrales de la planicie es de 2,240 metros sobre el nivel del mar (PDDU, 2005). Colinda al norte con las delegaciones Tlalpan, Coyoacán, Iztapalapa y Tláhuac; al este con las delegaciones Tláhuac y Milpa Alta; al sur con las delegaciones Milpa Alta y Tlalpan; al oeste con la delegación Tlalpan (INEGI, 2004). Xochimilco está formado por 105 colonias, barrios y pueblos, siendo los más importantes: Barrio Belén,

Barrio Asunción, Pueblo de Nativitas, San Mateo Xalpa, Barrio 18, Pueblo Santa Cruz Acalpíxca, La Noria, San Gregorio Atlapulco, San Juan Tepepan, Barrio Caltongo, Barrio San Juan Centro, Pueblo Santiago Tepalcatlapa y Barrio de San Pedro (INEGI, 2014).

2.4.2. Biota, producción agrícola y ganadera

La mayor producción en la delegación Xochimilco es de flores, con más de 10,634,000 ton en el año 2012, de las cuales la nochebuena representó el 27%, el geranio el 20% y la rosa el 10%. Estas flores representaron más del 50% de la producción florícola. Las hortalizas de mayor producción en el área son la verdolaga, lechuga, espinaca, calabacita, acelga y elote.

La crianza ganadera produjo 142,845 cabezas de ganado, representando aproximadamente el 13% de la producción de la CDMX en el año 2011. El ganado porcino y las aves superaron el 40% de la producción total de la CDMX con 778,010ton y 30,629ton, respectivamente, mientras que la producción ovina representó el 15.7% de la producción total de ovejas de la entidad con 48,860ton/año (SIAP, 2013).

La diversidad de plantas vasculares, de la Cuenca del Valle de México tiene aproximadamente 3,000 especies, que representan el 2% de la diversidad mundial y, al concentrarse en la zona sur de la CDMX, hacen que esta área sea una región prioritaria para la conservación de la biodiversidad (PAOT, 2006).

El área natural protegida de Xochimilco contiene más de 180 especies distribuidas en 135 géneros y 63 familias, siendo la familia *Asteraceae* la más observada. Las siguientes especies *Nymphaea mexicana* (ninfa), *Eriatrina coralloides* (colorín), *Cupressus lusitánica* (cedro blanco), *Hacer negundo var. mexicanum* (acezintle) han ido disminuyendo por lo que se encuentran bajo vigilancia o protegidas (PAOT, 2006).

Esta área también alberga 139 especies: 21 de peces, 6 de anfibios, 10 de reptiles, 79 de aves y 23 de mamíferos (PAOT, 2006).

En el sistema de canales de Xochimilco (área chinampera) se distribuyen cinco especies endémicas: dos de peces *Chirostoma humboltianum* (charal del Valle de México) y *Algansea tincella*, y tres de anfibios: *Rana tlaloci* (rana de Xochimilco o de Tláloc), *Rana montezumae* (rana de Moctezuma) y *Ambystoma mexicanum* (ajolote) (Figura 5), siendo este último un caso particular, por encontrarse en peligro de extinción (Contreras *et al.*, 2009; PAOT, 2006).



Figura 5. *Ambystoma mexicanum* (Ajolote)

http://www.animalesextincion.es/articulo.php?id_noticia=243#prettyPhoto

2.4.3. Sistema de canales de Xochimilco

Desde finales de la década de los años 50 hasta la década de los años 90, del siglo XX, Xochimilco ha sufrido cambios de una forma drástica y acelerada. Hasta mediados de los años 80, existían 213 pozos en la zona Xochimilco-Tláhuac, de los cuales extraían 7,700 L/s, lo que representa el doble de lo que logra recargarse naturalmente el acuífero. Esta situación provocó necesariamente una disminución de la diversidad de la fauna y flora, mayor presencia de algas y enfermedades en los cultivos, reducción de la superficie cultivada y cultivable desde mediados de los años 40 a mediados de los años 80. Se han perdido el 80% de los espacios agrícolas y en los últimos 20 años de ese periodo disminuyó en un 42% y, con ello, baja en la producción y pérdida de autosuficiencia alimentaria (Jiménez-Osornio, 1990). Los grandes manantiales de Xochimilco en el suelo de la cuenca, son un punto de descarga para el flujo subterráneo y algunos de los pozos más productivos se encuentran allí (JAC, 1995).

Por esto, el papel de Xochimilco como proveedor de agua a la capital del país, ha sido determinante en la decadencia de sus lagos y, debido al desecamiento de la cuenca de México. Empezó a sufrir escasez de agua potable desde el año de 1883. Entre los años de 1905 y 1913 se construyó un acueducto, por medio del cual, los manantiales de Xochimilco empezaron a aportar agua para la CDMX en cantidades cada vez mayores, hasta que los ricos manantiales se agotaron. La creciente necesidad de agua de la capital trajo como consecuencia la construcción de pozos artificiales en el subsuelo de Xochimilco y, por ello, el nivel de las aguas del lago se hizo insostenible. El agua potable empezó a introducirse en el año de 1913 y todavía en el año de 1985 no la había recibido, la totalidad de los poblados rurales de la jurisdicción. Por otra parte, se considera que la desecación del lago de Xochimilco, hizo que disminuyeran -en un 30%- las

lluvias del sur del valle de México y, la extracción de agua mediante pozos, que se hundiera el terreno originalmente lacustre (PAOT, 2012).

En la zona sur, se han perforado más de 100 pozos que son utilizados para el abastecimiento de agua potable de la CDMX, con caudales de agua entre los 40 y 70 L/s. La alta permeabilidad de las rocas basálticas de la zona sur, permite que más del 50% de las lluvias se infiltren, saturando las capas superiores, hasta encontrarse con capas impermeables que propician que el agua fluya y que una parte alcance la superficie en forma de manantiales, alimentando la zona de canales. Se estima que 6.72 m³/s de agua llega al área de Xochimilco. La zona con mayor número de canales y por tanto, mayor superficie hidráulica, se ubica en la parte sur de la poligonal del área natural protegida, se estima una longitud aproximada de entre 203 km y 170 km, interconectados por una red constituida por canales (2 a 3 m de ancho), apantles (60 cm a 1 m) y zanjas (20 a 60 cm). Los canales más importantes que distribuyen el agua a toda el área lacustre son: C. Cuemanco, C. Nacional, C. de Japón, C. Tezhuilotl, C. Apatlaco y C. Toltenco. Estos canales han formado lagunas las 7 principales son: L. del Toro, L. de la Virgen, L. de Tlilac, L. Tezhuilotl, L. Tlicuilli, L. de Catongo y L. Xaltocan. La subsistencia de los canales está en riesgo por diversas actividades antrópicas (INECOL-GDF, 2003; Legorreta, 2009).

3. Metodología

3.1. Sitios de muestreo

El sistema lacustre de Xochimilco para su estudio se ha dividido en cuatro zonas según las actividades antropogénicas que se realizan en la periferia de sus canales (Alcántara, 2014).

A lo largo de esas cuatro zonas se distribuyeron los once puntos, como se muestra en la Figura 6 (García-Luna, 2016).

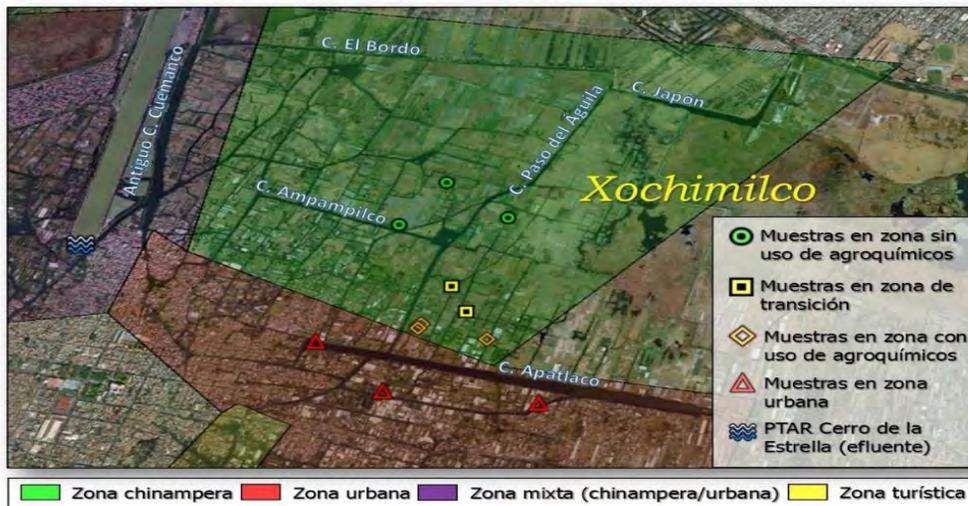


Figura 6. Ubicación de los sitios de muestreo de agua superficial del sistema de canales de Xochimilco (Tomado de García-Luna, 2016)

Los sitios seleccionados se presentan en la Tabla 6.

Tabla 6. Sitios de muestreo seleccionados (Tomado de García-Luna, 2016)

1. Tres sitios ubicados en zona urbana	△
2. Tres sitios ubicados en zona chinampera pero con uso de agroquímicos	◊
3. Dos sitios ubicados en zona chinampera, pero con transición entre un área donde se utilizan agroquímicos y otra donde no se utilizan	◻

Tabla 6. Sitios de muestreo seleccionados (Tomado de García-Luna, 2016) continuación

4. Tres sitios ubicados en zona chinampera donde no se utilizan agroquímicos	
--	---

3.2. Toma de muestra del agua superficial del sistema de canales de agua de Xochimilco

Se tomaron muestras del agua superficial de cada uno de los puntos a lo largo de los canales (Tabla 6). Dichas muestras siguieron las condiciones de toma, conservación y estudio descritas, con base en las técnicas de análisis recomendadas por las Normas Mexicanas del Sector Ambiental, que se presentan en la Tabla 7.

Tabla 7. Parámetros fisicoquímicos a determinar en el laboratorio

Parámetro	Abreviación	Unidades	Norma Oficial Mexicana o Método
Sólidos suspendidos totales	SST	mg/L	NMX-AA-034-SCFI-2001
Sólidos disueltos totales	SDT	mg/L	NMX-AA-034-SCFI-2001
Sólidos totales	ST	mg/L	NMX-AA-034-SCFI-2001
Demanda química de oxígeno	DQO	mg O ₂ /L	NMX-AA-030-SCFI-2001 Método 5220.D (APHA-AWWA-WPCF, 1998)
Nitrógeno total Kjeldahl	NTK	mg/L	NMX-AA-026-SCFI-2012
Nitritos	NO ₂ ⁻	mg/L	NMX-AA-099-SCFI-2006 Método referido por Sreekumar <i>et al.</i> (2003)
Nitratos	NO ₃ ⁻	mg/L	NMX-AA-082-SCFI-1986, NMX-AA-079-SCFI-2001
Nitrógeno amoniacal	N-NH ₃	mg/L	NMX-AA-026-SCFI-2012
Demanda bioquímica de oxígeno	DBO ₅	mg/L	NMX-AA-028-SCFI-2001
Oxígeno disuelto	OD	mg O ₂ /L	NMX-AA-012-SCFI-2001
Porcentaje de oxígeno disuelto	%OD	%	NMX-AA-012-SCFI-2001
Determinación de fósforo total	P _T	mg/L	NMX-AA-029-SCFI-2001

3.2.1. Caracterización fisicoquímica de las muestras

La determinación de los parámetros fisicoquímicos de cada punto de muestreo se realizó en dos etapas. La primera se realizó en campo, donde se cuantificaron los parámetros de pH y temperatura (T), mediante el equipo multi-paramétrico HANNA modelo HI 9828 (Figura 7).



Figura 7. Equipo multi-paramétrico HANNA modelo HI 9828 PDA

La segunda etapa, se realizó en el laboratorio, empleando las Normas Mexicanas del Sector Ambiental (NMX) en materia de agua. Las muestras fueron tomadas de la parte superficial de los canales para cada punto y fueron conservadas como se indica para cada parámetro a determinar. Esta segunda etapa se conformó de la medición de los parámetros que se indican en la Tabla 7. Los resultados completos de la caracterización fisicoquímica se presentan en el Anexo 10.

La lista completa de los equipos y materiales empleados durante la experimentación, se enlistan en el Anexo 1, mientras que en el Anexo 2 se presenta el procedimiento de limpieza de material. Por otra parte, el montaje de los métodos para la cuantificación de los diferentes nutrientes para preparar el agua sintética y conocer la calidad de agua se presentan del Anexo 3 al Anexo 8.

3.2.2. Preparación del agua sintética

Se preparó un agua sintética residual usando como base la formulación propuesta por Lolmede *et al.* (2000), adaptando las cantidades y componentes a las concentraciones de nutrientes

obtenidas en la caracterización fisicoquímica promedio de las muestras de agua de interés. Dicha composición se presenta en el Anexo 9.

3.2.3. Extracción en fase sólida EFS (*SPE en inglés*) seguida de cromatografía de gases con detector de ionización de flama CG-DIF (*GC-FID en inglés*)

Para poder realizar la determinación analítica del proceso de hidrólisis química de la ATZ en las muestras de agua sintética, se empleó un método rápido, confiable y preciso que permitió la cuantificación de los compuestos de estudio, ya que la EFS realiza la limpieza y concentración del compuesto de interés, permitiendo minimizar las interferencias y así concentrar dicho analito para su detección y medición (Bidlingmeyer, 1992).

Posteriormente, se realizó el análisis cuantitativo por cromatografía de gases con detector de ionización de flama (GC-FID, por sus siglas en inglés) para ATZ, DIA y DEA. Los procedimientos presentados por Borja-Urzola (2017) fueron utilizados como base para el desarrollo de esta etapa experimental. La metodología explícita usada en este trabajo se presenta en los Anexos 14 y 15.

3.3. Hidrólisis química de la atrazina

Con la finalidad de estudiar el proceso de hidrólisis química de la ATZ y cuantificar la posible existencia de dos de sus productos metabólicos (DEA, DIA) sobre su descomposición en muestras de agua sintética, se usó como base lo establecido por la Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económico (OECD) en su guía 111 (OECD/OCDE, 2004). Se realizaron las curvas patrón de cada uno de los compuestos de estudio, tal y como se describe en el Anexo 16.

3.3.1. Prueba preliminar de hidrólisis de la ATZ, DEA y DIA

Para la prueba preliminar, se preparó una solución estándar con una concentración de 50 ppm de ATZ en acetonitrilo (ACN). Así también se prepararon 50 mL de cada una de las tres soluciones amortiguadoras de pH 4, 7 y 9 (Anexo 11), conocidas en inglés como *buffer solutions*. Posteriormente se agregó una alícuota de la solución estándar en cada una de las soluciones amortiguadoras, de tal manera que la concentración teórica inicial de ATZ en cada una fuera de 5 ppm. En esta prueba, el objetivo es determinar el valor de pH al cual, la ATZ es más susceptible al proceso de hidrólisis química. Para cumplir este objetivo, las muestras, una vez esterilizadas y fortificadas, fueron colocadas en frascos de vidrio color ámbar de 15 mL de

capacidad previamente esterilizados, cerradas con tapas de teflón y puestas en incubación a una temperatura constante de 50°C, 100 revoluciones por minuto (rpm), durante 5 días bajo condiciones de oscuridad.

Se colocaron 10 mL de muestra en cada vial, de los cuales dos correspondieron a la concentración inicial y dos a la concentración final (duplicado, descrito en el Anexo 13), este procedimiento fue el mismo para cada valor de pH.

Una vez transcurridos los 5 días, se realizó la extracción en fase sólida de la muestra inicial y final. Posteriormente éstas fueron analizadas en el cromatógrafo de gases para determinar la concentración de los compuestos de estudio. El procedimiento detallado, se describe en el Anexo 13, mientras que una imagen de la extracción se muestra a continuación en la Figura 8.

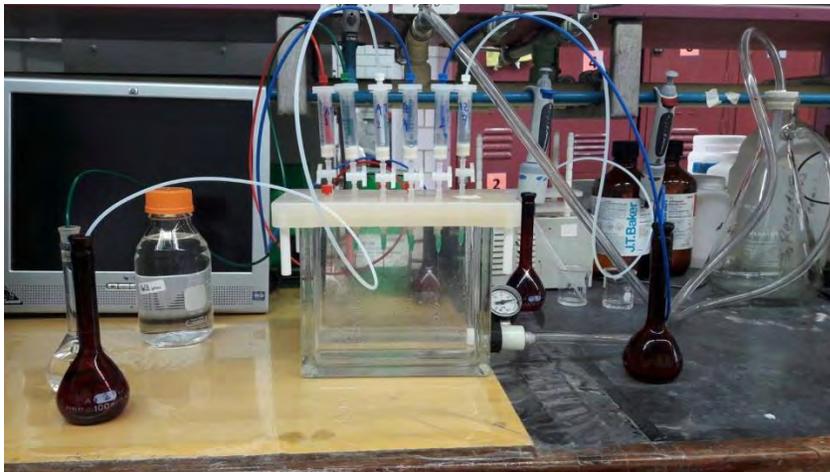


Figura 8. Proceso de extracción en fase sólida

3.3.2 Prueba de hidrólisis química a las condiciones de campo de los Canales de Xochimilco

La segunda etapa corresponde a la cinética de hidrólisis química de la ATZ, en esta, se prepararon 2 L de agua sintética (Anexo 9). Se adiciono una alícuota de la solución estándar de ATZ, a los 2 L de agua sintética, de tal manera que, la concentración teórica inicial de ATZ fuera de 5 ppm. Posteriormente, la cinética se corrió a una temperatura constante de 19°C, una agitación de 100 rpm, en condiciones estériles y de oscuridad, con una duración total de 21 días, retirando muestras para su análisis, en los días: 1 (tiempo cero), 2, 3, 5, 7, 9, 11, 13, 15, 17, 19 y 21. Las muestras de la segunda etapa, siguieron el mismo procedimiento que las muestras de la prueba preliminar, detallado en el Anexo 12 y 13.

4. Resultados y discusión

4.1. Caracterización fisicoquímica de muestras

En el Anexo 18, se muestran las imágenes correspondientes a cada sitio de muestreo, mientras que los resultados individuales por muestreo de la caracterización se encuentran en el Anexo 10. En la Tabla 8 se muestran los resultados promedio obtenidos.

Dichos resultados de la caracterización fisicoquímica en relación con los nutrientes no presentaron una tendencia clara con respecto a las diferentes fechas de muestreo ni referente a las zonas de muestreo. Solamente los parámetros DQO, N_T y $N-NH_3$, mostraron su máxima concentración en la zona urbana. Esto puede atribuirse a la gran descarga directa de agua residual de uso doméstico hacia los canales.

Así entonces, los parámetros P_T y OD resultaron muy heterogéneos, por lo que no se pudo asociar el uso de suelo con la concentración de dichos parámetros.

Por otra parte, el parámetro pH, resultó muy homogéneo, sólo se encontró un valor ligeramente ácido, mientras que los demás resultaron ser ligeramente básicos, el valor promedio obtenido fue $pH=8.22$, valor empleado para la preparación del agua sintética.

4.2. Composición del agua sintética

Para cumplir con el objetivo del presente documento, una vez realizada la caracterización fisicoquímica de las muestras de agua, se preparó un agua sintética usando como base la formulación propuesta por Lolmede *et al.* (2000).

Se adaptaron las cantidades y componentes necesarios, para obtener una concentración de nutrientes promedio, con el objetivo de emular las condiciones encontradas en campo. Cabe señalar que dicha agua sintética se ajustó a $pH=8.2$, con una solución de NaOH 0.1 N.

A continuación, en la Tabla 9, se presenta la formulación del agua sintética de trabajo, mientras que el cálculo de dicha formulación se muestra en el Anexo 9 del presente documento.

Tabla 8. Resultados promedio de la caracterización fisicoquímica

	Punto 1	Punto 2	Punto 3	Punto 4	Punto 5	Punto 6	Punto 7	Punto 8	Punto 9	Punto 10	Punto 11
DQO (mg O ₂ /L)	158.8 ± 61.6	135.5 ± 35.1	121.3 ± 41.2	112.6 ± 54.0	116.3 ± 57.9	128.8 ± 53.8	106.6 ± 46.0	112.1 ± 44.9	93.0 ± 28.3	119.5 ± 39.4	120.1 ± 42.8
N-NO ₃ (mg/L)	10.0 ± 3.1	7.4 ± 2.2	10.1 ± 2.8	6.6 ± 4.7	4.2 ± 1.7	2.7 ± 0.3	2.5 ± 1.3	6.1 ± 3.8	6.1 ± 4.6	7.3 ± 1.3	2.4 ± 0.9
P _{tot} (mg/L)	5.9 ± 1.5	4.8 ± 0.5	5.6 ± 1.4	4.3 ± 0.4	3.9 ± 1.2	4.6 ± 0.8	4.0 ± 0.8	4.3 ± 1.5	4.4 ± 1.2	4.2 ± 0.5	3.9 ± 1.4
N-NO ₂ (mg/L)	0.5 ± 0.1	0.6 ± 0.3	0.7 ± 0.3	0.4 ± 0.1	0.6 ± 0.3	0.4 ± 0.2	0.3 ± 0.2	0.7 ± 0.1	0.9 ± 0.1	0.6 ± 0.0	0.4 ± 0.3
N-NTK (mg/L)	9.4 ± 1.1	6.7 ± 1.6	6.0 ± 1.2	7.5 ± 2.1	4.3 ± 2.4	9.1 ± 1.3	6.9 ± 0.4	3.9 ± 1.2	5.3 ± 2.9	4.1 ± 0.9	3.7 ± 1.3
N-NH ₄ (mg/L)	7.5 ± 1.9	3.1 ± 1.5	2.8 ± 1.8	1.2 ± 1.0	1.3 ± 0.5	1.0 ± 0.4	1.4 ± 0.3	0.8 ± 0.4	3.3 ± 0.4	2.1 ± 0.8	2.5 ± 1.7
N-N _{org} (mg/L)	1.0 ± 0.3	2.5 ± 1.2	2.9 ± 1.7	6.0 ± 4.9	3.2 ± 1.5	7.9 ± 1.4	5.5 ± 7.0	4.0 ± 2.8	1.5 ± 0.2	2.3 ± 1.0	1.0 ± 1.1
pH	7.8 ± 0.7	7.1 ± 0.6	7.9 ± 0.3	8.3 ± 0.4	8.3 ± 0.2	9.0 ± 0.1	8.4 ± 0.4	8.7 ± 0.1	8.3 ± 0.4	8.2 ± 0.7	7.9 ± 0.4

Tabla 9. Composición del agua sintética

Componente	Especie cuantificada	Concentración final mg/L	Cantidad pesada mg/L
Glucosa	DQO	149.02	140.01
Fosfato monobásico de potasio	P _t	23.08	23.51
Nitrato de potasio	N-NO ₃	10.36	14.82
Nitrito de sodio	N-NO ₂	0.51	0.74
Urea	NTK	12.12	26.8
Cloruro de amonio	N-NH ₄	5.33	16.36

4.3. Prueba preliminar de hidrólisis de ATZ

Respecto de la prueba preliminar de hidrólisis química de la ATZ, a tres diferentes pH, se observó que el herbicida es menos estable en valores de pH ácidos con un porcentaje de degradación del 35.24%, mientras que a pH neutro se mantiene prácticamente sin cambio respecto al tiempo (Tabla 10). Lo anterior, debido a que la hidrólisis de la atrazina es catalizada por la especie H⁺, promoviendo su dechloración dando origen a especies hidroxiladas como la hidróxiatrazina (Georgi *et al.*, 2008).

Tabla 10. Porcentaje de degradación en la prueba preliminar

Compuesto	pH = 4	pH = 7	pH = 9
% de degradación por hidrólisis	35.20	0.07	29.31

4.4. Cinética de degradación de ATZ vía hidrólisis química

Mediante la técnica de CG-FID se consiguió cuantificar la cantidad de ATZ disuelta en el agua residual sintética utilizada como matriz para determinar la degradación de dicho plaguicida, los valores cinéticos de hidrólisis se presentan en la Tabla 11 y el gráfico del comportamiento de la degradación en la Figura 9. Los resultados obtenidos se compararon con los presentados en otros trabajos. Observando que la constante de velocidad de 0.02min^{-1} es similar a la obtenida por Georgi *et al.* (2008) y Prosen y Zupančič-Kralj (2005) que estudiaron la hidrólisis de atrazina en agua con altas concentraciones de ácidos húmicos como la encontrada en Xochimilco. Mientras que el tiempo de vida media fue el doble que lo presentado por Li *et al.* (2014) quienes simularon computacionalmente la hidrólisis del herbicida a valores extremos de pH. Es importante señalar, que la cinética de degradación vía hidrólisis química se llevó a cabo a un pH=8.22, en condiciones de esterilidad y obscuridad, agitación constante de 100rpm y una temperatura constante de 19°C.

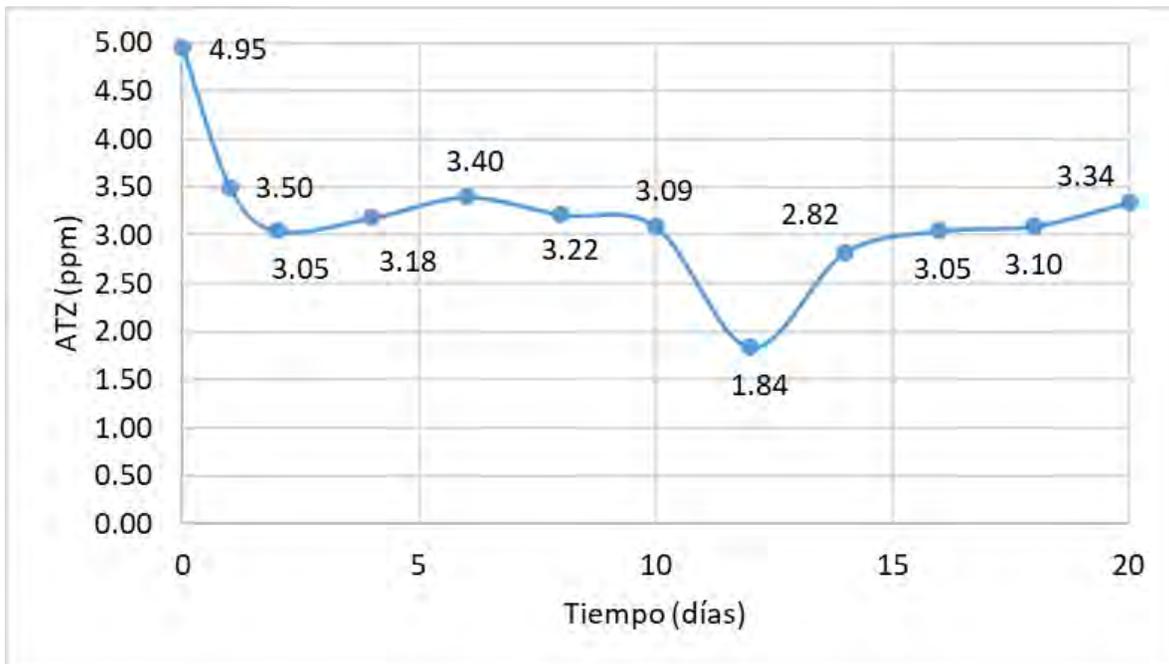


Figura 9. Hidrólisis de la ATZ respecto al tiempo

Tabla 11. Resultados de la cinética de degradación de la ATZ vía hidrólisis química

% de degradación	32.41
Constante de degradación $k [=] \text{min}^{-1}$	0.02
Tiempo de vida media $t_{1/2} [=] \text{días}$	35.3

En la Figura 9 se aprecia la disminución de la concentración de ATZ durante los 20 días de experimentación. El descenso anormal en la concentración en el día 12 se considera un error experimental que no influyó en la determinación de los valores cinéticos. El cálculo de los parámetros cinéticos se realizó contemplando los modelos cinéticos propuestos por Khan *et al.* (2015), los cuales se presentan detalladamente en el Anexo 17.

5. Conclusiones y recomendaciones

5.1. Conclusiones

De acuerdo con el objetivo general y los específicos que son: evaluar la degradación por hidrólisis química de la ATZ y algunos de sus productos de degradación (DEA, DIA) en muestras de agua sintética que simulan el sistema de canales de Xochimilco, caracterizar fisicoquímicamente las muestras de agua superficial, determinar el valor de pH a la cual la ATZ es susceptible a la degradación por hidrólisis química y establecer los parámetros cinéticos, constante y rapidez de degradación por hidrólisis química y tiempo de vida media de la ATZ en agua sintética, se pueden derivar las siguientes conclusiones:

Se logró caracterizar fisicoquímicamente las muestras de agua superficial provenientes de cuatro zonas distintas a lo largo de los canales de Xochimilco, mediante parámetros de calidad de agua como DQO, DBO₅, especies de nitrógeno y fósforo, con lo que fue posible formular un agua residual sintética que logró emular las condiciones de nutrientes encontradas en el sitio de estudio, así se pudo apreciar el comportamiento de la degradación vía hidrólisis química.

La influencia del pH es muy notable, pues en un valor neutro de pH, la hidrólisis es prácticamente nula, mientras que a valores más ácidos hay una mayor hidrólisis y por lo tanto una mayor degradación. En menor medida ocurre a valores de pH > 7.

A las condiciones de pH=8.2 y temperatura de 19°C encontradas en el sistema de canales, la degradación de ATZ en un tiempo de 20 días fue de 32.0%, con un tiempo de vida media de 35 días. De acuerdo con la hipótesis establecida, la degradación por hidrólisis no es tan considerable.

Aunque, los resultados obtenidos en esta experimentación con el uso del agua sintética, representan una gran aproximación a lo que sucedería en una muestra real del agua superficial del sistema de canales, posiblemente los resultados, en una muestra real, serían distintos, pues existe una gran cantidad de compuestos presentes en el sistema de canales. Algunos factores, como la presencia de microorganismos o de materia orgánica como ácidos húmicos, pudieran influir en el proceso de degradación, catalizando el proceso y, así dejando claro, que la variación de pH es sólo uno de los tantos factores que influyen en la degradación del compuesto de interés. Por otra parte, es importante señalar, que en la presente investigación, solamente fue posible cuantificar la disminución de la ATZ, a través del tiempo, por tanto, determinar su degradación. Sin embargo, no se pudo identificar la formación de alguno de los compuestos de

su ruta metabólica, DEA y DIA, mediante la técnica de cromatografía de gases con detector de ionización de flama.

5.2 Recomendaciones

Posiblemente mediante la técnica de cromatografía de líquidos, se hubiera encontrado la formación del principal producto metabólico vía hidrólisis química, la hidroxiatrazina, la cual, se puede detectar por dicha técnica, por lo que para trabajos posteriores se recomienda el uso de cromatografía de líquidos como técnica de cuantificación.

Con base en los resultados obtenidos en esta investigación se recomienda continuar con lo siguiente: Para una mejor determinación de los productos de degradación de la ATZ, se recomienda realizar las pruebas en un valor de pH ácido, y determinar los productos de degradación mediante un equipo de cromatografía líquida (*HPLC* por sus siglas en inglés).

Realizar los experimentos de hidrólisis a 50 días para corroborar los resultados obtenidos en esta fase de la investigación.

ANEXOS

Anexo 1. Equipos empleados en la experimentación

En la Tabla A1.1, se enlistan los equipos utilizados para la presente investigación, usados en la realización de la caracterización fisicoquímica y en el desarrollo de la cinética de degradación.

Tabla A1.1. Equipos empleados durante la experimentación

Equipo	Marca y modelo	Función
Agitador orbital con control de temperatura	Shaker incubator luzerne	Agitación constante de muestras a temperatura constante
Autoclave	Tuttnauer 3150 EL	Esterilización de material
Balanza analítica	Ohaus N36434	Pesado de reactivos
Baño ultrasónico	Cole-Parmer 08895-39	Lavado de material y preparación de soluciones
Campana de flujo laminar	SEV CFL 102	Preparación de muestras en condiciones estériles
Centrífuga	Eppendorf 5810R	Secado de cartuchos
Cromatógrafo de gases con detector de ionización de flama	Agilent Technologies 7890 A, FID Agilent Technologies 7890	Cuantificación de compuestos ATZ, DEA y DIA
Electrodo de oxígeno disuelto	HACH HI9828	Medición de oxígeno para la prueba DBO ₅
Equipo de nitrógeno total Kjeldahl	Büchi Scrubber K-415, Büchi K-446 Büchi K-350	Lavador de gases. Nitrógeno total Digestor. Nitrógeno total Destilador. Nitrógeno total y nitrógeno amoniacal
Equipo tipo "manifold"	Supelco	Extracción en fase sólida
Equipo multiparamétrico	HANNA HI9828	Medición de parámetros en campo

Equipos empleados durante la experimentación (continuación)

Equipo	Marca y modelo	Función
Espectrofotómetro UV-Vis	GBC Scientific Equipment Cintra 5	Medición cuantitativa de parámetros
Medidor de pH	Thermo Electron Corporation 720 AO	Medición de pH
Horno	Felisa F-293 D	Secado de reactivos y material. Digestión de DQO
Set de micropipetas	Brant 1000-10000 μ L, 100-1000 μ L	Medición de volúmenes
Sistema de purificación de agua	Millipore Direct-Q3 UV	Proporcionar agua desionizada y destilada
Vortex	Scientific Industries Genie 2	Agitación de muestras

Anexo 2. Limpieza del material

Con la finalidad de minimizar posibles interferencias en la caracterización fisicoquímica, la limpieza de todo el material durante la experimentación se hizo con detergente líquido, libre de fosfatos. El procedimiento consistió en lavar el material con el detergente, después, meterlo en una solución de ácido nítrico al 10% durante cuatro horas, sacar el material y enjuagar con agua destilada, para después colocarlo en agua con detergente durante dos horas. Una vez finalizadas las dos horas, el material se colocó en el baño sónico con agua destilada durante una hora, a una temperatura de 50°C, después, se enjuagó el material con agua desionizada y se procedió a envolverlo en papel aluminio y, finalmente, colocarlo en la mufla a una temperatura de 350°C, durante cinco horas.

Anexo 3. Demanda química de oxígeno, DQO

La determinación del parámetro DQO, se hizo con base en lo establecido en la norma NMX-AA-030-SCFI-2001, por el método de reflujo cerrado, realizando una curva patrón con la preparación de estándares y uso del espectrofotómetro. Las diluciones se muestran a continuación en la Tabla A3.1.

Tabla A3.1. Preparación de soluciones estándar para la curva patrón DQO

Estándar	Disolución madre (μL)	DQO (mg O ₂ /L)	Disolución A (mL)	Disolución B (mL)
1	250	25	1.50	3.50
2	500	50	1.50	3.50
3	1,000	100	1.50	3.50
4	2,000	200	1.50	3.50
5	3,000	300	1.50	3.50
6	4,000	400	1.50	3.50
7	5,000	500	1.50	3.50
8	6,000	600	1.50	3.50
9	7,000	700	1.50	3.50
10	8,000	800	1.50	3.50

Una vez realizada cada una de las soluciones estándar, se agitaron en el vórtex y se llevaron a un horno por dos horas a una temperatura de 150°C, para su digestión, después, se dejaron enfriando durante 12 horas, para finalmente leer las absorbancias de cada una en un espectrofotómetro UV-Vis a una $\lambda=600$ nm. La curva patrón resultante se presenta en la Figura 10.

Finalmente, el cálculo de la DQO de cada muestra, se realizó por interpolación en la curva, empleando la siguiente ecuación.

$$DQO \left(\frac{mg}{L} \right) = \frac{Absorbancia - 0.0014}{0.0004}$$

ecuación 1

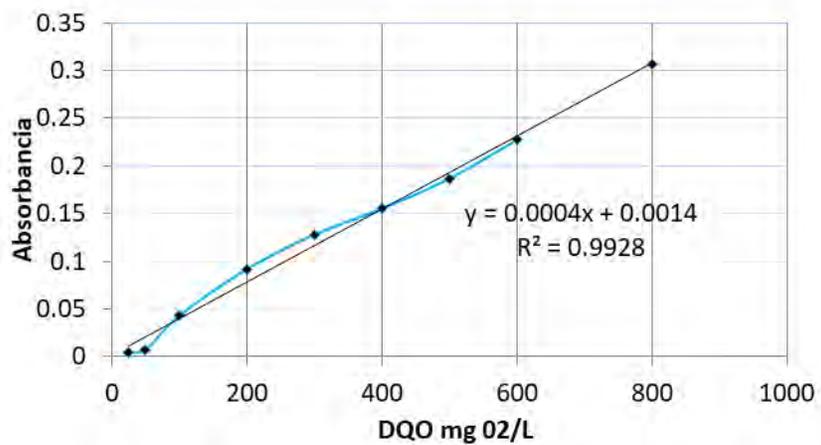


Figura A3.1. Curva patrón del parámetro DQO

Anexo 4. Demanda bioquímica de oxígeno, DBO₅

En el caso de la determinación del parámetro DBO₅, se empleó la norma NMX-AA-028-SCFI-2001, por el método electrométrico, se preparó un volumen de 12L de agua nutritiva, a una temperatura de 20±1°C, permitiendo su aireación por una hora antes de realizar la prueba. Para el sembrado de las muestras, se seleccionaron tres alícuotas de trabajo, de acuerdo con las características físicas del agua (color, olor, sólidos visibles) y se incubaron en frascos Winkler de 300mL de vidrio según los volúmenes presentados en la Tabla A4.1.

Tabla A4.1. Alícuotas de siembra para DBO₅

	Vol. de muestra (mL)	Volumen final (mL)	Factor de dilución	Factor de dilución (%)	Oxígeno inicial (mg/L)	Oxígeno final (mg/L)	DBO ₅ (mg/L)
Muestra	50	300	6	0.0066			
	10	300	30	0.033			
	2	300	150	0.16			
A. nutritiva	300	300	1	100	6.98	6.85	
Disolución estándar	1	300	300	0.0033	6.96	6.31	195.67
	5	300	60	0.016	6.99	3.72	197.4

Para obtener datos confiables, se deben tener en cuenta las siguientes consideraciones: la diferencia de oxígeno inicial y residual para el agua nutritiva pasados los 5 días de incubación, debe encontrarse en el intervalo de 0.1 - 0.2mg/L; la disolución estándar sembrada a las condiciones citadas en la metodología, no debe disminuir o elevarse en un 20% al valor teórico de 198 mg/L. Tomando en cuenta lo anterior, el cálculo de la DBO₅ para cada una de las muestras y la disolución estándar, se muestra en la ecuación 2.

$$DBO_5 \left(\frac{mg}{L} \right) = \frac{\left(\text{Oxígeno inicial} \left(\frac{mg}{L} \right) - \text{Oxígeno residual al 5to día} \left(\frac{mg}{L} \right) \right)}{\% \text{ Factor de dilución}} \quad \text{ecuación 2}$$

Anexo 5. Fósforo total

En el caso del fósforo total, se empleó la norma NMX-AA-029-SCFI-2001, por el método ácido vanadomolibdosfórico, se realizaron las disoluciones estándar bajo las condiciones que se enlistan en la Tabla A5.1, los estándares se aforaron con agua destilada y se dejaron reposar 10 minutos para después leer en el espectrofotómetro a una $\lambda=420\text{nm}$, la curva resultante se muestra en la Figura A5.1.

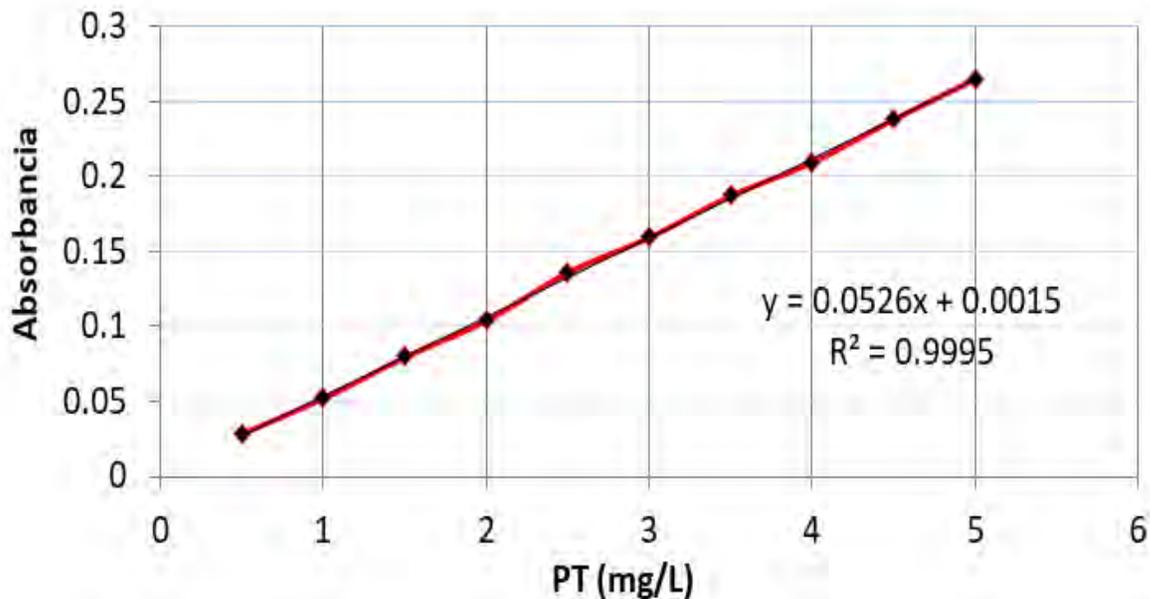


Figura A5.1. Curva patrón de P_T

El procedimiento para analizar las muestras consistió en tomar 3mL de las muestras de agua superficial, agregando 2mL de disolución reactivo y, aforar a 10mL, esto, siguiendo las mismas condiciones que los estándares usados en la curva patrón. Después, se leyó la absorbancia de cada muestra, con la siguiente ecuación de la recta que representa la curva patrón.

$$P_T \left(\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right) = \left(\frac{\text{Absorbancia} - 0.0015}{0.0526} \right) \left(\frac{10\text{mL}}{3\text{mL}} \right) \quad \text{ecuación 3}$$

Tabla A5.1. Preparación de soluciones estándar para la curva patrón P_T

Estándar	Volumen disolución madre (μL)	Fósforo total (mg/L)	Disolución reactiva (mL)	Volumen final (mL)
1	100	0.50	2	10
2	200	1	2	10
3	300	1.50	2	10
4	400	2	2	10
5	500	2.50	2	10
6	600	3	2	10
7	700	3.50	2	10
8	800	4	2	10
9	900	4.50	2	10
10	1000	5	2	10

Anexo 6. Nitratos, NO₃⁻

Para la correcta determinación de los nitratos, se empleó el método espectrofotométrico ultravioleta presentado en la norma NMX-AA-082-1986. Se partió de una disolución patrón de nitratos y se prepararon diez estándares. La preparación de estas soluciones se muestra en la Tabla A6.1. Finalmente, para la determinación de nitratos en las muestras de agua superficial, se tomaron 3mL de muestra, reemplazando el volumen de disolución patrón y, se siguió el mismo procedimiento de los estándares. Después, se realizó la lectura en el espectrofotómetro con una $\lambda=220\text{nm}$. Con la absorbancia leída de cada muestra se cuantificó la concentración de nitratos según la ecuación 4.

$$\text{NO}_3 \left(\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right) = \left(\frac{\text{Absorbancia} - 0.0682}{0.1869} \right) \left(\frac{10\text{mL}}{3\text{mL}} \right) \quad \text{ecuación 4}$$

Tabla A6.1. Curva patrón para nitratos

Estándar	Volumen disolución patrón (μL)	Nitratos (mg/L)	HCL 1N (μL)	Volumen final (mL)
1	200	0.20	200	10
2	600	0.60	200	10
3	1,400	1.40	200	10
4	2,000	2	200	10
5	3,000	3	200	10
6	4,000	4	200	10
7	6,000	6	200	10
8	7,000	7	200	10
9	8,000	8	200	10
10	9,000	9	200	10

Con las absorbancias de cada punto se obtuvo la curva patrón que se muestra en la Figura A6.1.

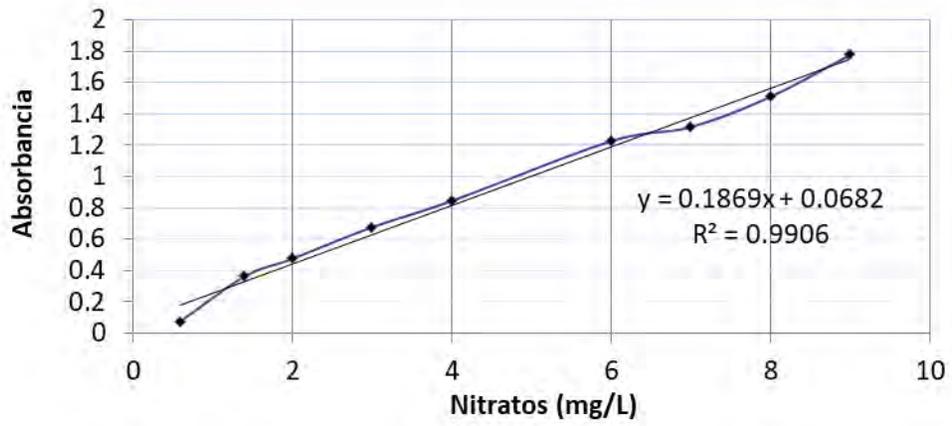


Figura A6.1. Curva patrón para la determinación de nitratos

Anexo 7. Nitritos, NO₂⁻

En la determinación de nitritos, se empleó una metodología de cuantificación alterna a la técnica espectrofotométrica sugerida por la normatividad nacional, esto, con la finalidad de evitar trabajar con el compuesto N-(1-naftil)etilendiamina, por sus características tóxicas y carcinogénicas. De esta manera, se aplicó la metodología propuesta por Sreekumar *et al.* (2003). La preparación de los estándares se realizó según la Tabla A7.1, mientras que la curva patrón resultante se muestra en la Figura A7.1.

TablaA7.1. Preparación de la curva patrón de nitratos

Estándar	Volumen disolución madre (µL)	Nitritos (mg/L)	Sulfanilamida (mL)	Etilacetoacetato (mL)	Hidróxido de sodio (mL)	Volumen final (mL)
1	60	0.006	1	1	2	10
2	120	0.012	1	1	2	10
3	250	0.025	1	1	2	10
4	500	0.05	1	1	2	10
5	1,000	0.10	1	1	2	10
6	1,500	0.15	1	1	2	10
7	2,000	0.20	1	1	2	10
8	3,000	0.30	1	1	2	10
9	4,000	0.40	1	1	2	10
10	5,000	0.50	1	1	2	10

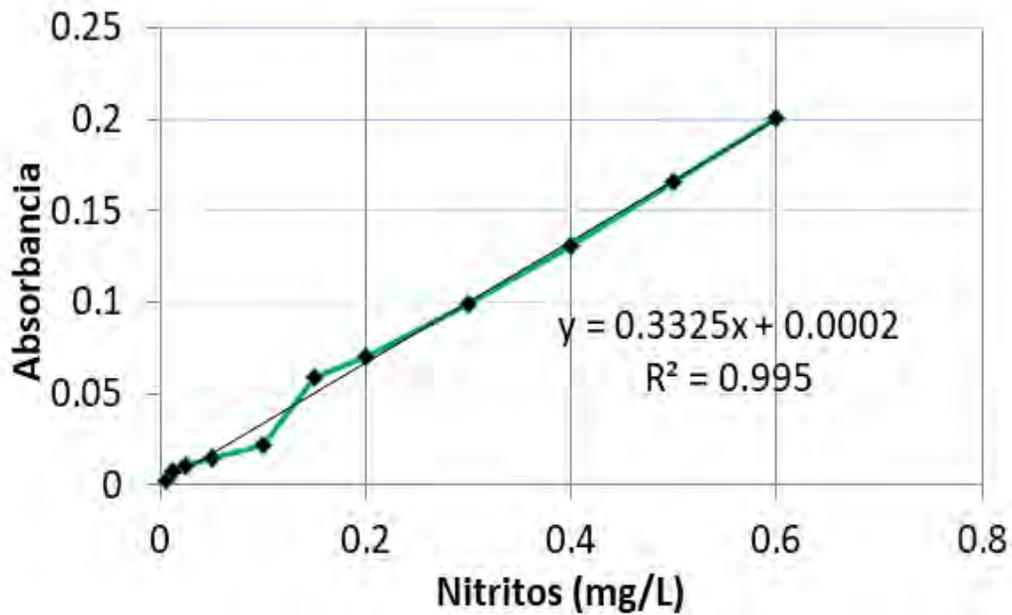


Figura A7.1. Curva patrón de nitritos

El cálculo de la concentración de nitritos en cada muestra, se muestra en la ecuación 5, donde además de usar la ecuación de la recta de la curva patrón, se multiplicó por el factor de dilución correspondiente.

$$NO_2^- \left(\frac{mg}{L} \right) = \left(\frac{Absorbancia - 0.0002}{0.3325} \right) \left(\frac{10mL}{5mL} \right) \quad \text{ecuación 5}$$

Anexo 8. Nitrógeno amoniacal y nitrógeno total, N-NH₄ y NTK. Método particular del equipo Büchi

Para la determinación de los parámetros N-NH₄ y NTK, se prepararon los reactivos descritos en la NMX-AA-026-SCFI-2010 y se emplearon las siguientes metodologías.

Metodología para nitrógeno total

En un tubo de digestión Kjeldahl de 300mL, se añadieron 100 mL de muestra con 8 mL de H₂SO₄ concentrado y una tableta catalizadora, más una varilla de ebullición para evitar la proyección de la muestra debido al calentamiento. El tubo se colocó en el digestor del equipo permitiendo el calentamiento de la mezcla según las siguientes rampas de temperatura.

- Rampa 1. Calentamiento a 180°C por 10min
- Rampa 2. Calentamiento a 250°C por 15min
- Rampa 3. Calentamiento a 420°C por 90min

Pasado el tiempo de digestión, el tubo se dejó enfriar a una temperatura manejable y se agregaron 60mL de NaOH al 32% y 50mL de agua destilada. Se colocó en el destilador del equipo y se permitió su destilación por 3min.

El destilado se recogió en un matraz Erlenmeyer con 60mL de ácido bórico al 2% con 5 gotas de la disolución indicadora de rojo de metilo-verde de bromocresol y se valoró con el H₂SO₄ 0.01M previamente estandarizado hasta observar el vire de los indicadores de verde-azul a morado-rosa pálido, el volumen de ácido gastado se registra para realizar la cuantificación.

Metodología para nitrógeno amoniacal

A un tubo de digestión Kjeldahl de 300mL, se adicionaron 100mL de muestra y se agregaron 5 gotas de disolución indicadora de azul de bromotimol, se ajustó el pH con NaOH 1M hasta observar el vire del indicador de amarillo a gris-azul tenue y finalmente se añadieron 25mL NaOH 1M. El tubo se colocó en el destilador y se destiló por 5min. El residuo destilado se recogió en un matraz Erlenmeyer con 50mL de ácido bórico al 4% con 5 gotas de mezcla de indicadores rojo de metilo-verde de bromocresol y se valoró con H₂SO₄ 0.01M previamente estandarizado, hasta observar el vire de los indicadores de verde-azul a morado-rosa pálido. El volumen de ácido gastado se registró para realizar la cuantificación.

Cálculo de la concentración de nitrógeno total

$$\frac{mg}{L} NTK = \frac{(mL H_2SO_4 \text{ gastado} - mL H_2SO_4 \text{ blanco})(2)(M_{real} H_2SO_4)(14 \frac{g}{gmol})}{mL \text{ muestra}} * 1000 \quad \text{ecuación 6}$$

donde,

2 es el factor estequiométrico

14 es la masa molecular del nitrógeno

1,000 es el factor de conversión de mL a L

Cálculo de la concentración de nitrógeno amoniacal

$$\frac{mg}{L} NH_4 = \frac{(mL H_2SO_4 \text{ gastado} - mL mL H_2SO_4 \text{ blanco})(M_{real} H_2SO_4)(14 \frac{g}{gmol})(1000)}{mL \text{ muestra}} * 1.288 \quad \text{ecuación 7}$$

donde,

14 es la masa molecular de nitrógeno

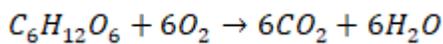
1,000 es el factor de conversión de mL a L

1.288 es un factor de corrección para expresar el resultado como NH_4^+

Anexo 9. Formulación del agua sintética con base en la caracterización fisicoquímica de las muestras obtenidas de los canales de Xochimilco

La formulación del agua sintética propuesta por Lolmede et al. (2000) se adaptó a los valores obtenidos en la caracterización fisicoquímica del agua superficial de los canales de Xochimilco hasta sus valores mínimos para favorecer la degradación de la ATZ.

- ✓ Para obtener una $DQO_{teórica}$ de 149 mg O_2/L , promedio del intervalo 71.1-227.1 mg O_2/L , encontrado a través de la caracterización fisicoquímica realizada, se usó glucosa como fuente de carbono, siguiendo la siguiente reacción.



$$0.149 \frac{g O_2}{L} \left(\frac{1 mol O_2}{32 g O_2} \right) \left(\frac{1 mol Glucosa}{6 mol O_2} \right) \left(\frac{180 g Glucosa}{1 mol Glucosa} \right) = 0.139 \frac{g Glucosa}{L} \quad \text{ecuación 8}$$

- ✓ Como fuente de fósforo total se usó fosfato monobásico de potasio (KH_2PO_4) y, se realizó el cálculo correspondiente para obtener una concentración de $P_T = 5.3$ mg/L.

$$0.0053 \frac{g P}{L} \left(\frac{136.086 g KH_2PO_4}{30.97 g P} \right) = 0.023 \frac{KH_2PO_4}{L} \quad \text{ecuación 9}$$

- ✓ El KNO_3 se usó como fuente de nitratos y para obtener una concentración de 10.03 mg/L, el cual es el valor promedio obtenido de la caracterización fisicoquímica, el cálculo realizado se presenta en la ecuación 10.

$$0.01003 \frac{g NO_3^-}{L} \left(\frac{101.103 g KNO_3}{68 g NO_3^-} \right) = 0.0149 \frac{g KNO_3}{L} \quad \text{ecuación 10}$$

- ✓ En el caso del ión nitrito se empleó el $NaNO_2$ para aportar dicho ión al agua sintética. El promedio según la caracterización fisicoquímica es una concentración de nitritos de 0.515 mg/L. El cálculo se presenta a continuación.

$$0.515 \frac{mg NO_2^-}{L} \left(\frac{69 mg NaNO_2}{46 mg NO_2^-} \right) = 0.772 mg NaNO_2 \quad \text{ecuación 11}$$

- ✓ Para encontrar el equivalente necesario de nitrógeno total de 12.50mg/L, se usó urea como materia prima, el cálculo se presenta en la ecuación 12.

1.702 g de urea en 1L de agua desionizada = 0.499 g NTK/L. Por lo tanto,

$$0.0125 \frac{g \text{ NTK}}{L} \left(\frac{1.0720 g \text{ UREA}}{0.499 g \text{ NTK}} \right) = 0.0268 \frac{g \text{ UREA}}{L} \quad \text{ecuación 12}$$

- ✓ En el caso del nitrógeno amoniacal, se usó NH₄Cl para obtener una concentración de 5.35mg/L de esta especie. El cálculo correspondiente se presenta a continuación.

$$5.35 \frac{mg \text{ NH}_4^+}{L} \left(\frac{52mg \text{ NH}_4\text{Cl}}{17mg \text{ NH}_4^+} \right) = 16.36 \frac{mg \text{ NH}_4\text{Cl}}{L} \quad \text{ecuación 13}$$

Adicionalmente, para proporcionar la concentración de sales disueltas, se adicionaron las siguientes sales.

0.00625mg Sulfato de manganeso hidratado por litro de agua.

0.037mg Cloruro de calcio por litro de agua.

37.5mg Cloruro de hierro hexahidratado por litro de agua.

Anexo 10. Resultados de la caracterización fisicoquímica

En las Tablas A10.1, A10.2, A10.3 y A10.4, se presentan los resultados de la determinación de los parámetros fisicoquímicos de las muestras de agua superficial, mostrando la fecha de los diferentes muestreos y su clasificación de acuerdo con las diferentes zonas de muestreo. También se muestran los parámetros que se determinaron en campo con el equipo multiparamétrico HANNA HI9828 y los que se determinaron en el laboratorio con base en las NMX del Sector Ambiental en Materia de Agua.

Tabla A10.1. Caracterización fisicoquímica de las muestras de agua superficial del sistema de canales de Xochimilco (Muestreo 1: Enero 18 de 2016)

Parámetros determinados en el laboratorio											
Parámetros fisicoquímicos	Zona urbana			Zona chinampera con uso de agroquímicos			Zona chinampera de transición		Zona chinampera sin uso de agroquímicos		
	Puntos de muestreo										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
DBO₅(mg O₂/L)	65	32	25	88	103	89	87	71	94	83	92
DQO (mg O₂/L)	194	168	72	182	227	148	145	188	123	160	182
NO₃⁻ (mg/L)	4.91	3.20	3.31	3.02	3.01	2.50	2.13	3.72	3.31	3.10	3.36
P_T (mg/L)	7.70	4.99	5.46	5.03	5.72	5.71	5.36	6.70	6.32	5.12	5.73
NO₂⁻ (mg/L)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
NTK (mg/L)	11	7	4	17	8	21	18	6	10	5	4
N-NH₃(mg/L)	8.02	3.85	4.49	2.57	2.24	1.60	1.60	1.28	7.05	0.96	2.24
ST (mg/L)	500	554	631	622	609	571	1441	661	559	678	612
SST (mg/L)	28	30	36	58	52	42	69	168	46	160	63
SDT (mg/L)	472	525	595	564	558	529	1372	493	512	517	549
Parámetros determinados en campo											
T (°C)	12	11	13	12	11	12	12	13	14	16	13
pH	7.40	6.21	7.62	8.11	8.26	9.11	8.93	8.60	8.12	8.70	8.23

Tabla A10.2. Caracterización fisicoquímica de las muestras de agua superficial del sistema de canales de Xochimilco (Muestreo 2: Febrero 03 de 2016)

Parámetros determinados en el laboratorio											
Parámetros fisicoquímicos	Zona urbana			Zona chinampera con uso de agroquímicos			Zona chinampera de transición		Zona chinampera sin uso de agroquímicos		
	Puntos de muestreo										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
DBO₅ (mg O₂/L)	35	23	23	23	36	29	22	33	42	51	38
DQO (mg O₂/L)	105	101	83	116	209	129	156	112	94	146	111
NO₃⁻ (mg/L)	22.41	14.63	22.51	9.71	9.70	3.21	3.03	7.54	13.81	17.65	3.51
P_T (mg/L)	5	4	6	5	3	4	4	3	3	4	3
NO₂⁻ (mg/L)	0.53	0.21	0.52	0.21	0.44	0.31	0.34	0.56	0.93	0.51	0.25
NTK (mg/L)	9	6	7	4	5	5	3	4	3	5	5
N-NH₃ (mg/L)	9.23	3.85	4.21	1.75	1.32	1.35	1.76	0.41	0.86	2.93	5.01
ST (mg/L)	495	595	595	601	580	574	575	582	603	617	563
SST (mg/L)	43	64	40	42	56	59	40	52	60	41	38
SDT (mg/L)	452	531	556	559	525	515	536	530	543	576	525
Parámetros determinados en campo											
T (°C)	15	15	16	15	16	16	15	17	16	16	15
pH	7.35	7.71	7.67	8.14	8.21	9.02	8.77	8.81	8.06	7.94	7.83

Tabla A10.3. Caracterización fisicoquímica de las muestras de agua superficial del sistema de canales de Xochimilco (Muestreo 3: Abril 04 de 2016)

Parámetros determinados en el laboratorio											
Parámetros fisicoquímicos	Zona urbana			Zona chinampera con uso de agroquímicos			Zona chinampera de transición		Zona chinampera sin uso de agroquímicos		
	Puntos de muestreo										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
DBO₅ (mg O₂/L)	31	34	32	32	32	35	34	31	33	32	37
DQO (mg O₂/L)	190	92	166	112	202	179	169	183	97	142	112
NO₃⁻ (mg/L)	9.62	8.54	10.32	11.34	7.25	2.72	4.25	11.34	6.13	3.62	2.02
P_T (mg/L)	4	4	5	4	4	4	3	4	4	4	3
NO₂⁻ (mg/L)	0.83	0.72	0.91	0.54	0.75	0.52	0.51	0.85	0.91	0.68	0.35
NTK (mg/L)	8	5	6	4	3	5	5	4	3	3	2
N-NH₃ (mg/L)	5.05	0.82	1.32	0.45	0.82	0.41	0.83	0.45	0.81	1.37	1.77
ST (mg/L)	545	613	593	586	585	586	1163	597	576	700	538
SST (mg/L)	50	45	37	47	70	73	39	71	75	18	31
SDT (mg/L)	495	568	555	539	515	513	1123	526	501	682	506
Parámetros determinados en campo											
T (°C)	23	18	18	18	18	18	17	18	17	16	17
pH	8.84	7.54	8.22	8.25	8.76	9.12	8.21	8.86	9.03	7.96	8.41

Tabla A10.4. Caracterización fisicoquímica de las muestras de agua superficial del sistema de canales de Xochimilco (Muestreo 4: Mayo 06 de 2016)

Parámetros determinados en el laboratorio											
Parámetros fisicoquímicos	Zona urbana			Zona chinampera con uso de agroquímicos			Zona chinampera de transición		Zona chinampera sin uso de agroquímicos		
	Puntos de muestreo										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
DBO ₅ (mg O ₂ /L)	16	15	17	12	7	33	18	18	16	18	15
DQO (mg O ₂ /L)	115	87	95	61	110	69	81	97	61	112	98
NO ₃ ⁻ (mg/L)	3.95	4.42	3.45	2.26	3.82	2.35	1.06	2.56	2.83	4.65	1.52
P _T (mg/L)	6	6	5	4	3	5	4	3	4	4	4
NO ₂ ⁻ (mg/L)	0.54	0.92	1.05	0.53	1.06	0.76	0.48	0.82	1.14	0.76	0.83
NTK (mg/L)	9	6	7	5	4	5	2	3	5	4	4
N-NH ₃ (mg/L)	9.02	4.12	1.26	0.43	1.22	0.88	1.20	1.23	4.52	1.65	1.21
ST (mg/L)	494	599	568	572	1,918	582	519	550	539	621	581
SST (mg/L)	68	75	55	55	103	59	18	44	50	23	73
SDT (mg/L)	427	525	513	517	1814	523	501	506	488	599	508
Parámetros determinados en campo											
T (°C)	21	21	21	20	22	21	20	22	22	21	20
pH	7.75	7.32	8.41	8.01	8.52	8.91	7.91	8.81	8.35	9.51	7.41

Anexo 11. Preparación de soluciones amortiguadoras para la prueba preliminar

Para la preparación de las soluciones amortiguadoras con valores de pH=4, 7 y 9, se emplearon las recomendaciones que se encuentra en la guía de la Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económico (OECD) en su guía 111 (OECD/OCDE, 2004). La composición de las soluciones amortiguadoras se presenta en la Tabla A11.1.

Tabla A11.1. Composición de soluciones amortiguadoras

Composición	pH
0.4mL de NaOH 0.1N + 50mL de biftalato de potasio 0.1M + aforar a 100mL con agua destilada	4
29.63mL de NaOH 0.1N + 50mL de fosfato monobásico de potasio + aforar a 100mL con agua destilada	7
21.3mL de NaOH 0.1N + 50mL de solución (50:50) de ácido bórico 0.1M: Cloruro de potasio 0.1M + aforar a 100mL con agua destilada	9

Anexo 12. Preparación de estándares de ATZ, DEA y DIA

La preparación de los estándares necesarios para la correcta cuantificación de los compuestos ATZ, DEA y DIA, por GC-FID, se muestra en la Tabla A12.1.

Tabla A12.1. Preparación de estándares de ATZ, DEA y DIA

Estándar	Datos	Preparación
Atrazina	Marca: Chem Service Lote: 2128124 Pureza: 98.6%	Se pesaron 5mg de ATZ y se aforó a 50mL con ACN, para obtener un estándar de 100ppm
Desetilatrizina	Marca: Chem Service Lote: 4183200 Pureza: 98.4%	Se pesaron 5mg de DEA y se aforó a 50mL con ACN, para obtener un estándar de 100ppm
Desisopropilatrizina	Marca: Chem Service Lote: 4852400 Pureza: 99.2%	Se pesaron 5mg de DIA y se aforó a 50mL con ACN, para obtener un estándar de 100ppm

Anexo 13. Duplicado de muestras a analizar

El duplicado de cada muestra a analizar se realizó de la forma siguiente:

1. En cada muestra, de la prueba preliminar como en la prueba de hidrólisis, se realizó un duplicado, por ejemplo, en la prueba preliminar para el tiempo cero de ATZ a pH=4, se colocaron de una misma solución de ATZ 5ppm y pH =4, 10mL de ATZ 5ppm en un vial y 10mL de ATZ 5ppm en otro, ambos conformaban la muestra t=0 de ATZ a pH=4.
2. Este procedimiento, fue el mismo para los tiempos iniciales y finales de cada pH. En el caso de la cinética, el procedimiento descrito anteriormente fue el mismo para el t=0, día 1,2, 3, etc.
3. Después, para analizar cada muestra, se tomaron 5mL de cada uno de los dos viales que conformaron el duplicado de una determinada muestra, y se aforaron a 100mL con agua destilada.
4. Finalmente, los 100mL de muestra, se pasaron por el cartucho, con el procedimiento señalado arriba. Por esta razón, de cada una de las muestras, a pesar de tener un duplicado, solamente se pudo realizar una lectura, pues los duplicados, se juntaron al final para usar un solo cartucho, por lo que cálculos como una desviación estándar resultaron imposibles de obtener.

Anexo 14. Extracción en fase sólida y cromatografía de gases con detector de ionización de flama

La extracción en fase sólida se llevó a cabo siguiendo los pasos de la Tabla A14.1, se emplearon cartuchos Oasis HLB (200mg) y capacidad de 6mL, lote 110A32107A.

Tabla A14.1. Procedimiento de la extracción en fase sólida

Pasos	Procedimiento
Acondicionamiento	Pasar por el cartucho 6 mL de metanol y 6 mL de agua desionizada durante 5 minutos cada uno
Volumen de muestra	10 mL provenientes de los duplicados de cada muestra, se llevaron a un volumen de 100 mL con agua desionizada y, posteriormente se pasaron por el cartucho a un flujo de entre 5-10 mL/min
Lavado del cartucho	Pasar 10 mL de agua desionizada durante 5 minutos
Secado del cartucho	Centrifugar el cartucho durante 10 minutos a 3500 rpm
Elución	Eluir los compuestos con 4mL de una mezcla 50:50 acetonitrilo:metanol, y recibir los 4 mL en un vial limpio.

Anexo 15. Método cromatográfico

Para determinar cuantitativamente la ATZ y sus productos de degradación DEA, DIA se siguió el procedimiento cromatográfico sugerido por Borja-Urzola (2017), éste se muestra en la Tabla A15.1.

Tabla A15.1. Método cromatográfico para la determinación de ATZ, DEA y DIA

Características	ATZ, DEA y DIA
Tipo de cromatografía	GC-FID
Columna	Phenomenex, ZB-5MS, de 30 m x 250 μ m x 0.25 μ m
Rampa de temperatura del horno	80°C por 2 min; 48°C/min hasta 176°C por 0 min; 6°C/min hasta 212°C por 1 min
Volumen de inyección	10 μ L
Temperatura y presión del inyector	280°C / 14.775 psi
Flujo	He: 1.125 mL/min
Temperatura del detector	250°C

Anexo 16. Curvas patrón para la determinación de ATZ, DEA y DIA

Partiendo de los estándares de 100 mg/L de ATZ, DIA y DEA, se realizaron las diluciones correspondientes en acetonitrilo, para obtener estándares con las concentraciones de 15ppm, 12.5ppm, 10pp, 7.5ppm, 5ppm y 2.5ppm. Los resultados de la curva patrón se muestran en la Tabla A26.1, las curvas resultantes en la Figura A16.A, mientras que el cromatograma por GC-FID de una mezcla de ATZ, DEA y DIA, con sus respectivos tiempos de retención se muestran en la Figura A16.1.

Tabla A16.1. Curva patrón de ATZ, DEA y DIA

Punto	DIA [Área]	DEA [Área]	ATZ [Área]	Mix (ppm)
1	3,028	5647	16647	2.50
2	9,087	21180	36268	5.00
3	15,438	29512	55811	7.50
4	22,273	41143	74598	10.00
5	29,098	53002	94567	12.50
6	37,214	65504	115629	15.00

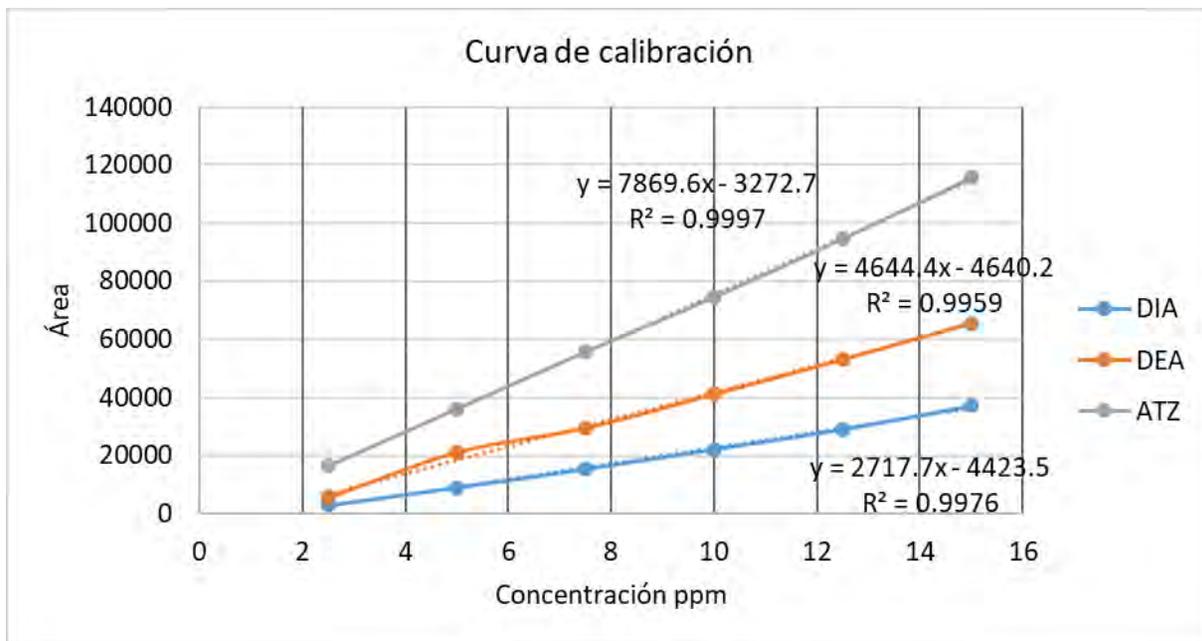


Figura A16.1. Curva patrón de ATZ, DEA y DIA

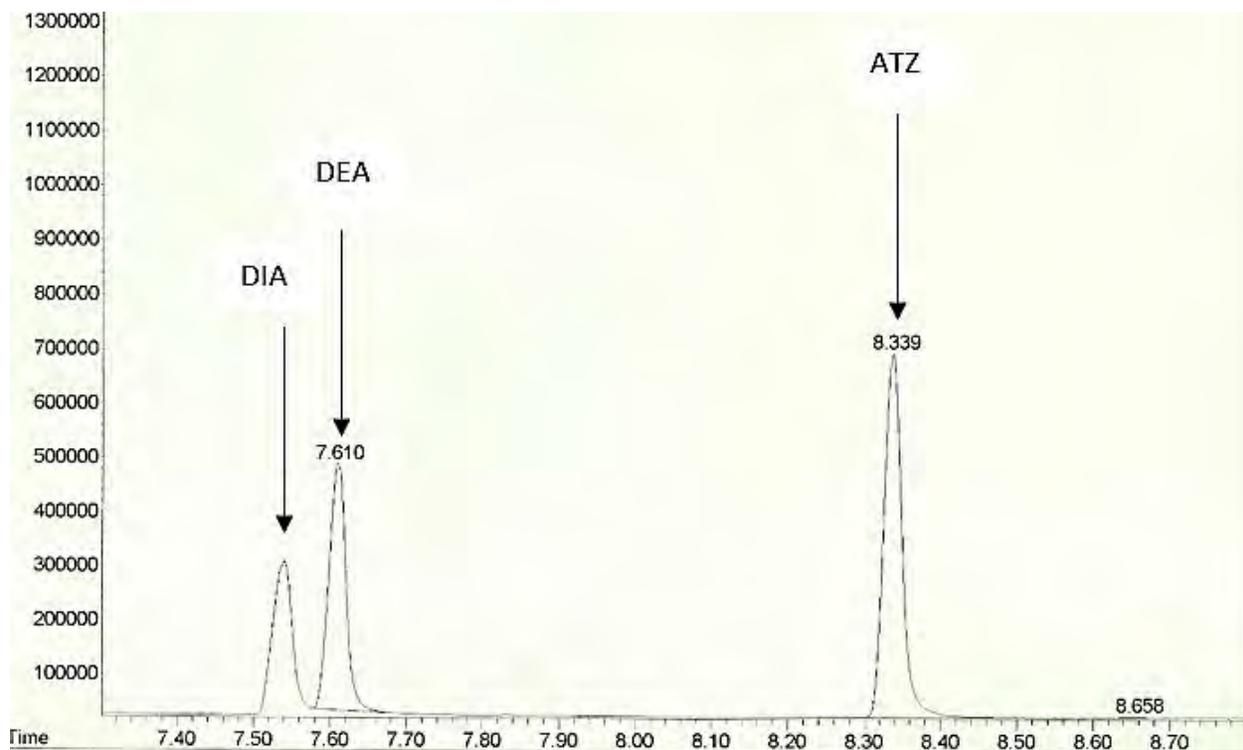


Figura A16.2. Cromatograma de ATZ, DEA y DIA por GC-FI

Anexo 17. Cinética química, constante de degradación y tiempo de vida media

Los resultados obtenidos de la cinética química de ATZ vía hidrólisis química, se presentan en la Tabla A17.1.

Tabla A17.1. Cinética química de ATZ vía hidrólisis química

Tiempo (Días)	ATZ (Área)	ATZ (ppm)
0	94,097	4.95
1	65,614	3.50
2	56,641	3.05
4	59,349	3.18
6	63,593	3.40
8	60,006	3.22
10	57,579	3.09
12	32,895	1.84
14	52,269	2.82
16	56,672	3.05
18	57,665	3.10
20	62,506	3.34

La constante de degradación se calculó según la concentración inicial y final de ATZ pasados los 20 días de la etapa de degradación vía hidrólisis química, aplicando la ecuación 14. La relación matemática empleada para la estimación del tiempo de vida media de la ATZ se presenta en la ecuación 15.

$$k (d^{-1}) = \frac{-\ln\left(\frac{\text{Concentración final}}{\text{Concentración inicial}}\right)}{T_{\text{final}}} = \frac{-\ln\left(\frac{3.4}{4.9}\right)}{20} = 0.02 d^{-1} \quad \text{ecuación 14}$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{\ln 2}{0.02} = 35.30 \text{ días} \quad \text{ecuación 15}$$

Anexo 18. Imágenes de las diferentes zonas de muestreo del sistema de canales de Xochimilco

Las imágenes de los puntos de muestreo seleccionados para este trabajo se presentan a continuación en la Figura 16, en donde se puede apreciar que los puntos 1, 2 y 3, pertenecen a la zona urbana; 4, 5 y 6 a una zona de invernaderos en los que se usa algún tipo de agroquímico; 7 y 8 son considerados puntos de transición y 9, 10 y 11, son zonas chinamperas dedicadas al cultivo orgánico.

1



2



3



4



5



6



7



8



9



10



11



Figura A18.1. Imágenes de los diversos puntos de muestreo: 1,2,3,4,5,6,7,8,9,10 y 11

Anexo 19. Disposición controlada de los residuos producidos en esta investigación

Los residuos generados a través del presente trabajo experimental se estabilizaron dependiendo de su naturaleza ácida o básica, y de sus características *CRETIB* (Corrosivo, Reactivo, Explosivo, Tóxico, Inflamable, Biológico-Infecioso). Aquellos residuos con pH ácido o básico sin presencia de plaguicidas, como los sobrantes de las soluciones amortiguadoras preparadas, se neutralizaron según su pH y se desecharon al drenaje común. Por otra parte, los residuos con alguna o algunas características *CRETIB*, como los residuos de plaguicidas empleados, se etiquetaron adecuadamente especificando el proceso del cual provenían, la composición y concentración de sus componentes y, se entregaron a la Unidad de Gestión Ambiental (UGA) de la Facultad de Química para su correcta disposición final.

Referencias bibliográficas

❖ A

- Abdelhafid, A., Houot, S., Barriuso, E. 2000. How increasing availabilities of carbon and nitrogen affect atrazine behaviour in soils. *Biology and Fertility of Soils*. **30**:333-340.
- Alatríste, O. 2005. Xochimilco. Aspectos histórico-culturales. En *Boletín del CEPE-UNAM*. Pp. 119-139. UNAM, Ciudad de México, México.
- Alcántara, V. 2014. Caracterización y diagnóstico de la contaminación por plaguicidas en el lago de Xochimilco. *Tesis doctoral*. Programa de Posgrado en Ciencias de la Tierra, UNAM, México.
- Alfonso-Olivares, C., Torres-Padrón, M.E., Sosa-Ferrera, Z., Santana-Rodríguez, J.J. 2013. Assessment of the presence of pharmaceutical compounds in seawater samples from coastal area of Gran Canaria island Spain. *Antibiotics*. **2**:274-287.
- APHA-AWWA-WPCF. 1998. *Standard methods for the examination of water and wastewater*. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Pollution Control Federation. 19th Edition. Washington, DC, EE.UU.
- Armstrong, D.E., Chester, G. 1968. Adsorption catalysed chemical hydrolysis of atrazine. *Environmental Science and Technology*. **2**:683-689.
- Atkins, P. 2012. Principios de química. Los caminos del descubrimiento. Editorial Panamericana. 5ta. ed. Pp. 240. EE.UU.

❖ B

- Badii, M.H.U., Landeros, J.U. 2007. Plaguicidas que afectan a la salud humana y la sustentabilidad. *Cultura Científica y Tecnológica (Universidad Autónoma de Ciudad Juárez)* **19**(4):21-34.
- Bailey, G., White, J., Rothberg, T. 1968. Adsorption of organics herbicides by montmorillonite. *Soil Science Society of America*. **32**:222-234.
- Barceló, D. 2003. Emerging pollutants in water analysis. *Trends in Analytical Chemistry*. **22**(10):23-35.
- Barceló, D., López, M.J.L. 2008. Contaminación y calidad química del agua: El problema de los contaminantes emergentes. *Jornadas de presentación de resultados: El estado ecológico de las masas de agua*. Panel científico-técnico de seguimiento de la política de aguas. Pp. 2-4. Sevilla, España.
- Bellini, M.I., Pinelli, L., Dos Santos, M.E., Scavino, A.F. 2014. Bacterial consortia from raw water and sludges from water potabilization plants are able to degrade atrazine. *International Biodeterioration & Biodegradation*. **90**:131-139.
- Bernal, M. 2008. Desarrollo de un muestreador pasivo para carbamatos y triazinas en agua. *Tesis doctoral*. Programa de Maestría y Doctorado en Ingeniería, UNAM, México.

- Berrada, H., Font, G., Monto, J.C. 2003. Determination of urea pesticide residues in vegetable, soil, and water samples. *Critical Reviews in Analytical Chemistry* **33**:19-41.
- Beyer, E.M., Duffy, M.J., Hay, J.V., Schlueter, D.D. 1998. Sulfonylureas. *Herbicides: chemistry, degradation and mode of action*. **3**:117-189.
- Bidlingmeyer, B.A. 1992. Practical HPLC Methodology and Applications. Publication John Wiley & Sons, Inc. Canada.
- BVSDE. 2015. Evaluación de riesgos ambientales. Consulta a redes internacionales <http://www.bvsde.paho.org/tutorial/ambientales/anexo4.html> 20/11/17
- Borja-Urzola, A.C. 2017. Influencia de la materia orgánica en la extracción en fase sólida de la atrazina y dos de sus metabolitos de degradación. Caso de estudio Canales de Xochimilco. Tesis de Maestría en Ciencias Químicas, UNAM. México
- Boschin, G., D'Agostina, A., Antonioni, C., Locati, D., Arnoldi, A. 2007. Hydrolytic degradation of azimsulfuron, a sulfonylurea herbicide. *Chemosphere*. **68**:1312-1317.
- Braun, P., Moeder, M., Schrader, S., Popp, P., Kusch, P., Engewald, W. 2003. Trace analysis of technical nonylphenol, bisphenol A and 17 α -ethinylestradiol in wastewater using solid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*. **988**(1):41-51.
- Bray, L.D., Heard, N.E., Overman, M.C., Vargo, J.D., King, D.L., Lawrence, L.J., Phelps, A.W. 1997. Hydrolysis of prosulfuron at pH 5: evidence for a resonance-stabilized triazine cleavage product. *Journal of Pesticide Science*. **51**:56-64.

❖ C

- Cabrera, L. 2002. Diccionario de aztequismos. Revisión y puesta en orden: J. Ignacio Dávila-Garibi. Términos nahuas: Luis Reyes-García. Términos latinos (clasificaciones botánicas y zoológicas): Esteban Inciarte. 5ª edición. ISBN 968-867-038-3. Ed. Colofón S.A. México D.F
- Calamari, D. 1993. Chemical Exposure Predictions. Lewis Publishers, Inc. Chelsea. 2a. ed. Pp. 17-18. Michigan, EE.UU.
- Callister, W. 2002. Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales. Editorial Reverté. 7ma. ed. Pp. 345-346. México.
- Cambon, J.P., Bastide, J. 1996. Hydrolysis kinetics of thifensulfuronmethyl in aqueous buffer solutions. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. **44**:333-337.
- Carabias, J., Landa, R., Collado, J., Martínez, P. 2005. Agua, medio ambiente y sociedad. Hacia la gestión integral de los recursos hídricos en México. 1a. ed. Pp. 15-20. UNAM, Ciudad de México. México.
- Caseley, J.C. 1996. Herbicidas. En *Manejo de malezas para países en desarrollo*. Labrada, R., Parker, C., editores. FAO. Pp. 200-255. Roma, Italia.
- Cazares, E., Ponce, A. 2011. Implantación de una herramienta para la modelación de cuencas: arroyo seco. *Tesis de maestría*. Especialidad en sistemas ambientales, ITESM, México.
- Cessna, A.J. 2008. Nonbiological degradation of triazine herbicides: Photolysis and hydrolysis. En *The triazine herbicides. 50 years revolutionizing agriculture*. LeBaron,

H.M., McFarland, J.E., Burnside, O.C., editores. Elsevier BV. 1a. ed. Pp. 329-353. San Diego, CA. EE.UU.

- Chang, R. 1999. Principios esenciales de química general. Mc Graw Hill. 6ta. ed. P. 340. México.
- Chávez, C., Blanco, A., Luna, M., Dendooven, L., Cabirol, N. 2011. Removal of methyl parathion from a chinampa agricultural soil of Xochimilco Mexico: A laboratory study. *European Journal of Soil Biology*. **47**(4):264-269.
- Clara, M., Strenn, B., Kreuzinger, N. 2004. Comparison of the behavior of selected micropollutants in a membrane bioreactor and a conventional wastewater treatment plant. *Water Science and Technology*. **50**(5):29-36.
- COFEPRIS. 2015. *Catálogo de plaguicidas*. Comisión Federal para la Protección contra Riesgos Sanitarios. Secretaría de Salud. México. <http://www.cofepris.gob.mx/AZ/Paginas/Plaguicidas%20y%20Fertilizantes/CatalogoPlaguicidas.aspx>
- CONAGUA. 2015. *Estadísticas del agua en México*. Comisión Nacional del Agua. México. <http://www.conagua.gob.mx/CONAGUA07/Publicaciones/Publicaciones/EAM2015.pdf> 11/01/17
- Contreras, V., Martínez-Meyer, E., Valiente, E., Zambrano, L. 2009. Recent decline and potential distribution in the last remnant area of the microendemic Mexican axolotl (*Ambystoma mexicanum*). *Biological Conservation*. **142**:2881–2885

❖ D

- Daughton, C.G., Ternes, T.A. 1999. Pharmaceuticals and personal care products in the environment: Agents of subtle change? *Health Perspect*. **107**:907-928
- DOF. 2014. Decreto por el que se reforman, adicionan y derogan diversas disposiciones del reglamento en materia de registros, autorizaciones de importación y exportación y certificados de exportación de plaguicidas, nutrientes vegetales y sustancias y materiales tóxicos o peligrosos. *Diario Oficial de la Federación*. Tomo DCCXXV. No. 9, 1a secc. Pp. 17-20. México. D.F. México.
- DOF. 2009. Norma Oficial Mexicana. Modificación del inciso 0, el encabezado de la Tabla 13, el último párrafo del Anexo B y el apartado Signo decimal de la Tabla 21 de la Norma Oficial Mexicana NOM-008-SCFI-2002, Sistema general de unidades de medida. Jueves 24 de septiembre de 2009. Diario Oficial (Primera Sección). Tabla 21 - Reglas para la escritura de los números y su signo decimal. Signo decimal. El signo decimal debe ser una coma sobre la línea (,) o un punto sobre la línea (.). Si la magnitud de un número es menor que la unidad, el signo decimal debe ser precedido por un cero. Diario Oficial de la Federación. Poder Ejecutivo Federal. México D.F. México.
- Durán-de-Bazúa, C. 1994. Tratamiento biológico de aguas residuales de la industria química y de proceso. Pub. Programa de Ingeniería Química Ambiental y de Química Ambiental. Facultad de Química, UNAM. México D.F. México.

- ❖ E
 - Eggen, T., Moeder, M., Arukwe, A. 2010. Municipal landfill leachates: A significant source for new and emerging pollutants. ***Science of the Total Environment***. **408**(21):5147-5157.
- ❖ F
 - FCEAAC. 2017. Fondo para la Comunicación y la Educación Ambiental Asociación Civil. **Demanda Química de Oxígeno (DQO)**. México.
 - <https://agua.org.mx/glosario/demanda-quimica-de-oxigeno-dqo/> 25/11/17
 - Ferrer, A. 2003. Intoxicación por plaguicidas. ***Anales del Sistema Sanitario de Navarra***. **26**:155-171.
 - Ferrero, J.M. 1974. Depuración biológica de las aguas. Editorial Alhambra. 2da. ed. P. 24. España.
- ❖ G
 - García, G.C., Gortares, M.P., Drogui, P. 2011. Contaminantes emergentes: efectos y tratamientos de remoción. ***Química Viva***. **2**(10):96-105.
 - García-Luna, V.J. 2016. Efecto de las concentraciones de cuatro de los principales productos metabólicos (desetilatrazina, deisopropilatrazina, 2-hidroxiatrazina y ácido cianúrico) de la atrazina sobre su descomposición en muestras de agua y sedimentos del Sistema de canales de Xochimilco. ***Tesis doctoral***. En proceso. Programa de Maestría y Doctorado en Ingeniería, UNAM, México.
 - Geerdink, R.B., Niessen, W.M.A., Brinkman., 2002. Trace-level determination of pesticides in water by means of liquid and gas chromatography. ***Journal of Chromatography A***. **27**:65-93.
 - Georgi, U. A., Trommler, A., Reich, F., Kopinke D. 2008. Influence of sorption to dissolved humic substances on transformation reactions of hydrophobic organic compounds in water. Part II. Hydrolysis reactions. ***Chemosphere***. **71**:1452–1460.
 - Gilchrist, T.L. 1985. Heterocyclic chemistry. Pitman Publishing. 1a. ed. Pp. 130-131. Londres. Inglaterra.
 - Golla, V., Nelms, J., Taylor, R., Mishra, S. 2011. Pesticide concentrations in drinking water from farm homes: Variation between community water supply and well-water. ***Journal of Environmental Science and Engineering***. **5**:955-961.
 - González, L. 2010. Efecto de la salinidad en la adsorción y mineralización de atrazina en suelos. ***Tesis doctoral***. Programa de Posgrado en Ciencias de la Tierra, UNAM, México.
 - Gray, H.B., Haight, G.P. 1980. Principios básicos de química. Editorial Reverté. 1a. ed. Pp. 16-22. Barcelona. España.
- ❖ H
 - Hansen, A., Treviño-Quintanilla, L., Márquez-Pacheco, H., Villada-Canela, M., González-Márquez, L., Guillén-Garcés, R., Hernández-Antonio, A. 2013. Atrazina: Un herbicida polémico. ***Revista Internacional de Contaminación Ambiental***. **29**:65-84.
 - Hawley. 2008. ***Diccionario de química y productos químicos***. Ed. Omega. Pp. 564, 897,980, 1207. Madrid, España.

- Hernández, A. 2013. Modelo conceptual de contaminantes en aguas superficiales por uso de atrazina en zonas agrícolas. **Tesis doctoral**. Programa de Posgrado en Ciencias de la Tierra, UNAM, México.
 - Hernández, G.O. 2015. Presión de vapor y entalpía de vaporización del agua. Departamento de Físicoquímica. Laboratorio de Equilibrio y Cinética. Facultad de Química, UNAM. México.
 - Holvoet, K.M.A., Seuntjens, P., Vanrolleghem, P.A. 2007. Monitoring and modeling pesticide fate in surface waters at the catchment scale. **Ecological Modelling**. **209**:53-56.
 - Horrobin, S. 1963. The hydrolysis of some chloro-1,3,5-triazines: mechanism, structure and reactivity. **Journal of the Chemical Society**. **784**:4130-4145
- ❖ I
- INECOL-GDF. 2003. Gobierno del Distrito Federal. Programa Rector de Manejo del área Natural Protegida en la categoría de zona sujeta a conservación ecológica denominada “Ejidos de Xochimilco y San Gregorio Atlapulco”. México.
 - INEGI. 2004. **Cuaderno estadístico delegacional, Xochimilco**. Instituto Nacional de Estadística y Geografía. http://webcache.googleusercontent.com/search?q=cache:h1GSaQ2bfKkJ:www.inegi.org.mx/est/contenidos/espanol/sistemas/cem04/info/df/m013/c09013_08.xls+&cd=2&hl=es&ct=clnk&gl=mx 03/11/2016
 - INEGI. 2012. **Perspectiva estadística del Distrito Federal**. Instituto Nacional de Estadística y Geografía. http://internet.contenidos.inegi.org.mx/contenidos/productos/prod_serv/contenidos/espanol/bvinegi/productos/integracion/estd_perspect/sep_2012/df/Pers-df.pdf 03/11/2016
 - INEGI. 2014. **México en Cifras. Información Nacional, por Entidad Federativa y Municipios. Xochimilco, Distrito Federal**. Instituto Nacional de Estadística y Geografía. <http://www3.inegi.org.mx/sistemas/mexicocifras/default.aspx>. 24/10/2014.
 - INECC. 2015. **Los plaguicidas y su transporte en el ambiente**. Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático. <http://www2.inecc.gob.mx/sistemas/plaguicidas/index.html>. 27/09/16.
 - INECC. 2016. **Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales**. Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático. <http://www.inecc.gob.mx/sqre-temas/768-sqre-plaguicidas#1>. 01/10/2016
 - IRAC. 2015. **Folleto de clasificación del modo de acción de insecticidas y acaricidas**. España. Pp. 7-10. Dirección electrónica: <http://www.irac-online.org/documents/folleto-modo-de-accion-insecticidas-y-acaricidas/>
- ❖ J
- JAC. 1995. The Joint Academies Committee on the Mexico City Water Supply. Water Science and Technology Board. **México City's Water Supply: Improving the Outlook for Sustainability**. Commission on Geosciences, Environment, and Resources,

National Research Council, Academia de la Investigación Científica, Academia Nacional de Ingeniería A.C. National Academy Press. Washington D.C.

- Jeannot, R., Sabik, H., Sauvard, E., Genin, E. 2000. Application of liquid chromatography with mass spectrometry combined with photodiode array detection and tandem mass spectrometry for monitoring pesticides in surface waters. ***Journal of Chromatography A***. **879**(1):51-71.
- Jiménez-Osornio, J.M. 1990. Componentes esenciales de la tecnología chinampera. Presente, pasado y futuro de las chinampas. Centro de Investigaciones y Estudios Superiores en Antropología Social. Pp. 19-43. México.

❖ K

- Khan, J.A., Shah, N.S., Khan, H.M. 2015. Decomposition of atrazine by ionizing radiation: kinetics, degradation pathways and influence of radical scavengers. ***Separation and Purification Technology***. 156:140-147.
- Kloepfer, A., Jekel, M., Reemtsma, T. 2004. Determination of benzothiazoles in complex aqueous samples by liquid chromatography-mass spectrometry. ***Journal of Chromatography A***. **1058**(2):81–88.
- Kovaios, I.D., Paraskeva, C.A., Koutsoukos, P.G. 2011. Adsorption of atrazine from aqueous electrolyte solutions on humic acid and silica. ***Journal of Colloid Interface Science***. **356**:277-285.
- Kümmerer, K. 2004. Pharmaceuticals in the environment. Source, fate, effects and risks. Segunda edición. Editorial Springer. Pp. 438-444. Heidelberg, Alemania.

❖ L

- La Farré, M., Pérez, S., Kantiani, L., Barceló, D. 2008. Fate and toxicity of emerging pollutants, their metabolites and transformations products in the aquatic environment. ***Trends on Analytical Chemistry***. **27**(11):991-1007.
- Lányi, K., Dinya, Z. 2005. Photodegradation study for assessing the environmental fate of some triazine-, urea- and thiolcarbamate-type herbicides. ***Microchemical Journal***. **80**:78-79.
- Legorreta, J. 2009. Ríos, lagos y manantiales del Valle de México. Universidad Autónoma Metropolitana. México.
- Ley General de Salud. 2003. Capítulo XII: Plaguicidas, Nutrientes Vegetales y Sustancias Tóxicas o Peligrosas. Artículo 278. Definición de Plaguicida. México.
- Li, H.Q., Jiku, F., Schröder, H.F. 2000. Assessment of the pollutant elimination efficiency by gas chromatography/mass spectrometry, liquid chromatography-mass spectrometry and – tandem mass spectrometry – comparison of conventional and membrane assisted biological wastewater treatment processes. ***Journal of Chromatography A***. **889**(2):155–176.
- Li, J., Hu, J., Xu, W., Ling, M., Yao, J. 2014. Hydrolysis reaction mechanism in atrazine metabolism and prediction of its metabolites' toxicities. ***Journal of Agricultural and Food Chemistry***. **62**(21):4852-4863.
- Lintelmann, J., Katayama, A., Kurihara, N., Shore, L., Wenzel, A. 2003. Endocrine disruptors in the environment (IUPAC Technical Report). ***Pure and Applied Chemistry***. **75**(5):631-681.

- Lolmede, J.A., Vidart. T., Tejero, I. 2000. Tratamiento de agua residual con elevado contenido de nitratos utilizando reactores de biomembrana aireados. *Ingeniería del Agua*. 7(3):243-254.
- ❖ **M**
- Manahan, S.E. 2007. Introducción a la química ambiental. Coed. UNAM-Editorial Reverté 1a. ed. Pp. 145-150. Ciudad de México. México y Barcelona, España.
 - Marcomini, A., Capri, S., Giger, W. 1987. Determination of linear alkylbenzenesulphonates, alkylphenolpolyethoxylates and nonylphenol in waste water by high-performance liquid chromatography after enrichment on octadecylsilica. *Journal of Chromatography A*. 403:243-252.
 - Maron, H.M., Lando, J.B. 1978. Fisicoquímica fundamental. Editorial Limusa. 1a. ed. Pp. 646-647. Ciudad de México. México.
 - McCarty, P., Sawyer, C. 1996. Chemistry for Environmental Engineering. Mc Graw Hill, New York. EE.UU.
 - Miessler, G. 1991. Inorganic Chemistry. Editorial Pearson. 5ta. ed. Pp. 169-170. EE.UU.
 - Molina, A. 1970. *Vocabulario en lengua castellana y mexicana*. Reimpresión. Editorial Porrúa. México
 - Monard, C., Vandenkoornhuysse, P., Le Bot, B., Binet, F. 2011. Relationship between bacterial diversity and function under biotic control: the soil pesticide degraders as a case study. *The ISME Journal*. 5:1048-1056.
 - Montgomery, J.H. 1997. Atrazine. En **Agrochemicals Desk Reference**. Lewis Publishers. 2a. ed. Pp 31-33. Boca Raton, FL. EE.UU.
 - Morcillo, J. 1989. Temas básicos de química. 2da. ed. Pp. 172. Alhambra Universidad. España.
 - Morrison, R.T., Boyd, R.N. 1973. Organic Chemistry. Editorial Allyn and Bacon. 3ra. ed. Pp. 270-273. EE.UU.
 - Mostafalou, S., Abdollahi, M. 2013. Pesticides and human chronic diseases: Evidences, mechanisms, and perspectives. *Toxicology and Applied Pharmacology*. 268:157-177.
 - Mudhoo, A., Garg, V.K. 2011. Sorption, transport and transformation of atrazine in soils, minerals and composts: A review. *Pedosphere*. 21(1):11-25.
- ❖ **N**
- NMX-AA-012-SCFI-2001. Análisis de agua - Determinación de oxígeno disuelto en aguas naturales, residuales y residuales Tratadas - Método electrométrico - *Diario Oficial de la Federación*. 1a secc. TOMO DCCXXV, No. 9. México.
 - NMX-AA-026-SCFI-2010. Análisis de agua - Medición de nitrógeno total Kjeldahl en aguas naturales, residuales y residuales tratadas - Método de prueba. *Diario Oficial de la Federación*. 1a secc. TOMO DCCXXV, No. 9. México.
 - NMX-AA-028-SCFI-2001. Análisis de Agua - Determinación de la demanda bioquímica de oxígeno (DBO5) en aguas naturales, residuales y residuales tratadas - Método de prueba. *Diario Oficial de la Federación*. 1a secc. TOMO DCCXXV, No. 9. México.

- NMX-AA-029-SCFI-2001. Análisis de aguas - Determinación de fósforo total en aguas naturales, residuales y residuales tratadas - Método de prueba. *Diario Oficial de la Federación*. 1a secc. TOMO DCCXXV, No. 9. México.
 - NMX-AA-030-SCFI-2001. análisis de agua - Determinación de la demanda química de oxígeno en aguas naturales, residuales y residuales tratadas - Método de prueba - Parte 2 - Determinación del índice de la demanda química de oxígeno – Método de tubo sellado a pequeña escala. *Diario Oficial de la Federación*. 1a secc. TOMO DCCXXV, No. 9. México.
 - NMX-AA-034-SCFI-2001. Análisis de agua - Determinación de sólidos y sales disueltas en aguas naturales, residuales y residuales tratadas - Método de prueba. *Diario Oficial de la Federación*. 1a secc. TOMO DCCXXV, No. 9. México.
 - NMX-AA-079-SCFI-2001. Análisis de Aguas - Determinación de nitratos en aguas naturales, potables, residuales y residuales tratadas - Método de prueba. *Diario Oficial de la Federación*. 1a secc. TOMO DCCXXV, No. 9. México.
 - NMX-AA-082-1986. Contaminación del agua - Determinación de nitrógeno de nitrato. Método espectrofotométrico ultravioleta. *Diario Oficial de la Federación*. 1a secc. TOMO DCCXXV, No. 9. México.
 - NMX-AA-099-SCFI-2006. Análisis de agua – Determinación de nitrógeno de nitritos en aguas naturales y residuales - Métodos de prueba. *Diario Oficial de la Federación*. 1a secc. TOMO DCCXXV, No. 9. México.
- ❖ **O**
- OECD/OCDE. 2004. OECD guidelines for testing of chemicals: Hydrolysis as a function of pH. OECD Test 111. Update Guideline, adopted 13/April/2004. Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económico. París, Francia.
- ❖ **P**
- PAOT. 2006. **Zona Sujeta a Conservación Ecológica Ejidos de Xochimilco y San Gregorio Atlapulco**. Estudio sobre la superficie ocupada en áreas naturales protegidas del Distrito Federal. Procuraduría Ambiental y del Ordenamiento Territorial del Distrito Federal. México, Distrito Federal.
 - PAOT. 2012. **Tendencias y propuestas sobre el hundimiento de la zona del ANP “Ejidos de Xochimilco y San Gregorio Atlapulco”**. Informe final. Procuraduría Ambiental y del Ordenamiento Territorial del Distrito Federal. México, Distrito Federal.
 - Paritarios. 2015. El portal de la Seguridad, prevención y salud ocupacional en Chile. **Plaguicidas**. Consulta a redes internacionales. http://www.paritarios.cl/especial_plaguicida.htm. 01/10/16.
 - PDDU. 2005. Programa Delegacional de Desarrollo Urbano para la Delegación del Distrito Federal en Xochimilco. Decreto que contiene el programa delegacional de desarrollo urbano para la Delegación del Distrito Federal en Xochimilco. Sistema de Información de la Secretaría de Desarrollo Social del Distrito Federal. México.
 - Pelch, K.E., Beeman, J.M., Niebruegge, B.A., Winkeler, S.R., Nagel, S.C. 2011. Endocrine-disrupting chemicals (EDCs) in mammals. En *Hormones and reproduction*

of vertebrates. Volume 5: Mammals. Norris, D.O., Lopez, K.H., editores. Elsevier Inc. 1a. ed. Pp. 329-371. San Diego, CA. EE.UU.

- PPDB. 2016. **Atrazina. Pesticide Properties DataBase.** University of Hertfordshire. Consulta a redes internacionales. <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/footprint/es/Reports/43.htm>. 19/09/16.
- Prosen, H., Zupančič-Kralj, L. 2005. Evaluation of photolysis and hydrolysis of atrazine and its first degradation products in the presence of humic acids. ***Environmental Pollution.* 133(3): 517-529.**
- Pugh, K.C. 1994. Toxicity and physical properties of atrazine and its degradation products: A literature survey. Waste Management and Remediation Environmental Research Center. Muscle Shoals, AL. EEUU.

❖ R

- RAGRO. 2015. **Agrotécnica Ragro.** Consulta a redes internacionales. <http://www.ragro.com.mx/lgpo.asp?start=1&idgrupo=27&cmd=reset>. 28/09/16
- Ravelo, L. 2009. Metodologías analíticas alternativas para la determinación de plaguicidas en aguas y productos agroalimentarios. ***Tesis Doctoral.*** Universidad de La Laguna, España.
- Rojas, R., Morillo, J., Usero, J., Delgado-Moreno, L., Gan, J. 2013. Enhancing soil sorption capacity of an agricultural soil by addition of three different organic wastes. ***Science of Total Environment.* 32:614-623.**

❖ S

- Sabik, H., Jeannot, R., Rodeau, B., Senseman, S. A., Lavy, T. L., Daniel, T. C. 2000. Multiresidue methods using solid-phase extraction techniques for monitoring priority pesticides, including triazines and degradation products, in ground and surface waters. ***Journal of Chromatography A.* 885:217-236.**
- SAGARPA. 2007. **Anteproyecto de Modificación de la Norma Oficial Mexicana NOM-032-FITO-1995.** Por la que se establecen los requisitos y especificaciones fitosanitarios para la realización de estudios de efectividad biológica de plaguicidas agrícolas y su dictamen técnico. Secretaría de Agricultura, Ganadería, Desarrollo Rural, Pesca y Alimentación. Consulta a redes internacionales. http://www.dof.gob.mx/nota_detalle.php?codigo=5403310&fecha=11/08/2015. 11/08/15.
- Samboni, R. N., Carvajal, E. Y., Escobar, C.J. 2007. Revisión de parámetros fisicoquímicos como indicadores de calidad y contaminación del agua. ***Revista Ingeniería e Investigación.* 27:172-181.**
- Sarmah, A.K., Sabadie, J. 2002. Hydrolysis of sulfonylurea herbicides in soils and aqueous solutions. ***Journal of Agricultural and Food Chemistry* 50:6253-6265.**
- SEMARNAT. 2008. **Compendio de estadísticas ambientales 2010.** Indicadores de calidad del agua. Dirección General de Estadística e Información Ambiental, Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales. http://aplicaciones.semarnat.gob.mx/estadisticas/compendio2010/10.100.13.5_8080/ibi_apps/WFServlet28b9.html 12/01/17

- SEMARNAT. 2012. Capítulo 6: Agua. En **Informe de la situación del medio ambiente en México**. Compendio de estadísticas ambientales indicadores clave y de desempeño ambiental. Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales. http://apps1.semarnat.gob.mx/dgeia/informe_12/00_intros/pdf.html 11/01/17
 - SIAP. 2013. **Noviembre**. Servicio de Información Agroalimentaria y Pesquera. México. <http://www.gob.mx/siap/inpc-noviembre-2013/>
 - SIAVI. 2012. **Secretaría de Economía. México**. Sistema de Información Arancelaria Consulta a redes internacionales. <http://www.siavi.economia.gob.mx/>. 15/09/16.
 - Silva, V. 2008. Evaluación de contaminantes emergentes en fuentes de abastecimiento del valle de Tula. **Tesis de maestría**. Programa de Maestría y Doctorado en Ingeniería, UNAM, México.
 - Sinclair, C., Boxall, A. 2003. Assessing the ecotoxicity of pesticide transformation products. **Environmental Science and Technology**. **37**:4617-4625.
 - Skipper, H.D., Volk, V.V., Frech, R. 1976. Hydrolysis of a chloro-s-triazine herbicide. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. **24**(1):126-129.
 - Slaubaugh, W.H., Parsons, T.D. 1974. Química General. Editorial Limusa. 1a. ed. Pp. 239-240. Ciudad de México. México.
 - Snyder, S.A., Villeneuve, D.L., Snyder, E.M., Giesy, J.P. 2001. Identification and quantification of estrogen receptor agonists in wastewater effluents. **Environmental Science and Technology**. **35**(18):3620–3625.
 - Sreekumar, N. V., Narayana, B., Hegde, P., Manjunatha, B. R., Sarojini, B. K. 2003. Determination of nitrite by simple diazotization method. **Microchemical Journal**. **74**(1):27-32.
 - Steinheimer, T.R. 1993. HPLC Determination of atrazine and principal degradates in agricultural soils and associated surface and ground water. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. **41**:588-595.
 - Suthersan, S.S., Payne, F.C. 2005. **In Situ Remediation Engineering**. CRC Press. Boca Ratón, Florida. EE.UU.
- ❖ T
- Trebst, A. 2008. The mode of action of triazine herbicides in plants. En **The triazine herbicides. 50 years revolutionizing agriculture**. LeBaron, H.M., McFarland, J.E., Burnside, O.C. editors. Elsevier BV. 1a. ed. Pp. 329-353. San Diego, CA. EE.UU.
- ❖ U
- USEPA. 2003a. Interim Registration Eligibility Decision for Atrazine. **United States Environmental Protection Agency**. P. 285. Washington, D.C. EE.UU.
 - USEPA. 2003b. Region/ORD Workshop on Emerging Pollutants. **United States Environmental Protection Agency**. Summary report. August 11-14. Chicago, IL. EE.UU.
 - USEPA. 2012. Endocrine disruptor screening program. **United States Environmental Protection Agency**. Universe of chemicals. Pp. 1-177. Washington, D.C. EE.UU.
 - USNLM. 2014. **Databases on toxicology, hazardous chemicals, environmental health, and toxic releases**. United States National Library of Medicine TOXNET. Toxicology Data Network. <http://toxnet.nlm.nih.gov>. 24/11/2016.

❖ V

- Villada-Canela, M. 2006. Estimación del riesgo de contaminar mantos freáticos por infiltración de herbicida atrazina en distritos de riego en México. **Tesis de Maestría**. Programa de Maestría y Doctorado en Ingeniería, UNAM, México.

❖ Z

- Zhang, Y., Cao, B., Jiang, Z., Dong, X., Hu, M., Wang, Z. 2012. Metabolic ability and individual characteristics of an atrazine-degrading consortium DNC5. **Journal of Hazardous Materials. 237-238**:376-381.
- Zhang, P., Sun, H., Yu, L., Sun, T. 2013. Adsorption and catalytic hydrolysis of carbaril and atrazine on pig manure-derived biochars: Impact of structural properties of biochars. **Journal of Hazardous Materials. 244-245**:217-224.