



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE POSGRADO EN CIENCIAS DE LA TIERRA
INSTITUTO DE GEOLOGÍA

RETENCIÓN, TRANSFORMACIÓN Y TRANSPORTE DE
ATRAZINA EN SUELOS REGADOS CON AGUA RESIDUAL
EN EL VALLE DEL MEZQUITAL

TESIS

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

PRESENTA:

M. en C. MARICARMEN SALAZAR LEDESMA

TUTORA DE TESIS:

DRA. BLANCA LUCÍA PRADO PANO
INSTITUTO DE GEOLOGÍA, UNAM

CIUDAD UNIVERSITARIA, CD. DE MÉXICO, FEBRERO 2019.



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Agradecimientos

Quiero agradecer a mis padres, por el apoyo incondicional y la motivación que me han dado para superarme cada día y con ello alcanzar una meta más en mi vida. No encuentro las palabras suficientes para expresarles toda mi admiración, cariño y respeto, porque gracias a su ejemplo he aprendido que puedo lograr todo lo que me propoga.

Mi mas profundo agradecimiento a la Dra. Blanca Prado, por creer en mí y permitirme formar parte de este proyecto. Por todas las enseñanzas, orientación y consejos que me brindó a lo largo de este tiempo, pero sobre todo por su paciencia, entusiasmo y apoyo incondicional en momentos difíciles. Gracias por compartir conmigo su experiencia a nivel profesional y personal, ya que eso me ha permitido crecer en muchos aspectos de mi vida.

A la Dra. Christina Siebe, por el apoyo brindado a lo largo de las diferentes etapas de este proyecto. Agradezco sus comentarios y sugerencias, así como la disposición dedicada para enriquecer esta tesis.

Mi mas sincero agradecimiento a la Dra. Rocío Alcántara, Dra. Marisa Mazari y Dra. Anne Hansen, que con sus observaciones y comentarios realizados durante la revisión de esta tesis, contribuyeron a mejorar este trabajo.

Agradezco también a todas las personas que colaboraron en la realización de los diferentes análisis de muestras llevados a cabo en las instalaciones de los laboratorios a su digno cargo:

Laboratorio Nacional de Geoquímica y Mineralogía (LANGEM):

- Dra. Olivia Zamora Martínez (Instituto de Geología, UNAM).
- Mtra. Kumiko Shimada Miyasaka (Instituto de Geología, UNAM).
- Dra. Lucy Mora Palomino (Instituto de Geología, UNAM).
- Biol. Jorge René Alcalá Martínez (Instituto de Geología, UNAM).

Otros Laboratorios:

- Mtra. Iris Suárez Quijada (Invernadero del Departamento de Ciencias Ambientales y del Suelo, Instituto de Geología, UNAM).
- Ing. María Caridad Hernández Bernal (Departamento de Geoquímica, Instituto de Geología, UNAM).
- Dr. Juan Carlos Durán Álvarez y Dr. Rodolfo Zanella Specia (Laboratorio Universitario de Nanotecnología Ambiental, ICAT, UNAM)

También quiero agradecer especialmente a la familia Cornejo-Oviedo, propietarios del Rancho Las Palmas, quienes en todo momento mostraron accesibilidad y ayuda para la realización del trabajo de campo. Muchas gracias por permitirme realizar mi proyecto de tesis en las parcelas de su propiedad.

Agradezco al Instituto Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca (CVU: 212693) otorgada para la realización de mis estudios de Doctorado. Así mismo, a la beca otorgada a través del Proyecto DGAPA-PAPIIT-UNAM-IN105715 para la culminación de mi estudio doctoral.

Este proyecto fue financiado por el CONACyT (Proyectos 220849 y 194017), así como también por el Proyecto DGAPA-PAPIIT-UNAM-IN105715.

Finalmente, pero no por ello de manera menos importante, agradezco infinitamente a mis compañeros y amigos Ariana Huerta, Carolina Avilés, Sara López, Lucero Hernández, Elena Giadans, Mario Cayetano, Daniel Pinales, Arturo Atilano, Luis Parra, Mauricio Vázquez, Daniel Gómez y Mario Rodríguez, quienes siempre me apoyaron con la mayor disposición y con mucho entusiasmo durante el trabajo de campo y laboratorio. Chicos, de corazón mil gracias, en verdad no sé qué hubiera hecho sin su ayuda.

Resumen

El Valle del Mezquital (VM), recibe desde hace más de 100 años las aguas residuales (AR) crudas provenientes de la Ciudad de México. El uso del AR para el riego de las zonas de cultivo ha transformado al VM en una zona agrícola altamente productiva, que además ha resultado en la formación de un acuífero estable y poco profundo que abastece de agua a la población local, y en el cual la buena calidad del agua subterránea contrasta con la del AR. En el VM se siembra, entre otros sistemas de producción, cultivos de maíz (*Zea mays* L.) que son regados con AR cruda, a los cuales se les aplica atrazina (6-cloro-N²-etil-N⁴-isopropil-1,3,5-triazina-2,4-diamina) como herbicida para el control de malezas, siendo esta última una práctica realizada desde hace aproximadamente 20 años. El riego de las zonas de cultivo se lleva a cabo por inundación, aplicándose un volumen de AR de entre 1,700 y 3,500 m³ ha⁻¹, por lo que existe el riesgo de que la atrazina aplicada en las parcelas agrícolas se movilice más allá de la zona reactiva del suelo *sensu stricto* y llegue hasta el acuífero.

En este contexto, el objetivo del trabajo fue evaluar los procesos de retención, transformación y movilidad del herbicida atrazina en suelos regados con agua residual del Valle del Mezquital.

Para lograrlo, se realizó el monitoreo en campo de la atrazina y dos de sus principales productos de degradación (hidroxiatrazina (HA) y desetilatrazina (DEA)), en dos parcelas agrícolas a lo largo de dos ciclos de cultivo de maíz. Durante los riegos aplicados a las parcelas, se recolectaron muestras de suelo a diferentes profundidades antes y después del riego, muestras de la solución del suelo y agua de percolación en cápsulas de succión instaladas a diferente profundidad del perfil de suelo y agua de pozos de observación que recolectan el agua de flujo lateral, instalados a diferentes profundidades en el suelo *sensu stricto* y en algunos casos, por debajo de él hasta una profundidad de 5 m. Se cuantificó la masa de atrazina lixiviada mediante cajas de resina adsorbente para compuestos orgánicos, instaladas en la base del perfil del suelo. Adicionalmente, se monitoreó la presencia de atrazina y/o de HA y DEA en el agua subterránea a través de la colecta de muestras en piezómetros profundos instalados en la parte alta y baja del piedemonte donde se localizan las parcelas estudiadas, así como de norias de abastecimiento ubicadas en el poblado de Tlahuelilpan. Con la información recabada en campo se calculó la tasa de disipación del herbicida. La capacidad de adsorción-desorción del suelo para la atrazina y sus dos metabolitos, fue evaluada mediante experimentos en lote. La movilidad y transformación de atrazina en condiciones controladas en el laboratorio, se evaluó a través de experimentos de transporte en régimen transitorio en columnas inalteradas de suelo.

La atrazina fue detectada en el suelo y agua de percolación durante los primeros dos eventos de riego realizados después de su aplicación. El metabolito HA se detectó únicamente en las muestras de suelo correspondientes al primer y tercer eventos de riego (~0.08 mg kg⁻¹), mientras que la presencia de DEA sólo se detectó en las muestras de agua de percolación correspondientes al segundo evento de riego. También se detectó la presencia de este metabolito en el agua subterránea (0.02 mg L⁻¹) obtenida en uno de los piezómetros profundos instalados en el piedemonte. En el caso de la solución del suelo, sólo se observó la presencia de atrazina (0.03-0.16 mg L⁻¹) en las muestras correspondientes al primer riego. Por su parte, de la masa de atrazina aplicada en la parcela por el agricultor (9.27 kg i.a.), la masa lixiviada cuantificada a lo largo de un ciclo de cultivo fue de 0.15 kg. El tiempo de vida media de la

atrazina fue de 16 días en campo y cuatro días bajo condiciones controladas en el laboratorio. Los experimentos en lote mostraron que el suelo tiene mayor afinidad por la atrazina ($K_d = 5 \text{ L kg}^{-1}$) que por la HA y el DEA ($K_d = 1.3 \text{ L kg}^{-1}$). La capacidad de adsorción-desorción del herbicida no se incrementa de manera directa con el número de años bajo riego con AR. La retención del herbicida en la fracción mineral también juega un papel importante, sin embargo, la adsorción-desorción de la atrazina ocurre principalmente en la fracción orgánica del suelo. Los experimentos de transporte de atrazina en régimen transitorio en columnas de suelo, así como el monitoreo en campo, pusieron en evidencia que el volumen de AR aplicado con el riego (~ 3.5 volúmenes de poro), así como del método usado para aplicarlo (inundación) favorecen la movilidad del herbicida; la masa de atrazina lixiviada después del primer riego aplicado a las columnas, representó aproximadamente el 50% de la masa total aplicada en ellas.

El conjunto de información generada en esta tesis, da una idea de la disipación de la atrazina en un sistema agrícola bajo riego con AR. La tesis constituye un estudio único en su tipo que nos ayuda a comprender la lixiviación y la migración de la atrazina en un entorno agrícola real. Con el fin de disminuir el riesgo de contaminación del agua subterránea, se considera que la aplicación del herbicida debe realizarse algunos días después del riego, para permitir un mayor tiempo de contacto entre la atrazina y el suelo, promoviendo así la adsorción del herbicida.

Abstract

The Mezquital Valley (MV) has received raw wastewater (ww) from Mexico City for more than 100 years. The use of ww for the irrigation has transformed the MV into a highly productive agricultural area, which has also resulted in the formation of a stable and shallow aquifer that supplies water to the local population, and in which the good quality of groundwater contrasts with that of ww. In the MV, corn crops (*Zea mays* L.) are planted, among other production systems, that are irrigated with raw ww, to which atrazine is applied (6-chloro-N²-ethyl-N⁴-isopropyl-1,3,5-triazine-2,4-diamine) as a herbicide for weed control, the latter being a practice carried out for approximately 20 years. The irrigation of the crop areas is carried out by flooding, applying a ww volume between 1,700 and 3,500 m³ ha⁻¹, so there is a risk that the atrazine applied in the agricultural plots will be mobilized beyond the reactive area of the soil *sensu stricto* and reach the aquifer.

In this context, the objective of this work was to evaluate the retention, transformation and mobility processes of the herbicide atrazine in soils from the MV irrigated with ww.

To achieve this objective, a field monitoring of atrazine and two of its main degradation products (hydroxytriazine (HA) and desethylatrazine (DEA)) was carried out in two agricultural plots over two corn crop cycles. During the irrigations applied to the plots, soil samples were collected at different depths before and after irrigation, samples of the soil solution in suction cups installed at different depths of the soil profile and percolation water from observation wells installed at different depths in the *sensu stricto* soil and in some cases, below it down to 5 m depth. The mass of atrazine leached was quantified by resin boxes for organic compounds, installed at the base of the soil profile. Additionally, the presence of atrazine and/or HA and DEA in the groundwater was monitored through the collection of samples in deep piezometers installed in the upper and lower part of the piedmont where the studied plots are located, as well as artesian wells located in Tlahuelilpan village. With the information collected in the field, the dissipation rate of the herbicide was calculated. The soil adsorption-desorption capacity for atrazine and its two metabolites was evaluated with *batch* experiments. The mobility and transformation of atrazine under controlled conditions in the laboratory was evaluated through transient transport experiments in intact soil columns.

Atrazine was detected in the soil and percolation water during the first two irrigation events performed after its application. The HA metabolite was only detected in the soil samples of the first and third irrigation events (~0.08 mg kg⁻¹), while DEA was only detected in the percolation water samples of the second irrigation event. This metabolite was also detected in groundwater (0.02 mg L⁻¹) of a deep piezometer installed in the piedmont. In the soil solution, only was observed the presence of atrazine (0.03-0.16 mg L⁻¹) in the samples of the first irrigation event. The mass of atrazine applied in the plot by the farmer is 9.27 kg of active ingredient, while the mass leached quantified throughout a crop cycle was 0.15 kg. The half-life time of atrazine was 16 days in the field and four days under controlled conditions in the laboratory. *Batch* experiments showed that soil has greater affinity for atrazine ($K_d = 5 \text{ L kg}^{-1}$) than for HA and DEA ($K_d = 1.3 \text{ L kg}^{-1}$). The adsorption-desorption capacity of the soil for the herbicide does not increase directly with the number of years under irrigation with ww. The retention of the herbicide in the mineral fraction also plays an important role, however, the adsorption-desorption of atrazine occurs mainly in the organic fraction of the soil.

The transient transport regime experiments of atrazine in intact soil columns, as well as the field monitoring, showed that the ww volume applied with irrigation (~3.5 pore volumes), as well as the method used to apply it (flooding) favor the herbicide mobility; the mass of atrazine leached after the first irrigation applied to the columns, represented approximately 50% of the total mass applied.

The information generated in this thesis, gives an idea of the dissipation of atrazine in an agricultural system under irrigation with ww. This thesis is a unique study of its kind that helps us understand the leaching and migration of atrazine in a real agricultural environment. In order to reduce the groundwater risk of contamination, it is considered that the herbicide application should be carried out a few days after irrigation, to allow a longer contact time between atrazine and the soil, thus promoting the adsorption of the herbicide.

CONTENIDO

1.	Introducción	1
1.1	Los herbicidas usos y riesgos	3
1.2	El suelo y su capacidad amortiguadora	7
1.3	Uso del agua residual para el riego de zonas agrícolas en el Valle del Mezquital	9
2.	Hipótesis	12
3.	Objetivos	13
3.1	Objetivo general	13
3.2	Objetivos particulares	13
4.	Marco teórico	14
4.1	El suelo: propiedades y funciones	14
4.1.1	Componentes del suelo	14
4.1.2	Movimiento del agua en el suelo	16
4.2	Transporte de solutos en la zona no saturada del suelo	18
4.2.1	Transporte unidimensional de solutos no reactivos	19
4.2.2	Transporte unidimensional de solutos reactivos	22
4.2.3	Experimentos de transporte de solutos en columnas de suelo	24
4.2.4	Curvas de elución	24
4.3	El herbicida atrazina, estado del arte: propiedades y procesos que definen su destino ambiental	26
4.3.1	Propiedades físico-químicas	26
4.4	Procesos que definen el destino de la atrazina en el suelo	27
4.4.1	Mecanismos de interacción de la atrazina con los materiales del suelo	28
4.4.2	Cuantificación de las interacciones de la atrazina con el suelo	32
4.4.3	Procesos de degradación	35
4.5	Uso del agua residual para el riego de campos agrícolas	40
4.5.1	Componentes del agua residual y su efecto en los procesos de retención, transformación y transporte de atrazina	40
5.	Destino de la atrazina en el suelo de un campo de maíz regado con agua residual	42
5.1	Resumen	42
5.2	Introducción	42
5.3	Área de estudio	44
5.4	Materiales y métodos	45
5.4.1	Monitoreo en el suelo	47
5.4.2	Monitoreo en el agua de percolación	47

CONTENIDO

5.4.3	Monitoreo en el agua subterránea	48
5.4.4	Experimentos estándar en lote para evaluar la capacidad de adsorción-desorción del suelo	50
5.4.5	Experimentos de degradación bajo condiciones controladas de temperatura y humedad	52
5.4.6	Caracterización de las muestras de suelo	52
5.4.7	Métodos analíticos para la cuantificación de atrazina, HA y DEA	53
5.5	Resultados y discusión	54
5.5.1	Propiedades del suelo	54
5.5.2	Adsorción-desorción de atrazina, HA y DEA en el suelo	55
5.5.3	Cuantificación de la concentración de atrazina, HA y DEA en el suelo de la parcela	58
5.5.4	Cuantificación de la concentración de atrazina, HA y DEA en el agua de percolación y subterránea	63
5.5.5	Degradación de atrazina en campo y bajo condiciones controladas en el laboratorio	66
5.6	Conclusiones	68
6.	Transporte y transformación de atrazina a escala parcela agrícola	70
6.1	Resumen	70
6.2	Introducción	70
6.3	Área de estudio	72
6.4	Materiales y métodos	72
6.4.1	Selección de los sitios de muestreo para el monitoreo de atrazina, HA y DEA en el suelo, solución del suelo, agua de percolación y de las pérdidas de atrazina por lixiviación	72
6.4.2	Monitoreo en el suelo	74
6.4.3	Monitoreo en la solución del suelo	74
6.4.4	Monitoreo en el agua del escurrimiento superficial y en la de percolación	77
6.4.5	Monitoreo de las pérdidas de atrazina por lixiviación	78
6.4.6	Experimentos de transporte en régimen transitorio a escala columna inalterada de suelo y condiciones controladas en el laboratorio	80
6.4.7	Métodos analíticos para la cuantificación de atrazina, HA y DEA	83
6.5	Resultados y discusión	85
6.5.1	Dinámica del agua de riego	85
6.5.2	Cuantificación de la concentración de atrazina, HA y DEA en el suelo	87
6.5.3	Cuantificación de la concentración de atrazina, HA y DEA en la solución del suelo	90

CONTENIDO

6.5.4	Cuantificación de la concentración de atrazina, HA y DEA en el agua del escurrimiento superficial y en la de percolación	92
6.5.5	Cuantificación de las pérdidas de atrazina por lixiviación	95
6.5.6	Balance de masas de atrazina a escala parcela agrícola	98
6.5.7	Movilidad y transformación de atrazina a escala columna inalterada de suelo en condiciones controladas en el laboratorio	101
6.6	Conclusiones	109
7.	Capacidad de adsorción de atrazina del suelo en función del número de años bajo riego con agua residual	111
7.1	Resumen	111
7.2	Introducción	111
7.3	Área de estudio	113
7.4	Materiales y métodos	113
7.4.1	Caracterización de las muestras de suelo	113
7.4.2	Experimentos estándar en lote para evaluar la capacidad de adsorción-desorción del suelo	114
7.4.3	Método analítico para la cuantificación de atrazina	116
7.5	Resultados y discusión	116
7.5.1	Propiedades del suelo	116
7.5.2	Adsorción-desorción de atrazina en el suelo con materia orgánica	117
7.5.3	Adsorción-desorción de atrazina en el suelo bajo tratamiento oxidativo con NaClO	119
7.6	Conclusiones	121
8.	Conclusiones generales	123
9.	Recomendaciones	125
	Referencias	126
	Anexos	140

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1.	Herbicidas de mayor uso en cultivos de maíz en los Estados Unidos (2005) como base de acres tratados.	7
Figura 4.1.	Curvas de elución de un soluto inerte para tres tipos de procesos que intervienen en su transporte.	25
Figura 4.2.	Estructura química de la atrazina y sus principales metabolitos.	35
Figura 5.1.	Dirección del flujo superficial del agua durante un evento de riego y localización de sitios de muestreo.	46
Figura 5.2.	Programa de muestreo. MS-1 a MS-9 (muestreo de suelo), MA-1 a MA-3 (muestreo de agua de percolación).	47
Figura 5.3.	Localización de los sitios de muestreo de la red de monitoreo de agua subterránea.	49
Figura 5.4.	Muestreo de agua subterránea en un piezómetro profundo.	49
Figura 5.5.	Isotermas lineales de sorción de atrazina.	55
Figura 5.6.	Isotermas lineales de sorción de hidroxiatrazina (HA).	57
Figura 5.7.	Isotermas lineales de sorción de desetilatrazina (DEA).	57
Figura 5.8.	Distribución de la concentración de atrazina (mg kg^{-1}) en la parcela, en las primeras seis campañas de muestreo de suelo (Prof. 0.15 cm).	59
Figura 5.9.	Distribución de la concentración de atrazina (mg kg^{-1}) en la parcela, en las primeras seis campañas de muestreo de suelo (Prof. 25-40 cm).	60
Figura 5.10.	Distribución de la concentración de hidroxiatrazina (HA) (mg kg^{-1}) en la parcela, en el segundo y sexto muestreo de suelo a las dos profundidades evaluadas.	62
Figura 5.11.	Distribución de la concentración de atrazina (mg L^{-1}) en el agua de percolación (pozos de observación en suelo), en el primer y segundo riego.	63
Figura 5.12.	Distribución de la concentración de atrazina (mg L^{-1}) en el agua de percolación (pozos de observación instalados en la toba), en el primer y segundo riego.	64
Figura 5.13.	Distribución de la concentración de desetilatrazina (DEA) (mg L^{-1}) en el agua de percolación (pozos de observación en el suelo y toba), en el segundo riego.	64
Figura 5.14.	Variación de NaOH (Normalidad inicial - Normalidad en el tiempo n) a lo largo del tiempo experimental en el suelo con atrazina (símbolo hueco) y el suelo sin atrazina (símbolo relleno).	66
Figura 6.1.	Localización de los sitios de instalación de los dispositivos para el monitoreo de la solución del suelo, agua de percolación y lixiviados.	73
Figura 6.2.	Distribución de transectos para la recolección de muestras de suelo.	73
Figura 6.3.	Programa de muestreo MS-1 a MS-4 (muestreo de suelo), MA-1 y MA-2 (muestreo de la solución del suelo y agua de percolación).	74
Figura 6.4.	Esquema de las partes de una cápsula de succión.	75
Figura 6.5.	Formas de instalación de las cápsulas de succión en un perfil del suelo.	76
Figura 6.6.	Instalación de las cápsulas de succión en un perfil del suelo.	76
Figura 6.7.	Esquema de una caja de resina adsorbente para atrazina.	79

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 6.8.	Instalación de las cajas de resina dentro del perfil de suelo.	80
Figura 6.9.	Modelado y muestreo de las columnas.	81
Figura 6.10.	Columna de suelo con base para recolección de lixiviados y electrodos de potencial redox.	82
Figura 6.11.	Dirección de flujo superficial de agua durante un evento de riego.	85
Figura 6.12.	Dinámica del agua de riego durante un evento de riego.	86
Figura 6.13.	Concentración promedio de atrazina (mg kg^{-1}) en el suelo del primer muestreo (MS-1) a la profundidad de 0 a 10 cm (muestras superficiales).	87
Figura 6.14.	Concentración promedio de atrazina (mg kg^{-1}) en el suelo del segundo muestreo (MS-2).	88
Figura 6.15.	Concentración promedio de hidroxiatrazina (mg kg^{-1}) en el suelo del tercer muestreo (MS-3).	89
Figura 6.16.	Concentración de atrazina (mg L^{-1}) en la solución del suelo del primer riego (MA-1).	90
Figura 6.17.	Concentración de atrazina (mg L^{-1}) en la solución del suelo al día siguiente del primer riego.	91
Figura 6.18.	Concentración de atrazina (mg L^{-1}) en las muestras del escurrimiento superficial durante el primer riego (MA-1).	93
Figura 6.19.	Concentración de atrazina (mg L^{-1}) en las muestras del agua de percolación durante el primer riego (MA-1).	94
Figura 6.20.	Masa promedio de atrazina (kg ha^{-1}) lixiviada por unidad de área, en las cajas de resina por perfil.	96
Figura 6.21.	Esquema del balance de masas de atrazina en el ciclo de cultivo del 2014.	100
Figura 6.22.	Velocidad de infiltración (cm min^{-1}) del agua de riego vs. el volumen de agua infiltrado con respecto al volumen de poro del suelo (V/V_0) de la columna C2 durante los cinco riegos aplicados.	103
Figura 6.23.	Velocidad de infiltración (cm min^{-1}) del agua de riego vs. el volumen de agua infiltrado con respecto al volumen de poro del suelo (V/V_0) de la columna C3 durante los cinco riegos aplicados.	103
Figura 6.24.	Velocidad de infiltración (cm min^{-1}) del agua de riego vs. el volumen de agua infiltrado con respecto al volumen de poro del suelo (V/V_0) de la columna C4 durante los cinco riegos aplicados.	104
Figura 6.25.	Curva de elución (concentración vs. V/V_0) del ión Br^- .	105
Figura 6.26.	Curvas de elución de atrazina del experimento de transporte en régimen transitorio de las columnas inalteradas de suelo (primer riego).	107
Figura 7.1.	Localización de los sitios de muestreo de los Vertisoles V_T , V_{56} y V_{100} .	113
Figura 7.2.	Isotermas de adsorción de atrazina (círculos rellenos), desorción 1 (círculos huecos) y desorción 2 (triángulos huecos) en suelo con materia orgánica.	117
Figura 7.3.	Isotermas de adsorción de atrazina (círculos rellenos), desorción 1 (círculos huecos) y desorción 2 (triángulos huecos) en suelo bajo tratamiento oxidativo con NaClO .	119

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1.	Clasificación de los diferentes tipos de herbicidas.	4
Tabla 4.1.	Propiedades físico-químicas de la atrazina.	26
Tabla 5.1.	Características del agua residual, n=3 muestras.	45
Tabla 5.2.	Profundidad de perforación de los pozos de observación.	48
Tabla 5.3.	Propiedades del suelo.	54
Tabla 5.4.	Coeficientes de distribución lineal (K_d) de adsorción y desorción para las isothermas de atrazina, HA y DEA en el suelo, coeficiente de sorción normalizado (K_{oc}), factor de retardo (R) y coeficiente de correlación (r^2).	56
Tabla 5.5.	Tiempo de vida de la atrazina ($t_{1/2}$) y la constante de la tasa de degradación de la atrazina (μ) junto con los coeficientes de determinación (r^2) de la adaptación a una ecuación cinética de primer orden en las dos profundidades del suelo bajo condiciones controladas y de campo.	67
Tabla 6.1.	Profundidad de perforación de los pozos de observación.	77
Tabla 6.2.	Masa total de atrazina lixiviada a lo largo del ciclo de cultivo.	97
Tabla 6.3.	Masa de atrazina retenida en el suelo de la parcela después de su aplicación.	99
Tabla 6.4.	Cuantificación del balance de masas de atrazina a escala parcela agrícola.	100
Tabla 6.5.	Contenido de humedad por columna antes y después de cada riego.	102
Tabla 7.1.	Propiedades físico-químicas de los Vertisoles evaluados.	116
Tabla 7.2.	Coeficientes de distribución (K_d) de adsorción y desorción de atrazina en suelo con MO.	118
Tabla 7.3.	Coeficiente K_{oc} y relación arcilla/CO de los tres Vertisoles evaluados.	118
Tabla 7.4.	Coeficientes de distribución (K_d) de adsorción y desorción de atrazina en suelo bajo tratamiento oxidativo con NaClO.	120

1. Introducción

La creciente necesidad de productos agrícolas, debida al crecimiento demográfico acelerado, ha tenido como consecuencia un incremento en la necesidad de producir mayor cantidad de alimentos a plazos más cortos. Esto último, ha dictado las pautas para una intensificación de las actividades agrícolas, a través de la creación de mayores áreas de irrigación, y la aplicación de agroquímicos para lograr un aumento en los rendimientos de la producción y prevenir emergencias contra plagas. Entre los agroquímicos, los plaguicidas constituyen el grupo de productos químicos industriales más utilizados en la actualidad, de los cuales los herbicidas son los de mayor uso para mejorar la producción agrícola.

La atrazina es un herbicida selectivo sistémico, utilizado como control -pre y post-emergente de malezas de hoja ancha y pastos en general, que actúa por vía radical y se acumula en las hojas impidiendo el proceso fotosintético de las plantas (González-Márquez y Hansen, 2009). Es el herbicida más utilizado en el cultivo de maíz (*Zea mays* L.) alrededor del mundo, principalmente en países como Estados Unidos, China, Brasil, México y Argentina (Kim *et al.*, 2011; LeBaron *et al.*, 2008). Su uso tan extendido se debe, a que mejora de forma importante los rendimientos agrícolas al eliminar la competencia del cultivo con especies no deseadas. Sin embargo, su uso también constituye un factor de riesgo de contaminación ambiental y para la salud humana.

Este compuesto es muy persistente en el medio ambiente; el tiempo de vida media reportado oscila entre 10 y 5824 días (Hansen *et al.*, 2013). Su adsorción a los componentes del suelo es moderada con valores de K_d entre 0.4-3.1 L kg⁻¹ (Müller *et al.*, 2012; Moreau y Mouvet, 1998; Laird *et al.*, 1994). Por lo tanto, debido a su amplio uso, la atrazina representa un riesgo de contaminación para el agua subterránea. Se ha detectado la presencia de este herbicida en el agua superficial con concentraciones entre 4.6 y 15.0 µg L⁻¹ (DR 063 en Sinaloa, México) y en el agua subterránea con valores entre 0.1 y 0.4 µg L⁻¹ (Valle de San Joaquín en California, EUA) (Hernández-Antonio y Hansen, 2011; Lerch *et al.*, 2011; Domagalsky y Dubrovsky, 1992), incluso en concentraciones por encima de la legislación internacional. Algunos problemas de salud relacionados con la presencia de atrazina en el agua potable incluyen efectos agudos como irritación ocular severa, dolor abdominal y diarrea, o efectos crónicos como daño reproductivo y crecimiento fetal. Por esta razón, los límites máximos permisibles para la atrazina en el agua potable en los Estados Unidos de América son 0.003 mg L⁻¹ (USEPA, 2003), mientras que en la Comunidad Europea es de 0.0001 mg L⁻¹ (European Parliament, 1998).

A nivel mundial se han realizado investigaciones enfocadas a entender los procesos de retención y transformación de atrazina y sus metabolitos que ocurren en el suelo, y que determinan su acumulación y transporte (Prado *et al.*, 2014a,b; Hansen *et al.*, 2013; Kim *et al.*, 2011; Moreau & Mouvet, 1998; DeLaune *et al.*, 1997). Una vez que la atrazina es liberada en el ambiente, está sometida a un gran número de procesos físicos, químicos y biológicos simultáneos que incluyen procesos de adsorción-desorción, volatilización, fotólisis, precipitación-disolución, complejación, biodegradación y transporte (Simunek *et al.*, 2013; Ali, 2011).

La adsorción-desorción y degradación de la atrazina ha sido estudiada predominantemente bajo condiciones controladas en el laboratorio mediante experimentos en lote (Müller *et al.*, 2012; Moreau y Mouvet, 1998), experimentos de columna (Prado *et al.*,

2014a, b; Müller *et al.*, 2007; Dousset *et al.*, 1995) o experimentos de incubación (Ke-Bin *et al.*, 2008; Mahía y Díaz-Raviña, 2007). Sin embargo, muy pocos estudios han sido realizados bajo condiciones de campo (Graber *et al.*, 1995), y aún menos han estudiado su comportamiento en suelos regados con agua residual (AR) (Müller *et al.*, 2012; Drori *et al.*, 2005).

En el Valle del Mezquital (VM), ubicado al suroeste del estado de Hidalgo, se siembra entre otros sistemas de producción agrícola, cultivos de maíz (*Zea mays* L.) que han sido regados por inundación con AR cruda durante más de un siglo, y a los que además se aplica el herbicida atrazina para el control de malezas, siendo esta una práctica que se ha realizado durante 20 años aproximadamente. En cada evento de riego de dicho cultivo, se aplica una lámina promedio de AR de 20 cm durante un periodo de tiempo entre seis y ocho horas (Hernández-Martínez *et al.*, 2014), que es el periodo de tiempo que dura cada riego. Con base en lo anterior, se tiene un sistema en donde las parcelas agrícolas sembradas con cultivos de maíz, son regadas con un volumen de AR de entre 1,700 y 3,500 m³ ha⁻¹. Dicho volumen de agua representa aproximadamente 3.5 volúmenes de poro (V_o). Esto implica que con cada riego existe un exceso de agua que pasa a través del perfil del suelo, que puede movilizar a los diferentes solutos involucrados en el sistema. Tal es el caso de compuestos orgánicos como los plaguicidas, al incorporar materia orgánica disuelta (MOD) que puede formar complejos orgánicos con dichos compuestos, o competir por los sitios de sorción del suelo. En este contexto, la presente tesis genera conocimiento al ser de los pocos trabajos realizados en relación al estudio de la atrazina, que evalúan el comportamiento de los tres principales procesos involucrados en su destino ambiental (retención, transformación y transporte), en condiciones de campo en donde el riego de los sitios de cultivo se realiza con AR. El monitoreo de tales procesos, implicó la instalación *in situ* de diferentes dispositivos que permitieron la colecta de muestras antes, durante y después de los eventos de riego realizados a lo largo de un ciclo de cultivo.

Durante el año 2013, se llevó a cabo el monitoreo de la persistencia y migración de la atrazina y dos de sus metabolitos, hidroxiatrazina (HA) y desetilatrazina (DEA) en una de las parcelas estudiadas, para evaluar su movilidad y transformación en el suelo y agua de percolación a lo largo de un ciclo de cultivo. Se evaluó la capacidad de adsorción-desorción del suelo por medio de experimentos en lote y se determinó la degradación de atrazina en campo y bajo condiciones controladas en el laboratorio. La descripción de los trabajos realizados, la metodología empleada para el desarrollo de los mismos y los resultados obtenidos durante este ciclo de monitoreo, se presentan en el capítulo 5. Durante el año 2014, se realizó nuevamente el monitoreo del comportamiento de los tres compuestos, para evaluar su movilidad y transformación en el suelo y agua de percolación en la segunda parcela seleccionada. En este ciclo, se realizaron algunas variaciones en el tipo de muestreo del suelo, se recolectaron muestras de la solución del suelo y se cuantificaron las pérdidas de atrazina por lixiviación a lo largo del ciclo de cultivo. De igual forma, la descripción de los trabajos realizados, la metodología empleada para el desarrollo de los mismos y los resultados obtenidos durante este ciclo de monitoreo, se presentan en el capítulo 6.

Por otro lado, para evaluar el comportamiento de los procesos de adsorción y desorción del suelo para los tres compuestos en función de los cambios en el contenido de materia orgánica del suelo (MOS), como resultado del número de años bajo riego con AR, se realizaron los experimentos en lote correspondientes en el laboratorio; la descripción de estos trabajos, así como los resultados de los mismos se presentan en el capítulo 7.

Cada capítulo incluye la metodología, resultados, discusión y conclusiones del tema abordado. Al final se presenta una conclusión general de la tesis.

1.1. Los herbicidas: usos y riesgos

Desde los inicios de la civilización, una de las principales tareas del hombre ha sido realizar un esfuerzo continuo por asegurar el suministro de alimentos a la población. Actualmente, la capacidad de producción de alimentos se enfrenta a un número cada vez mayor de desafíos, entre los que se encuentra por un lado una población mundial que se espera crezca a casi diez mil millones para el año 2050, y en contraste una proporción decreciente de tierra cultivable (Gupta, 2014). En muchos países, esta presión ha originado una expansión hacia tierras marginales, y normalmente está asociada a la agricultura de subsistencia. En otros, la necesidad de alimentos ha llevado a la expansión del riego y ha obligado a los agricultores a implementar el uso de productos agroquímicos como métodos de prevención y emergencia contra plagas, con el fin de lograr mantener altos rendimientos.

De acuerdo con cifras registradas en la base de datos estadísticos de la Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura (FAOSTAT, 2017), en el período comprendido del año 2000 al 2014, a nivel mundial se consumieron 52,462,000 toneladas de plaguicidas, de los cuales aproximadamente el 2.5% (1,302,000 toneladas) fueron consumidas en México. Así, los plaguicidas constituyen el grupo de productos químicos industriales más utilizados en la actualidad. Estos se clasifican en función del tipo de organismo sobre el que ejercen su efecto, entre los que se encuentran: herbicidas, insecticidas, acaricidas, nematocidas, raticidas, funguicidas y bactericidas.

Los herbicidas son los plaguicidas más utilizados a nivel mundial. El uso de este tipo de agroquímicos han aumentado significativamente los rendimientos de los cultivos al reducir la fuerte competencia de las plantas no deseadas con los cultivos importantes y esenciales (Gupta, 2014). Junto con las variedades mejoradas de cultivos, los herbicidas han aumentado el rendimiento de los cultivos, y disminuido los costos de los alimentos. Los herbicidas son productos químicos que tienen como función eliminar o frenar el desarrollo de plantas herbáceas o leñosas no deseadas (malezas) en tierras agrícolas, actuando como imitadores de hormonas vegetales que pueden controlar la expansión, división celular, formación de brotes o iniciación de raíces de dichas malezas. Los herbicidas pueden ser clasificados de acuerdo al momento de su aplicación, actividad, selectividad, modo de acción y familia química (Tabla 1.1).

La gama de usos de los herbicidas es amplia, al igual que las tasas de aplicación, que varían dependiendo de la sustancia activa y el tipo de maleza de la que se trate. Las formulaciones de los herbicidas también varían de acuerdo con su composición, desde simples soluciones acuosas, gránulos que contienen sólo la sustancia activa y el agente aglutinante, hasta aquellos que contienen muchos coformulantes que ayudan a la solubilidad, la adherencia a la maleza y/o la penetración a través de la cutícula de la planta. La aplicación puede ser antes de que se siembre la semilla del cultivo o durante el crecimiento del mismo (en el caso de los herbicidas selectivos), y en el caso de algunos productos, poco antes de la cosecha para la desecación de las malezas.

Los cultivos que emplean el mayor volumen de estos productos son: maíz, sorgo, caña de azúcar y algodón (LeBaron *et al.*, 2008; Tafuya, 2008).

Tabla 1.1. Clasificación de los diferentes tipos de herbicidas

Criterio	Tipo	Descripción
Momento de aplicación	Pre-siembra	Aplicados en el suelo desde días hasta meses antes de que se siembre el cultivo de interés.
	Pre-emergentes	Aplicados en el suelo después de la siembra del cultivo y antes de la germinación de la maleza.
	Post-emergentes	Usados para eliminar las malezas que ya han germinado.
Actividad	Contacto	Afectan sólo la parte de la maleza en donde fue aplicado físicamente.
	Sistémico	Son adsorbidos completamente a través del follaje o las raíces de la maleza.
Selectividad	Selectivo	Destruyen exclusivamente la maleza.
	No selectivo	Causan la eliminación de todas las plantas en donde se aplica.
Modo de acción	Inhibidores de la fotosíntesis	Producen radicales libres, destruyen la membrana, fomentan la necrosis y desecación.
	Inhibidores de la síntesis de pigmentos	Interfieren con las enzimas y causan la pérdida de la protección contra los radicales.
	Impiden la formación de aminoácidos	Afectan negativamente la membrana celular.
	Impiden la síntesis de lípidos	Afectan negativamente la membrana celular.
	Impiden la división celular	Interfieren con el proceso de mitosis.
Familia química	Inhiben el crecimiento	Imitadores de hormonas vegetales, formando tumores y eliminan los mecanismos de absorción y translocación.
	Alifáticos carboxílicos	
	Amidas, aminoácidos y sales de amonio	
	Benzoicos y ftálicos	
	Benzonitrilos	
	Carbamatos y tiocarbamatos	
	Ciclohexanedionas	
	Dinitroanilinas	
	Éteres difenil	
	Halogenados	
	Herbicidas inorgánicos (de arsénico)	
	Imidazolinonas	
	Fenoles	
	Fenólicos (ácidos, ésteres, sales)	
	Piridinas y piridazinas	
	Ureas y sulfonilureas	
	Triazinas	

(Fuente: modificado de Herrera-Herrera *et al.*, 2016).

LeBaron *et al.*, (2008) mencionan algunas ventajas como consecuencia del uso de herbicidas para el control de malezas, tales como: reducción de la erosión del suelo, conservación de la humedad del mismo disminuyendo la evaporación excesiva causada por el laboreo, así como ahorros significativos en el consumo de combustible. Sin embargo, además de los beneficios que el uso de herbicidas puede tener en la agricultura, también deben considerarse sus efectos ecológicos. El potencial de impacto ambiental negativo debido al mal uso o los accidentes que involucran a los herbicidas, es una preocupación latente debido a las consecuencias directas e indirectas que inciden en los ecosistemas circundantes, ya que estos tienen el potencial para desplazarse hacia diferentes compartimentos naturales como el suelo, aguas superficiales y subterráneas, por lo que el uso indiscriminado puede traer serias consecuencias al medio ambiente y a la calidad de vida humana (OMS, 1998).

Una vez que los herbicidas entran en contacto con el ambiente, éstos son susceptibles a procesos de degradación físicos, químicos y biológicos. Sin embargo, bajo ciertas condiciones dichos herbicidas pueden mantenerse en el ambiente por largos periodos de tiempo (Ortíz *et al.*, 2014). Tal es el caso de los mantos freáticos, sedimentos de cuerpos de agua (ríos, lagos, lagunas, etc.), o en los tejidos de los organismos, incrementando el riesgo potencial al ambiente y a la salud humana (Sherine *et al.*, 2010). Las tasas a menudo excesivas de herbicidas aplicados a los cultivos, han contribuido a la contaminación de aguas superficiales y subterráneas en zonas agrícolas (Lerch *et al.*, 2011; Azevedo *et al.*, 2000; Domagalski y Dubrovsky, 1992).

De acuerdo con la regulación internacional, el grupo de herbicidas que presentan mayor persistencia en el ambiente corresponde a los herbicidas denominados organoclorados (Ortíz *et al.*, 2014), los cuales son compuestos químicos orgánicos constituidos por un esqueleto de átomos de carbono, en los cuales algunos de los átomos de hidrógeno son reemplazados por átomos de cloro. Muchos de estos compuestos pueden llegar a ser cancerígenos y en general, se catalogan como contaminantes orgánicos persistentes, ya que son resistentes a la degradación química y biológica (UNEP, 2011). Aún a bajas concentraciones estos compuestos pueden poseer alta toxicidad debido a su alta solubilidad y a su capacidad de bioacumularse, por lo cual sus efectos pueden ser a largo plazo.

La bioacumulación también es motivo de preocupación ya que con el tiempo, los bajos niveles de herbicidas absorbidos o ingeridos pueden acumularse a niveles tóxicos en los organismos, sus descendientes u organismos que se encuentran en una posición más alta en la red alimenticia (Pierzynski *et al.*, 2005). El suelo y los ecosistemas acuáticos contienen una gran cantidad de microorganismos, muchos de los cuales son benéficos. La contaminación de estos ecosistemas debida a los herbicidas, como cuando se usan inadvertidamente altas concentraciones de estos, o cuando la escorrentía superficial que contiene a dichos herbicidas se introduce en las aguas superficiales, puede resultar en una reducción de la actividad microbiana en dichos compartimentos.

A niveles suficientemente altos, la mayoría de los herbicidas usados también pueden ser tóxicos para los humanos. Algunas investigaciones han demostrado que altas dosis de ciertos herbicidas administradas en animales, pueden causar cáncer, mutagénesis, neuropatía e incluso la muerte (Pierzynski *et al.*, 2005). A pesar de que las concentraciones de los herbicidas administradas en estos experimentos están generalmente muy por encima de los niveles

recomendados por los fabricantes para el propósito del herbicida, debemos seguir siendo conscientes de los impactos potenciales de este tipo de agroquímicos.

En México el uso de herbicidas es una práctica frecuente, sin embargo la cantidad real de estos compuestos que se aplican en los cultivos no se conoce con certeza. En un estudio realizado por *Ortíz et al. (2014)*, se calculó la producción anual total de plaguicidas para el periodo comprendido entre 1994 y 2008 a partir de información obtenida de la Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT). De acuerdo con dichos autores, el promedio anual de consumo en México de plaguicidas es de aproximadamente 35,000 toneladas, mismo que fue corroborado con los datos estadísticos de la FAO para el año 2009, en donde México alcanzó el valor más alto de consumo a nivel mundial en dicho año con 36,300 toneladas seguido de Japón, India y Turquía (FAO, 2012).

A nivel nacional, diversas dependencias están involucradas con la reglamentación de la producción, distribución y uso de plaguicidas. Los aspectos relacionados con el impacto al medio ambiente son regulados por la SEMARNAT, mientras que la eficacia biológica de los productos para uso agrícola está regulada por la SAGARPA. Por su parte la Comisión Federal para la Protección contra Riesgos Sanitarios (COFEPRIS) es un órgano administrativo que tiene a su cargo autorizar el registro y expedición de certificados de libre venta para la exportación de plaguicidas y nutrientes vegetales, así como otorgar permisos de importación de plaguicidas, nutrientes vegetales y sustancias tóxicas o peligrosas. La Comisión Intersecretarial Para el Control del Proceso y Uso de Plaguicidas, Fertilizantes y Sustancias Tóxicas (CICOPLAFEST) es una comisión creada en 1987 facultada para regular la exploración, elaboración, fabricación, formulación, mezclado, acondicionamiento, envasado, manipulación, transporte, distribución, aplicación, almacenamiento, comercialización, tenencia, uso y disposición final de los plaguicidas, fertilizantes y sustancias tóxicas.

Actualmente existen en el mercado un sinnúmero de marcas de herbicidas disponibles, los cuales se relacionan con más de 300 ingredientes activos. En la Figura 1.1 se muestra una gráfica con los diez herbicidas más utilizados en el cultivo de maíz en los Estados Unidos de Norteamérica (*LeBaron et al., 2008*), con base en el porcentaje de acres en donde estos se aplican.

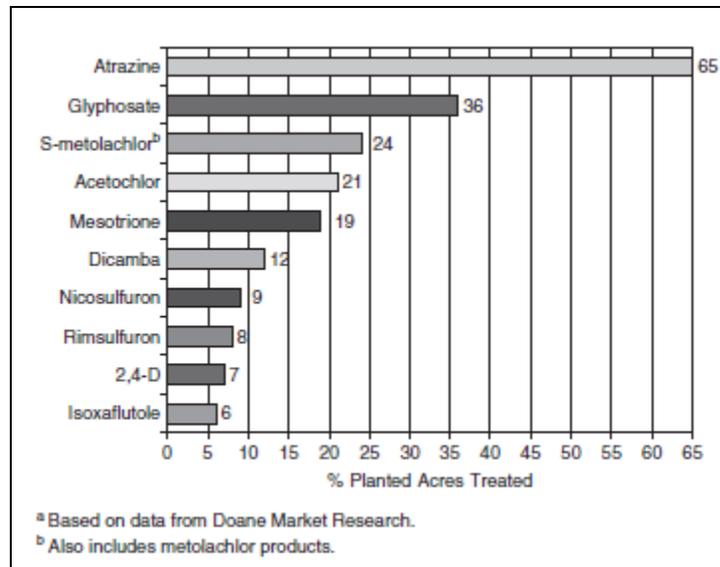


Figura 1.1. Herbicidas de mayor uso en cultivos de maíz en los Estados Unidos (2005), como base de acres tratados (% de acres plantados). Fuente: LeBaron et al., 2008.

Como puede observarse, uno de los herbicidas que más se utilizan en los cultivos de maíz es la atrazina. Este es uno de los herbicidas más ampliamente utilizado en el mundo, principalmente en países como Estados Unidos, China, Brasil, México y Argentina (Kim et al., 2011; LeBaron et al., 2008; Tafoya, 2008). A pesar de ello, en diversos países se han establecido restricciones con respecto al uso de la atrazina, principalmente en países de Europa como Italia y Alemania, en donde se prohibió su uso debido a que se encontraron residuos de este herbicida en cuerpos de agua con concentraciones superiores a las establecidas en la normatividad vigente de ambos países (Hansen et al., 2013). En este sentido, en 1994 el gobierno de los Estados Unidos de América inició una revisión de los herbicidas triazínicos basada en el riesgo potencial cancerígeno debido a la exposición y consumo de alimentos y agua contaminados. En 2003, la USEPA concluyó que se podía continuar utilizando atrazina, siguiendo precauciones y medidas específicas para reducir los riesgos de contaminación. A la fecha, se siguen evaluando los efectos de la atrazina en la salud humana en dicho país (USEPA, 2013). En el caso de México y en la mayoría de los países de América Latina y el Caribe, su aplicación está permitida sin restricción alguna.

Debido a su relativamente alta solubilidad en el agua y baja adsorción en el suelo, así como su elevada persistencia (Nödler et al., 2013), la atrazina es un herbicida con un alto potencial de contaminación de aguas superficiales y subterráneas en zonas agrícolas (Lerch et al., 2011; Azevedo et al., 2000; Domagalski y Dubrovsky, 1992), por lo que es necesario entender los procesos de retención y transformación de este herbicida que ocurren en el suelo y que determinan tanto su acumulación como su transporte.

1.2. El suelo y su capacidad amortiguadora

El suelo se considera como un cuerpo natural que cubre partes de la superficie de la Tierra, que sostiene el crecimiento de las plantas y que tiene ciertas propiedades características debido al efecto integrado del clima y de los organismos que actúan sobre el material parental y cuyo desarrollo está condicionado por el relieve, así como por el periodo de

tiempo durante el cual se han llevado a cabo los procesos que inciden en su formación (Tan, 2009). El suelo es una fábrica biofísica auto reguladora que utiliza sus propios materiales, agua y energía solar, y cumple numerosas funciones tales como: regulador del ciclo hidrológico, proporciona soporte mecánico a las plantas y las abastece de agua, oxígeno y nutrientes, es el hábitat de una gran variedad de organismos, además de servir como filtro y amortiguador de diversas sustancias orgánicas e inorgánicas tanto de origen natural, como antrópico.

Desde un punto de vista adaptado al contexto de desarrollo socioeconómico del siglo XXI, el suelo desempeña diversas funciones para las cuales no existe un sustituto viable. Una de estas funciones es la que lo considera como regulador de la calidad de los recursos del aire, agua, tratamiento de residuos y remediación (Lal y Shukla, 2004).

El suelo actúa naturalmente como un filtro, y esta función se refiere a la capacidad del suelo para eliminar los contaminantes (como patógenos o productos químicos, incluidos los metales pesados) del agua que se filtra a través del suelo mediante la desnaturalización de dichos contaminantes o el tamizado mecánico de las partículas en suspensión (Lal y Shukla, 2004). La capacidad de amortiguamiento del suelo se refiere a su capacidad para resistir o adaptarse a perturbaciones repentinas, como la reacción del suelo a un cambio en su pH. Tanto la capacidad filtro, como la de amortiguamiento, dependen de la reactividad del suelo. Esto último se refiere a las reacciones químicas, físicas y biológicas que se llevan a cabo en el suelo, mismas que dependen de su naturaleza (proporción relativa de los componentes orgánicos e inorgánicos, tamaño de partícula, área superficial específica y densidad de carga).

A pesar de su resiliencia inherente, el suelo es propenso a la degradación o al deterioro de su calidad debido al uso indebido y a la mala gestión en el manejo agrícola, a la contaminación como resultado de la actividad industrial, así como a la contaminación generada por la disposición de residuos urbanos (Lal y Shukla, 2004). Por ejemplo, en la actividad agrícola, se utilizan grandes cantidades de fertilizantes y plaguicidas que, como resultado de las prácticas de manejo utilizadas, pueden ser lixiviados y transportados a mayor profundidad. La capacidad del suelo para filtrar dichos componentes, es a través de uno o más procesos físicos, químicos o biológicos que los remueven eliminan o degradan a medida que el agua pasa a través del suelo en su camino hacia los cuerpos de agua subterránea. La filtración física es directamente análoga al paso del agua a través de una pantalla: el suelo actúa como un tamiz y retiene a las partículas que son muy grandes en su paso por el camino tortuoso que toma el agua a través del suelo, mismo que ofrece múltiples oportunidades para capturar a dichas partículas. El sedimento e incluso las bacterias se pueden eliminar mediante este mecanismo.

Las superficies de las partículas del suelo a menudo son químicamente reactivas y proporcionan múltiples medios a partir de los cuales los contaminantes contenidos en el agua pueden ser adsorbidos por las partículas del suelo, y ser eliminados efectivamente mediante procesos químicos. Muchas partículas de arcilla tienen una carga negativa, y pueden adsorber cualquier componente disuelto en el agua que posea una carga positiva (metales pesados, sales, productos químicos orgánicos y plaguicidas). Otro mecanismo es la formación de enlaces covalentes (intercambio de electrones) que ayudan al suelo a retener muchos productos químicos orgánicos y algunos constituyentes inorgánicos.

El suelo está lleno de vida, particularmente de una gran variedad de microorganismos que tienen la capacidad de degradar o transformar tanto sustancias orgánicas como inorgánicas contenidas en el suelo. Además, los microorganismos del suelo a menudo pueden degradar

específicamente productos químicos orgánicos que pudieran considerarse contaminantes si éstos están presentes en el agua potable (Pierzynski, 2015). Esto es particularmente útil cuando el agua contiene compuestos orgánicos que tienen una gran demanda biológica de oxígeno, y tendría efectos negativos en el agua si no están sujetos primero a una descomposición adicional. Esta condición podría aplicar a los efluentes provenientes de las plantas de tratamiento de AR, a los desechos provenientes de plantas de procesamiento de alimentos y a los desechos generados en instalaciones ganaderas.

Por supuesto, la capacidad del suelo para filtrar y amortiguar a los contaminantes tiene limitaciones que deben ser reconocidas y tomadas en cuenta. Por ejemplo, los suelos arenosos permiten que el agua se mueva rápidamente y tienen una capacidad limitada para adsorber químicamente a los componentes disueltos en el agua, lo que limita su capacidad filtro-amortiguadora. Cualquier suelo tiene una capacidad finita para retener y/o transformar a las sustancias contaminantes que pasan a través de él (Pierzynski, 2015), por lo que la aplicación excesiva de diferentes compuestos químicos, así como el uso de grandes volúmenes de agua para el riego de zonas agrícolas, pueden tener como resultado un detrimento en la capacidad filtro-amortiguadora del suelo, y en consecuencia, la lixiviación de sustancias contaminantes hacia los cuerpos de agua subterránea.

1.3. Uso del agua residual para el riego de zonas agrícolas en el Valle del Mezquital

El agua potable es un recurso cada vez más escaso en las regiones áridas y semiáridas del mundo. El rápido crecimiento de las zonas urbanas de las últimas décadas ha generado un incremento en la demanda de agua para uso y consumo humano, y una de las actividades que consume alrededor del 70% del agua disponible extraída de los cuerpos de agua subterránea es la agricultura (Clothier *et al.*, 2008). En este contexto, el AR constituye una fuente alternativa de agua que promueve la productividad de las zonas agrícolas en donde la disponibilidad de agua para riego es limitada. El reúso de AR es un elemento de la gestión de recursos hídricos que ofrece una opción innovadora y alternativa para la agricultura (Bahri, 1999), ya que proporciona agua y nutrientes, mejora la fertilidad del suelo, reduce los costos de producción por el ahorro de fertilizantes, mejora la productividad agrícola y en consecuencia los rendimientos de los cultivos (Mojid *et al.*, 2010; Qadir *et al.*, 2010; Rutkowski *et al.*, 2007).

El uso productivo del AR para el riego de zonas agrícolas es una práctica ampliamente utilizada principalmente en zonas urbanas y peri-urbanas de los países en vías de desarrollo que carecen de otras fuentes disponibles (Qadir *et al.*, 2010). En la actualidad se riegan más de 300,000 ha con AR en el mundo (Raschid-Sally y Jayakody, 2008). Entre los países en los que se lleva a cabo dicha práctica destacan: China, México, India, Chile, Colombia y Vietnam, siendo en estos países en donde se riegan las extensiones más amplias en las que se utiliza AR para el riego de las zonas agrícolas (Raschid-Sally y Jayakody, 2008).

En México, el VM localizado en un paisaje semiárido al suroeste del estado de Hidalgo y a 80 km al norte del área metropolitana de la Ciudad de México, es la mayor área continua regada con AR cruda del mundo (Raschid-Sally y Jayakody, 2008). El VM recibe desde hace más de 100 años las AR crudas provenientes de la Ciudad de México, esto para resolver el problema de su disposición y tratamiento, y hacer de este sitio una zona agrícola altamente productiva (Ortega-Larrocea *et al.*, 2001). Actualmente, el valle recibe un gasto aproximado de $40 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ de AR cruda mezclada con $12 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ de agua correspondiente a la escorrentía superficial, los cuales son utilizados en el riego de las zonas agrícolas (Blumenthal *et al.*, 2001;

Downs *et al.*, 1999). Su uso para el riego se permitió oficialmente en 1912 y a medida que la descarga de AR aumentaba, la superficie regada también se extendía. Actualmente la superficie regada es de aproximadamente 90,000 ha abarcando a tres distritos de riego: DR-003 (Tula), DR-100 (Alfajayucan) y DR-112 (Ajacuba).

El uso del AR para el riego ha traído consigo ciertos beneficios al valle. Por un lado lo ha convertido en un sitio de alta producción agrícola al introducir al sistema una gran cantidad de nutrientes, logrando un aumento en los rendimientos de la producción de cultivos. Por otro lado ha influido en la recarga del acuífero como producto de los retornos del riego y por la pérdida de agua en los canales de distribución, llegando incluso a la formación de un acuífero somero el cual constituye la principal fuente de abastecimiento de agua de la población local (aproximadamente 700,000 habitantes) y para uso industrial (BGS *et al.*, 1998).

El AR se distribuye a través de un complejo sistema de depósitos de almacenamiento, y canales primarios y secundarios sin revestimiento. Como parte de las prácticas agrícolas, en el VM el riego de las zonas de cultivo se realiza por inundación, con tasas de aplicación media anual entre 1,500 y 2,000 mm ha⁻¹ según los requerimientos del cultivo en cuestión, de acuerdo con las características de textura y profundidad del suelo, así como de la disponibilidad de agua (Gutiérrez *et al.*, 1996).

Como se mencionó anteriormente, el AR constituye una fuente importante de nutrientes, pero también contiene una mezcla de compuestos orgánicos e inorgánicos disueltos y suspendidos, metales pesados y microorganismos patógenos que pueden contaminar al sistema suelo-cultivo-agua subterránea. Estos componentes pueden poner en riesgo a la población que está en contacto de manera directa o indirectamente con alguno o algunos de los compartimentos anteriormente mencionados. Bajo las condiciones de este escenario, el VM ha estado sujeto a diversas investigaciones referentes al efecto del riego con AR en relación a: la recarga del acuífero y la calidad del agua subterránea (Jiménez y Chávez, 2004; BGS *et al.*, 1998), la fertilidad del suelo y la acumulación de metales pesados (Herre *et al.*, 2004; Gutiérrez *et al.*, 1996; Siebe y Fischer, 1996), la productividad del suelo (Jiménez-Cisneros, 1995), los riesgos a la salud por la exposición al uso del AR (Contreras *et al.*, 2017), la dinámica del amonio y el nitrato durante los eventos de riego (Hernández-Martínez *et al.*, 2018) y los cambios en la calidad y cantidad del almacén de materia orgánica del suelo (Sánchez-González *et al.*, 2017). A su vez, también se han realizado algunos trabajos relacionados con la presencia y sorción de fármacos en el sistema agua residual-suelo (Dalkmann *et al.*, 2014; Siemens *et al.*, 2008), así como de la capacidad del suelo para retener contaminantes emergentes (Fonseca-Salazar, 2016; Durán *et al.*, 2012; Murillo-Torres *et al.*, 2012).

En el VM el AR cruda se utiliza para regar, entre otros, sistemas de producción de maíz y alfalfa. Ambos cultivos son tratados con una variedad de plaguicidas, entre ellos la atrazina, la cual ha sido utilizada en el valle para el control de malezas por un periodo aproximado de 20 años. En este sentido, sólo existe un trabajo referente al riesgo de contaminación por el uso de atrazina en los suelos de la región (Müller *et al.*, 2012). En este trabajo se evaluó el impacto del riego con AR en los procesos de retención y transporte de atrazina, en comparación con el comportamiento de dicho herbicida en suelos con riego de temporal. Los autores concluyeron que los suelos regados con AR mostraron una mayor capacidad de retención y en consecuencia una menor capacidad de transporte de atrazina, comparados con los suelos con riego de temporal.

El riego con AR puede cambiar en forma significativa algunas propiedades del suelo, afectando el movimiento del agua y el transporte de contaminantes en la zona vadosa como en el caso de los herbicidas. De acuerdo con la literatura, el riego con AR puede modificar algunas propiedades químicas (pH y contenido de carbono orgánico), físicas (estructura, conductividad hidráulica) del suelo (Gharaibeh *et al.*, 2007; Cook *et al.*, 1994), y biológicas (Broszat *et al.*, 2014).

El destino ambiental de la atrazina en el suelo está controlado por tres procesos básicos: retención, transformación (notablemente degradación) y transporte (Laird y Koskinen, 2008). La sorción de atrazina en la superficie de las partículas del suelo, es el principal medio por el cual ésta es retenida, estando involucrados en dicho proceso la MO y las arcillas (Moreau y Mouvet, 1998). En el proceso de degradación, está involucrada principalmente la actividad de los microorganismos, así como también el proceso de degradación química. Por último, el transporte de atrazina a través del perfil del suelo estará en función de las características físicas del mismo, principalmente la conductividad hidráulica.

En este contexto se considera de suma importancia conocer el comportamiento de dichos procesos, que definen el destino ambiental del herbicida atrazina, en suelos que son regados con AR.

2. Hipótesis

La práctica agrícola de uso intensivo del suelo regado con agua residual cruda en la zona de estudio, puede modificar la retención, transformación y movilidad de la atrazina en el suelo. De acuerdo con estudios previos realizados en la zona de estudio, se sabe que el manejo agrícola provocado por el cambio de uso de suelo, así como el número de años bajo riego con agua residual, han generado un cambio en la cantidad y calidad del almacén de carbono orgánico del suelo que puede incidir en su capacidad para la adsorción-desorción de atrazina del suelo. Adicionalmente, las prácticas de manejo agrícola implementadas en la zona de estudio que están relacionadas con el volumen de agua aplicada para el riego de los cultivos (3.5 volúmenes de poro), pueden propiciar la movilización de la atrazina a través del perfil del suelo. En este contexto, para la realización de este trabajo se plantean las siguientes hipótesis:

- Se espera que a mayor número de años bajo riego con agua residual, la capacidad de adsorción de atrazina del suelo sea mayor.
- La disponibilidad de carbono y nitrógeno presentes en el suelo y en el agua residual usada para el riego, será utilizada preferentemente por los microorganismos del suelo como fuente de energía. Por ello, se espera que la tasa de degradación de atrazina en los suelos estudiados sea menor que la reportada para suelos agrícolas bajo riego de temporal.
- El tipo de riego implementado, así como el volumen de agua residual aplicada en las zonas de cultivo, pueden promover la movilidad de la atrazina y/o de alguno de sus metabolitos, ya sea por escurrimiento superficial o moviéndose verticalmente a través del perfil del suelo. Por tal motivo, se espera que un porcentaje de la atrazina aplicada a los cultivos, se movilice a lo largo de la zona vadosa o incluso hasta el acuífero.

3. Objetivos

3.1. Objetivo general

Evaluar los procesos de retención, transformación y movilidad del herbicida atrazina en suelos regados con agua residual en el Valle del Mezquital.

3.2. Objetivos particulares

- Evaluar la persistencia, movilidad y transformación de la atrazina y sus principales metabolitos hidroxiatrazina (HA) y desetilatrazina (DEA) en una parcela agrícola regada con agua residual, a través del monitoreo de la presencia del herbicida en el suelo, solución del suelo y agua de percolación a lo largo de un ciclo de cultivo.
- Evaluar la tasa de degradación de atrazina y el tiempo de vida media en campo, así como bajo condiciones controladas de temperatura y humedad en el laboratorio.
- Cuantificar las pérdidas de atrazina por lixiviación a escala parcela agrícola a lo largo de un ciclo de cultivo.
- Evaluar la movilidad y transformación de atrazina en régimen transitorio a escala columna inalterada de suelo.
- Evaluar la adsorción-desorción de atrazina en suelos con diferente número de años bajo riego con agua residual.

4. Marco teórico

4.1. El suelo: propiedades y funciones

4.1.1. Componentes del suelo

El suelo es un sistema heterogéneo compuesto por tres fases. La fase sólida, que forma la matriz del suelo y consiste en partículas que varían en composición química, así como en tamaño, forma y orientación. También contiene sustancias amorfas, particularmente materia orgánica que está unida a los granos minerales y puede unirlos en ensamblajes llamados agregados. La fase líquida, que es el agua contenida en el suelo que siempre contiene sustancias disueltas, por lo que debe denominarse adecuadamente como la solución del suelo. Finalmente la fase gaseosa, representada por el aire contenido en el suelo, mismo que comprende una mezcla de algunos gases principales (nitrógeno, oxígeno) y trazas (dióxido de carbono, metano, óxido nitroso).

La fase sólida

La fase sólida está conformada por una fracción inorgánica, que varía en composición química, tamaño, forma y orientación, y una fracción orgánica que puede estar unida a los granos minerales en un ensamblaje denominado agregado.

La fracción inorgánica en los suelos se deriva de los productos resistentes al intemperismo de las rocas y se compone de fragmentos de roca y minerales de diferentes tamaños y composición. De acuerdo con el tamaño de partícula, la fracción inorgánica del suelo puede ser separada en tres grupos principales: arena, limo y arcilla. El grupo de las arenas está definido por partículas que varían en diámetro de 2 a 0.02 mm, que se componen principalmente de minerales como el cuarzo, pero que también pueden estar formados por minerales como feldespatos, micas y otros minerales resistentes. Su presencia en los suelos promueve una condición suelta, que permite el movimiento rápido del aire y el agua. Son químicamente inertes y no poseen cargas eléctricas, por lo que tienen poca capacidad de retención de agua e intercambio de cationes. Las partículas de limo son de tamaño intermedio con diámetro entre 0.02 y 0.002 mm, mineral y físicamente se parecen a las partículas de arena, pero al ser más pequeñas, tienen mayor área superficial. La arcilla es la partícula más pequeña con diámetro menor a 0.002 mm, y representa la fracción coloidal. Posee una carga, la cual es mayoritariamente negativa, aunque también hay partículas con carga positiva (dependiendo de la mineralogía de la partícula), y químicamente es el constituyente inorgánico más activo en el suelo (Tan, 2009).

Los minerales del suelo se pueden distinguir en minerales primarios y secundarios. Los minerales primarios son los que se cristalizan a partir del magma al formarse las rocas ígneas. En los suelos se encuentran predominantemente en la fracción de arena de los suelos. Los principales minerales primarios encontrados en el suelo son: cuarzo, feldespato (ortoclasa, microclina), plagioclasa, micas (muscovita, biotita), ferromagnesianos (hornblenda, olivino), silicato de magnesio y fosfato (apatita).

Los minerales secundarios son minerales que se han derivado del intemperismo químico de los minerales primarios bajo la influencia del clima y la actividad biológica (Ollier, 1975; Birkeland, 1974). Los principales minerales secundarios presentes en el suelo son: arcillas de bajo orden estructural o de rango corto (alofano, imogolita), arcillas minerales cristalinas del

grupo de los filosilicatos (caolinita, halloysita, esmectita, illitas, vermiculita, clorita) y arcillas de sesquióxidos (goetita, hematita, gibsitita).

La fracción orgánica del suelo, también llamada materia orgánica, se deriva de la biomasa del suelo, y consiste de restos de plantas, animales y microorganismos, así como también de los productos de su descomposición. La materia orgánica del suelo (MOS) se puede dividir en dos grupos: 1) materia orgánica en varios grados de descomposición, pero en la cual todavía es visible la morfología del material vegetal (litter); 2) materia orgánica completamente descompuesta, que consiste en numerosos compuestos orgánicos no humificados y humificados (Tan, 1993, 2003; Stevenson, 1967, 1982; Flaig, 1971). Los compuestos no humificados son aquellos que han sido liberados por la descomposición de plantas, animales y tejidos microbianos en su forma original o en una forma ligeramente modificada e incluyen: carbohidratos, aminoácidos, proteínas, lípidos, ácidos nucleicos, lignina, pigmentos y hormonas. Los compuestos humificados son productos que se han sintetizado a partir de estas sustancias no humificadas mediante un proceso llamado humificación, y consisten en un grupo de sustancias denominadas ácidos húmicos y fúlvicos. La fracción orgánica del suelo influye en las propiedades físicas, químicas y biológicas del suelo. Físicamente, aumenta la capacidad de retención de agua del suelo, disminuye la densidad aparente al producir un aumento de la porosidad, y mejora la agregación de las partículas del suelo dando como resultado el desarrollo de estructuras del suelo más estables. Químicamente, aumenta la capacidad de intercambio catiónico, la cual es muy superior a la de los minerales arcillosos, por lo que se considera un componente muy importante en la capacidad de amortiguamiento del suelo.

La distribución espacial de las partículas sólidas en el suelo y los poros asociados se denomina la fábrica del suelo. El tamaño de partícula y composición mineral son algunos atributos de la fase sólida que determinan en gran medida la naturaleza y comportamiento del suelo: su geometría, sus interacciones con fluidos y solutos, así como su compresibilidad y resistencia. Para caracterizar físicamente el material del suelo en términos cuantitativos, se deben definir algunas de sus propiedades, tales como: tamaño de partícula, textura, porosidad, estructura y superficie específica.

La textura se refiere a la proporción relativa de las fracciones de arena, limo y arcilla que componen la fase sólida del suelo. De acuerdo con el tipo de partícula que predomina en el suelo, estos pueden tener una textura fina (suelos predominantemente arcillosos) o gruesa (arenosos). En general, en los suelos arcillosos predominan los poros pequeños (microporos), los cuales son capaces de retener el agua con mayor fuerza evitando que ésta se mueva por efecto de la gravedad. En los suelos arenosos por el contrario, predominan los poros grandes (macroporos), mismos que permiten la rápida infiltración del agua, por lo que se considera que son suelos bien drenados.

Los macroporos suelen ser los espacios entre las unidades estructurales del suelo, y como tales, son los canales principales para el movimiento del aire. Por otro lado, los microporos son los espacios dentro de las unidades estructurales, y son los espacios principales para el almacenamiento de agua. De acuerdo con la literatura, los poros se clasifican, además de su tamaño, por su función respecto al movimiento del agua, se pueden distinguir a los poros del suelo en términos de su tamaño: poros de transmisión (aquellos con un diámetro efectivo $>50 \mu\text{m}$), poros de almacenamiento (con diámetro entre 0.5 y $50 \mu\text{m}$) y poros residuales (con diámetro efectivo $<0.5 \mu\text{m}$) (Wild, 1993).

El arreglo u organización de las partículas en el suelo, es decir la configuración interna de la matriz del suelo, se conoce como la estructura. De acuerdo con la forma, tamaño y orientación de las partículas del suelo, éstas pueden estar asociadas e interrelacionadas de diversas maneras, formando patrones complejos e irregulares por donde el aire y el agua pueden circular a través del suelo. La estructura del suelo puede ser afectada por cambios en las condiciones climatológicas, la actividad biológica y las prácticas de manejo del suelo, y es vulnerable a las fuerzas destructivas de naturaleza mecánica y físico-química. La estructura determina en gran medida la porosidad total del suelo, así como las formas de los poros y el conjunto de sus tamaños. Por lo tanto, la estructura del suelo afecta directamente el contenido y la transmisión del aire y el agua en el suelo.

Finalmente, la superficie específica de las partículas del suelo se puede definir como el área superficial total por unidad de masa, y depende principalmente del tamaño de las partículas del suelo. Las partículas de forma laminar o alargadas, exponen una mayor superficie que las partículas equidimensionales. Dado que las partículas de arcilla generalmente son laminadas, contribuyen en mayor medida a la superficie específica global del suelo (Hillel, 1998). La superficie específica es una propiedad fundamental del suelo, ya que se correlaciona con fenómenos importantes tales como la capacidad de intercambio catiónico, la adsorción y liberación de diversos productos químicos, la capacidad de contracción y expansión, la retención de agua y algunas propiedades mecánicas como la plasticidad y la cohesión del suelo.

La fase líquida

En el suelo la fase líquida se conoce como la solución del suelo, la cual está constituida por agua (solvente) y una mezcla de sustancias disueltas (solutos) tales como iones, compuestos orgánicos, coloides, CO_2 y O_2 . La composición de la fase líquida puede cambiar en función de la entrada y salida de agua en el suelo, así como también por la adición de sustancias derivadas de la actividad antropogénica. El agua que se infiltra en el suelo, puede contener sustancias disueltas (compuestos orgánicos e inorgánicos) que pueden acumularse o lixivarse a medida que el agua se mueve a través del suelo.

La fase gaseosa

La fase gaseosa en el suelo se encuentra alojada en el espacio poroso del mismo, y está constituida por el mismo tipo de gases que se encuentran comúnmente en la atmósfera (CO_2 , O_2 y N_2). Sin embargo, en general el aire del suelo tiene concentraciones más altas de CO_2 y vapor de agua, pero menores de O_2 . La magnitud de estas diferencias depende de factores tales como la respiración microbiana, la aireación del suelo, que depende en gran medida de la porosidad del mismo, así como de la profundidad.

4.1.2. Movimiento del agua en el suelo

El suelo es un medio poroso que permite el paso de agua a través de él. El movimiento de agua en el suelo está condicionado por su nivel de energía potencial. La energía potencial total del agua en el suelo se define como la cantidad de energía necesaria por unidad de masa de agua que debe ser realizada para transportar una cantidad infinitesimal de agua desde una distancia de referencia a otro punto (Singer y Munns, 2002). Así, el agua en el suelo se encuentra sujeta a diversas fuerzas que provocan que su energía potencial sea diferente a la que posee el agua en un estado de referencia estándar (agua pura a presión atmosférica, con temperatura y elevación constantes) (Hillel, 1998). Dicha energía potencial total está dada por

la suma de energías potenciales tales como: el potencial gravitacional (Ψ_g), asociado al campo gravitatorio; potencial osmótico (Ψ_o), asociado a la presencia de solutos en la solución del suelo; potencial de presión (Ψ_p), que a su vez se divide en potencial matricial (Ψ_m), que expresa la influencia de la fuerza de atracción entre la matriz sólida del suelo y el agua, y potencial neumático (Ψ_n), que expresa la influencia de un exceso de la presión del aire sobre una muestra de suelo con determinado contenido de humedad (Brady y Weil, 2017). Con base en lo anterior, el potencial total de agua en el suelo (Ψ_t) puede ser expresado de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\Psi_t = \Psi_g + \Psi_o + \Psi_p \quad (1)$$

Un suelo se encuentra saturado cuando todo el espacio poroso está ocupado por agua, es decir, cuando Ψ_m y Ψ_o son mínimos o despreciables, siendo entonces Ψ_g el que prevalece.

El potencial de agua en el suelo saturado puede expresarse cuantitativamente en términos de energía por unidad de masa, energía por unidad de volumen o energía por unidad de peso; esta última expresión se conoce como carga hidráulica y se cuantifica considerando la altura de una columna de agua. El potencial de agua en el suelo expresado en términos de la carga hidráulica se denota con la letra H y equivale a la suma de la carga gravitacional (H_g) y la carga del potencial de presión (H_p).

El movimiento del agua en un suelo saturado ocurre en respuesta a las diferencias de potencial que experimenta en el interior de la matriz del suelo. El movimiento del agua en el suelo ha sido descrito mediante la Ley de Darcy, en la cual la densidad de flujo (q_s) que pasa por unidad de tiempo a través de una unidad de sección transversal, asumiendo que dicha sección es un medio poroso, uniforme y saturado (suelo), es igual a la conductividad hidráulica saturada del medio poroso (K_s) por el gradiente hidráulico ($\partial H/\partial z$) que se tiene entre dos puntos de dicho medio poroso. La conductividad hidráulica saturada se define como la velocidad de transmisión de agua en el suelo cuando todos los poros se encuentran llenos de agua. El gradiente hidráulico se define como la diferencia de carga hidráulica entre dos puntos (∂H) en la dirección del flujo de agua (∂z) (Hillel, 1998). La ley de Darcy entonces queda expresada de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$q_s = -K_s \frac{\partial H}{\partial z} \quad (2)$$

Donde q es la densidad de flujo o velocidad de flujo (LT^{-1}), K_s es la conductividad hidráulica saturada del suelo (LT^{-1}), y $\frac{\partial H}{\partial z}$ es el gradiente hidráulico o carga hidráulica, que representa la variación de la carga hidráulica en la dirección del flujo; el signo negativo de la ecuación indica que el flujo ocurre en el sentido de cargas decrecientes.

El flujo unidimensional de agua en condiciones no saturadas, se describe a partir de la Ley de Buckingham-Darcy, la cual relaciona la densidad de flujo o velocidad de flujo (q_s) con la conductividad hidráulica y el gradiente de la humedad volumétrica del suelo (θ) o de potencial de agua en el suelo de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$q_s = -K(\theta) \left[\frac{\partial \theta}{\partial z} - 1 \right] \quad (3)$$

Donde q_s es la velocidad de flujo de agua (LT^{-1}), θ el contenido volumétrico de agua en el suelo (L^3L^{-3}), $K(\theta)$ es la conductividad hidráulica del suelo en función del contenido de humedad (LT^{-1}), y $\frac{\partial\theta}{\partial z}$ es la variación de la humedad volumétrica en la dirección de flujo.

Esta ecuación considera dos hipótesis principales: (i) el suelo no contiene membranas semi-permeables para solutos, por lo que el potencial osmótico es despreciable. También considera que el potencial de presión del aire o potencial neumático es igual a cero, por lo que la fuerza que provocan el flujo de agua en un suelo rígido no saturado, es la suma del potencial matricial y el potencial gravitacional; y (ii) la conductividad hidráulica del suelo no saturado es una función del contenido de agua o del potencial de presión.

La ecuación anterior es adecuada cuando se describen procesos de flujo en estado estacionario, en los cuales el flujo de agua a través del suelo permanece constante, por lo que el contenido de agua en el sistema no cambia. Cuando la magnitud y dirección del flujo cambian en el tiempo (flujo transitorio), también lo hace el contenido de agua en el suelo, por lo que se debe introducir la ley de conservación de masa al modelo de Darcy. Esta ley se expresa a través de la ecuación de continuidad, misma que establece que la cantidad de agua que entra al sistema, menos la cantidad de agua que sale del mismo, debe ser igual al cambio en el contenido de agua de dicho sistema. Es decir, si el flujo de agua que entra al sistema es mayor que el flujo que sale, el contenido de agua en el sistema aumenta. Por el contrario, si el flujo de agua que entra es menor al flujo de agua que sale, entonces el contenido de agua en el sistema disminuye. De acuerdo con lo anterior, la ecuación de continuidad relaciona el cambio en el contenido de agua del sistema en el tiempo (θ), con el cambio de flujo en el espacio (q), para un volumen de suelo unitario (Hillel, 1998), de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\frac{\partial\theta}{\partial t} = -\frac{\partial q_z}{\partial z} + \Gamma_w \quad (4)$$

Donde $\frac{\partial\theta}{\partial t}$ es la variación de la humedad volumétrica con respecto al tiempo, Γ_w es la tasa de aporte o pérdida de agua de agua por absorción de las raíces de las plantas o por el intercambio con otras fases.

Si se substituye la ecuación de Buckingham-Darcy, en la ecuación de continuidad, obtenemos la ecuación diferencial de flujo de agua a través de un suelo no saturado, la cual se denomina como la forma potencial matricial de la ecuación de Richards (Kutilek y Nielsen, 1994).

$$\frac{\partial\theta}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} K(\theta) \left[\frac{\partial h}{\partial z} - 1 \right] + \Gamma_w \quad (5)$$

4.2. Transporte de solutos en la zona no saturada del suelo

Cuando el agua fluye en el suelo ya sea como flujo superficial y/o a través de la matriz del suelo, disuelve a los solutos que se encuentran a su paso. Los compuestos que se mueven a través del suelo utilizan como medio de transporte la fase líquida del suelo. El movimiento de solutos en la matriz del suelo está determinado tanto por la naturaleza del compuesto que está presente en la solución (solute), como por la naturaleza del líquido en el cual está presente dicho compuesto (solvente).

El movimiento de solutos dentro de la matriz del suelo es causado por el flujo de agua. Siendo el agua el vector, la velocidad a la cual viajan los solutos a través de la matriz del suelo se conoce generalmente como la *velocidad de agua de poro*, que se define como el flujo volumétrico de soluto a través de un área de sección transversal de suelo, dividido por el contenido volumétrico de humedad de la matriz del suelo (Lal y Shukla, 2004).

Algunos compuestos químicos pueden estar presentes en las tres fases de la matriz del suelo: como un soluto disuelto en el agua del suelo, como un gas en el aire del suelo, y como un ion adsorbido en la materia orgánica del suelo o en las superficies cargadas de las arcillas (Lal y Shukla, 2004). Con base en lo anterior, la concentración total de un soluto estará dada por la suma de las concentraciones de cada una de las tres fases, y se le conoce como *concentración total residente* (C , en unidades ML^{-3}), misma que puede ser expresada matemáticamente como:

$$C = \rho_b C_s + \theta C_l + f_a C_g \quad (6)$$

Donde ρ_b es la densidad aparente del suelo (ML^{-3}), C_s es la concentración adsorbida en la fase sólida (M del contaminante M^{-1} del suelo), θ el contenido volumétrico de agua en el suelo (L^3L^{-3}), C_l es la concentración del soluto disuelto en la solución del suelo (ML^{-3}), f_a es el contenido volumétrico de aire (L^3L^{-3}), y C_g es la concentración del soluto en estado gaseoso (ML^{-3}).

4.2.1. Transporte unidimensional de solutos no reactivos

En el transporte de solutos a través de la matriz del suelo se consideran tres principales procesos: difusión molecular, convección (advección) y dispersión mecánica. Dichos procesos de transporte están condicionados por el contenido de agua del suelo y se describen a continuación.

Transporte difusivo. La difusión es un proceso que resulta a partir del movimiento aleatorio de iones y moléculas en solución, de zonas de mayor concentración a zonas de menor concentración; este fenómeno se denomina difusión molecular (Batu, 2006). Dicho movimiento es proporcional al gradiente de concentración, al área de sección transversal disponible y al tiempo que dura el transporte del soluto (Chesworth, 2008).

La difusión molecular en soluciones es controlada por la primera y segunda Ley de Fick. Se considera que la tasa de transferencia de un soluto por difusión a través de una unidad de área de una sección del suelo, es proporcional al gradiente de concentración normal a la sección (Ali, 2011; Batu, 2006). Así, el flujo de masa por difusión de un soluto a través de una unidad de área está dado por la primera Ley de Fick, que define el transporte difusivo en estado estacionario en una dimensión de acuerdo con la ecuación 7.

$$J_D = -D_m \frac{\partial C}{\partial x} \quad (7)$$

Donde J_D es la densidad de flujo del soluto ($ML^{-2}T^{-1}$), D_m es el coeficiente de difusión molecular en la matriz del suelo, C es la concentración del soluto (ML^{-3}), y $\frac{\partial C}{\partial x}$ es el gradiente de concentración en la dirección en que se evalúa. El signo negativo en la ecuación anterior indica que la migración del soluto es en la dirección hacia donde disminuye la concentración. Por otro lado, el coeficiente de difusión en el suelo (D_m) es ligeramente menor que el coeficiente de

difusión en agua pura (D_0) debido principalmente al patrón de tortuosidad del suelo teniendo que:

$$D_m = D_0 \theta \xi \quad (8)$$

Donde D_0 es el coeficiente de difusión en agua pura, θ es el contenido volumétrico de agua (L^3L^{-3}), y ξ es el factor adimensional de tortuosidad, cuyo valor oscila aproximadamente desde 0.3 a 0.7 para la mayoría de los suelos (Lal y Shukla, 2004; van Genuchten y Wierenga, 1986).

Cabe mencionar que, en la mayoría de los casos, el transporte difusivo ocurre bajo un régimen de estado transitorio, por lo que la tasa de cambio de la concentración del soluto varía con respecto al tiempo. Bajo tales condiciones, la ecuación que se obtiene de la primera Ley de Fick se acopla a la ecuación de conservación de masa, dando como resultado la ecuación conocida como la segunda Ley de Fick.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_m \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (9)$$

Donde $\frac{\partial C}{\partial t}$ es la tasa de cambio de la concentración del soluto con respecto al tiempo.

Transporte convectivo. El transporte convectivo (o transporte advectivo) se refiere al proceso por el cual los solutos son transportados por el movimiento del agua que fluye a través de la matriz del suelo. Bajo condiciones de convección pura, el agua y los solutos disueltos, se mueven a la misma velocidad promedio (Ali, 2011; Batu, 2006). Con base en lo anterior, el flujo de masa total del soluto está relacionado con la ley que rige el movimiento del agua a través del suelo. Por lo tanto, el flujo convectivo de un soluto que pasa a través de una superficie unitaria de suelo puede ser expresada matemáticamente como:

$$J_m = q_s C \quad (10)$$

Donde J_m representa la densidad de flujo de transporte convectivo, es decir la masa de soluto transportada por unidad de área de sección transversal ($ML^{-2}T^{-1}$), q_s es la densidad de flujo volumétrico o velocidad de Darcy (LT^{-1}), y C que es la concentración promedio del soluto en la fase líquida (ML^{-3}). Por otro lado, la velocidad del agua al viajar a través de un medio poroso como el suelo, está definida por la fracción de área transversal ocupada por los poros del suelo o bien, por el volumen de agua que tiene el suelo (θ), de la siguiente forma:

$$v = \frac{q_s}{\theta} \quad (11)$$

Donde v es la velocidad de agua de poro (LT^{-1}).

Transporte dispersivo. El tamaño y forma de los poros en el suelo son diferentes, lo que provoca variaciones en la velocidad del agua que se mueve a través de los poros individuales, derivándose el término de velocidad promedio (Ali, 2011). Tales variaciones en la velocidad, también ocasionan que el soluto sea transportado a diferentes velocidades, lo que conduce a un

proceso de mezcla a lo largo de la dirección del flujo, y por lo tanto a la dispersión del soluto. Debido a la naturaleza pasiva del proceso de dispersión, a menudo se utiliza el término *dispersión mecánica* para describir la mezcla causada por las variaciones locales de la velocidad (Batu, 2006).

De acuerdo con Lal y Shukla (2004) macroscópicamente hablando, el proceso de dispersión es similar al proceso de difusión. Sin embargo, a diferencia de la difusión, el proceso de dispersión se produce sólo durante el movimiento de agua. Con base en lo anterior, el transporte dispersivo puede ser descrito por una ecuación similar al transporte por difusión utilizando la Ley de Fick, tal y como se presenta en la siguiente ecuación.

$$J_h = -\theta D_h \frac{\partial C}{\partial x} \quad (12)$$

Donde J_h representa el flujo dispersivo ($ML^{-2}T^{-1}$), θ es el contenido volumétrico total de agua (L^3L^{-3}), C es la concentración del soluto (ML^{-3}), y D_h es el coeficiente de dispersión mecánica, y se asume que es una función de la velocidad del fluido de acuerdo con:

$$D_h = \lambda v^n \quad (13)$$

Donde λ es la dispersividad y el exponente n es una constante empírica cuyo valor generalmente se asume que es igual a 1.

La mezcla o dispersión que se produce a lo largo de la dirección del patrón de flujo se conoce como dispersión longitudinal, y aquella que se produce en dirección normal al flujo se denomina dispersión transversal. A pesar de que la difusión es un proceso activo, mientras que la dispersión es un proceso pasivo, la mayoría de los análisis sobre el transporte de solutos consideran que ambos procesos son aditivos, debido a que macroscópicamente ambos procesos son similares, teniéndose que:

$$D = D_m + D_h \quad (14)$$

Donde D es el coeficiente de dispersión hidrodinámica longitudinal (L^2T^{-1}).

De este modo, de acuerdo con lo mencionado en los apartados anteriormente descritos, el flujo de solutos en un medio poroso comprende tres componentes: J_D (flujo difusivo), J_m (flujo convectivo), y J_h (flujo dispersivo). Por lo tanto, el flujo total J_s será la suma de los tres anteriores.

$$J_s = J_D + J_m + J_h \quad (15)$$

Así, substituyendo las ecuaciones (7), (10) y (12) en la ecuación (15) se obtiene la siguiente expresión para el flujo de solutos:

$$J_s = -\theta D \frac{\partial C}{\partial x} + qC \quad (16)$$

4.2.2. Transporte unidimensional de solutos reactivos

El agua que fluye a través del suelo, disuelve a los solutos que se encuentran a su paso (sales, fertilizantes plaguicidas, etc.). Estos solutos no sólo se mueven por convección junto con el flujo de agua en el suelo, sino también dentro de la matriz del suelo debido principalmente a los gradientes de concentración. Algunas veces los solutos reaccionan entre ellos y/o con las partículas del suelo de acuerdo con una serie de procesos físicos y químicos (Lal y Shukla, 2004).

La comprensión del transporte de solutos es importante para muchos problemas de manejo en la agricultura, ya que puede ayudar a mejorar el uso eficiente de fertilizantes y plaguicidas dentro de la zona de raíces. Con ello, se pueden disminuir costos para los agricultores, así como problemas de contaminación de las fuentes de agua subterránea por lixiviación o redistribución dentro de la zona no saturada (Lal y Shukla, 2004; Evangelou, 1998).

En los sistemas agrícolas, los agroquímicos pueden ser clasificados con base en la función que desempeñan (nutrientes, plaguicidas, compuestos de desecho, sales, químicos orgánicos, etc). Por otro lado, los agroquímicos o sustancias contaminantes que llegan al suelo se clasifican, dependiendo de su estabilidad química y reactividad, en dos categorías: 1) *solutos conservativos*, que permanecen sin cambios física y químicamente, y sin sufrir reacciones irreversibles, y 2) *solutos no conservativos*, que pueden sufrir reacciones irreversibles y cambiar su fase física o química. A su vez los *solutos no conservativos* pueden ser divididos en *solutos lábiles* y *reactivos*. Los *lábiles* pueden sufrir reacciones físico-químicas, bioquímicas o microbianas reversibles o irreversibles y pueden cambiar su fase física o química con el tiempo. Así también, los *solutos reactivos* experimentan reacciones reversibles o irreversibles con las partículas del suelo por medio de la adsorción, precipitación o disolución.

De acuerdo con lo anterior, para describir el movimiento de solutos reactivos en el suelo, es necesario que a la expresión de transporte de solutos se le incorporen los procesos de adsorción y degradación.

Componente de la adsorción

La ecuación de continuidad establece que:

$$\frac{\partial J_s}{\partial x} = - \frac{\partial}{\partial t}(\theta C + \rho_b S_s) \quad (17)$$

Donde S_s es la concentración del soluto adsorbida al suelo (MM^{-1}), ρ_b es la densidad aparente del suelo (ML^{-3}) y t es el tiempo (T). Al combinar las ecuaciones (16) y (17) se obtiene la siguiente ecuación para el transporte de solutos.

$$\frac{\partial}{\partial t}(\theta C + \rho_b S_s) = \frac{\partial}{\partial x} \left(\theta D \frac{\partial C}{\partial x} - qC \right) \quad (18)$$

Se sabe que los procesos de adsorción e intercambio de solutos pueden ser no lineales y que también dependen de las especies con las que compiten dentro del sistema suelo. De este modo, uno de los enfoques más comunes para describir la relación entre las concentraciones

adsorbidas y las concentraciones en solución, ha sido asumir una adsorción instantánea y linealidad entre C y S .

Para los componentes del soluto que experimentan transferencia entre las fases líquida y sólida de la matriz del suelo, el equilibrio del particionamiento de las especies entre las dos fases se mide comúnmente a partir de pruebas de adsorción en lote o *batch*. En dichas pruebas, un volumen específico de la solución que contiene el analito de interés, se pone en contacto con una masa conocida de suelo por un espacio de tiempo suficiente para permitir que el equilibrio del particionamiento de las especies del soluto ocurra entre la fase líquida y sólida.

A partir de los resultados obtenidos en tales experimentos, se pueden obtener gráficas de los valores de concentración del soluto en solución (C) vs. la concentración del soluto adsorbido a la fase sólida (S_s). A este tipo de gráficas se les conoce con el nombre de isotermas de sorción, misma que puede ser expresada como:

$$S_s = K_D C \quad (19)$$

Donde K_D es el coeficiente de distribución empírico. Substituyendo la ecuación (19) en la ecuación (18), y dividiendo ambos lados con θ se obtiene:

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(C + \frac{\rho_b K_D C}{\theta} \right) = \frac{\partial}{\partial x} \left(\theta D \frac{\partial C}{\partial x} - \frac{q}{\theta} C \right) \quad (20)$$

Si se considera que el perfil del suelo es homogéneo y el contenido de agua y la densidad de flujo son constantes en el tiempo y espacio, la ecuación (19) se reduce a:

$$R \frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v \frac{\partial C}{\partial x} \quad (21)$$

Donde R es el factor de retardo, mismo que está dado por la ecuación:

$$R = 1 + \left(\frac{\rho_b K_D}{\theta} \right) \quad (22)$$

El valor de K_D de la ecuación (19) puede ser obtenido de la pendiente de la línea resultante al graficar la concentración adsorbida (MM^{-1}) contra la concentración en solución (ML^{-3}), es decir, de la isoterma de adsorción. Un valor de K_D igual a cero en la ecuación (22), reduciría el valor de R a 1, lo que indicaría que no existen interacciones entre el soluto y la matriz del suelo.

A la forma generalizada de la ecuación resultante cuando $R=1$, se le conoce como la ecuación de transporte convectivo-dispersivo de solutos (Lal y Shukla, 2004), misma que estaría dada por la ecuación:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v \frac{\partial C}{\partial x} \quad (23)$$

Un valor de K_D positivo resultaría en $R > 1$, lo que sería un indicativo de que existe el proceso de adsorción. En este caso, se agregaría un término adicional a la ecuación (23), tal y como se muestra en la siguiente ecuación:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\rho b}{\theta} \frac{\partial S_s}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v \frac{\partial C}{\partial x} \quad (24)$$

Componente de degradación

Además de la adsorción, otro proceso que debe tomarse en cuenta durante el proceso de transporte miscible, el cual es un proceso reactivo conocido como degradación de primer orden. Por lo tanto, la ecuación de transporte convectivo-dispersivo de solutos reactivos, sujetos a adsorción y degradación de primer orden, en un suelo homogéneo se escribe como (Lal y Shukla, 2004):

$$\frac{\partial}{\partial t} (\theta C_r + \rho b S_s) = \frac{\partial}{\partial x} \left(\theta D \frac{\partial C_r}{\partial x} - v C \right) - \theta \mu_l C_r - \rho \mu_s S \quad (25)$$

Donde C_r es la concentración residente del soluto en solución ($M L^{-3}$), S_s es la concentración adsorbida del soluto ($M M^{-1}$), v es la densidad de flujo volumétrico de agua (LT^{-1}), μ_l y μ_s son los coeficientes de la tasa de degradación de la fase líquida y sólida respectivamente (T^{-1}) (Lal y Shukla, 2004).

4.2.3. Experimentos de transporte de solutos en columnas de suelo

El estudio del movimiento del agua y compuestos orgánicos e inorgánicos en el suelo, resulta una labor compleja debido a la heterogeneidad del mismo, así como por los procesos físicos, químicos y biológicos que ocurren entre el suelo y los solutos. El tipo de interacción y/o transformación que ocurre, depende de las características del suelo, de las propiedades físico-químicas del compuesto de interés, así como de factores climatológicos y ambientales. Uno de los métodos que permite entender los procesos que se dan en el suelo durante el transporte de solutos, es a través de la utilización de sistemas cerrados como las columnas inalteradas de suelo, que permiten estudiar el transporte de un soluto bajo condiciones controladas en el laboratorio. Este método consiste en aplicar un soluto a una columna de suelo y monitorear el comportamiento de la concentración de dicho soluto de interés a la salida de la columna después de su paso a través del suelo.

Los experimentos de transporte en columnas de suelo, permiten estudiar el movimiento de agua y solutos, así como la interacción entre ellos, las reacciones entre la fase líquida y la matriz del suelo durante el transporte. Con este tipo de experimentos, es posible reproducir las condiciones presentes en campo tales como: la relación suelo:solución y el tiempo de contacto entre el suelo y la solución.

4.2.4. Curvas de elución

Cuando pasa un fluido (o soluto) a través de una matriz de suelo que contiene otro líquido en su espacio poroso, el fluido que entra (líquido aplicado) desplaza gradualmente al líquido preexistente (líquido desplazado). El análisis del lixiviado recolectado de la matriz del suelo a una profundidad dada o desde un extremo de una columna de suelo, muestra un cambio en la

composición de la solución lixiviada con respecto al tiempo (Lal y Shukla, 2004). La representación gráfica de la concentración del soluto con respecto al tiempo o al volumen acumulado del lixiviado (volumen de poro), se conoce como curva de elución. A partir de este tipo de gráficas, se pueden identificar los procesos involucrados en la migración de un soluto a través de la matriz de suelo de una columna, así como estimar los parámetros que reflejan dichos procesos.

La forma de las curvas de elución es un reflejo de los procesos físicos y químicos que afectan el movimiento del agua y los solutos en su paso a través del suelo. En la Figura 4.1 se muestran las posibles formas de la curva de elución para tres tipos de procesos que intervienen en el transporte de un soluto inerte.

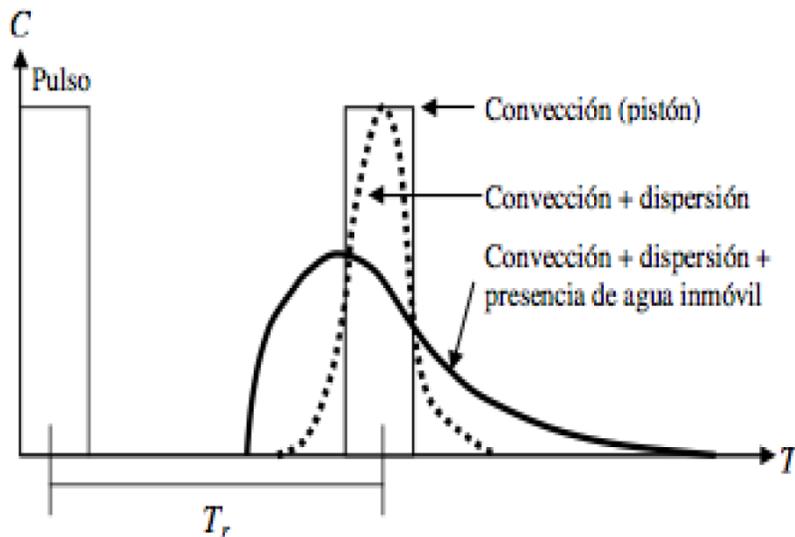


Figura 4.1. Curvas de elución de un soluto inerte para tres tipos de procesos que intervienen en su transporte. (C , concentración del pulso; T , tiempo; T_r , tiempo de residencia del soluto inerte) (Fuente: Pallud, 2000).

De acuerdo con la Figura 4.1, si en el transporte sólo está involucrado el proceso de *convección*, el soluto aplicado a una concentración determinada se desplaza de tal manera que todos los poros del suelo comienzan a contribuir al mismo tiempo, y la concentración del soluto aumenta de cero al valor de la concentración aplicada, tan pronto como pasa un volumen de poro a través de la columna de suelo; a este se le conoce como flujo de tipo pistón (Lal y Shukla, 2004). Si en el transporte del soluto están involucrados los procesos de *convección* y *dispersión*, la distribución de la concentración a la salida de la columna presentará una forma curva y simétrica en torno a T_r , indicando que las velocidades de migración del soluto son variables como resultado del proceso de dispersión, y que cuando pasa un volumen de poro a través de la columna, la concentración del soluto será equivalente a la mitad de la concentración aplicada con el pulso. Finalmente, si en el transporte del soluto además de los procesos de *convección* y *dispersión*, hay presencia de regiones de agua móvil e inmóvil, esto provocará la formación de gradientes de concentración que afectarán el transporte del soluto a través del suelo. En tal caso, la forma de la curva se achatará y será asimétrica en torno a T_r . Cuando se trata de un soluto reactivo, el transporte de dicho soluto a través del suelo se verá afectado adicionalmente por los procesos de interacción físico-químicos que existan entre el soluto y la matriz del suelo. Si como resultado de dichos procesos el soluto es retenido por

las partículas del suelo, la curva de elución se retrasará o desplazará hacia la derecha en el eje x de la gráfica (Lal y Shukla, 2004). Por el contrario, el fenómeno que se presenta es la repulsión del soluto (exclusión aniónica), el tiempo de residencia será menor y la curva se desplazará hacia la izquierda en el eje x.

4.3. El herbicida atrazina, estado del arte: propiedades y procesos que definen su destino ambiental

La atrazina (6-cloro-N²-etil-N⁴-isopropil-1,3,5-triazina-2,4-diamina) pertenece al grupo de los herbicidas triazínicos organoclorados. Es un herbicida selectivo sistémico, utilizado a partir de la década de 1950 como control -pre y post- emergente de malezas de hoja ancha y pastos en general, que actúa por vía radical y se acumula en las hojas impidiendo el proceso fotosintético de las plantas (Müller *et al.*, 2012; González y Hansen, 2009). Es el herbicida más utilizado en el cultivo de maíz alrededor del mundo, principalmente en países como Estados Unidos, China, Brasil, México y Argentina (Kim *et al.*, 2011; LeBaron *et al.*, 2008; Tafoya, 2008).

4.3.1. Propiedades físico-químicas

En su estado sólido puro, la atrazina es un polvo blanco cristalino en forma de gránulos, sin olor y poco volátil. Es moderadamente soluble en agua y se disuelve bien en compuestos como la acetona, el cloroformo o el acetato de etilo. El compuesto grado técnico se comercializa en forma de suspensión, polvo o gránulos y tiene una pureza entre 92% y 99.9 % (USEPA, 1983; IARC, 1991). Las propiedades físico-químicas de la atrazina se presentan en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1. Propiedades físico-químicas de la atrazina

Propiedad	Característica
Peso molecular (C ₈ H ₁₄ ClN ₅)	215.72 g mol ⁻¹
Punto de fusión	175 °C
Presión de vapor	2.89 x 10 ⁻⁷ mm Hg (25°C)
Densidad	1.187 gcm ⁻³
Solubilidad en agua	30 mg L ⁻¹ (25°C)
Constante de Henry	2.96 x 10 ⁻⁹ atm m ³ mol ⁻¹
Potencial de la constante de ionización ácida (pK _a)	1.68 (20°C)
Coeficiente de partición en carbono orgánico (log K _{oc})	1.95 - 2.71
Coeficiente de partición octanol/agua (log K _{ow})	2.33 - 2.8

Fuente: Guillén (2008).

Algunos de los nombres comerciales de atrazina disponibles en el mercado son: Anatraxina 500 F, Atraxex 50 SC, Atraxina 50 F, Atraxina 500 SC, Atraxina Nortox 500 SC, Atraxinax 500, Desyerbal, Gesaprim, Gesaprim 90WG, Herbitrin 500 BR, Novaprim y Sanazina, entre otros (Márquez, 2009; Guillén, 2008).

Debido a la baja solubilidad de la atrazina en agua, en las preparaciones comerciales se adicionan dispersantes con la finalidad de obtener suspensiones estables con altas concentraciones del herbicida y facilitar tanto su manejo como su aplicación (Tafoya, 2008).

El ingreso de la atrazina a la planta se produce principalmente por las raíces, translocándose a través del xilema con la corriente de transpiración, y acumulándose en los meristemas apicales y hojas. Su acción herbicida consiste en bloquear el transporte de electrones entre las plastoquinonas Q_A y Q_B durante la reacción de Hill, provocando la inhibición de la fotosíntesis de hidratos de carbono y la acumulación de dióxido de carbono en el centro de la hoja, que deriva en el daño de estomas y en la inhibición de la transpiración (Tafoya, 2008).

Los efectos tóxicos de la atrazina en el ser humano pueden ser agudos como irritación severa de ojos, dolores abdominales, diarreas y dermatitis por contacto. Los efectos crónicos están relacionados principalmente con daños reproductivos y en el desarrollo fetal (Tafoya, 2008). Debido a su toxicidad y alta movilidad en el suelo, en la Unión Europea se ha prohibido el uso de la atrazina desde 2004 (Müller *et al.*, 2012; LeBaron *et al.*, 2008). Sin embargo, en Estados Unidos es el herbicida más ampliamente utilizado para el control de malezas. En el caso particular de México, la atrazina sigue siendo un herbicida importante, dado que el 12.8% de los herbicidas utilizados contienen atrazina como ingrediente activo (INE, 2000).

Considerando la exposición a largo plazo de la atrazina y sus metabolitos en agua y alimentos, la Agencia de Protección al Ambiente de Estados Unidos (USEPA) determinó un valor de $3 \mu\text{g L}^{-1}$ como límite máximo permisible (USEPA, 2003). A nivel nacional no existe un límite máximo permisible para el contenido de atrazina en agua para uso y consumo humano, por lo que se adopta el límite de $2 \mu\text{g L}^{-1}$ establecido por la Organización Mundial de la Salud (OMS) en el año de 1993 (WHO, 2008).

Por otro lado, los problemas ambientales relacionados con el uso de la atrazina en la actividad agrícola son diversos y de complejidad variada. El problema más importante en este aspecto está relacionado con la liberación de grandes cantidades del herbicida, que se desplazan por la superficie terrestre y penetran en el suelo arrastrados por el agua de riego. Al ser aplicada en el suelo, la atrazina puede ser transportada a diferentes compartimentos del ambiente por medio de volatilización, escorrentía e infiltración, representando el riesgo de contaminar los cuerpos de agua superficiales y subterráneos (Guillén, 2008).

4.4. Procesos que definen el destino de la atrazina en el suelo

Una vez en el ambiente, la atrazina puede permanecer químicamente intacta, o puede degradarse para formar sus metabolitos. Varios autores han reportado la presencia de la atrazina y sus metabolitos en aguas superficiales y subterráneas (Radosevich *et al.*, 1989; Schocken y Speedie, 1984).

La degradación y mineralización de la atrazina puede ser físico-química o un proceso biogeoquímico, siendo más de 15 los metabolitos o subproductos que han sido identificados (Mudhoo y Garg, 2011), de los cuales los cuatro principales son: desetilatrazina (DEA), deisopropilatrazina (DIA), didealquilatrazina (DDA) e hidroxiatrazina (HA).

A nivel mundial se han realizado investigaciones enfocadas a entender los procesos de retención y transformación de la atrazina y de sus metabolitos que ocurren en el suelo, y que

determinan su acumulación y transporte (Kim *et al.*, 2011; Laure *et al.*, 2010; González y Hansen, 2009; Moreau y Mouvet, 1998; DeLaune *et al.*, 1997). En dichos estudios se ha encontrado que parámetros físico-químicos del suelo como el contenido y composición de la MO, contenido de arcilla, pH, así como los microorganismos, juegan un papel preponderante en la adsorción y transformación de la atrazina. Mientras que, los procesos que influyen en su migración están controlados por factores como las propiedades físicas y químicas del suelo, las características del compuesto y sus interacciones con los procesos de retención y transformación, y las condiciones ambientales (Koskinen y Banks, 2008; Reinhardt y Nel, 1993; Weber *et al.*, 1993).

Por todo lo anterior, para realizar un análisis del destino ambiental de la atrazina, se requiere evaluar los procesos básicos que definen el destino de los herbicidas en el suelo: sorción, degradación y transporte (Laird y Koskinen, 2008), para el herbicida y sus metabolitos.

4.4.1. Mecanismos de interacción de la atrazina con los materiales del suelo

Uno de los procesos iniciales que influyen sobre la migración de la atrazina en el suelo es la adsorción, término que se refiere a la atracción y retención de un compuesto (adsorbato) sobre una superficie (adsorbente), generalmente en sistemas líquido/sólido o gas/sólido. En sistemas geoquímicos, esto incluye la sorción de la materia a las superficies de las partículas sólidas minerales, así como también a la materia orgánica (Mudhoo y Garg, 2011).

La sorción, es uno de los principales procesos que afecta las interacciones entre las triazinas, el agua del suelo y las fases sólidas móviles e inmóviles del mismo (Müller *et al.*, 2007). Los herbicidas son adsorbidos tanto en los constituyentes orgánicos, como inorgánicos del suelo. El proceso de sorción depende, por un lado de las características y propiedades del adsorbente, que incluyen la textura, el contenido de MO y arcilla, pH, contenido de agua y su temperatura, así como por las características químicas y estructurales del adsorbato como son su estructura molecular, carga, polaridad, constante de adsorción octanol-agua (K_{ow}), su hidrofobicidad, solubilidad, los enlaces de hidrógeno, el arreglo e interacciones de los fragmentos moleculares y su coordinación (Dragun, 1998).

Por otro lado, la sorción de herbicidas incorpora un amplio intervalo de diferentes mecanismos químicos entre los que se encuentran el intercambio iónico, los puentes catiónicos, interacciones ión-dipolo, intercambio de ligandos, transferencia de carga, enlaces de hidrógeno y fuerzas de Van der Waals (Bailey y White, 1970). De acuerdo con algunos autores, en el proceso de sorción también es importante considerar los cambios a través del perfil del suelo, ya que conforme aumenta la profundidad en el perfil del suelo hay cambios físicos, químicos y biológicos que modifican este proceso (Barriuso *et al.*, 1994; Laird *et al.*, 1992; Wang *et al.*, 1992).

La cantidad de triazina adsorbida por el suelo puede variar desde 0% a 100% del total aplicado, pero típicamente la adsorción en suelos aluviales o sedimentos francos y franco arcillosos está entre el 50% y el 80% (Koskinen y Clay, 1997). La cantidad de superficies de arcilla y la naturaleza de dichas superficies son mucho más importantes que el porcentaje de arcilla en la determinación de la sorción de las triazinas por las arcillas del suelo. El pH del suelo tiene una gran influencia en la sorción de triazinas. Como regla general, la sorción de triazinas aumenta conforme el pH del suelo disminuye (cuando es cercano al pK_a del herbicida).

La cantidad de tiempo que una triazina ha estado en el suelo, también tiene una gran influencia en la sorción.

Otros factores tales como los niveles de carbono orgánico disuelto, la concentración del herbicida, el contenido de agua del suelo y la temperatura del mismo, pueden influir de manera significativa en la sorción de triazinas por el suelo (Laird y Koskinen, 2008).

4.4.1.1. Química de las triazinas

En sistemas acuosos, las triazinas existen ya sea como formas neutras o protonadas (catiónicas), dependiendo del pK_a del compuesto y el pH del sistema. El pK_a de una base orgánica es el pH en un sistema acuoso, donde la mitad del compuesto está presente en forma neutral y la mitad en la forma protonada. Las cloro-s-triazinas son bases muy débiles con valores de pK_a entre 1.6 y 1.9. Las metoxi-s-triazinas y las metiltio-s-triazinas tienen valores de pK_a entre 4.0 y 4.8, y las hidroxil-s-triazinas tienen valores de pK_a mayores a 5.0. En soluciones del suelo (pH de 4.5 a 8.0), las cloro-s-triazinas están mayoritariamente en sus formas neutras. En ese orden de ideas, Ruíz, (2001), Liu *et al.* (1995) y Clay y Koskinen (1988) sostienen que la atrazina es una molécula básica débil que con un pH bajo se protoniza rápidamente, y los suelos con pH en el rango de 4 a 6 la adsorben con mayor facilidad, que suelos con pH mayor.

La solubilidad en agua es una propiedad macroscópica que indica el carácter hidrofílico o hidrofóbico promedio de un compuesto. En una escala molecular, por las funcionalidades hidrofóbicas e hidrofílicas de las triazinas, éstas presentan un comportamiento de solubilidad dual, análogo al presentado por los detergentes. Conforme el pH del sistema acuoso se acerca al valor de pK_a de la triazina, las triazinas se vuelven cada vez más protonadas y su solubilidad aumenta bruscamente.

4.4.1.2. Interacciones de las triazinas con la materia orgánica del suelo

Los principales tipos de superficies con mayor afinidad para la adsorción de las triazinas en el suelo son la MO, las arcillas y los óxidos e hidróxidos. La materia orgánica soluble, puede ser dividida en las fracciones particulada y disuelta, ambas de las cuales pueden adsorber a las triazinas (Mudhoo y Garg, 2011).

Se ha demostrado que la materia orgánica del suelo (MOS) (ácidos húmicos y fúlvicos), tiene gran afinidad por las triazinas (Senesi *et al.*, 1995; Laird *et al.*, 1994). Al respecto, se ha reportado que existe una gran afinidad de la atrazina por los ácidos húmicos (Dutta *et al.*, 2015), lo cual se incrementa en función del grado de aromaticidad de las moléculas orgánicas (Kulikova y Perminova, 2002).

La MOS puede ser vista como una mezcla de materiales húmicos y no húmicos. Los no húmicos están compuestos por los organismos vivos, restos de plantas aún reconocibles, animales y tejidos microbianos y carbón vegetal. En el caso particular de este último, se ha estimado que la cantidad contenida en los suelos varía entre 5% y 30% del total de carbono orgánico, y que este tiene una gran afinidad por muchas moléculas orgánicas, por lo que puede llegar a dominar en la sorción de triazinas siempre y cuando esté presente en cantidades significativas en el suelo (Yang y Sheng, 2003). Dentro de los materiales no húmicos también se incluye a todas las clases diferentes de biomoléculas tales como carbohidratos, proteínas y lípidos (Laird y Koskinen, 2008).

Por otro lado, la mayoría de la MO en los suelos minerales está compuesta por sustancias húmicas, las cuales son un grupo muy heterogéneo de macro moléculas ácidas que no guardan ninguna semejanza física con los compuestos orgánicos de organismos vivos (Laird y Koskinen, 2008). Se cree que los materiales húmicos se forman a través de la degradación oxidativa de tejidos orgánicos, a monómeros relativamente recalcitrantes, seguida por la polimerización de estas sustancias monoméricas en compuestos de alto peso molecular (Laird y Koskinen, 2008).

La unión de triazinas como la atrazina con la MO, parece incluir varios mecanismos. Bajo las condiciones de pH encontradas en los suelos (pH 4-8), se forman enlaces de hidrógeno relativamente fuertes entre los átomos de nitrógeno del anillo de triazina y el ácido carboxílico, fenólico y las amidas orgánicas de los grupos funcionales de la MOS (Kalouskova, 1989). Los protones de los grupos amina de la triazina forman enlaces de hidrógeno con los centros electronegativos en la MO, principalmente los grupos quinona, cetónico y aldehído. Tales enlaces de hidrógeno son favorecidos cuando el pH del sistema está por encima del valor de pK_a de la triazina y por debajo del pK_a del grupo funcional ácido.

La atrazina, por ejemplo, forma complejos a través de los enlaces de hidrógeno con los grupos funcionales de amida y ácido carboxílico que se encuentran en la MO (Welhouse y Bleam, 1993), y posiblemente con los grupos funcionales fenol y quinona. Los enlaces iónicos ocurren cuando las triazinas protonadas, interactúan con los grupos orgánicos aniónicos; se ven favorecidos cuando el pH del sistema está por debajo del pK_a de la triazina y por encima del pK_a del grupo funcional ácido. Sin embargo, en el ambiente del suelo, dicha situación es rara para el caso de las cloro-s-triazinas ($pK_a < 2$).

Finalmente, las interacciones de transferencia de carga que involucran al anillo de triazina como donador de electrones y a los restos aromáticos de las sustancias húmicas como receptores de electrones, pueden contribuir substancialmente a la retención global de los herbicidas triazínicos. Sin embargo, en el caso de las cloro-s-triazinas, este tipo de interacciones con las sustancias húmicas, aparentemente son menos importantes (Martin-Neto *et al.*, 1994).

De acuerdo con lo anterior, se puede decir que la MOS juega un papel importante en la sorción de contaminantes orgánicos, ya que permite la inclusión del soluto en sitios hidrofóbicos intramoleculares, convirtiéndose en una parte fundamental en la eliminación de herbicidas triazínicos como la atrazina (Mudhoo y Garg, 2011).

Es importante mencionar que en el caso particular de sitios agrícolas, en los cuales el riego se lleva a cabo con AR, el contenido de materia orgánica disuelta (MOD) del suelo aumenta debido a la materia orgánica aportada por el AR, así como al aumento del pH de la solución del suelo, que tiene como consecuencia la subsecuente solubilización de la MOS (Fine *et al.*, 2002; Menner *et al.*, 2001; Reemtsma *et al.*, 1999). La MOD afecta la sorción de triazinas, ya que puede formar complejos orgánicos con estas, y/o puede competir con ellas por los sitios de sorción disponibles, aumentando la movilidad de los pesticidas (Zhu *et al.*, 2018; Xia *et al.*, 2015, 2013; Mudhoo y Garg, 2011; Müller *et al.*, 2007). Lo anterior, debido a que la MOD se mueve a través del perfil del suelo aún en la ausencia de zonas de flujo preferencial, y en consecuencia, la formación de complejos entre la MOD y las moléculas de las triazinas, podrían aumentar/acelerar el transporte del herbicida (Mudhoo y Garg, 2011).

También se ha demostrado que el efecto de los coloides orgánicos en la complejación de herbicidas depende de la configuración molecular y/o fracciones químicas (suelos orgánicos húmicos/fúlvicos) de estos coloides. Por ejemplo, se ha demostrado que los ácidos fúlvicos son menos efectivos en la complejación de herbicidas que los ácidos húmicos (Lee y Farmer, 1989).

Algunas características importantes de la MOD para su potencial impacto en la sorción de herbicidas son su concentración (Thomsen *et al.*, 2002; Huang y Lee, 2001; Fang *et al.*, 1998), su biodegradabilidad y su estabilidad (Barton y Karathanasis, 2003), su distribución de tamaño (Williams *et al.*, 1999, 2000; Fang *et al.*, 1998), su polaridad y aromaticidad (Thomsen *et al.*, 2002; Madhun *et al.*, 1986) y su contenido de fracciones hidrofóbicas (Chafetz *et al.*, 2006; Ilani *et al.*, 2005). La sorción de la MOD en los suelos no sólo depende de las propiedades de la MOD adicionada con el AR, sino también de las propiedades del suelo tales como la cantidad y naturaleza de la MOS, arcillas, óxidos de hierro, el pH y la fuerza iónica de la solución del suelo, y la concentración de metales (Lee y Farmer, 1989).

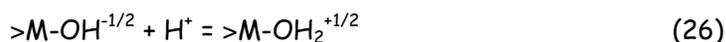
4.4.1.3. Interacciones de las triazinas con los materiales inorgánicos del suelo.

De forma similar a lo señalado en el caso de las interacciones triazinas-fracción orgánica del suelo, la naturaleza y el alcance de estas interacciones dependen tanto de las propiedades de las superficies inorgánicas, como de la química de la solución del suelo. Las superficies inorgánicas en los ambientes del suelo pueden ser agrupadas como superficies sin carga, de carga variable, y de carga permanente.

Las superficies sin carga con puentes de hidrógeno generalmente terminan con oxígenos que son compartidos entre dos tetraedros de silicio, como es el caso de las superficies de caolinita. Las superficies de valencia satisfecha de los minerales del suelo, son relativamente inertes (Sposito, 1984). En realidad, las energías de interacción entre una molécula de agua y las superficies de la caolinita por ejemplo, están por debajo de la entalpía de condensación para dos moléculas de agua. Como resultado, las moléculas de agua no forman enlaces de hidrógeno con estas superficies, factor que ha llevado a diversos autores a concluir que las superficies de valencia satisfecha son hidrofóbicas.

Las triazinas son fácilmente sorbidas en superficies de valencia satisfecha, a través de una combinación de enlaces hidrofóbicos y fuerzas dispersivas (van der Waals). Las cadenas laterales alquilo hidrofóbicas se enlazan directamente con estas superficies, mientras que los anillos polares de las triazinas interactúan con el agua en la solución del suelo. El efecto neto es que la triazina actúa como un surfactante, disminuyendo la energía superficial libre asociada con la interface superficie-agua (Laird y Koskinen, 2008).

Por otro lado, en el ambiente del suelo, las superficies de carga variable finalizan con hidroxilos sin puente ($>M-OH$) que se coordinan con Fe, Al, Mn, Ti o Si. Los hidroxilos sin puente llevan una carga negativa parcial, y en protonación se convierten en moléculas de agua superficial ($>M-OH_2$), con una carga positiva parcial:



Los hidroxilos sin puente coordinados con Fe y Al son comunes y contribuyen a la mayor parte de superficies de carga variable del suelo. Estos hidroxilos existen en las superficies de óxidos e hidróxidos, en oxidróxidos ligeramente cristalinos, y en los bordes laterales o "rotos" de los filosilicatos (Laird y Koskinen, 2008).

Las superficies de carga variable forman fácilmente enlaces de hidrógeno con las moléculas de agua, y por lo tanto son fuertemente hidrofílicas. Los hidroxilos superficiales interactúan con los protones de las moléculas de agua, y enlazan sitios de agua con un sólo par de electrones en los átomos de oxígeno de las moléculas de agua.

En la ausencia de agua, las triazinas son adsorbidas fácilmente en superficies de carga variable; las triazinas pueden interactuar directamente con las superficies a través de enlaces de hidrógeno. El anillo de átomos de N de las triazinas forma enlaces de hidrógeno con las moléculas de agua superficial.

Sin embargo, en sistemas acuosos, las triazinas moleculares no son competitivas con las moléculas de agua, y por lo tanto, no son retenidas en las superficies de carga variable. A pesar de que las triazinas protonadas pueden formar enlaces iónicos con sitios de carga negativa en superficies de carga variable, dicho enlace generalmente está limitado a sistemas poco comunes en los que el pH está por debajo del pK_a de la triazina y por encima del punto de carga cero neta (PCZN) de la superficie, que es el punto de valor de pH donde las cargas positiva y negativa son iguales en magnitud. La falta de sitios favorables en las superficies de carga variable para las cadenas hidrofóbicas laterales de alquilo, es probablemente el factor más significativo que limita la sorción de triazinas en las superficies de carga variable en los sistemas acuosos (Laird y Koskinen, 2008). Además, se ha demostrado que los recubrimientos de oxihidróxidos de Fe y Al en las arcillas del suelo, disminuyen sustancialmente la afinidad de las superficies minerales por la atrazina (Laird *et al.*, 1994).

Finalmente, las *superficies de carga permanente* son el tipo dominante de superficies inorgánicas en suelos de regiones templadas. Ejemplos de superficies de carga permanente incluyen las superficies basales de esmectitas, vermiculitas e illitas.

El carácter hidrofílico o hidrofóbico relativo de las superficies de carga permanente varía de manera importante a escala molecular. Los oxígenos basales cercanos a los sitios de carga son hidrofílicos, mientras que los oxígenos basales a tan solo unos pocos ángstroms de distancia son hidrofóbicos.

Las triazinas interactúan con las superficies de carga permanente a través de una variedad de mecanismos, que incluyen enlaces hidrofóbicos, enlaces de hidrógeno, enlaces de van der Waals y enlaces iónicos. Los enlaces hidrofóbicos ocurren entre las cadenas laterales de alquilo de las triazinas y los nanositos hidrofóbicos en las superficies de carga permanente. El anillo de átomos de N puede formar enlaces de hidrógeno con las moléculas de agua superficiales cercanas. Los enlaces iónicos ocurren entre las triazinas protonadas y los sitios de carga permanente negativa.

El agua está por todas partes en la superficie de los minerales en el ambiente del suelo. Por lo tanto, la fuerza de interacción entre las triazinas y las superficies de carga permanente, también dependen de la competitividad de los diferentes grupos funcionales con respecto al agua para los nanositos superficiales (Laird y Koskinen, 2008).

4.4.2. Cuantificación de las interacciones de la atrazina con el suelo

Debido a que la adsorción controla directa o indirectamente la transformación y transporte de la atrazina, existe un interés continuo en la caracterización tanto mecánica como cuantitativa de cómo son adsorbidas las triazinas en el suelo.

Estudios de la adsorción de triazinas por los constituyentes individuales del suelo y por sorbentes modelo, han sido muy útiles en la evaluación de los mecanismos de adsorción y en la evaluación de la contribución potencial de varios constituyentes para la adsorción de triazinas por el suelo. Sin embargo, asociaciones estrechas entre las sustancias orgánicas, las arcillas silicatadas, y los oxihidróxidos, modifican las propiedades de adsorción de los constituyentes individuales. Tales asociaciones influyen en algunas propiedades del suelo tales como el pH, el área superficial específica, y la disponibilidad de los grupos funcionales, que a su vez influyen en el comportamiento de la adsorción de triazinas.

La adsorción es comúnmente cuantificada utilizando el coeficiente de distribución (K_d), que de manera simplista modela el proceso de sorción como una división o partición de un soluto entre la solución del suelo y los constituyentes sólidos del mismo (Laird y Koskinen, 2008; Müller *et al.*, 2007), es decir que caracteriza la disolución de la fase sólida para predecir la adsorción de los compuestos orgánicos en el suelo (Mudhoo y Garg, 2011). De igual forma, el coeficiente de partición en carbono orgánico (K_{oc}), ha sido usado como una medida cuantitativa de la magnitud en la afinidad de unión de la materia orgánica por los herbicidas.

Así, la adsorción entre ambas especies (i.e. triazinas vs. suelo), puede ser dividida en dos fases (Oren y Chefetz, 2005; Gamble *et al.*, 2000): la fase de adsorción rápida, que incluye procesos superficiales, mientras que la fase lenta (desorción) está relacionada con la difusión dentro y fuera de las sustancias húmicas (Prata *et al.*, 2003).

La adsorción también es cuantificada comúnmente utilizando las isotermas de adsorción, que permiten evaluar la variación en la intensidad de sorción con la concentración de la triazina en solución. Las isotermas de adsorción pueden ser descritas matemáticamente utilizando la ecuación empírica de Freundlich (Ec. 27) o Langmuir (Ec. 28).

$$S=K_f C^{1/n} \quad (27)$$

Donde S es la concentración de la fase sorbida del pesticida después del equilibrio (mmol kg^{-1}), C es la concentración de equilibrio del pesticida en fase acuosa (mmol L^{-1}), y K_f y n , son los coeficientes de Freundlich cuando el valor de n es igual a la unidad, la isoterma se vuelve lineal (K_d). K_d y K_f también son comúnmente utilizados en modelos de lixiviación de solutos para predecir la intensidad de la retención de las triazinas con el suelo bajo diferentes condiciones ambientales.

$$S=kbC / (1+kC) \quad (28)$$

Donde k y b son los coeficientes de Langmuir.

La principal diferencia entre el modelo de sorción de ambas ecuaciones, es que el modelo de Langmuir supone que el sorbente posee un número finito de sitios de adsorción, por lo tanto tiene un nivel de adsorción máximo (b).

Efecto del contenido de arcilla

A pesar de que las triazinas son adsorbidas predominantemente por la materia orgánica del suelo, los minerales arcillosos también tienen una contribución substancial en la sorción de triazinas por el suelo. Basados en la masa, las partículas tamaño arcilla tienen mayor área superficial y más sitios activos que las partículas de tamaño limo o arena. En particular, las esmectitas tienen un gran potencial para influir en la sorción de triazinas, debido a que estas aportan la mayor parte de área superficial inorgánica de los suelos. Pionke y DeAngelis (1980)

sugieren que la sorción debe expresarse sobre la base del área superficial del suelo, en lugar de hacerlo en base a la masa. Sin embargo, los cálculos de área superficial no consideran la naturaleza química de las superficies del suelo, que es igualmente importante que la cantidad total de superficie en la determinación de las capacidades de sorción, y en particular de los mecanismos de sorción de las partículas (Laird y Koskinen, 2008).

Efecto del pH

Como regla general, la sorción de triazinas por el suelo aumenta conforme disminuye el pH. Por ejemplo, en un suelo con pH en el intervalo de 4 a 6, es adsorbida mayor cantidad de atrazina que con un pH de 7 o mayor (Liu *et al.*, 1995; Clay y Koskinen, 1990; Clay *et al.*, 1988).

A valores de pH bajos en el suelo, el intercambio catiónico puede ser el mecanismo de enlace dominante; a pH alto, el enlace de hidrógeno (Welhouse y Bleam, 1993) y la atracción hidrofóbica aumenta en importancia. Se ha documentado que, al agregar fertilizantes con bases amoniacales, el pH del suelo disminuye, por lo que se espera que la adsorción de atrazina aumente y disminuya su desorción. Por el contrario, si el pH del suelo aumenta, el contenido de COD en la solución del suelo también aumenta, lo cual puede provocar la lixiviación de atrazina. Además, pH altos de la solución, promueve la hidrólisis de atrazina a hidroxiatrazina, lo cual puede influir en la sorción.

Efecto del carbono orgánico disuelto

Se ha demostrado que el carbono orgánico disuelto COD en solución, incrementa, disminuye o tiene poco efecto medible en la unión inicial de las triazinas al suelo. No obstante, el contenido de COD parece influir en la liberación de atrazina del suelo (Liu *et al.*, 1995; Clay y Koskinen, 1990), dándose una mayor movilidad del herbicida en presencia del COD. Los ácidos fúlvicos en solución pueden formar complejos con la atrazina o catalizar su hidrólisis a las especies hidroxil (Laird y Koskinen, 2008).

Efecto de la concentración

De acuerdo con algunos estudios, se ha demostrado que la cantidad de herbicida (atrazina) aplicado al suelo influye en la retención de este por el suelo, y en muchos casos, el porcentaje sorbido al suelo disminuye conforme la concentración de dicho herbicida aumenta. Esta tendencia se demuestra por las pendientes de las isoterma de Freundlich ($1/n < 1.0$). Por ejemplo, el valor promedio de $1/n$ para las isoterma de sorción de atrazina obtenido a partir de 43 suelos analizados en diferentes estudios fue de 0.85 (Graber *et al.*, 1995; Liu *et al.*, 1995; Clay y Koskinen 1990; Clay *et al.*, 1988).

Efecto del envejecimiento ("aging")

El tiempo de incubación o envejecimiento de las triazinas en el suelo influye en su retención (Laird y Koskinen, 2008). En etapas tempranas del proceso de envejecimiento, la mayor parte de las triazinas agregadas son desorbidas en forma relativamente fácil.

Sin embargo, con el tiempo, porciones más grandes de la cantidad aplicada llegan a ser desorbidas muy lentamente, o no desorbidas, o incluso se unen al suelo (Laird y Koskinen, 2008). En muchos suelos, incluso las triazinas que han sido agregadas recientemente, no son desorbidas de manera reversible; es decir la isoterma de desorción no coincide con la isoterma de sorción, fenómeno conocido como *histéresis* ($1/n$ -sorción \neq $1/n$ -desorción). Existen diferentes explicaciones propuestas para el fenómeno de histéresis, como por ejemplo, que los

cambios físicos y químicos producidos en la solución del suelo pueden influir en la retención-liberación de las triazinas (Clay y Koskinen, 1990; Clay *et al.*, 1988).

Conforme las triazinas envejecen en el suelo, éstas forman residuos ligados. Dentro de este tipo de residuos, los más estables están asociados con la materia orgánica humificada, especialmente cuando esta última está asociada con la fracción gruesa de las arcillas (0.2-2.0 µm).

4.4.3. Procesos de degradación

La degradación de triazinas en los suelos ocurre a través de procesos abióticos (químicos) y bióticos (microbianos). La evaluación de los procesos bióticos y abióticos que se llevan a cabo para la descomposición de las s-triazinas como la atrazina, es necesaria con la finalidad de identificar las principales vías de degradación y para entender las condiciones del suelo necesarias para que estos mecanismos se lleven a cabo.

De acuerdo con Mudhoo y Garg (2011), existen tres rutas principales de degradación para la atrazina. La primera de ellas es la *hidrólisis* en el átomo de carbono 2, en la cual el cloro es reemplazado con un grupo hidroxilo. Se ha reportado que mientras más bajo es el pH de la solución, más rápidamente es la degradación. El segundo mecanismo implica la *N-desalquilación* del átomo de carbono 4, con la pérdida del grupo etilpropil o carbono 6 con pérdida del grupo isopropil, y finalmente el último mecanismo que implica la *separación del anillo* de triazina. La hidrólisis de la atrazina, producida por un mecanismo químico primario de degradación, da como resultado la formación de hidroxiatrazina (HA), mientras que la N-desalquilación de las cadenas laterales de la atrazina, producen desetilatrazina (DEA) y deisopropilatrazina (DIA) (Figura 4.2).

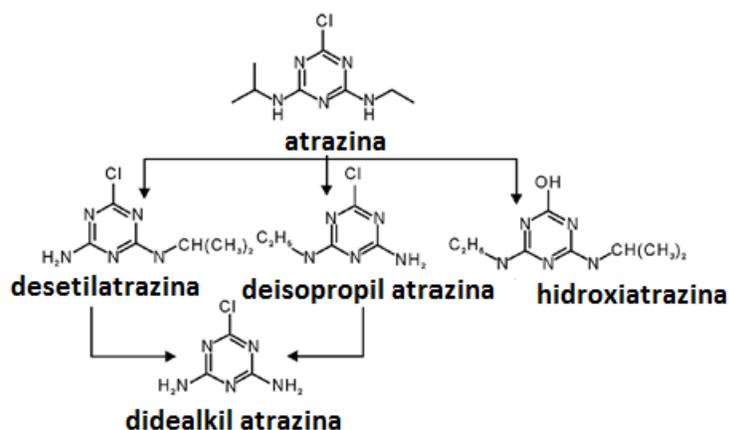


Figura 4.2. Estructura química de la atrazina y sus principales metabolitos (Mudhoo & Garg, 2011).

Prata *et al.* (2003), han reportado que la hidroxiatrazina es uno de los metabolitos más importantes producto de la degradación de atrazina, lo anterior debido a que muestra una mayor retención en el suelo que el resto de los metabolitos.

De acuerdo con Mudhoo y Garg (2011), la hidroxiatrazina y la desetilatrazina, son los productos de degradación más persistentes en los suelos, aunque esto depende de la

profundidad del suelo y del periodo de incubación. La hidroxiatrazina, es el producto de la degradación de atrazina de menor movilidad, mientras que se espera que la desetilatrazina y la deisopropilatrazina, sean los de mayor movilidad (Panshin *et al.*, 2000).

Aunque la presencia de los metabolitos de atrazina es una muestra en cierta forma de la degradación del herbicida, algunos de ellos, especialmente la desetilatrazina y la deisopropilatrazina, tienen toxicidad similar, mayor solubilidad en agua y una interacción más débil con los componentes del suelo que el herbicida original (Mudhoo y Garg, 2011), características que implican una mayor movilidad y riesgo de contaminación de los sistemas de agua subterránea, por lo que se les considera aún más peligrosos que el mismo herbicida.

A continuación, se hace una descripción de los principales factores involucrados en la degradación de triazinas como la atrazina.

4.4.3.1. Procesos de degradación química

La degradación química de las triazinas se lleva a cabo mediante los procesos de hidrólisis y fotólisis, cuando los herbicidas triazínicos se encuentran en forma disuelta o adsorbida en las superficies sólidas del suelo (Honeycutt y Shabacker, 1994). Algunos factores que pueden influir en la degradación química son: cambios en el pH, en la concentración de carbono orgánico del suelo (COS) y su contenido de humedad, siendo los más sobresalientes el pH y el contenido de agua, pues se considera que son los elementos más importantes precursores de la hidrólisis (Widmer *et al.*, 1993). Ying y Williams (2000) mencionan que concentraciones altas de CO en el agua y suelo, favorecen la hidrólisis de la atrazina.

Hidrólisis

La hidrólisis abiótica de las triazinas en el ambiente del suelo es catalizada por los sitios ácidos en las superficies de los constituyentes orgánicos e inorgánicos del suelo (Laird y Koskinen, 2008). Las superficies de dichos constituyentes tienen tanto sitios de ácidos Lewis (que aceptan pares de electrones), como sitios de ácidos Brönsted (que donan protones). No obstante, las triazinas no son competitivas con el agua y los grupos OH para la complejación con sitios de ácidos de Lewis, por lo tanto en el ambiente del suelo la hidrólisis es catalizada principalmente por los sitios de ácidos Brönsted. En la superficie del suelo es posible encontrar cuatro tipos de ácidos Brönsted:

- 1) Grupos funcionales de ácidos orgánicos, tales como carboxilos y fenoles, pueden disociarse con la liberación de un protón.
- 2) Iones hidronio retenidos electrostáticamente en sitios de carga superficial negativa; pueden ser liberados a través de intercambio catiónico.
- 3) Moléculas de agua sin puente, coordinadas con iones metálicos de estructura expuesta; en las superficies de carga variable pueden donar protones.
- 4) Moléculas de agua asociadas con la capa de hidratación de cationes metálicos adsorbidos en los sitios de intercambio iónico; pueden hidrolizar y liberar protones.

La fuerza de la acidez superficial aumenta con la disminución del contenido de agua, e incrementa la electronegatividad de los cationes metálicos intercambiables (Laird y Koskinen, 2008). Los cationes electronegativos retiran electrones de los oxígenos de las moléculas de agua, facilitando la liberación de protones. Debido a este efecto, la acidez superficial aumenta para los materiales del suelo saturados con $K^+ < Na^{2+} < Ca^{2+} < Mg^{2+} < Al^{3+} < Fe^{3+}$.

La acidez superficial de los constituyentes del suelo cataliza la protonación e hidrólisis de las triazinas. La hidrólisis superficial catalizada de las cloro-s-triazinas ocurre en tres pasos básicos:

- 1) La cloro-s-triazina es sorbida como una molécula neutral en una superficie del suelo a través de interacciones hidrofóbicas involucrando las cadenas alquilo laterales y a través de interacciones polares involucrando uno de los anillos de átomos de N y un sitio de ácido Brönsted.
- 2) Después, un protón es transferido del sitio de ácido Brönsted a uno de los anillos de átomos de N.
- 3) La protonación retira la densidad electrónica y facilita el ataque nucleofílico en el átomo de C en la posición.

Los productos netos de estas reacciones son una hidroxil-s-triazina protonada y Cl^- . El Cl^- es repelido electroestáticamente de la superficie debido al dominio de la carga negativa en las superficies del suelo (Laird y Koskinen, 2008). Por otro lado, la hidroxil-s-triazina protonada es retenida en la superficie substancialmente y más estrechamente que la cloro-s-triazina original, debido a la contribución adicional de la interacción electrostática. Así, en el caso de la degradación del herbicida atrazina, la hidrólisis química conduce comúnmente a la obtención de compuestos hidroxilados como la hidroxiatrazina (HA), dietilhidroxiatrazina (DEHA), y la desisopropilhidroxiatrazina (DIHA) (Márquez, 2009). Se ha encontrado que la HA es uno de los productos de degradación más persistentes en los suelos. Por lo anterior, se reconoce a la HA, como el producto de la degradación de atrazina de menor movilidad en el suelo (Mudhoo y Garg, 2011).

Dentro de los factores que pueden influir en la hidrólisis química se incluye el contenido de CO y el contenido de arcilla de gran área superficial para mejorar la conversión hidrolítica (Müller *et al.*, 2007). El pH del suelo afecta en gran medida en los procesos hidrolíticos de la disipación de herbicidas, que depende de la naturaleza misma del herbicida. La degradación hidrolítica es también dependiente de la temperatura.

Fotólisis

La fotólisis es la ruptura de enlaces químicos por causa de la energía radiante. Se llama fotólisis a la disociación de moléculas orgánicas complejas por efecto de la luz, y se define como la interacción de uno o más fotones con una molécula objetivo.

La fotodisociación no está limitada al espectro visible. Cualquier fotón con suficiente energía puede afectar los enlaces químicos de un compuesto químico. Como la energía fotónica es inversamente proporcional a su longitud de onda, la radiación electromagnética con la energía del visible o mayor, como la radiación ultravioleta, rayos x y rayos gamma son usualmente involucradas en tales reacciones.

Muchos herbicidas en solución acuosa están sujetos a fotólisis por la radiación solar, y en los suelos con altos contenidos de carbono orgánico o arcillas, aumenta la degradación fotolítica de químicos orgánicos, que puede ocurrir cuando la superficie del suelo es irradiada por la luz solar. Se ha reportado que tanto los minerales arcillosos como las sustancias húmicas producen especies oxígeno-reactivas cuando son expuestas a la luz del sol (Mansour *et al.*, 1989), y contribuyen a aumentar la fotodegradación. Esta observación es corroborada por diferentes estudios que investigan el impacto del COD en la fotodegradación (Jensen-Korte et

al., 1987). El tipo de minerales arcillosos dominantes presentes en el suelo, también puede influir en la catálisis de las reacciones de foto-oxidación.

4.4.3.2 Procesos de degradación biológica

La degradación biológica o biodegradación es el proceso por el cual los microorganismos degradan compuestos orgánicos complejos naturales o sintéticos, en otros compuestos más simples. La biodegradación es un proceso que ocurre predominantemente en los primeros centímetros de la capa superficial del suelo, que es en donde se lleva a cabo la mayor parte de la actividad microbiana. Los principales agentes involucrados en la degradación biológica son los microorganismos del suelo tales como: algas, hongos, actinomicetos, bacterias y arqueas.

La degradación biológica de las triazinas en el suelo y el agua depende de la presencia y actividad de bacterias naturales del suelo (nativas), así como de hongos que poseen los mecanismos enzimáticos para transformar la molécula de triazina. Se cree que varios factores influyen en la competitividad que existe entre los microorganismos nativos y los aplicados en los suelos y acuíferos. Estos pueden ser divididos en factores bióticos y abióticos incluyendo limitación de nutrientes y especificidad, requerimientos de humedad, aceptores de electrones, pH, temperatura, textura del suelo, porosidad, contenido de MO, producción de antibióticos y bacteriocina, tipos de solutos y concentraciones, número y tipos de otros microorganismos nativos, depredación selectiva por protozoos, y el tiempo de residencia en suelo.

Los compuestos orgánicos son fuentes de carbono, nitrógeno y/o energía para los microorganismos, ya que en el proceso de degradación convierten estos compuestos en otros más simples y por último en CO_2 , CH_4 , y H_2O (Guillén, 2001). Debido a que los microorganismos se desarrollan en presencia y ausencia de oxígeno, la biodegradación puede ser aerobia o anaerobia respectivamente.

La degradación aerobia es un proceso de oxidación catalítica donde los microorganismos tienen como último aceptor de electrones al oxígeno; en estas condiciones pueden degradar los compuestos orgánicos a productos tales como H_2O y CO_2 . La degradación anaerobia, es un proceso de reducción catalítica en el que los microorganismos utilizan como último aceptor de electrones compuestos tales como NO_3^- y SO_4^{2-} . La degradación anaerobia produce compuestos tales como CH_4 , NH_3 y H_2S (Guillén, 2001).

La biodegradación cambia la estructura molecular de las triazinas, y el grado de transformación determina si se lleva a cabo un proceso de degradación o de mineralización completa. La primera se refiere a la descomposición del herbicida a otras moléculas orgánicas más sencillas llamadas metabolitos, mientras que la mineralización es la descomposición del herbicida a compuestos inorgánicos tales como NH_3 , H_2O y CO_2 .

Para que el proceso de biodegradación se lleve a cabo, se deben reunir las siguientes condiciones: (i) debe existir una comunidad de microorganismos capaces de degradar a las triazinas, por lo que estos deben tener las enzimas necesarias para metabolizarlas; (ii) la población de microorganismos debe estar presente donde hayan sido aplicadas las triazinas, y estas últimas deben estar biodisponibles; (iii) las condiciones microambientales deben ser las adecuadas (pH, temperatura, etc.) para el crecimiento microbiano; (iv) debe existir un aceptor final de electrones, que en el caso de la biodegradación aerobia es el oxígeno molecular.

La biodisponibilidad de las triazinas juega un papel importante en su degradación biótica. Las actividades microbianas están fuertemente influenciadas por la temperatura, el contenido de agua del suelo, el pH, la disponibilidad de nutrientes, el tamaño y composición de las especies de la población microbiana y la naturaleza química de la triazina por sí misma. La presencia de la triazina puede aumentar o reducir la actividad microbiana dependiendo de su bio-toxicidad.

Se sabe que la tasa de degradación en el suelo es específica de cada sitio y es dependiente de las propiedades del mismo. El estudio de la cinética de biodegradación en ambientes naturales es a menudo empírico, reflejando un conocimiento elemental de la actividad y las poblaciones microbianas en el ambiente.

Un modelo matemático que se aproxima a la cinética de biodegradación (Ec. 29), fue establecido por Hamaker (1972).

$$dC/dt = kC^n \quad (29)$$

Donde C es la concentración del herbicida (mmol L^{-1}), t es el tiempo (s), k es la tasa de degradación constante y n es el orden de la reacción.

Este modelo postula que la tasa de degradación es proporcional a la concentración del herbicida. Como la degradación de la mayoría de los herbicidas puede ser descrita por la cinética de primer orden, la tasa de degradación k puede ser calculada con la siguiente ecuación:

$$k = (2.303/t) \log (C_0/C_t) \quad (30)$$

donde C_0 es la concentración inicial y C_t es la concentración en el tiempo t . Una vez conocida k , el tiempo de vida media del herbicida ($t_{1/2}$) puede ser derivado por:

$$t_{1/2} = 0.693/k \quad (31)$$

Las cinéticas de biodegradación permiten evaluar coeficientes de biodegradación, con los que se obtiene la vida media de los herbicidas, parámetro que ayuda a evaluar la persistencia de los herbicidas en el ambiente y proporciona conocimientos acerca de la población y actividad microbiana del sistema en estudio.

La degradación de las triazinas en el suelo se produce a través de varias rutas metabólicas, que implica una serie compleja de reacciones que comprenden principalmente reacciones de desalquilación oxidativa o hidrolítica y de decloración antes de la separación del anillo (Mandelbaum *et al.*, 1993). La desalquilación de atrazina procede con preferencia para la eliminación de la cadena lateral etil sobre la cadena lateral isopropil. Típicamente, este proceso de degradación se supone que sigue una cinética de primer orden, con tiempos de vida media estimados que varían desde unas pocas semanas a muchos meses (Mandelbaum *et al.*, 1993).

La biodegradación *in situ* de las triazinas es dependiente de la presencia, número y actividad de microorganismos que poseen la capacidad enzimática apropiada. En el caso particular de la atrazina, se han identificado cepas de microorganismos capaces de degradarla, utilizándola como fuente de carbono, nitrógeno y energía. Las cepas nativas de las bacterias del género *Pseudomonas*, presentan una gran capacidad para degradar las cadenas de la atrazina (Mandelbaum *et al.*, 1995); por ejemplo, *Pseudomonas* sp. ADP, utiliza a la atrazina

como única fuente de nitrógeno. Otra bacteria competente para mineralizar a la atrazina es *Agrobacterium radiobacter* JI4a.

4.5. Uso del agua residual para el riego de campos agrícolas

Como resultado del crecimiento de la población mundial, el aumento de la densidad de habitantes en las zonas urbanas y el uso intensivo de agua para mejorar la calidad de vida, el suministro de agua para consumo humano se ha convertido en una de las principales preocupaciones del mundo actual (Jiménez, 2014a). Esto último ha dado lugar al uso creciente del AR como una fuente alternativa para subsanar la demanda de agua para uso y consumo humano.

Aunque la reutilización de AR es una práctica antigua, realizada durante más de 5000 años (Tzanakakis *et al.*, 2007), se considera una forma innovadora de abordar la escasez de agua, ya que permite tener disponibilidad de agua para múltiples usos y usuarios, cuando los recursos disponibles son limitados. Actualmente, el uso de AR es una práctica que ha ido aumentando significativamente, principalmente en regiones áridas y semi-áridas del mundo, donde la escasez de agua de primer uso es cada vez mayor debida al cambio climático asociado con el calentamiento global.

Hoy en día existen diferentes formas de reutilización del AR, que se pueden agrupar en cuatro categorías: agrícola, municipal, industrial y ambiental. A nivel mundial, el riego agrícola consume la mayor parte del AR reutilizada, aunque no siempre se realiza a través de proyectos planificados (Jimenez, 2014b). El uso de AR ofrece una opción alternativa para la agricultura. Sin embargo, posee un carácter ambivalente al ser un desecho que fecunda la tierra, y un recurso que puede alterar la calidad del agua subterránea y causar serios problemas de contaminación.

El AR está definida como una combinación de uno o más de los siguientes componentes: (i) efluentes domésticos considerados como agua negra (excretas, orina y lodo fecal) y aguas grises (residuos de cocina y baño); (ii) agua de establecimientos comerciales e institucionales, incluidos hospitales; (iii) efluentes industriales, agua pluvial y otras escorrentías urbanas; (iv) efluentes agrícolas, hortícolas y acuícolas, ya sea como materia disuelta o suspendida (von Sperling, 2007). Dependiendo del origen, el AR puede contener diferentes componentes orgánicos e inorgánicos tales como: nutrientes (nitrógeno, fósforo, potasio), metales pesados (cadmio, cromo, cobre, mercurio, níquel, plomo y zinc), contaminantes orgánicos (bifenilos policlorados, hidrocarburos poliaromáticos, plaguicidas) y compuestos orgánicos biodegradables, microcontaminantes (medicamentos, cosméticos, detergentes), microorganismos patógenos (virus, bacterias, protozoarios y helmintos), mismos que pueden convertir al AR en una fuente potencial de contaminantes (von Sperling, 2007).

4.5.1. Componentes del agua residual y su efecto en los procesos de retención, transformación y transporte de atrazina.

Los riesgos asociados al uso del AR para el riego en zonas agrícolas, pueden analizarse desde dos perspectivas con respecto a los compuestos orgánicos derivados de la actividad antropogénica. Por un lado, los compuestos orgánicos contenidos en el AR pueden absorberse y acumularse en las plantas, ingresando a la cadena alimenticia. Por otro lado, el riego con AR también puede movilizar a diferentes compuestos orgánicos, entre ellos los plaguicidas que son

aplicados en el suelo de los campos agrícolas para el adecuado desarrollo de los cultivos, afectando así su persistencia y biodisponibilidad (Müller *et al.*, 2007). Los factores del riego con AR que pueden influir en la movilidad y destino de los plaguicidas incluyen: las características del agua, el manejo del riego (especialmente el volumen de agua aplicado) (Gardner y Branham, 2001; Seol y Lee, 2001), así como también las prácticas agrícolas que están relacionadas con la aplicación de los plaguicidas antes de la aplicación del riego (Nelson *et al.*, 2000).

El destino ambiental del herbicida atrazina está controlado principalmente por tres procesos básicos que se llevan a cabo en el suelo: retención, transformación y transporte. Los factores clave que gobiernan la retención de atrazina incluyen: el contenido de MO y arcilla, el pH, el contenido de agua y la temperatura. El riego con AR puede afectar la retención de atrazina principalmente al incorporar MOD al sistema (Seol y Lee, 2001), así como al alterar el pH y la composición electrolítica de la solución del suelo (Cameron *et al.*, 2003; Bond, 1998). La MOD aportada por el AR, así como el aumento del pH del suelo, pueden provocar la solubilización de la MOS (Fine *et al.*, 2002; Menner *et al.*, 2001; Reemtsma *et al.*, 1999). De acuerdo con Müller *et al.* (2007), la MOD puede formar complejos con los herbicidas, y/o competir con ellos por los sitios de sorción, aumentando la movilidad del herbicida. Otro aspecto importante que interviene en la retención de atrazina, es la interacción de ésta con los surfactantes y solventes que contienen las AR, debido que estos pueden incrementar la solubilidad de herbicidas hidrofóbicos como la atrazina (Vigon y Rubin, 1999).

La degradación de atrazina en el suelo ocurre a través de procesos químicos y biológicos. Entre los procesos químicos se encuentran: la hidrólisis, oxidación-reducción, deshalogenación y fotólisis. Al alterarse el pH de la solución del suelo e incrementarse el contenido de MOD por el riego con AR, se ven afectados los procesos hidrolíticos de disipación de los herbicidas, así como la producción de especies reactivas de oxígeno que cuando son expuestas a la luz del sol, contribuyen a aumentar la fotodegradación (Jensen-Korte *et al.*, 1987). En la degradación biológica, los microorganismos son los principales agentes involucrados en la degradación del herbicida. El riego con AR puede influir en la degradación microbiana, modificando el estado de humedad del suelo y la disponibilidad de nutrientes, al proporcionar carbono y nitrógeno en exceso y fácilmente disponibles, reduciendo el uso de la atrazina como una fuente de energía (Cook, 1987). Se ha reportado que, la adición de microorganismos a través del riego con AR puede inducir competencia entre los microorganismos nativos y los inducidos por el riego, teniendo como resultado cambios en la composición de las comunidades microbianas (Roane y Kellogg, 1996).

El riego con AR influye en el transporte de atrazina a través del escurrimiento superficial y la lixiviación, al formarse complejos solubles entre el herbicida y la MOD contenida en el AR (Huang y Lee, 2001), y al alterar las propiedades físicas e hidráulicas del suelo (Magesan *et al.*, 1999). El impacto del riego con AR en el escurrimiento superficial depende de factores tales como la topografía del terreno, el manejo del riego, el tipo de suelo y su contenido de humedad, así como la conductividad hidráulica del mismo (Müller *et al.*, 2007). Una tasa de infiltración baja ha sido atribuida a la formación de costras y a la pérdida de la estructura del suelo causada por la disolución de la MO de éste (Mamedov *et al.*, 2000).

5. Destino de la atrazina en el suelo de un campo de maíz regado con agua residual

5.1 Resumen

El comportamiento del herbicida atrazina ha sido estudiado principalmente en experimentos de laboratorio, pocas veces directamente en el campo, y aún menos en parcelas agrícolas regadas con AR. En el VM en el estado de Hidalgo, los cultivos de maíz (*Zea mays* L.) han sido regados con AR cruda por más de 100 años. El herbicida atrazina ha sido aplicado a los cultivos de maíz para el control de malezas durante 20 años. Los objetivos de investigación de este capítulo fueron: (i) evaluar la persistencia, transformación y movilidad de la atrazina y sus principales metabolitos HA y DEA en un campo de maíz regado con AR a lo largo de un ciclo de cultivo; (ii) evaluar el comportamiento de los procesos de adsorción-desorción de los tres compuestos por medio de experimentos estándar en lote (experimentos *batch*); y (iii) evaluar la tasa de degradación de la atrazina y su tiempo de vida media en condiciones de campo, así como bajo condiciones controladas de temperatura y humedad en el laboratorio. Se recolectaron muestras de suelo (0-15 y 25-40 cm) antes y después de tres eventos de riego en una parcela agrícola de 2 ha. Adicionalmente, se recolectaron muestras de agua de percolación por debajo de la zona de raíces y hasta 5.0 m de profundidad. La degradación de la atrazina se estudió mediante el cálculo de la tasa de disipación considerando los datos de campo. La atrazina se detectó en el suelo y en el agua de percolación durante los dos primeros eventos de riego después de su aplicación. Se detectó la presencia del metabolito HA en las muestras de suelo del primer y tercer evento de riego ($\sim 0.08 \text{ mg kg}^{-1}$), mientras que el metabolito DEA sólo estuvo presente en el agua de percolación de las muestras correspondientes al segundo riego (0.03 mg L^{-1}), así como también en el agua subterránea ($\sim 0.02 \text{ mg L}^{-1}$) de un piezómetro profundo (24 m). Los experimentos en lote mostraron que el suelo tiene una mayor afinidad por la atrazina ($K_d = 5 \text{ L kg}^{-1}$) que por los metabolitos HA y DEA ($K_d = 1.3 \text{ L kg}^{-1}$). El valor del tiempo de vida media de la atrazina fue de 16 días en condiciones de campo. La moderada capacidad filtro del suelo y la tasa de degradación relativamente rápida, parecen impedir el transporte de la atrazina y sus metabolitos hacia la zona no saturada. Sin embargo, se recomienda establecer un programa de monitoreo con intervalos de tiempo más cortos durante los primeros días después de la aplicación de atrazina. Se concluye que, el volumen de AR aplicado para el riego de la parcela agrícola estudiada, explica la movilidad de los tres compuestos evaluados.

5.2 Introducción

El VM, localizado al suroeste del estado de Hidalgo en la porción central de México, ha recibido desde hace más de un siglo el AR cruda proveniente de la Ciudad de México (Siebe *et al.*, 2016). Dicha actividad, lo ha convertido en una zona de alta producción agrícola, así como también ha provocado la formación de un acuífero somero producto de los retornos del riego (BGS *et al.*, 1998; del Arenal, 1985), a partir del cual se abastece la población local de aproximadamente 700 000 habitantes. En el VM se utiliza atrazina para el control de malezas en los cultivos de maíz desde hace aproximadamente 20 años. Mensualmente para el riego, se aplican láminas de 20 cm de altura que se mantienen sobre las parcelas agrícolas por periodos de seis a ocho horas. Además del volumen de agua aplicado, el riego con AR aporta MO y nutrientes que pueden influir en los procesos involucrados en la retención, transformación y movilidad de la atrazina.

La atrazina (6-cloro-N²-etil-N⁴-isopropil-1,3,5-triazina-2,4-diamina) es un herbicida selectivo sistémico, utilizado a partir de la década de 1950 para el control -pre y post-emergente de malezas de hoja ancha, que actúa por vía radical y se acumula en las hojas impidiendo el proceso fotosintético de las plantas (Müller *et al.*, 2012; González y Hansen, 2009). En la actualidad, la atrazina sigue siendo uno de los herbicidas de mayor uso en cultivos de maíz, sorgo y caña de azúcar principalmente en países como Estados Unidos, China, Brasil, México y Argentina (Kim *et al.*, 2011; LeBaron *et al.*, 2008).

La persistencia de la atrazina y su movimiento a través del suelo son factores clave que influyen en su potencial para contaminar los acuíferos y el agua subterránea. Son varios los estudios realizados que se han enfocado a entender los procesos de adsorción y transformación que ocurren en el suelo con respecto al uso de la atrazina, y que determinan su acumulación y transporte (Hansen *et al.*, 2013; Kim *et al.*, 2011; Mudhoo y Garg, 2011; Laure *et al.*, 2010; González y Hansen, 2009; Moreau y Mouvet, 1998). El destino de la atrazina en el suelo depende de diversos factores ambientales, como las condiciones climáticas (Leistra, 1986); interacciones entre el flujo de masas, difusión, rutas de dispersión hidrodinámica del agua y solutos (Tasli *et al.*, 1996); estabilidad del herbicida, sorción en el suelo por las arcillas (Calvet *et al.*, 1980) y MOS (Boesten, 1987) y su metabolismo llevado a cabo por los microorganismos del suelo.

El proceso de adsorción de atrazina depende, por un lado de las características y propiedades del adsorbente, tales como su textura (área superficial), contenido de MO y arcilla, pH del suelo, así como su contenido de agua y la temperatura del suelo (Müller *et al.*, 2007), pero también las características químicas y estructurales del herbicida como son su estructura molecular, carga, polaridad, Kow, hidrofobicidad, solubilidad y los enlaces de hidrógeno (Dragun, 1998). La degradación de atrazina se lleva a cabo a través de reacciones tanto biológicas como químicas (Hansen *et al.*, 2013; Mudhoo y Garg, 2011; Mandelbaum *et al.*, 2008). La degradación biológica ocurre a través de la actividad de los microorganismos, y es considerada como el principal proceso por el cual se transforma este herbicida (Monard *et al.*, 2011; Steinheimer, 1993), siendo sus principales productos de degradación la desetilatrazina (DEA) y desisopropilatrazina (DIA) (Mudhoo y Garg, 2011). En lo que se refiere a la degradación química, esta se lleva a cabo mediante procesos como la hidrólisis y fotólisis. La hidrólisis da como resultado la formación de productos hidroxilados, siendo el principal producto de degradación la hidroxiatrazina (HA) (Prata *et al.*, 2003; Ma y Selim, 1996). La movilidad de la atrazina en el suelo depende de la textura, del contenido de MO, del drenaje del suelo y de la cantidad de agua aplicada ya sea por lluvia o por riego (Hansen *et al.*, 2013).

En un contexto de riego con AR, son varios los factores en los que dicha práctica puede influir con respecto a la movilidad y destino de la atrazina. Tales factores incluyen las características físico-químicas del AR, las prácticas de riego (especialmente el volumen de agua aplicada en el riego), así como las prácticas agrícolas tales como la aplicación del herbicida previo a la aplicación del riego (Nelson *et al.*, 2000). Las características del AR incluyen el contenido de MOD, pH y su composición iónica (Müller *et al.*, 2007). De acuerdo con estos autores, el aporte de MOD contenida en el AR afecta la adsorción de herbicidas como la atrazina, ya que esta puede formar complejos con el herbicida y/o puede competir con él por los sitios de sorción, provocando un aumento en su movilidad. En el proceso de degradación, el riego con AR puede producir cambios en el tamaño y composición de la población microbiana, aumento del estado de nutrientes y humedad de suelo, así como también puede aportar

carbono y nitrógeno como fuente de energía fácilmente disponible para los microorganismos (Müller *et al.*, 2007; Cook, 1987).

Existen muchos estudios realizados bajo condiciones controladas en el laboratorio con respecto al destino ambiental de la atrazina. Para evaluar la capacidad de adsorción-desorción del herbicida se han realizado experimentos en lote (Prado *et al.*, 2014a; Moreau y Mouvet, 1998; Laird *et al.*, 1994), algunos incluso evaluando el efecto del riego con AR (Müller *et al.*, 2012; Drori *et al.*, 2005). También estudios de degradación (Ke-Bin *et al.*, 2008; Mahía y Díaz-Raviña 2007) y de transporte de atrazina en columnas de suelo (Raymundo *et al.*, 2009; Müller *et al.*, 2007). Sin embargo, son muy pocos los estudios realizados bajo condiciones de campo. Tal es el caso del trabajo realizado por Graber *et al.* (1995) en el cual se estudió cómo un suelo regado con AR mostraba diferencias significativas en la máxima profundidad a la cual se lixiviaba la atrazina, en comparación con uno de riego de temporal, en un periodo de dos años.

El objetivo de este capítulo fue evaluar la persistencia, transformación y movilidad de la atrazina en una parcela agrícola regada con AR, en la cual se aplica un volumen de agua de entre 1,700 y 3,500 m³ ha⁻¹ con una alta concentración de MOD, factores que favorecen una alta movilidad del compuesto y una baja tasa de degradación. Para ello, se llevó a cabo el monitoreo de la concentración de atrazina, y dos de sus metabolitos HA y DEA a partir del muestreo sistemático en el suelo y agua de percolación a lo largo de un ciclo de cultivo. Para evaluar el comportamiento de los procesos de adsorción-desorción del suelo, se realizaron experimentos en lote para obtener el coeficiente de distribución del herbicida y sus dos metabolitos. El conjunto de resultados permitió evaluar la transformación y persistencia de la atrazina en el suelo de la parcela estudiada.

5.3 Área de estudio

El VM está ubicado a 80 km al norte de la ciudad de México y en la porción sur del estado de Hidalgo. Durante más de un siglo, ha recibido la descarga de las AR crudas (40 m³ s⁻¹) de la Ciudad de México mezclada junto con la escorrentía superficial durante la estación de lluvias (12 m³ s⁻¹). En las últimas décadas, la reutilización de las AR para el riego ha aumentado significativamente los rendimientos de maíz de 2 t ha⁻¹ a más de 10 t ha⁻¹ (Siebe *et al.*, 2016). El volumen de agua aplicado a los campos de cultivo ha llevado a una recarga artificial de agua subterránea de hasta 25 m³ s⁻¹ (BGS *et al.*, 1998; del Arenal, 1985). Este acuífero suministra agua a más de 700,000 habitantes en la región (Lesser-Carrillo *et al.*, 2011).

Para la realización de este estudio, se seleccionó una parcela agrícola de 2 ha, que ha sido regada por inundación con AR durante más de 80 años. Dicha parcela se localiza en un piedemonte volcánico del municipio de Tlahuelilpan, Hgo., en el VM. El piedemonte está formado por capas de depósitos de toba volcanoclástica cubiertos por material aluvial transportado desde las cordilleras predominantemente dácticas a andesíticas. El suelo desarrollado en este aluvión se clasificó como un pachic vertic Haplustoll (fino arcilloso, montmorillonítico, térmico) (US Soil Taxonomy, 2010), o Feozem vértico (IUSS, 2006). Estos suelos tienen un pH neutro a ligeramente alcalino, un contenido de arcilla del 28% que aumenta con la profundidad y un contenido medio de carbono total. En la parte alta del piedemonte se localiza el canal Tlamaco-Juandhó, el cual distribuye el AR hacia las parcelas agrícolas ubicadas aguas abajo a través de una red de canales secundarios que atraviesan y redistribuyen el agua de riego en dichas parcelas a lo largo y ancho del piedemonte. El riego de las parcelas se lleva a cabo por inundación, y para optimizar la infiltración, el piedemonte ha sido terrazado, de modo que

cada parcela tiene una pendiente inferior a 2°. La profundidad del suelo dentro de la parcela evaluada varía de 40 cm en la parte superior a 120 cm en el borde de la terraza.

5.4 Materiales y métodos

La parcela agrícola estudiada tiene una superficie aproximada de 2 ha, el herbicida atrazina se aplica a los cultivos de maíz para evitar la competencia de dicho cultivo con las hierbas de hoja ancha. En el sitio, la atrazina (SellaNex 90 WG, Mezfer) se aplica por aspersión de una solución de 5625 mg L⁻¹ dos días después de la siembra e inmediatamente antes del riego. Cada evento de riego dura de seis a ocho horas, periodo de tiempo durante el cual a cada parcela se le aplica una lámina constante de aproximadamente 20 cm de AR. La parcela sembrada con maíz, recibe aproximadamente de cinco a seis riegos en el ciclo, lo que equivale a una periodicidad de 28 días. Del volumen total de AR aplicado durante el riego, aproximadamente el 60% queda retenido en el suelo, el 20% sale de la parcela por escurrimiento superficial y el 20% restante se desplaza por el subsuelo hacia capas más profundas de la zona no saturada (Hernández-Martínez *et al.*, 2014). En la Tabla 5.1 se muestran las principales características del AR aplicada para el riego de la parcela estudiada.

Tabla 5.1. Características del agua residual, n=3 muestras

	pH	OD (mg L ⁻¹)	Eh (mV)	NH ₄ ⁺ -N (mg L ⁻¹)	NO ₃ -N (mg L ⁻¹)	Nt (mg L ⁻¹)	COD (mg L ⁻¹)	Cl ⁻ (mg L ⁻¹)
Promedio	7.8	0.2	-52.2	26.0	<LD	44.0	50.0	172.7
(Des Est)	(0.2)	(0.2)	(32.2)	(4.0)		(4.2)	(1.3)	(17.7)

OD: Oxígeno Disuelto; Eh: potencial óxido-reducción; Nt: Nitrógeno total; COD: Carbono Orgánico Disuelto; LD: por debajo del límite de detección (LD: 0.1 mg NO₃⁻ L⁻¹).

5.4.1 Monitoreo en el suelo

Para el monitoreo de la atrazina y los metabolitos HA y DEA en el suelo, se seleccionaron siete sitios de muestreo distribuidos a lo largo de la parcela (Figura 5.1) que fueron elegidos con base a la forma en cómo se mueve y se distribuye el agua de riego sobre la superficie de la parcela durante un evento de riego. Los sitios de muestreo localizados en la zona cercana al canal de distribución (S2, S4 y S7) se ubicaban en la parte alta de la parcela, mientras que los sitios S1, S5 y S6 se ubicaban en la parte baja de la misma.

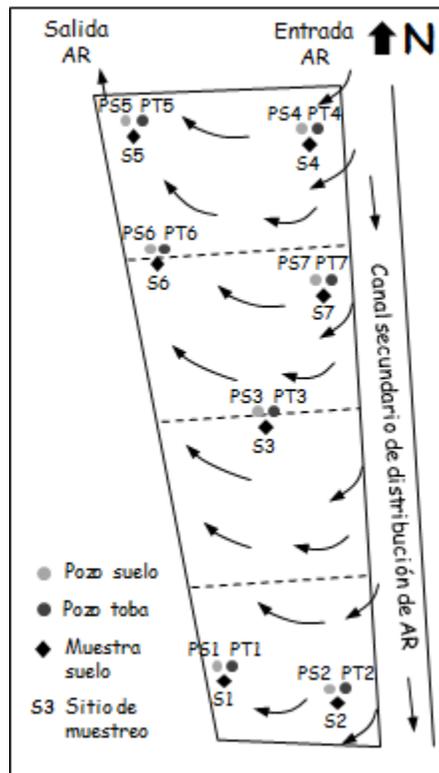


Figura 5.1. Dirección del flujo superficial del agua durante un evento de riego y localización de sitios de muestreo (vista en planta de la parcela). Las flechas muestran la dirección del flujo superficial de agua durante un evento de riego.

Las muestras de suelo se recolectaron al inicio del ciclo de cultivo, justo después de la aplicación de la atrazina, un día antes y un día después de cada evento de riego a lo largo de todo el ciclo de cultivo, así como también en los periodos entre riegos. Las muestras se tomaron a dos profundidades, de 0 a 15 cm y de 25 a 40 cm respectivamente, considerando el contenido de carbono total del suelo a estas dos profundidades. Para coleccionar la muestra se utilizó una barrena de acero para núcleos de suelo con un diámetro de 5 cm y 15 cm de largo. Para ello, se introducía la barrena en los primeros 15 cm de suelo y se colocaban en una bolsa de plástico negra. En ese mismo orificio, se retiraban los siguientes 10 cm de suelo y se volvía a introducir la barrena para coleccionar la muestra de suelo correspondiente a la profundidad de 25 a 40 cm. Después de recolectar la muestra, se colocaba en una bolsa de plástico negra, se etiquetaba y almacenaba a 4°C para su posterior análisis en el laboratorio. En total, durante este ciclo de cultivo se realizaron nueve campañas de muestreo de suelo (Figura 5.2).

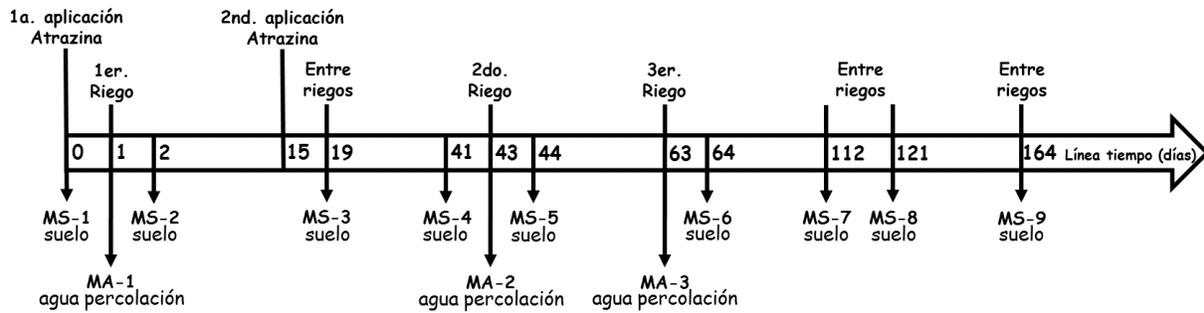


Figura 5.2. Programa de muestreo. MS-1 a MS-9 (muestreo de suelo), MA-1 a MA-3 (muestreo de agua de percolación).

De acuerdo con la figura anterior, la recolección de muestras de suelo se realizó justo después de la aplicación de atrazina, así como 2, 19, 41, 44, 64, 112, 121 y 164 días después de haberse aplicado el herbicida.

5.4.2 Monitoreo en el agua de percolación

Para realizar el monitoreo de la concentración de los tres compuestos en el agua que abandona el perfil del suelo durante un evento de riego, se instalaron siete parejas de pozos de observación distribuidos a lo largo de la parcela (Figura 5.1) que permitieran recolectar muestras del agua de percolación. Dicha pareja de pozos estaba conformada por un pozo de observación instalado en el contacto entre el suelo y la capa de toba volcánoclastica (PS1 a PS7) y otro perforado por debajo de dicho límite (PT1 a PT7) en un rango entre 1 y 5 m de profundidad.

En general, el procedimiento realizado para la instalación de los pozos de observación se llevó a cabo de acuerdo a lo descrito en el procedimiento estandarizado CAM-009 (Laboratorio de Edafología Ambiental, Instituto de Geología; UNAM), y consistió en hacer una perforación de 2" de diámetro con la ayuda de una barrena que cuenta con diferentes tipos de puntas que se intercambian dependiendo del tipo de suelo que se vaya a perforar, y a la cual se le van acoplando el número de extensiones necesarias para poder llegar a la profundidad deseada (límite suelo/toba volcánoclastica). Conforme se avanzaba en la perforación, se observaba y describía el tipo de material recuperado, además de llevar un control adecuado de la profundidad alcanzada. Una vez concluida la perforación, se colocaron aproximadamente 3 cm de arena sílica en el fondo de la misma para evitar que la base del pozo de observación estuviera en contacto directo con el suelo o la toba volcánoclastica (según fuera el caso). Después se introdujo un tubo de PVC de 2" de diámetro previamente ranurado, se agregó grava sílica a fin de rellenar el espacio entre las paredes de la perforación y el tubo de PVC, de modo que la longitud ranurada del tubo quedara cubierta con la grava a fin de formar un filtro. Después se agregaron de 5 a 8 cm de bentonita, hidratándola con agua para formar un sello, luego se rellenó la parte faltante de la perforación con suelo hasta 10 cm por debajo de la superficie del terreno, para finalmente colocar otro sello de bentonita hidratada y así evitar que el agua de riego que se mueve en superficie se infiltrara hacia el pozo de observación.

En la Tabla 5.2 se muestra una relación con la profundidad de la perforación de los pozos de observación instalados para el monitoreo en campo del agua de percolación.

Tabla 5.2. Profundidad de perforación de los pozos de observación

Clave de campo	Profundidad de la perforación (m)
PS1	1.68
PT1	3.61
PS2	1.14
PT2	2.74
PS3	1.50
PT3	2.16
PS4	0.68
PT4	1.02
PS5	1.69
PT5	4.90
PS6	1.60
PT6	1.92
PS7	0.56
PT7	1.27

PS (pozo en suelo); PT (pozo en toba volcanoclástica)

La recolección de muestras del agua de percolación se realizó en tres eventos de riego (Figura 5.2). Para extraer las muestras de agua se utilizó un muestreador discreto con una bomba peristáltica Solinst® (Ontario, Canadá) modelo 410 conectada a una manguera de Teflón que se introducía al interior de cada pozo de observación. Una vez obtenida la muestra, esta se filtraba *in situ* a través de membranas de 0.45 µm, Nylon Millex; NH (Millipore®, Massachusetts, USA.), se almacenaba en frascos de vidrio de color ámbar a 4°C y se transportaban al laboratorio para su inmediato análisis. Sólo en el caso de que las muestras no pudieran ser analizadas inmediatamente, se almacenaban en congelación a -5°C, procurando que el tiempo transcurrido entre la toma de la muestra y su análisis no fuese mayor a un mes.

5.4.3 Monitoreo en el agua subterránea

Para evaluar la movilidad y transformación de la atrazina en el agua subterránea, se llevó a cabo el monitoreo de la concentración del herbicida y los metabolitos HA y DEA a partir del análisis de las muestras de agua recolectadas en los sitios de muestreo establecidos en una red de monitoreo conformada por dos piezómetros profundos, dos norias y un manantial (Figura 5.3). En el caso de los piezómetros profundos, uno se encuentra localizado en la parte alta del piedemonte (PP-1, perforado a 38 m de profundidad) y el otro en la parte baja (PP-2, perforado a 24 m de profundidad). En el caso de las norias, se seleccionaron dos que se encuentran ubicadas dentro del poblado de Tlahuelilpan (N1, perforada a 22 m de profundidad y N2, perforada a 15 m de profundidad), las cuales son utilizadas por los pobladores como fuente de abastecimiento de agua, y el manantial (Cerro Colorado), localizado en la parte topográficamente más baja del área de estudio.

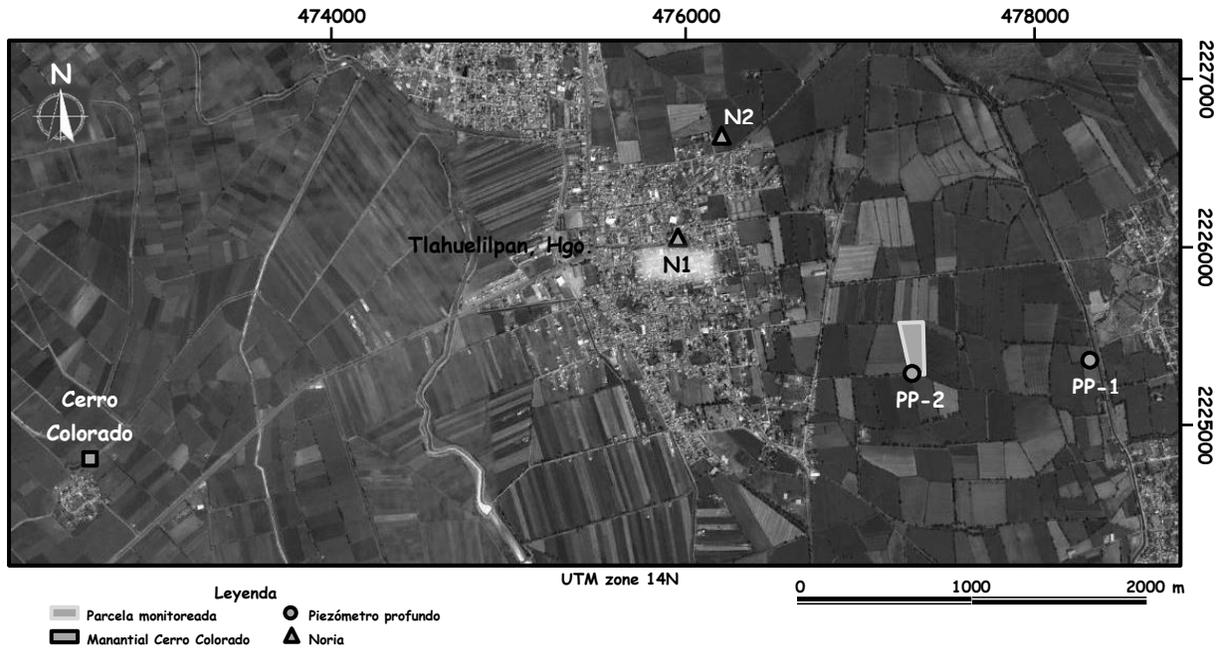


Figura 5.3. Localización de los sitios de muestreo de la red de monitoreo de agua subterránea

Para recolectar las muestras de agua, en el caso de los piezómetros profundos, primero se colocaba un tripié adaptado con una polea a partir de la cual se sujetaba un bailer (muestreador) de PVC transparente que consiste en un tubo de 1.2 m de longitud y 0.1 m de diámetro. Dicho muestreador fue utilizado para tratar de extraer la mayor cantidad del agua estancada contenida dentro del piezómetro, de tal manera que conforme éste se iba vaciando, permitiera la entrada del agua subterránea del acuífero que alimenta a los piezómetros. Para ello, dicho muestreador se introducía y extraía de 10 a 15 veces aproximadamente (Figura 5.4a).

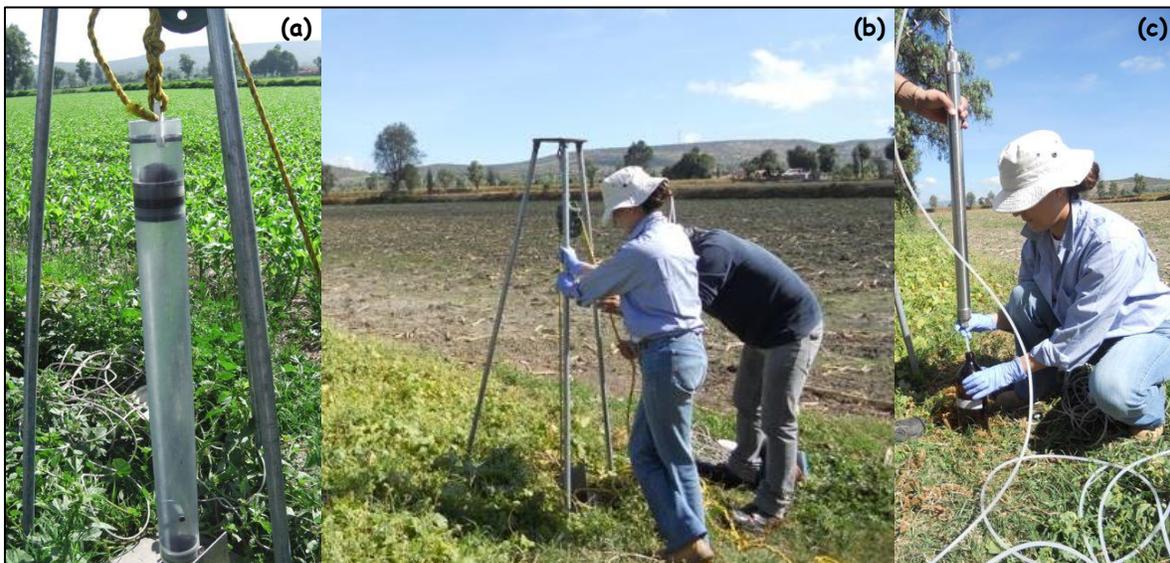


Figura 5.4. Muestreo de agua subterránea en un piezómetro profundo
 (a) bailer muestreador de PVC; (b) extracción de muestra; (c) muestreador discreto de acero

Una vez terminado el proceso de vaciado, se retiraba el muestreador de PVC de la polea y se colocaba un muestreador discreto de intervalos, que consiste en un tubo de acero inoxidable conectado a una manguera de polietileno de baja densidad montada en un carrete con un acople para una bomba manual de presión y una ventosa con una válvula para aplicar o liberar la presión del muestreador. Éste se introducía dentro del piezómetro y se recolectaba la muestra de agua subterránea (Figuras 5.4b, 5.4c). En el caso de las muestras de agua recolectadas en las norias, sólo se utilizó el muestreador de acero inoxidable para tomar la muestra, ya que al ser norias que se utilizan con regularidad, el agua del acuífero entra y abastece continuamente a la noria. Para la muestra de agua recolectada en el manantial Cerro Colorado, ésta se tomaba directamente en el frasco en donde sería almacenada. Una vez que se obtenía la muestra en cada sitio de muestreo, esta se recolectaba en un frasco de vidrio de color ámbar de 1 L y se almacenaba a 4°C para su posterior análisis en el laboratorio. En total se realizaron tres campañas de muestreo de agua subterránea, una durante el mes de junio de 2013, y dos más durante los meses de febrero y noviembre de 2015.

5.4.4 Experimentos estándar en lote para evaluar la capacidad de adsorción-desorción del suelo

Para evaluar la capacidad de adsorción y desorción de atrazina, HA y DEA del suelo de la parcela estudiada, en el laboratorio se realizaron experimentos estándar en lote (experimentos *batch*) con las muestras de suelo del piedemonte en el cual se realizó el monitoreo en campo. Lo anterior se hizo con la finalidad de cuantificar la capacidad de adsorción del suelo, y utilizar dicha información para interpretar los datos de la persistencia de atrazina, HA y DEA obtenidos durante el monitoreo en campo. Las muestras de suelo utilizadas para la realización de los experimentos en lote se tomaron en los mismos sitios de muestreo indicados en la Figura 6.1, y fueron recolectadas antes de que se aplicara la atrazina en el suelo de la parcela estudiada.

Una vez que se recolectaron las muestras, se pusieron a secar a temperatura ambiente, se tamizaron (<2 mm) y fueron almacenadas a 4°C hasta ser utilizadas en los experimentos correspondientes. Posteriormente se determinó su contenido de humedad, pesando 5 g de suelo previamente tamizado y colocándolo en una estufa a 105°C, monitoreando el peso diariamente hasta que el peso del suelo fuera constante.

Previo a la realización de los experimentos en lote, se llevaron a cabo los experimentos cinéticos preliminares durante un periodo de 48 h, y la curva de la concentración adsorbida versus la concentración de equilibrio alcanzó una asíntota antes de las 24 h. Las isothermas de adsorción y dos etapas de desorción, se determinaron a cinco concentraciones de atrazina 14, 24, 33, 42 y 51 $\mu\text{g g}^{-1}$ (Chem Service, West Chester, Pennsylvania, USA, 99.8% de pureza). Se utilizaron alícuotas de suelo equivalentes a 5 g de masa seca, se mezclaron con 25 mL de una solución de CaCl_2 a una concentración 10 mM (preparada con agua destilada) usada como electrolito de fondo, y se colocaron en frascos de vidrio con tapones de teflón. Las muestras se equilibraron agitándolas en un agitador orbital por un periodo de tiempo de equilibrio de 24 h a 120 rpm y 20°C. Después se les agregó 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 y 2.5 mL del estándar de atrazina por triplicado. Posteriormente las suspensiones se centrifugaron a 2500 rpm durante 10 min y se filtraron alícuotas de 1 mL utilizando membranas de 0.45 μm , Nylon Millex; NH (Millipore®, Massachusetts, USA.), y se transfirieron a viales de vidrio de color ámbar de 1 mL para su posterior análisis.

La concentración de atrazina adsorbida S ($\mu\text{g g}^{-1}$) se determinó de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$S = \frac{(C_0V_0 - CV)}{m} \quad (32)$$

Donde, C_0 es la concentración inicial de atrazina ($\mu\text{g mL}^{-1}$), C es la concentración de equilibrio medida en el sobrenadante después de la agitación ($\mu\text{g mL}^{-1}$), V y V_0 corresponden al volumen en equilibrio y al volumen inicial de la solución de atrazina (mL) respectivamente, y m es el peso seco del suelo (g).

Para el análisis de la desorción del herbicida desde el suelo, se siguió un procedimiento de dos etapas de desorción. Después del proceso de centrifugado, se removió toda la fase acuosa. El volumen de solución removido fue substituido por el mismo volumen de la solución usada como electrolito de fondo. El volumen preciso (removido o agregado) de la solución del electrolito, se registró para cada muestra. Posteriormente, las muestras se agitaron nuevamente por 24 h, y después se centrifugaron bajo las mismas condiciones que en la etapa de adsorción. El sobrenadante se analizó para determinar la concentración de atrazina.

El porcentaje de atrazina desorbido relacionado con la cantidad de atrazina previamente adsorbida, se estimó de la siguiente manera:

$$\% \text{ atrazina desorbida} = 100 \left(\frac{S - S_{des}}{S} \right) \quad (33)$$

Donde S es la concentración de atrazina adsorbida ($\mu\text{g g}^{-1}$) y S_{des} es la concentración de atrazina desorbida en la etapa de desorción ($\mu\text{g g}^{-1}$), misma que fue estimada de la siguiente manera:

$$S_{des} = \frac{(CV_{en_suelo} + Sm) - C_1V_1}{m} \quad (34)$$

Donde V_{en_suelo} y V_1 son los volúmenes de la solución del suelo restante de la etapa de adsorción y el volumen del sobrenadante de la etapa de desorción (mL) respectivamente, y C_1 es la concentración de equilibrio medida en el sobrenadante después de la etapa de desorción ($\mu\text{g mL}^{-1}$).

También se determinó el factor de retardo (R), que indica el tiempo que el herbicida y/o alguno de los dos metabolitos permanecerán retenidos en el suelo. El factor de retardo se determinó a partir del coeficiente de distribución de adsorción de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$R = 1 + \left(\frac{\rho K_d}{\theta} \right) \quad (35)$$

Donde R es el factor de retardo, K_d es el coeficiente de partición de adsorción (L kg^{-1}), ρ es la densidad aparente del suelo (kg cm^{-3}) y θ es el contenido volumétrico de agua ($\text{cm}^3 \text{cm}^{-3}$).

Es importante mencionar que este fue el mismo procedimiento que se llevó a cabo para realizar la isoterma de adsorción-desorción correspondientes para los metabolitos HA y DEA.

5.4.5 Experimentos de degradación bajo condiciones controladas de temperatura y humedad

Para evaluar la constante de la tasa de degradación de atrazina, así como la tasa de respiración de los suelos estudiados en ausencia o presencia del herbicida, en el laboratorio se realizaron experimentos de incubación de suelo (por triplicado) bajo condiciones controladas de temperatura, humedad y en ausencia de luz. Para ello, se tomaron alícuotas de 25 g de suelo (base seca) de humedad conocida, tamizadas a <2 mm, y se colocaron en frascos de vidrio con cierre hermético. Al suelo contenido en cada frasco se le agregó una solución de atrazina a una concentración de $0.025 \text{ mg}_{\text{Atz}} \text{ g}_{\text{slo}}^{-1}$, preparada con una solución de CaCl_2 (en agua destilada) a una concentración 10 mM. En cada frasco se colocó un recipiente de plástico con 20 mL de una solución de NaOH a una concentración 1 N, para capturar el CO_2 producido como resultado de la respiración microbiana, posteriormente se cerró cada frasco y se colocó en una incubadora a 25°C .

El contenido de agua del suelo de cada frasco se ajustó a la capacidad de campo verificándose cada semana, agregando una solución de CaCl_2 , según fuera necesario, para mantener el contenido de agua constante. Los periodos de incubación fueron 0, 3, 7, 15, 21, 30, 45, 60, 75 y 90 días. Una vez concluido cada periodo de incubación, se valoraba el contenido de NaOH cuantificándolo por titulación con una solución estandarizada de HCl a una concentración 0.5 N. Al final de cada periodo de incubación, se determinó la concentración de atrazina del suelo de cada frasco de acuerdo con la metodología descrita para la extracción de atrazina a partir de muestras de suelo, contenida en la sección correspondiente a la descripción de los métodos analíticos.

El tiempo de vida media ($t_{1/2}$) de la atrazina y la constante de la tasa de degradación de esta se calcularon de la siguiente manera (Hang y Nassetta, 2003):

$$C = C_{ini} e^{-0.693 \frac{t}{t_{1/2}}} = C_{ini} e^{-\mu t} \quad (36)$$

Donde C_{ini} es la concentración inicial de atrazina en el suelo en el tiempo = 0 (mg L^{-1}); C es la concentración en el tiempo t (mg L^{-1}); μ es la constante de la tasa de degradación (d^{-1}).

El tiempo de vida media ($t_{1/2}$) y la constante de la tasa de degradación (μ) del herbicida en el suelo, se calcularon tanto bajo condiciones controladas de temperatura y humedad en el laboratorio, como bajo condiciones de campo.

5.4.6 Caracterización de las muestras de suelo

Con la finalidad de conocer algunas de las características del suelo de la parcela estudiada que determinan el comportamiento y destino ambiental de la atrazina, a las muestras de suelo recolectadas en campo se les determinó el pH, la densidad aparente, el porcentaje de arcilla, así como el de carbono orgánico total (COT) y de nitrógeno.

El pH del suelo se midió en agua utilizando una relación suelo:agua de 1:2.5. La densidad aparente se midió a partir de núcleos intactos de suelo de 104 cm^3 , tomando muestras de cada

profundidad evaluada, secándolas durante 24 horas a 105°C hasta obtener un peso constante. Para determinar el porcentaje de arcillas del suelo, la textura del suelo se determinó mediante el método de la pipeta, después de eliminar la MO con peróxido de hidrógeno y de realizar la dispersión del suelo con hexametáfosfato de sodio. El contenido de COT se analizó mediante combustión seca, usando un analizador automático de carbono (COT, Shimadzu 5000).

5.4.7 Métodos analíticos para la cuantificación de atrazina, HA y DEA

Para determinar los valores de concentración de atrazina, HA y DEA de las muestras de suelo, el procedimiento de preparación de las muestras consistió en la homogenización de la muestra de suelo. Para ello se utilizaron charolas de aluminio en las cuales se colocaba la muestra y se mezclaba con la ayuda de dos espátulas metálicas. Una vez que se homogenizaba, se determinaba su contenido de humedad, colocando 5 g de muestra en una estufa a una temperatura de 105°C hasta que el peso de la muestra fuera constante. Una vez seca, la muestra se pesaba y se calculaba su porcentaje de humedad.

Para realizar el proceso de extracción a partir de las muestras de suelo, se colocaban 25 g de suelo base seca en frascos especiales para centrífuga de 250 mL por triplicado para cada muestra traída del campo, y se les agregaban 50 mL de solución extractante conformada por una relación metanol (CH₃OH):agua 70:30 v/v. Dado que las muestras de suelo ya contaban con cierto porcentaje de agua, se hacía el ajuste correspondiente del agua a agregar, de tal forma que el total de agua contenido en la muestra fuera de 15 mL. Una vez que se agregaba la cantidad de agua necesaria (calidad MiliQ) a cada muestra, se le adicionaban 35 mL de metanol. Después se colocaban en un agitador orbital por un periodo de tiempo de 2 h a 180 rpm. Posteriormente las muestras se centrifugaban a 2500 rpm durante 10 minutos, después se filtraban alícuotas de 1 mL utilizando membranas de 0.45 µm, Nylon Millex; NH (Millipore®, Massachusetts, USA.), y se transferían a viales de vidrio de color ámbar de 1 mL para su posterior análisis por HPLC. Cabe señalar que con la solución extractante utilizada se lograba extraer la masa total del herbicida, es decir, lo fácilmente extraíble así como también lo que está fuertemente retenido en el suelo.

Para las muestras de agua de percolación, la preparación sólo consistió en filtrar alícuotas de 1 mL utilizando membranas de 0.45 µm, Nylon Millex; NH (Millipore®, Massachusetts, USA.) y transferirlas a viales de vidrio de color ámbar de 1 mL para su posterior análisis por HPLC.

En el caso particular de las muestras de agua subterránea, previo a la determinación de atrazina, y los metabolitos HA y DEA por HPLC, se llevó a cabo un proceso de pre-concentración de las muestras de acuerdo con el método propuesto y validado por Rodríguez (2017). Para ello se utilizó el método de extracción en fase sólida (SPE), que consistió en pasar un volumen de 500 mL a través de un cartucho de polipropileno C18 (HLB 6cc, Waters® Massachusetts, USA). Los cartuchos C18 se colocaron en un equipo de vacío (manifold) a una presión de 20 kg cm⁻³ y a una velocidad de flujo de 5 mL min⁻¹. La elución se realizó con 30 mL de una solución de metanol (MeOH) al 5% como disolvente de extracción a una velocidad de flujo de 2 mL min⁻¹. Una vez que se recuperaron los 30 mL aplicados para la elución, se tomó una alícuota de 1 mL para su posterior análisis por HPLC.

El análisis de todas las muestras se llevó a cabo mediante la técnica de Cromatografía de Líquidos de Alta Resolución (HPLC), utilizando un equipo constituido de 2 bombas binarias (modelo 1525), un auto-muestreador (modelo 717 plus) y un detector UV-DAD a una $\lambda = 220$ nm (modelo 2998) todos ellos de la marca Waters ® (Massachusetts, USA). Como fase estacionaria se utilizó una columna de fase reversa (Spherisorb ODS2 de 250 x 4 mm, empacada con partículas de tamaño de 5 μm , Waters ®, Massachusetts, USA), y como fase móvil una mezcla de un buffer de fosfatos de pH=7.2-acetonitrilo en una relación 60:40 v/v en modo isocrático, a un flujo de 1 mL min^{-1} , de acuerdo con lo reportado por Cortés (2016). Los límites de detección para cada compuesto fueron 0.02, 0.04 y 0.01 mg L^{-1} para atrazina, HA y DEA, respectivamente. Para las muestras tratadas con el método de extracción en fase sólida, los límites de detección fueron 10 veces menores.

5.5 Resultados y discusión

5.5.1 Propiedades del suelo

De acuerdo con los resultados de la caracterización de las muestras de suelo, a las dos profundidades evaluadas el pH es de aproximadamente 7 unidades. El contenido de humedad a capacidad de campo fue de alrededor de 0.4 $\text{cm}^3 \text{cm}^{-3}$. La textura es franco arcillosa en los dos horizontes; sin embargo, la variación en el contenido de arcilla entre ellos es considerable (Tabla 5.3). En lo que se refiere al contenido de COT y nitrógeno total, el horizonte superficial es el que obtuvo porcentajes más altos con respecto al horizonte subsuperficial, tal y como se observa en la Tabla 5.3. En el caso de la relación COT/N el valor obtenido en ambos horizontes fue de 10. Con respecto a la relación arcilla/COT, el valor más alto se obtuvo en el horizonte subsuperficial, lo que resulta congruente considerando el contenido de arcilla y de COT de dicho horizonte (Tabla 5.3).

Tabla 5.3. Propiedades del suelo

Profundidad	pH	ρ (g cm^{-3})	θ ($\text{cm}^3 \text{cm}^{-3}$)	% arcilla	%COT	%N	COT/N	arcilla/COT
0-15 cm	7.1	1.17	0.40	28	2.6	0.27	9.6	11
25-40 cm	7.5	1.20	0.45	40	1.4	0.14	10.0	29

ρ (densidad); θ (contenido de humedad); COT (Carbono Orgánico Total).

El destino ambiental la atrazina en el suelo está controlado principalmente por tres procesos fundamentales: retención, degradación y transporte (Laird y Koskinen, 2008). La retención involucra procesos de adsorción-desorción, que están controlados por las interacciones de la molécula del herbicida con el agua del suelo, y las fases sólidas móviles e inmóviles del mismo (Müller *et al.*, 2007). Así, el proceso de adsorción-desorción depende de las características y propiedades del adsorbente que incluyen principalmente: la textura, el contenido de MO y arcilla, el pH y el contenido de agua (Laird y Koskinen, 2008).

De acuerdo con lo reportado en la literatura, la sorción de atrazina es mayor a medida que el pH del suelo disminuye. Se ha demostrado que la MOS, tiene una gran afinidad por la atrazina. Bajo las condiciones de pH encontradas predominantemente en los suelos (pH entre 4 y 8), se forman enlaces de hidrógeno relativamente fuertes entre los átomos de nitrógeno del anillo de la atrazina, y los grupos funcionales de amida y ácido carboxílico que se encuentran en la MOS (Welhouse y Bleam, 1993). A pesar de que la atrazina es adsorbida principalmente por

la MOS, los minerales arcillosos también tienen una contribución importante. Los componentes inorgánicos constituyen aproximadamente el 89% de la fracción de tamaño arcilla del suelo, y de acuerdo con Laird *et al.* (1994) contribuyen aproximadamente con el 32% de la afinidad del suelo por la atrazina.

Con base en lo anteriormente descrito, y considerando los valores de las propiedades del suelo obtenidas en ambos horizontes, se esperaría que el horizonte más reactivo -en relación al proceso de retención de atrazina-, sea el horizonte superficial (0-15 cm). Lo anterior será corroborado de acuerdo con los valores del coeficiente de adsorción-desorción obtenidos a partir de los experimentos en lote realizados en el laboratorio, así como con los resultados del monitoreo de atrazina en campo.

5.5.2 Adsorción-desorción de atrazina, HA y DEA en el suelo

Los datos obtenidos a partir de los experimentos de adsorción en lote fueron descritos adecuadamente con el modelo lineal ($r^2 > 0.95$; Figura 5.5). La adsorción fue ligeramente mayor en el horizonte superficial con un K_d de 5.3 L kg^{-1} , mientras que en el horizonte más profundo el valor de K_d fue 4.8 L kg^{-1} .

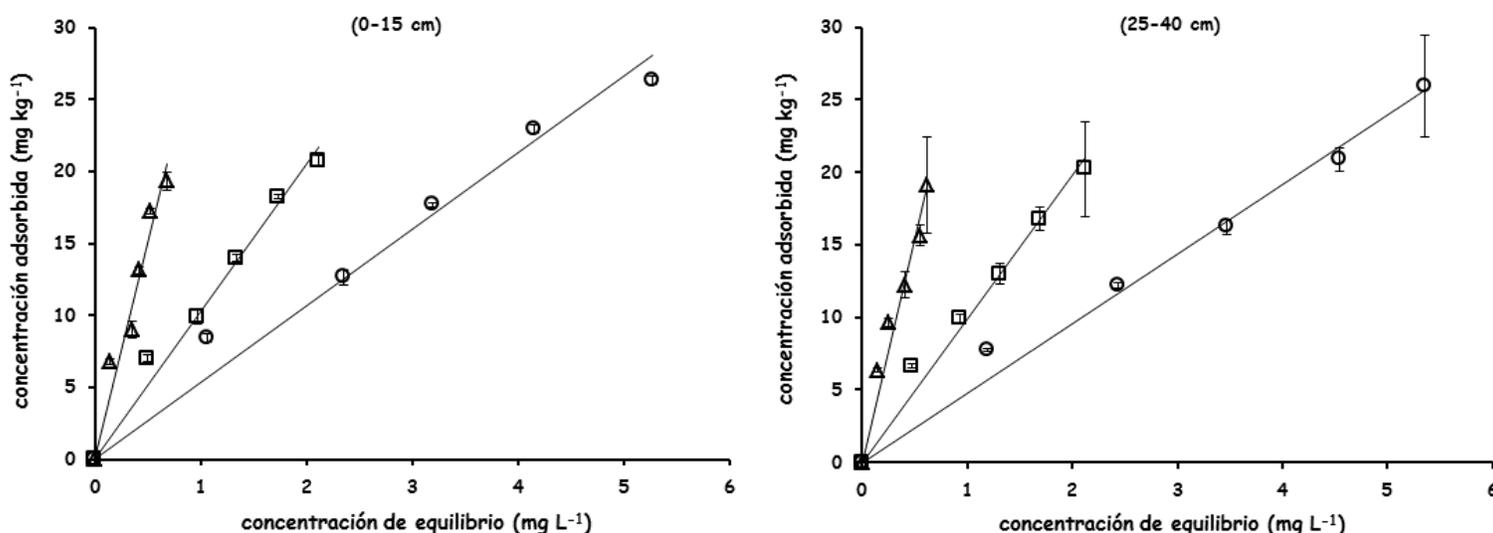


Figura 5.5. Isotermas lineales de sorción de atrazina
Adsorción (círculos), desorción 1 (cuadrados), desorción 2 (triángulos)

Este comportamiento podría atribuirse debido al mayor contenido de COT obtenido en el horizonte superficial, con respecto al horizonte más profundo. Estos resultados concuerdan con los encontrados por Kulluru *et al.* (2010), quienes obtuvieron valores de K_d de adsorción ligeramente superiores en el horizonte superficial del suelo que aquellos obtenidos en el suelo subsuperficial, lo cual los autores asocian con el diferente contenido de COT a las dos profundidades analizadas.

Al comparar las isotermas de adsorción y desorción, en ambos horizontes se observó el fenómeno de histéresis, obteniéndose coeficientes de distribución mayores para las isotermas de desorción (Tabla 5.4), lo que indica que una vez que la atrazina se adsorbe en el suelo, ésta es fuertemente retenida en la MOS o en la fracción arcillosa. El fenómeno de histéresis

observado podría deberse a una difusión más lenta dentro de los agregados, que fuera de los agregados, considerando que el primero requiere más energía que el segundo. De acuerdo con lo reportado por Xing y Pignatello (1996), el fenómeno de histéresis experimentado a las dos profundidades de suelo evaluadas podría atribuirse a la estructura heterogénea de la MOS.

Por otro lado, la mayor o menor afinidad del herbicida con la MOS podría explicarse conociendo la naturaleza de la misma, sin embargo, esta información no fue evaluada en los suelos estudiados.

Tabla 5.4 Coeficientes de distribución lineal (K_d) de adsorción y desorción para las isotermas de atrazina, HA y DEA en el suelo, coeficiente de sorción normalizado (K_{oc}) y factor de retardo (R). (r^2) Coeficiente de correlación.

	Atrazina		HA		DEA	
	0-15 cm	25-40 cm	0-15 cm	25-40 cm	0-15 cm	25-40 cm
K_d adsorción (r^2)	5.33 (0.97)	4.79 (0.99)	1.41 (0.99)	1.14 (0.98)	1.49 (0.99)	1.30 (0.96)
R	15	13	5	4	5	4
K_{oc}	205	342	54	81	57	93
K_d desorción 1 (r^2)	10.25 (0.98)	9.88 (0.99)	3.05 (0.98)	2.88 (0.79)	3.03 (0.95)	2.32 (0.89)
K_d desorción 2 (r^2)	30.38 (0.95)	30.69(0.96)	12.85 (0.97)	13.90 (0.91)	6.09 (0.83)	5.23 (0.79)

Una forma de evaluar el papel que juega la MOS para la adsorción de atrazina, es normalizando el coeficiente K_d con el contenido de CO, obteniéndose el valor del coeficiente K_{oc} . Los valores de K_{oc} obtenidos fueron 205 y 342 L kg⁻¹ para el horizonte superficial y el subsuperficial respectivamente; el coeficiente K_{oc} asume que el principal adsorbente de atrazina es la fracción orgánica del suelo. De acuerdo con Ben-Hur *et al.* (2003) para que esta condición sea válida, la relación entre el contenido de arcilla y el contenido de CO del suelo debe ser inferior a 30, condición que se cumple en ambos horizontes (Tabla 5.3). Sin embargo, en el suelo del horizonte subsuperficial la relación arcilla/CO tiene un valor de 29, lo que indica que en dicho suelo las arcillas también juegan un papel importante en la adsorción de atrazina, tal y como ha sido reportado por otros autores (Ben-Hur *et al.*, 2003).

Los metabolitos HA y DEA (Figura 5.6 y 5.7, respectivamente) mostraron un comportamiento de adsorción y desorción similar. La capacidad de adsorción de ambos metabolitos fue de alrededor de 1.3 L kg⁻¹ mientras que para la atrazina fue tres veces mayor (5.0 L kg⁻¹, Tabla 5.4).

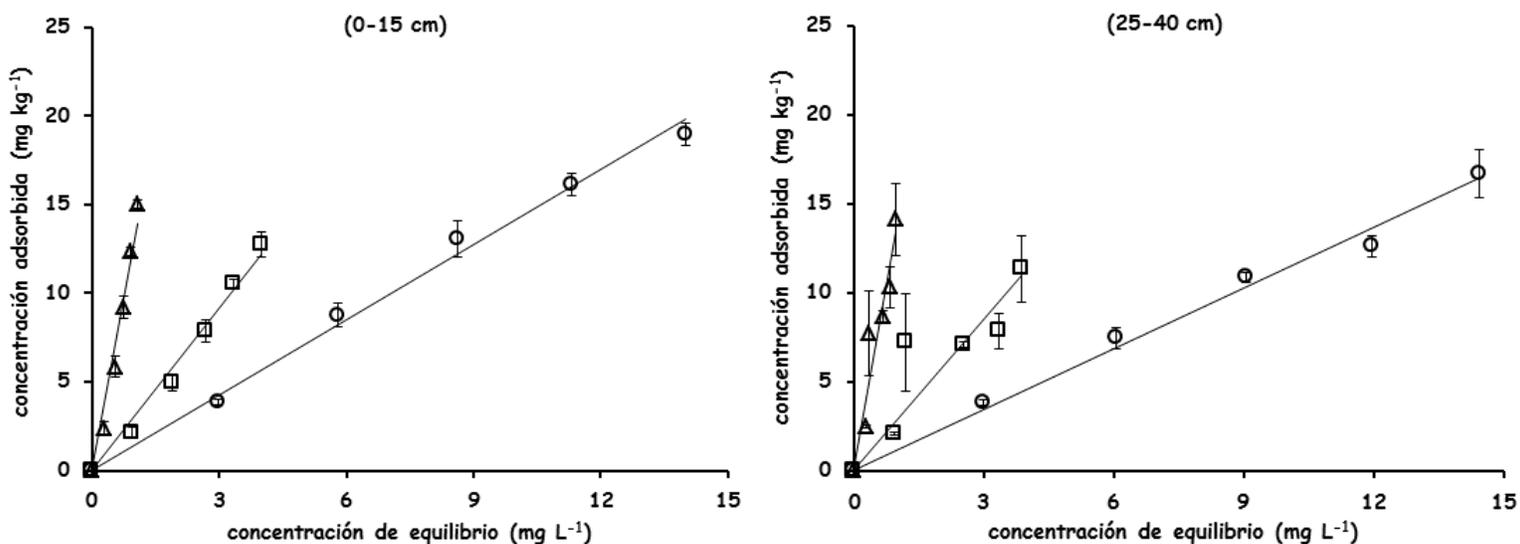


Figura 5.6. Isotermas lineales de sorción de hidroxiatrazina (HA)
 Adsorción (círculos), desorción 1 (cuadrados), desorción 2 (triángulos)

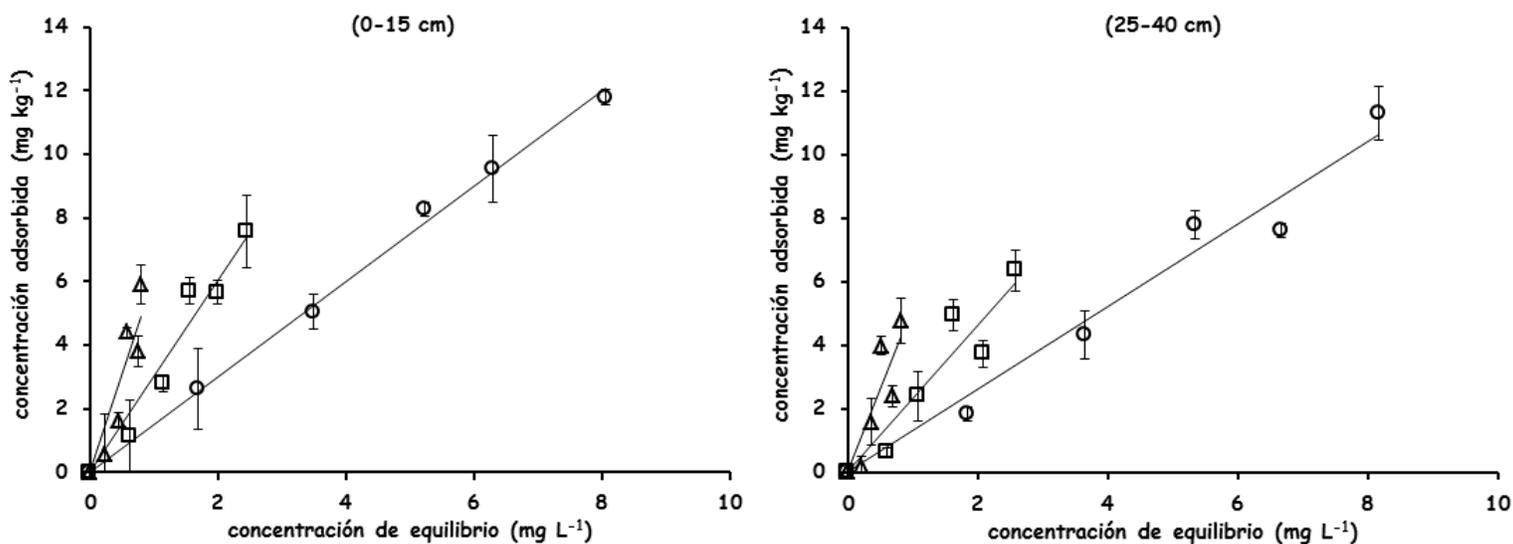


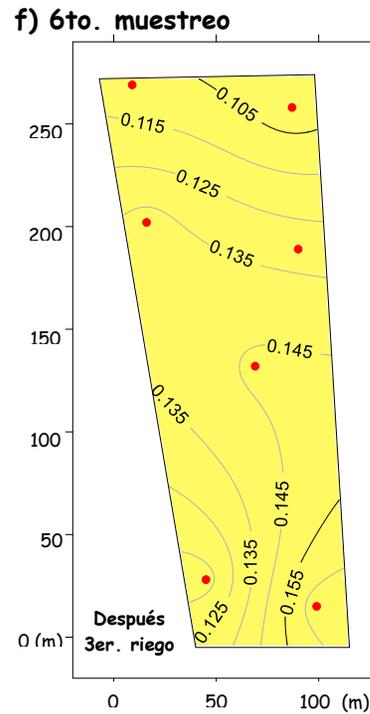
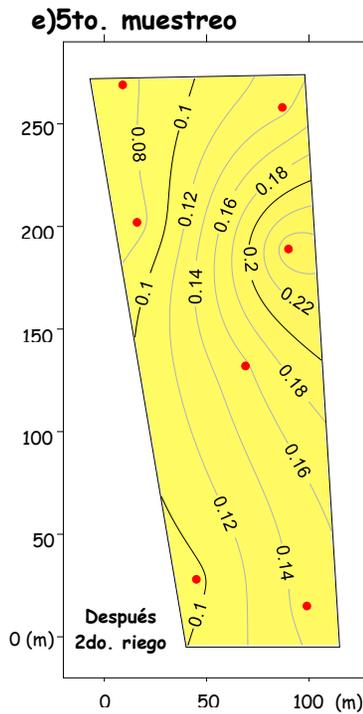
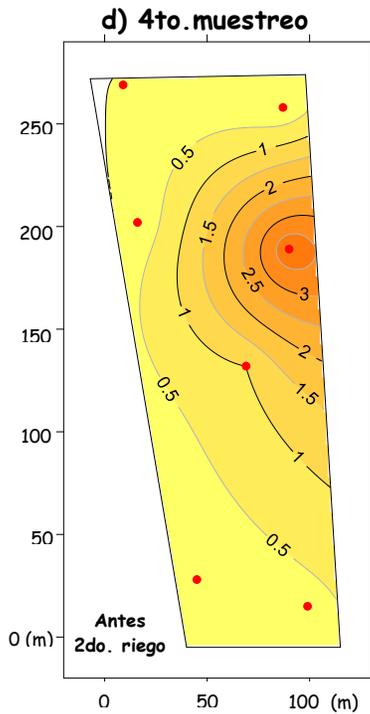
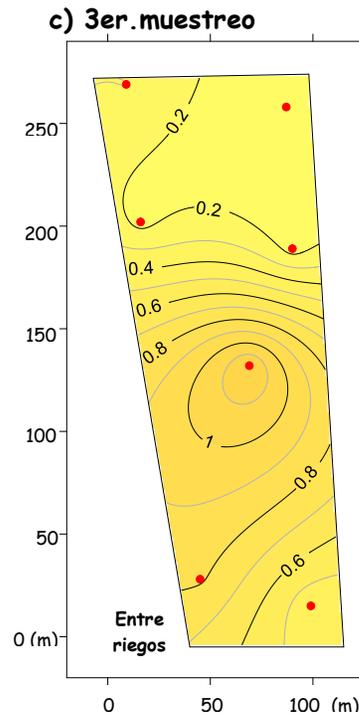
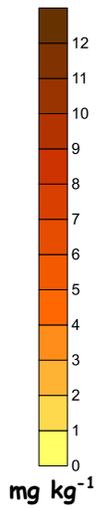
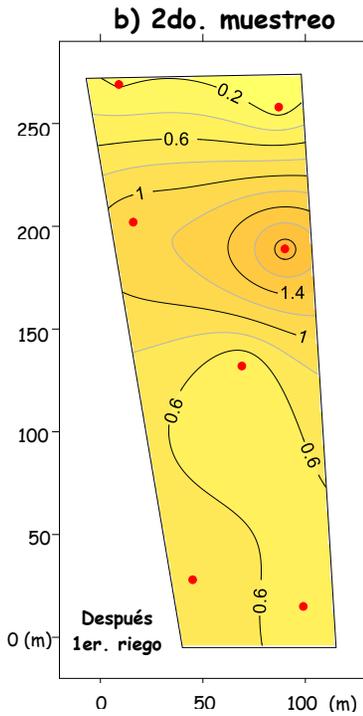
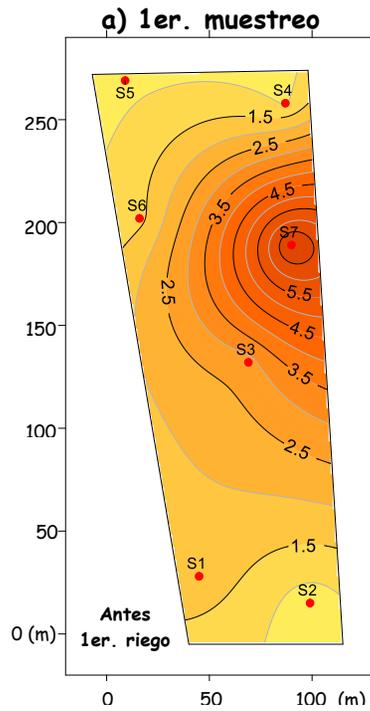
Figura 5.7. Isotermas lineales de sorción de desetilatrazina (DEA)
 Adsorción (círculos), desorción 1 (cuadrados), desorción 2 (triángulos)

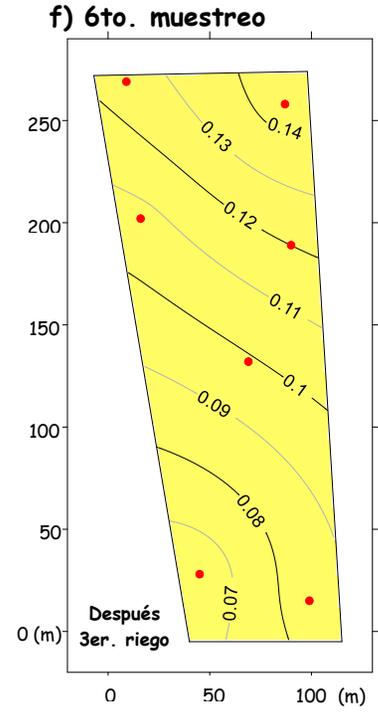
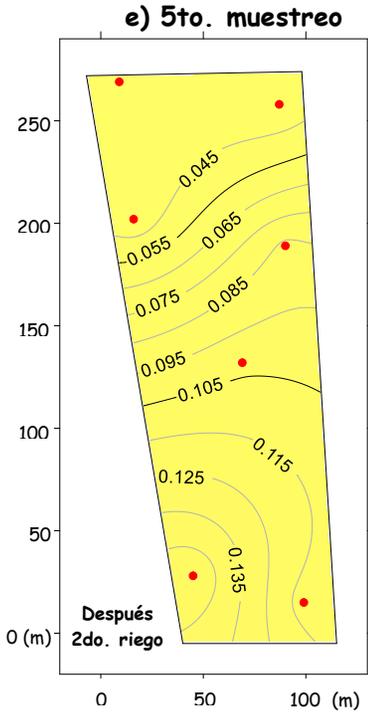
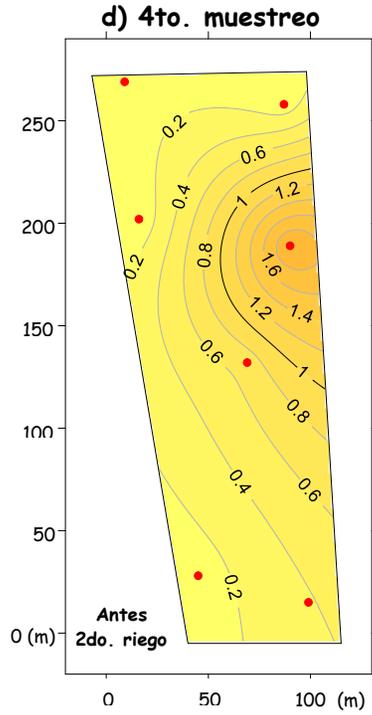
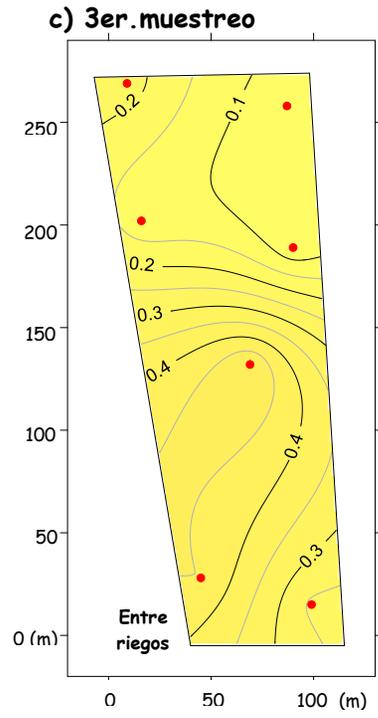
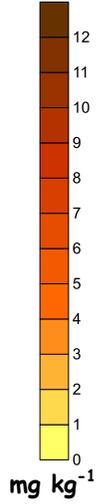
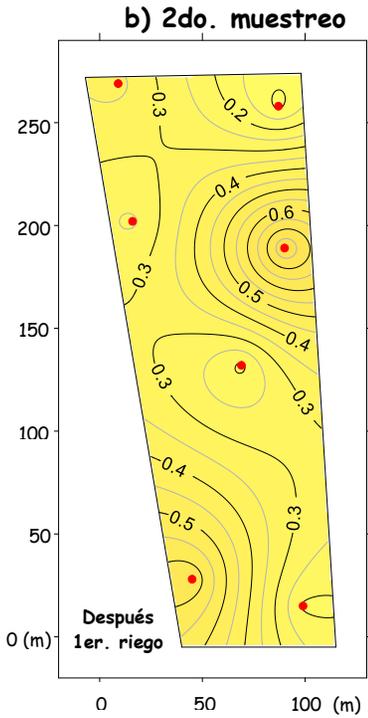
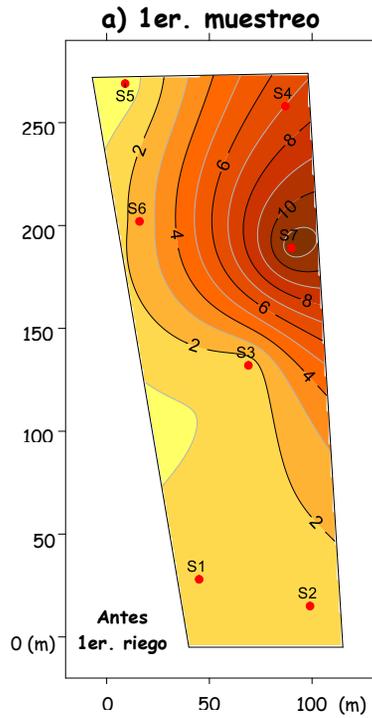
Este diferente comportamiento de adsorción puede explicarse, en el caso de la atrazina debido al hecho de que la transferencia de electrones-carga domina debido al carácter electrofílico de los átomos de cloro y nitrógeno (Ben-Hur *et al.*, 2003), mientras que los enlaces de hidrógeno determinan la adsorción del grupo hidroxilo de la hidroxiatrazina (Dean, 1985).

5.5.3 Cuantificación de la concentración de atrazina, HA y DEA en el suelo de la parcela

Del monitoreo realizado en el suelo de la parcela agrícola, los resultados obtenidos en el primer muestreo (MS-1), justo después de la aplicación del herbicida, mostraron que la distribución de atrazina en la parcela fue muy heterogénea. A la profundidad de 0-15 cm las concentraciones en el suelo variaron entre 0.71 y 7.11 mg kg⁻¹ (Figura 5.8a), y a la profundidad de 25-40 cm entre 0.36 y 11.64 mg kg⁻¹ (Figura 5.9a). Después del primer riego (MS-2), las concentraciones disminuyeron notablemente en ambas profundidades con valores entre 0.09 y 1.92 mg kg⁻¹ de 0-15 cm, y entre 0.09-0.80 mg kg⁻¹ de 25-40 cm de profundidad (Figuras 5.8b y 5.9b).

Diecinueve días después de la aplicación de la atrazina (MS-3), las concentraciones disminuyeron en la mayoría de los sitios de muestreo, con valores entre 0.16 y 1.20 mg kg⁻¹ en la profundidad de 0-15 cm (Figura 5.8c) y entre 0.06 y 0.50 mg kg⁻¹ de 25-40 cm (Figura 5.9c). Sin embargo, en tres sitios de muestreo las concentraciones aumentaron debido a que el agricultor decidió volver a aplicar el herbicida en algunos puntos de la parcela en los que observó la aparición de hierba. Así, la redistribución del herbicida dentro de la parcela se explica en parte como resultado de la dinámica del agua de riego sobre la superficie de la parcela (Figura 5.1). En los tres muestreos subsecuentes (MS-4 a MS-6), en general las concentraciones de atrazina disminuyeron gradualmente en cada muestreo. Sin embargo, en algunos sitios de muestreo, nuevamente las concentraciones fueron mayores que durante el muestreo anterior (Figuras 5.8d, e, f y 5.9d, e, f), pero en general la masa de atrazina disminuyó en un 80%, lo cual se atribuyó principalmente a la degradación bioquímica.





En el caso de los dos metabolitos estudiados, solo se detectó la presencia del metabolito HA en el suelo después del primer riego (MS-2), en cinco de los siete sitios de muestreo correspondientes a la profundidad de 0-15 cm, así como después del tercer riego (MS-6) en tres sitios de muestreo a la profundidad de 0-15 cm, y en todas las muestras obtenidas a la profundidad de 25-40 cm (Figura 5.10)

Las últimas tres campañas de muestreo (MS-7 a MS-9) se realizaron 112, 121 y 164 días después de la aplicación del herbicida, pero no se detectó la presencia de atrazina ni del metabolito HA en ninguna de las muestras correspondientes a dichos muestreos.

De este modo, la atrazina se detectó en el suelo hasta 2 meses después de su aplicación. La disipación del herbicida se produjo en parte por lixiviación, debido al volumen de AR aplicado a la parcela con el riego (hasta 3.5 volúmenes de poro), y también por la degradación biótica y abiótica. Este último proceso ocurrió a pesar de la moderada capacidad de sorción del suelo, lo cual también determinó el valor de retardo (R) de 15 volúmenes de poro, y explica por qué el compuesto estuvo presente en el suelo hasta el tercer riego (Tabla 5.4). A este respecto, se sabe que la lixiviación de contaminantes depende en gran medida de la cantidad de agua de recarga que resulta del volumen excesivo de agua aplicado con el riego, que a su vez está relacionado con el método de riego utilizado y la cantidad de agua aplicada en cada evento. En un estudio realizado por Troiano *et al.* (1993), los autores encontraron que la lixiviación de atrazina aumentó proporcionalmente con el incremento del volumen de agua percolada que se produjo a partir de tres métodos diferentes de riego (macroaspersión, inundación y riego por surco). De acuerdo con los autores, la mayor lixiviación de atrazina se observó en el método de riego por surco, que fue en donde se produjo mayor flujo descendente de agua a través del suelo. Esta conclusión concuerda, en parte, con la hipótesis planteada en esta tesis, en la cual no solo se debe considerar el volumen de agua aplicado, sino también el método de riego empleado.

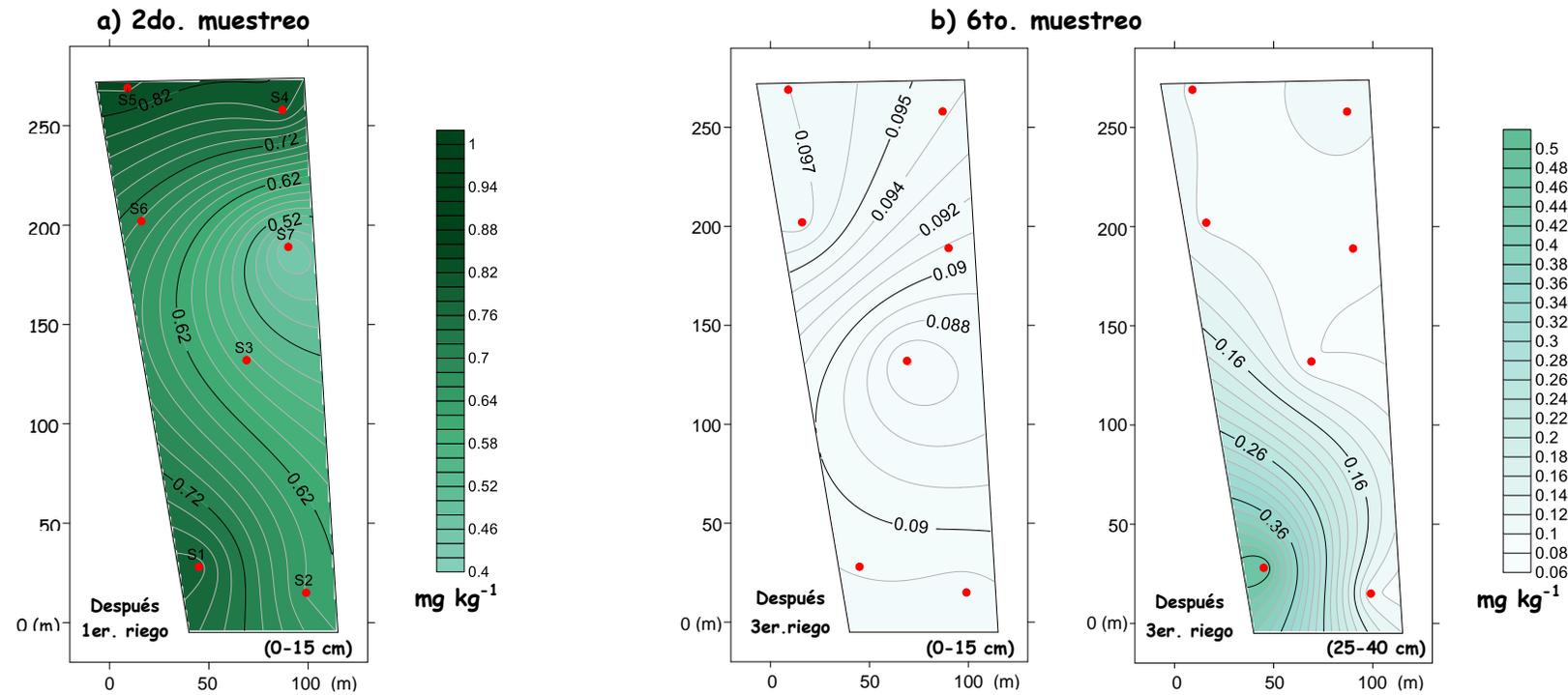


Figura 5.10. Distribución de la concentración de hidroxiatrazina (HA) (mg kg^{-1}) en la parcela, en el segundo y sexto muestreo de suelo a las dos profundidades evaluadas

5.5.4 Cuantificación de la concentración de atrazina, HA y DEA en el agua de percolación y subterránea

Para el monitoreo en las muestras de agua de percolación, durante el primer riego (MA-1) realizado un día después de la aplicación de la atrazina, las muestras de agua obtenidas de los pozos de observación instalados en el contacto entre el suelo y la capa de toba volcanoclástica tuvieron una concentración de atrazina con valores entre 0.05 y 0.09 mg L⁻¹ (Figura 5.11a).

En el agua obtenida de los pozos de observación instalados en la toba volcanoclástica, las concentraciones fueron similares en PT-1, 2, 3 Y 6 (0.04-0.08 mg L⁻¹, Figura 5.12a), mientras que en los piezómetros PT-4, 5 y 7 las concentraciones fueron mayores (0.24, 0.11 y 0.32 mg L⁻¹, respectivamente).

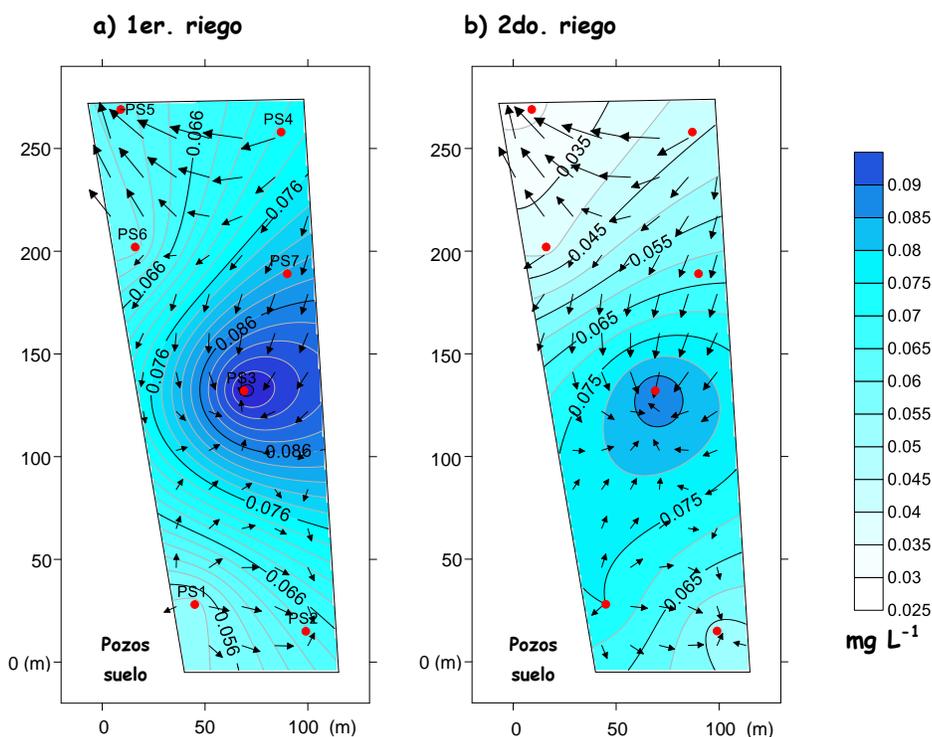


Figura 5.11. Distribución de la concentración de atrazina (mg L⁻¹) en el agua de percolación (pozos de observación en suelo), en el primer y segundo riego. (Las flechas indican la dirección del flujo lateral subsuperficial).

Durante el segundo riego (MA-2) realizado 43 días después de haberse aplicado el herbicida, la concentración de atrazina fue menor en la mayoría de los pozos de observación con respecto a la concentración obtenida durante el primer riego: 0.03 a 0.09 mg L⁻¹ en los pozos perforados en el suelo (Figura 5.11b), y 0.01 a 0.35 mg L⁻¹ en los pozos instalados en la toba volcanoclástica (Figura 5.12b). Sin embargo, hubo tres pozos de observación cuyas concentraciones fueron aún mayores que durante el primer evento de riego, como en el caso de los pozos PS-1 y PT-1 con una concentración de 0.08 mg L⁻¹, y el pozo PT-3 con 0.35 mg L⁻¹. A partir del tercer evento de riego (MA-3), ya no se detectó la presencia de atrazina en los pozos de observación perforados en el suelo, ni en los pozos de observación instalados dentro de la toba.

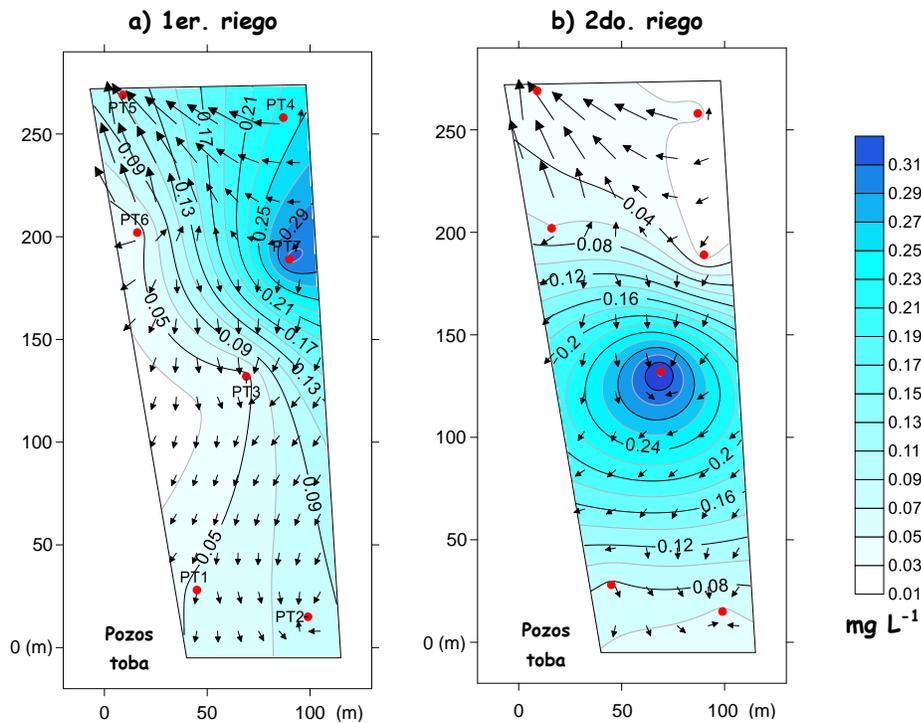


Figura 5.12. Distribución de la concentración de atrazina (mg L^{-1}) en el agua de percolación (pozos de observación instalados en la toba), en el primer y segundo riego. (Las flechas indican la dirección del flujo lateral subsuperficial).

En el caso de los dos metabolitos estudiados, sólo se detectó la presencia del metabolito DEA en las muestras de agua obtenidas durante el segundo riego (MA-2), en seis de las siete parejas de pozos de observación, con concentraciones entre 0.01 y 0.04 mg L^{-1} (Figura 5.13).

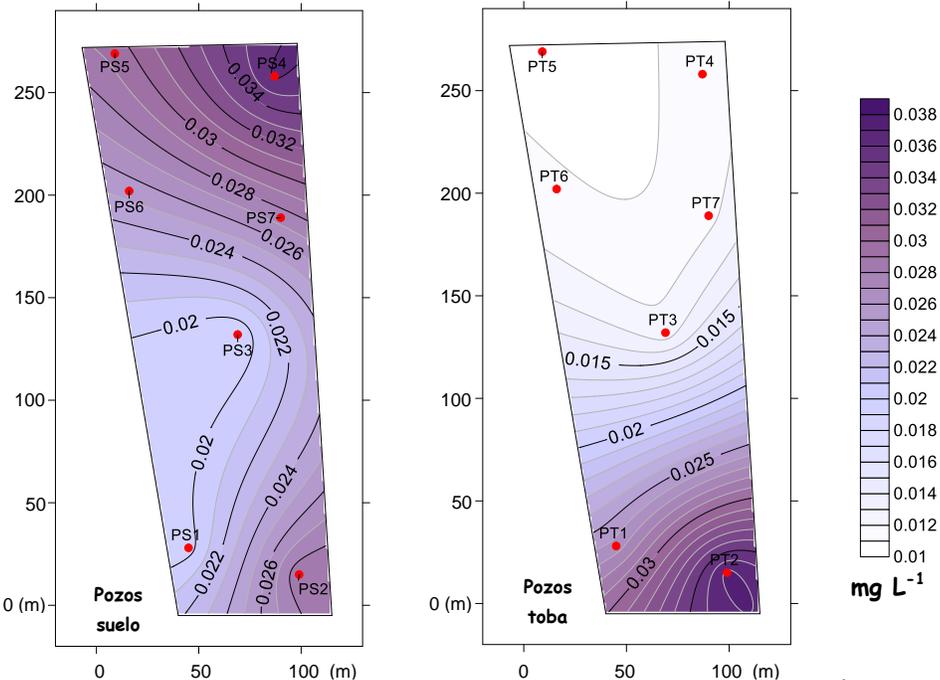


Figura 5.13. Distribución de la concentración de desetilatrazina (DEA) (mg L^{-1}) en el agua de percolación (pozos de observación en el suelo y toba), en el segundo riego. (Las flechas indican la dirección del flujo lateral subsuperficial).

Durante y después del tercer riego, los valores de concentración tanto de la atrazina, como del metabolito DEA de todas las muestras de agua de percolación obtenidas en los pozos de observación, estuvieron por debajo del límite de detección del equipo empleado en su determinación (0.02 y 0.01 mg L⁻¹, para atrazina y DEA respectivamente).

Con base en los resultados obtenidos, se puede decir que la redistribución de la concentración de atrazina observada en el agua de percolación durante el monitoreo realizado a lo largo de tres eventos de riego, obedeció principalmente en respuesta a la dirección del flujo subsuperficial de agua que se forma en el subsuelo de la parcela estudiada (Figuras 5.11 y 5.12). La presencia de atrazina en el agua de percolación se puede explicar no sólo por el volumen de agua aplicado a la parcela durante cada evento de riego (3.5 volúmenes de poro), sino también por el contenido de MOD y materia orgánica particulada (MOP) del AR (~50 mg L⁻¹ y 4000 mg L⁻¹, respectivamente). Varios autores han establecido que la MOD puede formar complejos orgánicos con los contaminantes orgánicos (Xia *et al.*, 2015, 2013), entre ellos con herbicidas como la atrazina, lo que provoca su movilidad (Zhu *et al.*, 2018; Mudhoo y Garg, 2011; Cox *et al.*, 2007; Müller *et al.*, 2007). Por ejemplo, en un estudio realizado por Herre *et al.* (2004) en el VM, se reportó la influencia de la MOD contenida en el AR, en la movilidad de metales pesados.

Con respecto al metabolito DEA, éste pudo ser detectado después del segundo riego, como resultado del proceso de degradación biológica. Dado que este compuesto puede ser degradado por los microorganismos del suelo y tiene un coeficiente de adsorción menor que el de la atrazina, es mucho más móvil (Panshin *et al.*, 2000; Pionke y Glotfelty, 1990), motivo por el cual estuvo presente en el agua de percolación del segundo riego, pero ya no pudo ser detectado en los siguientes muestreos.

En el caso del monitoreo realizado en el agua subterránea, sólo se observó la presencia del metabolito DEA en la muestra obtenida en junio de 2013 en el sitio correspondiente al piezómetro profundo ubicado cerca de la parcela estudiada (PP-2), con una concentración de 0.02 mg L⁻¹. En el resto de las muestras obtenidas en los sitios pertenecientes a la red de monitoreo de agua subterránea, la concentración del herbicida y los dos metabolitos analizados, estaban por debajo de los límites de detección (0.02, 0.04 y 0.01 mg L⁻¹ para atrazina, HA y DEA, respectivamente). En un estudio realizado por Hildebrandt *et al.* (2008) se monitoreó la presencia de tres herbicidas triazínicos, entre ellos la atrazina, así como sus productos de degradación "desetilados", en el agua subterránea en tres importantes regiones vitivinícolas de España. En este estudio se encontró que dos de los compuestos encontrados con mayor frecuencia en el agua subterránea fueron la atrazina (72%) y el metabolito DEA (71%) en el total de las muestras analizadas. A pesar de que las concentraciones máximas encontradas en el agua subterránea fueron de 0.002 mg L⁻¹ y 0.001 mg L⁻¹ para atrazina y DEA respectivamente, en promedio sólo el 38% de ellas superaron el límite máximo permitido de 0.0001 mg L⁻¹ establecido en la Comunidad Europea (European Parliament, 1998).

En otro estudio realizado en dos zonas agrícolas dedicadas al cultivo de maíz, localizadas en una provincia de China (Geng *et al.*, 2013), se monitorearon las concentraciones de atrazina, DEA, DIA y HA en el agua subterránea. Los compuestos encontrados con mayor frecuencia fueron el herbicida atrazina (89%) y el metabolito DEA (64%) con concentraciones promedio de 1.07x10⁻⁴ mg L⁻¹ y 9x10⁻⁷ mg L⁻¹ respectivamente. De acuerdo con los autores, los principales factores que determinaron los valores de concentración de ambos compuestos en las dos zonas

agrícolas evaluadas, fueron las diferencias en el contenido de MOS, la forma en cómo se aplicó el riego en cada sitio y la profundidad del nivel del agua en los pozos muestreados.

De acuerdo con lo anteriormente descrito, la concentración de DEA encontrada en el agua subterránea de esta tesis, es muy superior a los valores reportados en los trabajos de Geng *et al.* (2013) y Hildebrandt *et al.* (2008). Sin embargo, como se menciona en este último, son varios los factores que pueden incidir en dichas diferencias, como por ejemplo el contenido de MOS, la profundidad de la zona reactiva del suelo *sensu stricto*, y en consecuencia las diferencias en la capacidad de adsorción del suelo para los compuestos de interés, así como también la profundidad del nivel freático, y la periodicidad del monitoreo con respecto al momento en que fue aplicado el herbicida, entre otros. En el caso de esta tesis, como ya se ha descrito previamente, la atrazina tuvo un coeficiente de adsorción tres veces mayor que el del metabolito DEA, razón por la cual al ser este último el más móvil, se encontró en el agua subterránea.

5.5.5 Degradación de atrazina en campo y bajo condiciones controladas en el laboratorio

El experimento de degradación por incubación *in vitro* mostró una mayor producción de CO_2 en las muestras de suelo a las que se les agregó atrazina, que en los suelos sin atrazina (Figura 5.14). Del día 15 al día 75 de incubación, la normalidad inicial de NaOH y el NaOH en el tiempo no mostraron diferencias, lo que indica que la producción de CO_2 no fue diferente entre ambos tratamientos.

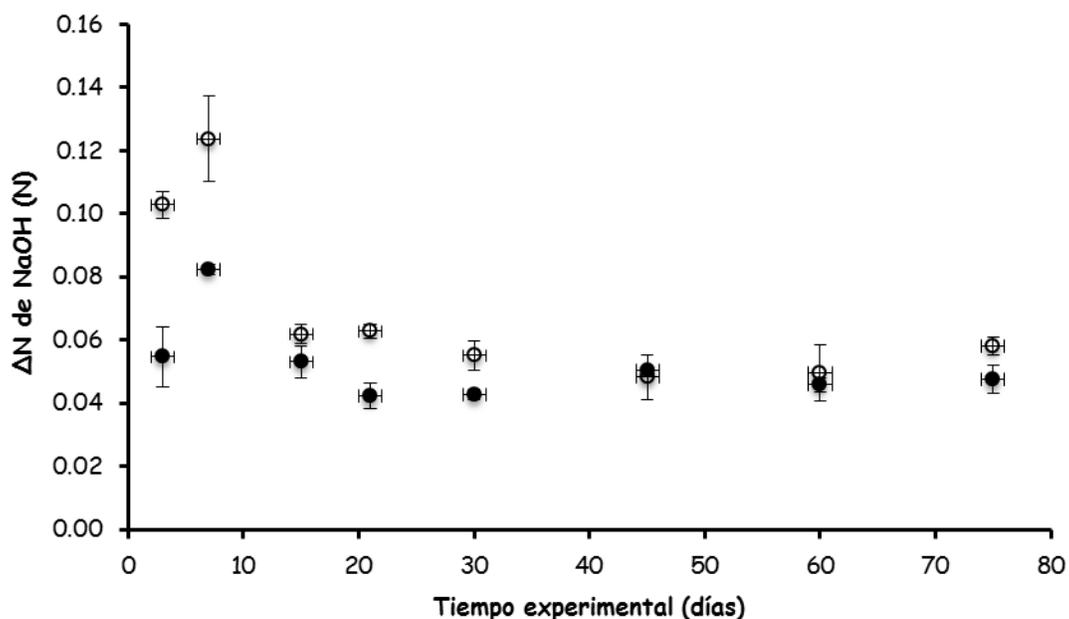


Figura 5.14. Variación de NaOH (Normalidad inicial - Normalidad en el tiempo n) a lo largo del tiempo experimental en el suelo con atrazina (símbolo hueco) y el suelo sin atrazina (símbolo relleno). Las barras representan la varianza de los datos (n = 18).

Los valores del tiempo de vida media ($t_{1/2}$) y la constante de la tasa de degradación (μ) se muestran en la Tabla 5.5. Los coeficientes de correlación (r^2) fueron superiores a 0.90 en el experimento bajo condiciones controladas, mientras que en el experimento de campo fueron

mayores de 0.81. De acuerdo con Beulke y Brown (2001), se puede considerar la cinética de primer orden si el valor de r^2 es mayor que 0.87. Sin embargo, dada la gran variabilidad que existe en condiciones de campo, se consideró que un coeficiente de determinación de 0.81 también permite considerar una cinética de primer orden.

Los valores del tiempo de vida media de atrazina obtenidos bajo condiciones controladas fueron menores que los obtenidos en condiciones de campo (4 días y 16 días, respectivamente para el primer horizonte de suelo). Este comportamiento podría estar relacionado con las diferencias en el contacto entre la atrazina y el suelo en cada situación. Por ejemplo, en los experimentos de incubación, el suelo tamizado y el contenido de agua a capacidad de campo, aseguran las mejores condiciones para que se lleve a cabo el proceso de biodegradación. Sin embargo, en condiciones de campo, la humedad del suelo estaba por debajo de la capacidad de campo la mayor parte del tiempo, y la atrazina también podría encapsularse dentro de los agregados del suelo, estando menos disponible para los microorganismos. La constante de la tasa de degradación media de atrazina bajo condiciones controladas fue de aproximadamente 0.2 d^{-1} . Comparada con la constante de la tasa de degradación reportada en la literatura para suelos agrícolas de 0.02 a 0.68 d^{-1} (Douglass *et al.*, 2017; González-Márquez y Hansen, 2009), éste parece ser un valor intermedio. La atrazina es un compuesto moderadamente persistente en el medio ambiente. El amplio rango de persistencia se explica por el hecho de que la degradación de atrazina depende de varios factores tales como: la capacidad de sorción del suelo, el contenido de agua del suelo, la concentración de atrazina, las condiciones ambientales, el historial de aplicación y las prácticas agrícolas (Koskinen y Clay, 1997).

Tabla 5.5. Tiempo de vida de la atrazina ($t_{1/2}$) y la constante de la tasa de degradación de la atrazina (μ) junto con los coeficientes de determinación (r^2) de la adaptación a una ecuación cinética de primer orden en las dos profundidades del suelo bajo condiciones controladas y de campo.

Prof. (cm)	Condiciones controladas				Condiciones campo	
	θ ($\text{cm}^3 \text{ cm}^{-3}$) (% capacidad campo)	$t_{1/2}$ (d)	μ (d^{-1})	r^2	$t_{1/2}$ (d)	r^2
0 - 15	25	4.1	0.17	0.95	16.0	0.83
25 - 40	45	3.2	0.22	0.96	1.3	0.81

En un suelo regado con AR, y por lo tanto no limitado en la disponibilidad de C y N, se esperaba una tasa de degradación de atrazina mucho menor. Los resultados indican que los microorganismos del suelo pueden adaptarse al herbicida. Se ha observado que los suelos con aplicaciones repetidas de atrazina muestran un mayor potencial de degradación del herbicida (Barriuso y Houot, 1996). La constante de la tasa de degradación fue ligeramente más rápida en el suelo a una profundidad de 25 a 40 cm, que en el suelo superficial (Tabla 5.5), debido probablemente a la menor adsorción y a la desorción ligeramente mayor del compuesto a esta profundidad. También podría ser que la disipación fue más rápida en el subsuelo debido a la lixiviación de atrazina hacia capas más profundas del suelo. Barbash y Resek (1997) obtuvieron resultados similares a los encontrados en este trabajo.

Durante el monitoreo realizado en el suelo y en el agua de percolación, se encontró a los metabolitos HA y/o DEA, lo que indica que la atrazina aplicada se degradó por procesos químicos y biológicos (Figuras 5.10 y 5.13) (Mills y Thurman, 1994; Adams y Thurman, 1991).

La presencia en campo del metabolito HA en el suelo dos días después de la aplicación del herbicida, se explica por el hecho de que el valor del retardo para HA, es de aproximadamente 5 volúmenes de poro, por lo que la pérdida del compuesto por escurrimiento debe ocurrir un evento de riego después de su formación. Sorprendentemente, el metabolito DEA no fue el principal producto de degradación encontrado, a pesar de que se ha considerado que éste se forma con mayor rapidez en el suelo y en sistemas de drenaje superficial, que otros subproductos de degradación de atrazina. Sin embargo, posiblemente este fue transportado fuera de la parcela con el flujo superficial y subsuperficial, ya que es más móvil que el metabolito HA (Barrett, 1996). Se considera que el metabolito DEA es el subproducto más móvil de la atrazina (Pionke y Glotfelty, 1990). Esto último se apoya en el hecho de que la DEA sólo se encontró en el agua de percolación (Figura 5.13). El suelo estudiado tiene los mismos coeficientes de distribución de adsorción para los dos subproductos, HA y DEA, sin embargo, los coeficientes de distribución de la desorción son mayores para HA. Esto podría explicar por qué la DEA parece ser más móvil que la HA, y por lo tanto no haberla encontrado en el suelo. Los dos subproductos de atrazina estudiados, tienen propiedades diferentes, y por tanto movilidad diferente a la atrazina, lo que explica los diferentes comportamientos observados durante el estudio. Además de esto, la adsorción del herbicida y sus metabolitos puede haber sido menor en condiciones de campo, en comparación con la observada en el laboratorio, probablemente debido al menor tiempo de contacto entre el suelo y el herbicida como resultado del flujo preferencial al que está sujeto, o por el alto contenido de sales contenido en el agua de riego ($\sim 2250 \mu\text{S cm}^{-1}$). Un trabajo previo realizado en el sitio estudiado, mostró que durante la infiltración del AR a través del perfil del suelo, el pH de la solución del suelo cambió con el tiempo y con la profundidad de 7.5 a 7.2 en las primeras horas y aumentó hasta 8.0 después de 3 a 4 días (Hernández-Martínez *et al.*, 2018), debido en primer lugar a la nitrificación (bajo condiciones aeróbicas) y luego a la desnitrificación (en condiciones anaeróbicas).

5.6 Conclusiones

A partir del trabajo realizado, se encontró que el suelo de la parcela estudiada tiene una capacidad de adsorción moderada para la atrazina, y menor para los metabolitos HA y DEA. En lo que se refiere al tiempo de retención en el suelo; éste también es mayor para la atrazina que para los metabolitos.

La atrazina se detectó tanto en las muestras de suelo, como en las del agua de percolación profunda hasta 2 meses después de su aplicación. El metabolito HA sólo se detectó en el suelo dos días después (al día siguiente del primer riego) y 64 días después (después del tercer riego) de la aplicación del herbicida. Por su parte, el metabolito DEA sólo se detectó en el agua de percolación 40 días después (segundo riego) de la aplicación de atrazina. Estos resultados pueden explicarse si se relacionan con los resultados obtenidos en los experimentos de adsorción-desorción en lote, en los cuales se observó que el coeficiente K_d fue mayor para la atrazina, y menor para los dos metabolitos estudiados. Esto implica, que el suelo estudiado tiene la capacidad de retener por más tiempo a la atrazina, motivo por el cual su presencia en campo se detectó por mayor tiempo en comparación a lo ocurrido para la HA y DEA.

Los factores que explican principalmente el comportamiento del herbicida en campo son: el volumen de agua aplicado a la parcela con el riego (~3.5 volúmenes de poro), así como el hecho de que el riego se realiza justo después de la aplicación del herbicida. A pesar de la capacidad del suelo para retener al herbicida, más del 65% de la atrazina aplicada se lixivia con el primer riego. Además, la MOD contenida en el agua de riego, evita la adsorción de atrazina en el suelo al formar complejos orgánicos con ella, lo que también explica la presencia del herbicida, así como la del metabolito DEA en el agua de percolación profunda.

La presencia de ambos metabolitos, tanto en el suelo como en el agua de percolación, indica que la degradación de atrazina en campo se produce por procesos químicos y biológicos. La presencia de MO de fácil descomposición, así como la disponibilidad de nitrógeno, parece no inhibir la degradación de atrazina en estos suelos. Los valores del tiempo de vida media obtenidos fueron menores en condiciones controladas en el laboratorio, que bajo condiciones de campo, especialmente en el horizonte superficial (0-15 cm). En este último, la humedad del suelo, la cual pudo estar por debajo de la capacidad de campo durante al menos 15 días entre los eventos de riego, parece limitar la actividad biológica general. Sin embargo, el encapsulamiento de la atrazina dentro de los agregados del suelo, también podría ser el responsable de los valores más altos del tiempo de vida media observados en condiciones de campo, ya que los experimentos de incubación bajo condiciones controladas se realizaron con muestras tamizadas. Sin embargo, es importante mencionar que los tiempos de vida media determinados en los suelos estudiados (1 a 16 días), son mucho más pequeños que los reportados en otros trabajos (14 a 300 días en condiciones de laboratorio y hasta 5 años en condiciones de campo).

6. Transporte y transformación de atrazina a escala parcela agrícola

6.1 Resumen

El destino ambiental del herbicida atrazina está controlado principalmente por tres procesos básicos que se llevan a cabo en el suelo: retención, transformación y transporte. El uso de AR para el riego de zonas agrícolas en donde se utiliza dicho herbicida para el control de malezas, puede influir en las propiedades del suelo que son importantes para controlar su persistencia y biodisponibilidad. Los objetivos de este capítulo fueron: (i) evaluar la persistencia, movilidad y transformación de atrazina, HA y DEA en el suelo, solución del suelo y agua de percolación en una parcela agrícola regada con AR; (ii) cuantificar las pérdidas de atrazina por lixiviación en la parcela a lo largo del ciclo de cultivo; y (iii) evaluar la movilidad y transformación de atrazina a escala columna inalterada de suelo en condiciones controladas en el laboratorio. Para lograr dichos objetivos, se colectaron muestras de suelo (0-30, 30-60 y 60-90 cm) a lo largo de tres transectos antes de cada evento de riego. Adicionalmente, se recolectaron muestras de la solución del suelo utilizando cápsulas de succión instaladas a 20 y 40 cm de profundidad, así como también del agua de percolación a partir de tres pozos de observación perforados hasta la base del perfil del suelo. La lixiviación de atrazina se cuantificó utilizando cajas de resina adsorbente para compuestos orgánicos, instaladas en la base del perfil del suelo. La atrazina se detectó en el suelo durante el primer ($\sim 12.0 \text{ mg kg}^{-1}$) y segundo riego ($\sim 0.04 \text{ mg kg}^{-1}$) después de su aplicación. En la solución del suelo y agua de percolación sólo se detectó durante el primer riego con concentraciones promedio de 0.04 y 0.06 mg L^{-1} , respectivamente. Solo se detectó la presencia de HA (0.09 mg kg^{-1}) en las muestras de suelo obtenidas 68 días después de la aplicación del herbicida. La masa de atrazina lixiviada a lo largo de todo el ciclo de cultivo fue de 0.15 kg. De los cinco riegos aplicados a las columnas en los experimentos de transporte en condiciones controladas, sólo se observó la presencia de atrazina en los lixiviados obtenidos durante el primer riego. El volumen de AR aplicado para el riego, así como el hecho de aplicar la atrazina justo antes del riego, son los principales factores que determinan su persistencia y movilidad en la parcela estudiada. Los resultados del experimento de transporte en condiciones controladas, realizados replicando las prácticas agrícolas aplicadas en el campo, confirman esta conclusión. Derivado de los resultados obtenidos en este capítulo, se recomienda realizar el monitoreo del herbicida en los diferentes compartimentos evaluados, en intervalos de tiempo más cortos para descartar la omisión de alguno de los procesos de interés.

6.2 Introducción

Los problemas ambientales relacionados con la actividad agrícola son diversos y de complejidad variada, siendo esta actividad una de las principales fuentes de contaminación no localizada. El problema más importante en este aspecto, está relacionado con el uso de grandes cantidades de herbicidas, que al ser aplicadas en los campos agrícolas se desplazan por la superficie del suelo y/o penetran en él arrastrados por el agua de riego, y que incluso consiguen abrirse paso hasta las aguas subterráneas.

Para el tratamiento de malezas asociadas a cultivos de maíz, uno de los herbicidas más utilizados es la atrazina (LeBaron *et al.*, 2008). A nivel mundial se han realizado investigaciones enfocadas a entender los procesos de retención y transformación de este herbicida y de sus metabolitos, que ocurren en el suelo, y que determinan su acumulación y transporte (Prado *et*

al., 2014a,b; Kim *et al.*, 2011; Laure *et al.*, 2010; González y Hansen, 2009; Moreau y Mouvet, 1998; DeLaune *et al.*, 1997).

Los factores clave que gobiernan la sorción de atrazina en el suelo incluyen el contenido de MO y arcilla, el pH, el contenido de agua y la temperatura del mismo. El riego con AR puede afectar la sorción de atrazina principalmente al incorporar MOD al sistema (Seol y Lee, 2001), así como al alterar el pH y la composición electrolítica de la solución del suelo (Cameron *et al.*, 2003; Bond, 1998). La degradación de atrazina en el suelo ocurre a través de procesos químicos y biológicos. Entre los procesos químicos se encuentran: la hidrólisis, oxidación-reducción, deshalogenación y fotólisis. El pH del suelo, por ejemplo, afecta en gran medida los procesos hidrolíticos de disipación de los herbicidas, mientras que en suelos con alto contenido de carbono orgánico y/o arcillas, la degradación fotolítica aumenta (Jensen-Korte *et al.*, 1987; Takahashi *et al.*, 1985). Por lo tanto, el riego con AR puede aumentar estos procesos al alterar el pH de la solución del suelo, y al incrementar el contenido de MOD del suelo (Müller *et al.*, 2007). En el proceso de degradación biológica está involucrada principalmente la actividad de los microorganismos. Dicha actividad está fuertemente influenciada por la temperatura, el contenido de agua, pH y la disponibilidad de nutrientes del suelo (Bollag y Liu, 1990). El riego con AR puede modificar la degradación microbiana, al modificar la composición de la población microbiana, aumentando los nutrientes y el estado de humedad del suelo, y proporcionando carbono en exceso como una fuente de energía, así como aportando microorganismos con capacidad de degradación (Müller *et al.*, 2007). El riego con AR influye en el transporte de atrazina a través del escurrimiento superficial y la lixiviación, al formar complejos solubles del herbicida con el COD contenido en el AR (Huang y Lee, 2001), y al alterar las propiedades físicas e hidráulicas del suelo (Magesan, *et al.*, 1999; Siegrist, 1987).

En el VM se cultiva, entre otros, maíz que es tratado con una variedad de plaguicidas, entre ellos la atrazina, que ha sido utilizada para el control de malezas por un periodo de aproximadamente 20 años (Müller *et al.*, 2012). Para evaluar los procesos de retención, transformación y transporte del herbicida en un esquema de riego con AR, se eligió una parcela agrícola ubicada en el piedemonte volcánico localizado en el municipio de Tlahuelilpan, Hgo. Para tener un primer entendimiento de la dinámica de la atrazina, y sus dos metabolitos evaluados HA y DEA, bajo las condiciones de las prácticas agrícolas del sitio de estudio (riego con un gran volumen de AR), en el ciclo de maíz del año 2013 se recolectaron muestras de suelo y del agua de percolación en una de las dos parcelas estudiadas. Como resultado de ese ciclo de monitoreo, se observó que a partir del tercer evento de riego, las concentraciones de los tres compuestos, tanto en las muestras de suelo, como en las de agua de percolación, se encontraron por debajo del límite de detección del equipo empleado para su determinación; los resultados de dicho trabajo se presentan en el Capítulo 5 de esta tesis.

Con la finalidad de responder algunas preguntas que aún no habían sido contestadas sobre el destino ambiental del herbicida y los dos metabolitos evaluados, tales como conocer el comportamiento de las concentraciones de los tres compuestos en la solución del suelo en su paso a través del perfil del suelo, y cuantificar la cantidad de atrazina que se lixivia a lo largo de un ciclo de cultivo, se realizó una segunda campaña de monitoreo en el año 2014 en la otra parcela ubicada en la misma zona de estudio. Como parte de los objetivos de este trabajo, nuevamente se realizó el monitoreo de los tres compuestos a partir del muestreo sistemático tanto en el suelo, como en el agua de percolación, y adicionalmente se monitoreó en la solución del suelo. Para cuantificar la masa de atrazina lixiviada a lo largo del ciclo de cultivo

monitoreado, se instalaron dispositivos diseñados para adsorber al herbicida en el límite entre el suelo *sensu stricto* y la capa de toba volcanoclástica que constituye el material parental.

6.3 Área de estudio

El área de estudio corresponde a una parcela agrícola de 2.64 ha, que ha sido regada por inundación con AR por aproximadamente 80 años. Dicha parcela se localiza en el rancho Las Palmas, el cual se encuentra ubicado en un piedemonte volcánico cercano al municipio de Tlahuelilpan, Hgo. El piedemonte está formado por depósitos de toba volcanoclástica cubiertos por material aluvial que ha sido transportado desde los lomeríos circundantes de origen predominantemente volcánico. El suelo de la parcela se clasificó como un Feozem vértico (IUSS, 2006) con una profundidad que varía entre los 40 y 120 cm.

Durante el mes de enero de 2014, se monitoreó un evento de riego en dicha parcela, y con la información recabada, se tuvo conocimiento del comportamiento del agua de riego en su recorrido a lo largo de la superficie de la parcela durante un evento de riego. Esta actividad fue de gran utilidad, ya que a partir de lo observado, se tomaron decisiones con respecto a los trabajos de campo que se realizarían en el ciclo de cultivo monitoreado. En esta parcela agrícola se sembró maíz forrajero, con un ciclo de cultivo comprendido entre los meses de abril a septiembre de 2014, periodo de tiempo durante el cual se llevó a cabo el monitoreo de las concentraciones de atrazina para evaluar su movilidad y transformación a escala parcela agrícola.

6.4 Materiales y métodos

6.4.1 Selección de los sitios de muestreo para el monitoreo de atrazina, HA y DEA en el suelo, solución del suelo, agua de percolación y de las pérdidas de atrazina por lixiviación

Para la selección de los sitios de muestreo, previo a la siembra del cultivo y a la aplicación de la atrazina, se monitoreó un evento de riego del ciclo de cultivo anterior, a partir del cual se tuvo conocimiento del comportamiento en superficie del agua de riego en su recorrido dentro de la parcela a lo largo de un evento de riego. Esto último fue de gran utilidad, ya que a partir de lo observado, se decidieron los sitios en donde se recolectarían las muestras de suelo y se instalarían los diferentes dispositivos utilizados para el monitoreo de la parcela. Se identificó la zona por donde ingresaba el AR proveniente del canal de riego, el avance y dirección del flujo superficial de agua a lo largo de la parcela, el número de horas necesarias para que la parcela estuviese completamente inundada, así como también se identificó la zona por donde salía el agua de la parcela como resultado del escurrimiento superficial.

Una vez que se contó con esta información, para el monitoreo del ciclo de cultivo correspondiente a este estudio, previo a que se sembrara el maíz y se aplicara la atrazina, se abrieron cuatro perfiles dentro la parcela cuya distribución se muestra en la Figura 6.1. En cada uno de ellos se instalaron: (i) cápsulas de succión para compuestos orgánicos colocadas a dos profundidades diferentes dentro del perfil del suelo con la finalidad de recolectar muestras de la solución del suelo; (ii) cajas de resina adsorbente, para la cuantificación de la lixiviación de atrazina a lo largo del ciclo de cultivo; (iii) pozos de observación para la extracción de las muestras de agua de percolación.

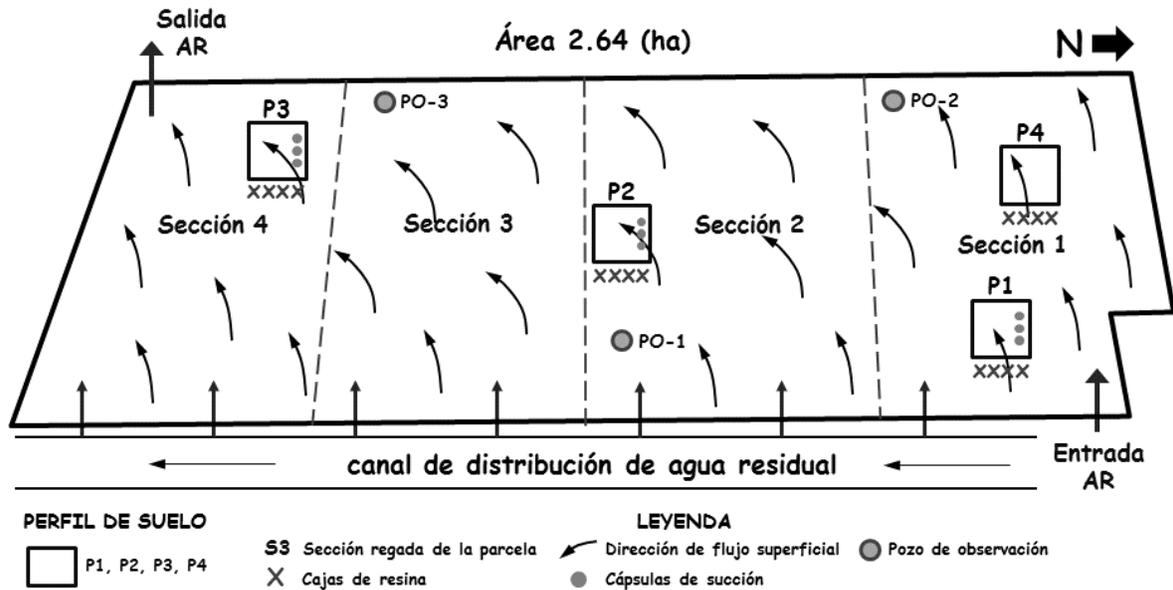


Figura 6.1. Localización de los sitios de instalación de los dispositivos para el monitoreo de la solución del suelo, agua de percolación y lixiviados.

Para la selección de los sitios de muestreo de suelo, se consideró por un lado la zona por donde ingresaba el agua de riego proveniente del canal de distribución, así como el avance y la dirección del flujo de agua en su recorrido a lo largo de la parcela durante el evento de riego. Con la información obtenida durante la excavación de los perfiles, se tuvo conocimiento de la profundidad del suelo en diferentes secciones de la parcela, encontrándose que en la parte alta de la misma (zona del perfil P1, Figura 6.1), la profundidad del suelo es de 40 cm aproximadamente, mientras que en la parte baja (zona del perfil P3, Figura 6.1), el suelo alcanza una profundidad de hasta 120 cm. Con base en lo anterior, la parcela fue dividida en tres secciones o transectos delineados longitudinalmente, tal como se muestra en la Figura 6.2.

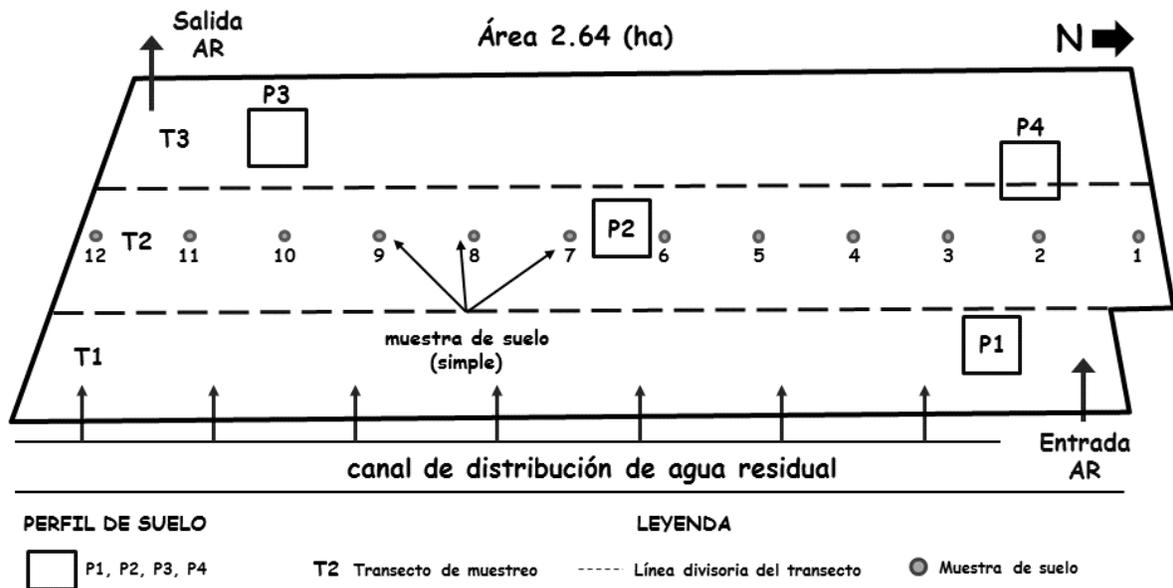


Figura 6.2. Distribución de transectos para la recolección de muestras de suelo

En total, se recolectaron muestras de suelo en cuatro campañas de muestreo (1 hora, 40, 68 y 129 días después de la aplicación de la atrazina). Las muestras de la solución del suelo y del agua de percolación se recolectaron durante dos eventos de riego realizados 2 horas y 40 días después de la aplicación del herbicida (Figura 6.3). En el caso del muestreo para el monitoreo de la lixiviación de atrazina, los dispositivos se desinstalaron al final del ciclo de cultivo, es decir, cinco meses después de la aplicación del herbicida.

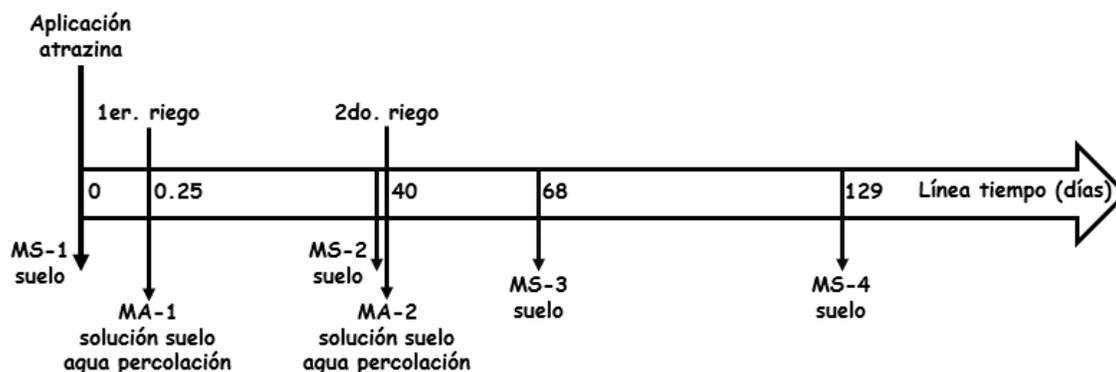


Figura 6.3. Programa de muestreo MS-1 a MS-4 (muestreo de suelo), MA-1 y MA-2 (muestreo de la solución del suelo y agua de percolación).

6.4.2 Monitoreo en el suelo

Como se mencionó anteriormente, para el monitoreo de atrazina en el suelo, la superficie de la parcela se dividió en tres transectos (T1, T2 y T3) (Figura 6.2). Para la recolección de muestras, en cada transecto se definieron 12 sitios en donde se recolectaron muestras simples que se mezclaban y homogenizaban para conformar una muestra compuesta por transecto. Las muestras de suelo se recolectaron al inicio del ciclo de cultivo (justo después de la aplicación de la atrazina), así como antes de cada evento de riego, tal como se muestra en el programa de muestreo de la Figura 6.3. Por otro lado, es importante mencionar que en el primer muestreo (MS-1), realizado antes del primer evento de riego, sólo se tomaron muestras superficiales (0 a 10 cm de profundidad) en los tres transectos, mientras que a partir del segundo muestreo (MS-2) en el transecto T1 se tomaron muestras de suelo a una profundidad de 0 a 30 cm, en el transecto T2 de 0 a 30 y de 30 a 60 cm, y en el transecto T3 de 0 a 30, de 30 a 60 y de 60 a 90 cm de profundidad. La diferencia en la profundidad del muestreo de suelo en cada transecto obedeció principalmente a la profundidad que por sí mismo tiene el suelo en estas tres secciones de la parcela. Al final de cada muestreo, el suelo recolectado se almacenaba en bolsas negras a 4°C hasta su análisis en el laboratorio.

6.4.3 Monitoreo en la solución del suelo

Para llevar a cabo el monitoreo del herbicida y sus dos metabolitos en la solución del suelo, se instalaron cápsulas de succión que fueron colocadas a dos profundidades diferentes en tres de los cuatro perfiles de suelo (P1, P2 y P3) ubicados en la parcela (Figura 6.1).

Las cápsulas de succión consisten de una cápsula de material poroso conectada a un tubo de plástico. Dentro de este tubo, se conecta una manguera flexible que sirve para recolectar el agua de la solución del suelo succionada a través de la cápsula porosa. La cápsula se instala en el suelo asegurando que exista un buen contacto entre ambos, a fin de lograr que exista una continuidad del medio poroso (entre el suelo y la cápsula porosa), de tal forma que la solución

que fluye a través del suelo, pasa a través de la cápsula porosa permitiendo con ello la colecta de una muestra de la solución del suelo. En la actualidad, se utilizan diferentes materiales en la fabricación de las cápsulas de succión que pueden ser cerámicos, sintéticos o incluso membranas (Weihermüller *et al.*, 2007).

Las cápsulas de succión instaladas en campo están constituidas en un extremo por una cápsula porosa de vidrio de borosilicato, de 20 mm de diámetro (a), con un tamaño de poro de 1 μm especialmente diseñado para el monitoreo de compuestos orgánicos, es decir, el material de la cápsula es inerte a este tipo de compuestos, por lo que permite su libre paso en la solución del suelo. La parte superior de la cápsula porosa está conectada a un conducto de plástico de 20 mm de diámetro (b) en cuyo interior hay dos mangueras de teflón de 3 mm de diámetro. Una de las mangueras (c) está conectada a una cámara de control de vacío que termina en el borde superior de la cápsula (d). Así la presión que existe en la cámara de vacío, corresponderá con la presión que exista en la cápsula porosa. Para este fin, la cámara de vacío cuenta con una septa de hule que se pincha con una jeringa, con la cual se genera el vacío necesario para que la cápsula porosa succione el agua de la solución del suelo, tal como se muestra en la Figura 6.4.

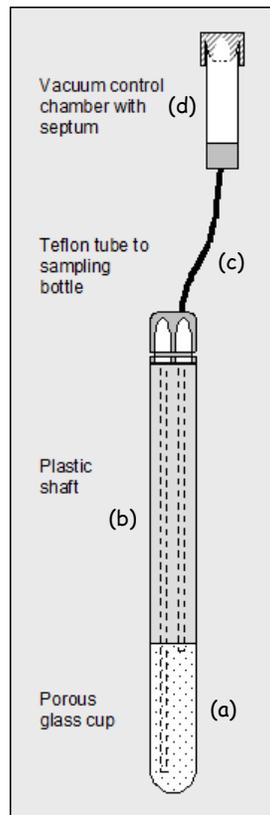


Figura 6.4. Esquema de las partes de una cápsula de succión.

(Fuente: Wessel-Bothe *et al.*, 2000)

La otra manguera (manguera de muestreo), conduce a la parte inferior de la cápsula porosa, y su extremo abierto debe ser conectado a una botella de muestreo. Por lo tanto, cuando se aplica succión a la cápsula a través de la cámara de vacío para extraer el agua del suelo, la cápsula porosa nunca estará llena con solución del suelo, sino que el agua succionada, pasará libremente a través de ella hacia la manguera de muestreo y así la solución del suelo podrá ser almacenada directamente en un recipiente de muestreo adecuado para el fin que se requiera.

Para la instalación de las cápsulas de succión dentro de los perfiles de suelo, estas se colocaron en forma horizontal (Figura 6.5a) con la finalidad de poder captar la solución del suelo que pasa a través del perfil por flujo vertical.

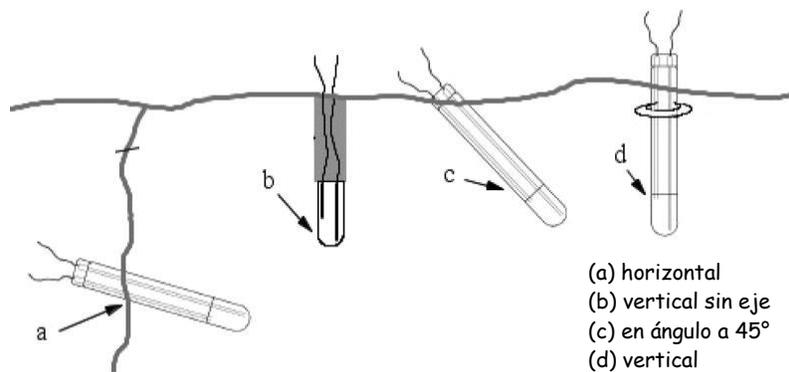


Figura 6.5. Formas de instalación de las cápsulas de succión en un perfil del suelo
(Fuente: Weihermüller et al., 2007)

Como se mencionó anteriormente, las cápsulas de succión se instalaron en tres de los cuatro perfiles excavados dentro de la parcela (P1, P2 y P3, ver Figura 6.1). En total, se colocaron seis cápsulas por perfil: tres cápsulas a 20 cm y otras tres cápsulas a 40 cm de profundidad (Figura 6.6). Para instalar cada cápsula, se utilizó una barrena de acero (de diámetro similar al de la cápsula porosa) para hacer los orificios en una de las caras del perfil a la profundidad deseada. Después se preparó una suspensión elaborada con suelo del mismo perfil y agua destilada, a forma de conseguir una pasta lodosa que se aplicó sobre las cápsulas porosas, así como también dentro del orificio perforado, con la finalidad de lograr un buen contacto hidráulico entre las cápsulas de succión y el suelo. Al final se introdujo cada cápsula de succión dentro del orificio correspondiente, y se colocaron fuera del perfil las dos mangueras con las que cuenta dicha cápsula, una que va a la cámara de vacío y otra para poder extraer la muestra de agua de la solución del suelo deseada.

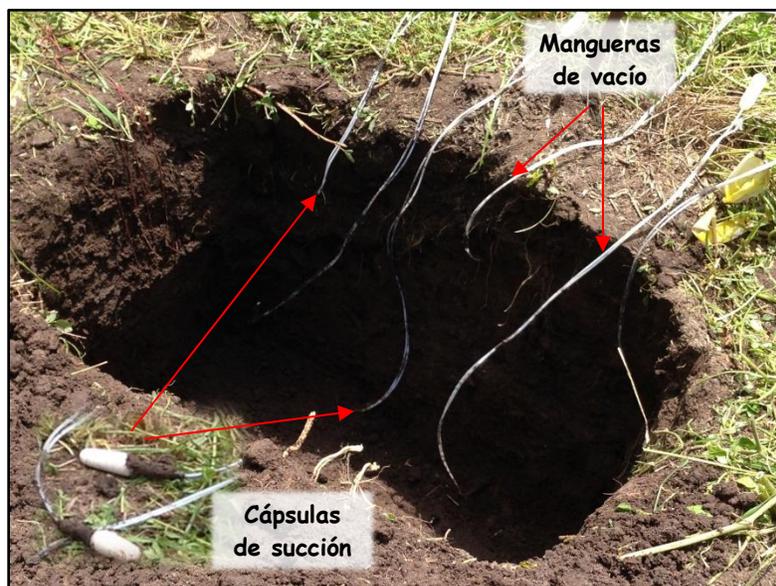


Figura 6.6. Instalación de las cápsulas de succión en un perfil del suelo

A lo largo del ciclo de cultivo monitoreado, se recolectaron muestras de la solución del suelo durante dos eventos de riego (MA-1 y MA-2), de acuerdo con el programa de muestreo que se presenta en la Figura 6.3.

6.4.4 Monitoreo en el agua del escurrimiento superficial y en la de percolación

Con la finalidad de llevar a cabo el monitoreo de las concentraciones de atrazina, HA y DEA en el agua que abandona el perfil del suelo durante los eventos de riego, se instalaron tres pozos de observación (PO-1 a PO-3) perforados hasta el límite entre el suelo y el material de menor permeabilidad identificado como toba volcánoclastica, de acuerdo con la distribución mostrada en la Figura 6.1.

En general, el procedimiento realizado para la instalación de los pozos de observación se llevó a cabo de acuerdo a lo descrito en el procedimiento estandarizado CAM-009 (Laboratorio de Edafología Ambiental, Instituto de Geología; UNAM), y consistió en hacer una perforación con la ayuda de una barrena que cuenta con diferentes tipos de puntas que se intercambian dependiendo del tipo de suelo que se vaya a perforar, y a la cual se le van acoplado el número de extensiones necesarias para poder llegar a la profundidad deseada (límite suelo/toba volcánoclastica). Conforme se avanzaba en la perforación, se observaba y describía el tipo de material recuperado, además de llevar un control adecuado de la profundidad alcanzada. Una vez concluida la perforación, se colocaron aproximadamente 3 cm de arena sílica en el fondo de la misma para evitar que la base del pozo de observación estuviera en contacto directo con el suelo. Después se introdujo un tubo de PVC de 2" de diámetro previamente ranurado, se agregó grava sílica a fin de rellenar el espacio entre las paredes de la perforación y el tubo de PVC, de modo que la longitud ranurada del tubo quedara cubierta con la grava a fin de formar un filtro. Después se agregaron de 5 a 8 cm de bentonita hidratándola con agua para formar un sello, luego se rellenó la parte faltante de la perforación con suelo hasta 10 cm por debajo de la superficie del terreno, para finalmente colocar otro sello de bentonita hidratada y así evitar que el agua de riego que se mueve en superficie se infiltrara hacia el pozo de observación. En la Tabla 6.1 se muestra una relación con la profundidad de la perforación de los pozos de observación instalados en campo.

Tabla 6.1. Profundidad de perforación de los pozos de observación

Clave del pozo	Profundidad de la perforación (m)
PO-1	0.61
PO-2	0.81
PO-3	1.52

PO (Pozo de Observación)

La recolección de muestras se realizó durante dos eventos de riego (MA-1 y MA-2), de acuerdo con el programa de muestreo (Figura 6.3). Para extraer las muestras de agua de los pozos de observación, se utilizó una bomba peristáltica Solinst® (Ontario, Canadá) modelo 410 conectada a una manguera de Teflón que se introducía al interior de cada pozo. En el caso de las muestras del escurrimiento superficial, éstas se recolectaron directamente a partir del agua correspondiente a la lámina de riego que se mantuvo sobre la superficie de la parcela a lo largo del evento de riego, así como también a la salida de agua de la parcela.

Una vez que se obtenían las muestras, éstas se filtraban *in situ* a través de membranas de Nylon Millex; NH (Millipore® Massachusetts, USA.) con abertura de diámetro nominal de 0.45 µm, se almacenaban en frascos de vidrio de color ámbar a 4°C y se transportaban al laboratorio para su inmediato análisis. Sólo en el caso de que las muestras no pudieran ser analizadas inmediatamente, se almacenaban en congelación a -5°C.

6.4.5 Monitoreo de las pérdidas de atrazina por lixiviación

Para cuantificar la masa de atrazina lixiviada a lo largo del ciclo de cultivo monitoreado, en la parcela se instalaron cajas de resina adsorbente para compuestos orgánicos. Las cajas de resina son dispositivos que tienen como función adsorber a los solutos contenidos en el agua que abandona el perfil del suelo, a través del uso de resinas sintéticas de intercambio que funcionan como trampas del compuesto de interés a lo largo de un periodo de tiempo determinado. El objetivo del uso de estos dispositivos es, la estimación de la masa del soluto contenida en el flujo de agua que pasa a través de un área de sección transversal definida del suelo, misma que está representada por el área de la caja de resina (Weihermüller *et al.*, 2007).

Las cajas de resina comúnmente consisten en un cilindro de PVC de aproximadamente 10 cm de longitud y 10 cm de diámetro, que está provisto con una malla en su extremo inferior, y que se rellena con una mezcla de arena de cuarzo (arena sílica) y una resina de intercambio sintética (Bischoff *et al.*, 1999). El tipo de resina sintética depende del compuesto a capturar. Para ello pueden ser utilizadas resinas de intercambio catiónico y aniónico, pero también se pueden utilizar materiales adsorbentes para compuestos orgánicos. En el caso particular de las cajas de resina utilizadas en este trabajo, se fabricaron cilindros de aluminio de 10 cm de longitud, 10 cm de diámetro y 5 mm de espesor. Estos cilindros fueron rellenos con arena sílica y Florisil® (Sigma-Aldrich Co., Missouri, USA), que es una resina adsorbente de grado reactivo malla 60/100, fabricada para adsorber compuestos orgánicos como la atrazina. En el extremo inferior de cada cilindro se colocó una tela de nylon de apertura de malla de aproximadamente 0.1 mm, y en la parte superior del mismo se hicieron dos perforaciones en donde se amarró un hilo de nylon de 1.2 m de largo, que serviría para localizar y extraer el cilindro del sitio en donde sería instalado.

Para la elaboración de los contenedores de las cajas de resina, en principio fue necesario llevar a cabo un proceso de lavado de la arena sílica, para lo cual primero se lavó cuatro veces con agua de la llave con el propósito de eliminar las partículas finas, tratando de que al final el sobrenadante quedara claro. Después la arena se colocó en una charola de plástico, y se le agregó una solución de HCl a una concentración 0.1 M, dejándola reposar en dicha solución por una hora y tratando de agitarla cada 10 minutos. Después de ese tiempo, se extrajo la arena de la solución de HCl, se enjuagó tres veces con agua de la llave y tres veces más con agua destilada. Al final del proceso de lavado, sólo se dejó escurrir para eliminar el exceso de agua. En el caso del Florisil® (Sigma-Aldrich Co., Missouri, USA), el tratamiento previo para su activación consistió en colocar la resina en un recipiente de cristal, al cual se le agregó la cantidad de agua destilada necesaria para cubrir por completo al reactivo. Este se dejó reposar dentro del recipiente con agua destilada por un lapso de una hora, tratando de agitarlo cada 15 minutos con la finalidad de que el Florisil® se hidratara. Al final se eliminó el exceso de agua y se dejó escurrir.

Una vez que se preparó el contenido de las cajas de resina, éstas se rellenaron primero con 6 cm de arena sílica, y luego con otros 4 cm de una mezcla elaborada con 100 g de Florisil® (Sigma-Aldrich Co., Missouri, USA) y aproximadamente 350 g de arena sílica, como se muestra en la Figura 6.7. Finalmente, la capa superior consistió en 0.5 cm de arena sílica. Al terminar de rellenar todos los contenedores, éstos se colocaron en una hielera con agua destilada en el fondo y se conservaron en refrigeración, esto con la finalidad de mantener las cajas de resina hidratadas por capilaridad hasta su instalación en campo.

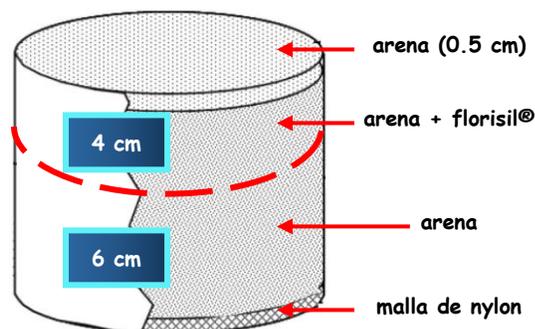


Figura 6.7. Esquema de una caja de resina adsorbente para atrazina
(Modificado de Weihermüller et al., 2007)

Para la instalación en campo de las cajas de resina, primero se estableció la profundidad a la cual serían colocadas en cada uno de los cuatro perfiles abiertos en la parcela (Figura 6.1), lo cual se determinó en función de la profundidad a la que se encontró el límite entre el suelo *sensu stricto* y los sedimentos volcanoclásticos que constituyen el material parental, y cuya conductividad hidráulica es menor que la del suelo. Como ya se ha mencionado anteriormente, el cambio en las propiedades hidráulicas entre ambos materiales, provoca la formación de un flujo lateral subsuperficial, por lo que se consideró conveniente que, para que las cajas de resina captaran sólo a la atrazina que se mueve por flujo vertical junto con el agua de percolación profunda, estas fueran instaladas por lo menos 10 cm por encima de dicho límite. Adicionalmente, la profundidad de instalación de las cajas de resina se determinó considerando que el suelo es la capa más reactiva de la zona no saturada, y por lo tanto el lugar en donde la atrazina puede ser mayormente adsorbida y/o degradada, por lo que la cantidad de atrazina que salga de este estrato tendría una mayor probabilidad de llegar al acuífero. Con base en lo anterior, se determinó que en los perfiles 1 y 4 las cajas de resina se instalarían a una profundidad de 40 cm, en el perfil 2 a 70 cm y en el perfil 3 a una profundidad de 80 cm.

A continuación, con ayuda de una barrena, se excavaron cinco túneles horizontales de 15 cm de profundidad en una de las caras del perfil. Después se raspó cuidadosamente cada una de las paredes del túnel con ayuda de una cuchara plana, poniendo especial cuidado en la pared superior del mismo, tratando de que al hacerlo se conservara la estructura y porosidad natural del suelo. Lo anterior para evitar alguna posible alteración del flujo natural del agua que fluye a través del perfil de suelo, y que llega a la parte superior de la caja de resina. Al terminar de preparar las paredes del túnel, se colocó una capa de arena sílica en las cinco paredes del mismo (laterales, superior, base y fondo), esto con la finalidad de tener propiedades hidráulicas similares a las de la caja de resina en los alrededores del túnel en donde fue instalada, pero principalmente en la parte superior de cada contenedor.

Una vez terminado el acondicionamiento de los túneles, se colocaban las cajas de resina y el túnel se terminaban de rellenar colocando más arena sílica en los espacios entre las paredes laterales del túnel y la caja de resina, pero principalmente entre la parte superior de la caja y el techo del túnel (Figura 6.8). Finalmente se acomodaban los hilos guía para la localización de las cajas de resina por fuera del túnel correspondiente, así como también por fuera de cada perfil, y se colocaba un poco de suelo del mismo perfil en la entrada del túnel para terminar de cerrarlo.



Figura 6.8. Instalación de las cajas de resina dentro del perfil de suelo

Después de terminar de instalar cada una de las cinco cajas de resina dentro del perfil correspondiente, este se rellenaba en su totalidad con el suelo que se extrajo previamente, para que con ello se pudieran llevar a cabo los trabajos de labranza, siembra y cosecha de la parcela con toda normalidad.

Las cajas de resina permanecieron instaladas en campo durante todo el ciclo de cultivo del maíz, es decir, éstas se instalaron antes de que se sembrara la semilla, y fueron retiradas de la parcela justo antes de la cosecha (meses de mayo a septiembre de 2014).

6.4.6 Experimentos de transporte en régimen transitorio a escala columna inalterada de suelo y condiciones controladas en el laboratorio

Con la finalidad de entender y evaluar los procesos e interacciones que se dan en el suelo durante el transporte de un soluto como la atrazina, se llevaron a cabo experimentos de transporte en régimen transitorio utilizando columnas inalteradas de suelo en condiciones controladas en el laboratorio.

Para la realización de dichos experimentos, se utilizaron cuatro columnas inalteradas de suelo extraídas de la porción central de la parcela estudiada. Una vez seleccionado el sitio donde se recolectarían las columnas, se excavó una zanja de 30 cm de profundidad, con una longitud tal que se pudieran extraer las cuatro columnas. Después se procedió con el modelado de los monolitos, para lo cual se esculpieron cuatro monolitos de suelo de aproximadamente

15 cm de diámetro y 25 cm de longitud, procurando que durante el modelado se conservara la estructura natural del suelo. Cuando las columnas de suelo contaron con las dimensiones deseadas, se procedió a colocar un cilindro de acero inoxidable tratando de preservar la estructura y porosidad del suelo en cada columna (Figura 6.9).



Figura 6.9. Modelado y muestreo de las columnas

Una vez que se colocaba el cilindro de acero inoxidable en el monolito, éste se cortó de la base en donde fue modelado, se indicó la orientación vertical del cilindro, se etiquetó con su clave correspondiente, fue trasladado y almacenado en refrigeración a 4°C hasta su posterior uso en los experimentos correspondientes.

Previo a la realización del experimento, las columnas fueron puestas a temperatura ambiente por 24 h. Transcurrido ese tiempo, se pesaron y se tomó una muestra de suelo de aproximadamente 15 g de la parte superior de las columnas para determinar el contenido de humedad del suelo de cada columna. Lo anterior se hizo con la finalidad de calcular la masa seca del suelo, y a partir de lo cual se calcularía la densidad aparente y el contenido de humedad inicial de cada columna, información que a su vez sería útil para calcular el volumen de agua que se aplicaría a cada columna durante los eventos de riego. Después se retiraron los primeros 5 cm de suelo de la parte superior de las columnas, espacio que sería utilizado para la aplicación del agua durante los riegos. En el extremo inferior de la columna se retiró cuidadosamente el exceso de suelo, de tal forma que éste quedara lo más cercano al borde del cilindro de acero, procurando conservar la estructura del suelo para evitar el sellamiento del espacio poroso a la salida de la columna.

Posteriormente se preparó la base en donde se colocaron las columnas, para lo cual en dicha base se colocó una rejilla tipo coladera, sobre ésta un filtro de nitrocelulosa con apertura de poro de 5 μm y una capa de 0.5 cm de arena sílica. Todo lo anterior se hizo con la finalidad de evitar la pérdida de suelo en la base de la columna y asegurar un buen contacto entre el suelo de la base de la columna y la base por donde se recolectarían los lixiviados. Así también, en cada columna se instalaron cinco electrodos de 4 cm de largo y 0.5 cm de diámetro con punta de platino, colocados a diferentes profundidades (4, 5, 7, 10 y 12 cm), con la finalidad de medir el potencial redox, y con ello poder determinar el avance del frente de humedad en el suelo de las columnas durante cada evento de riego. Para hacer posible la

medición del voltaje correspondiente en cada electrodo, éstos se conectaron a una tableta colocada en la parte frontal de las columnas (Figura 6.10).

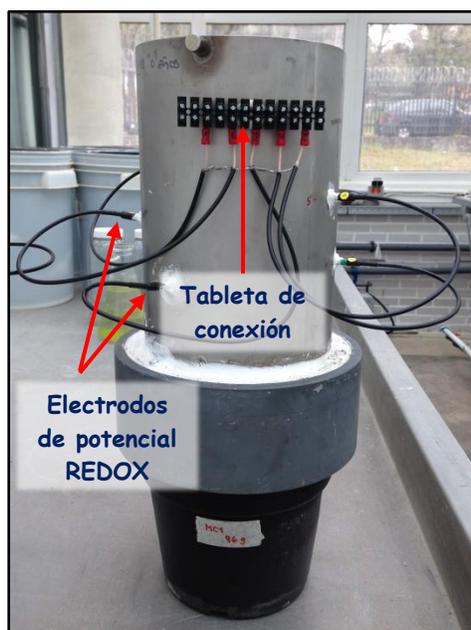


Figura 6.10. Columna de suelo con base para recolección de lixiviados y electrodos de potencial redox

Una vez que se acondicionaron e instrumentaron las columnas, se hicieron los cálculos correspondientes para determinar la concentración de la solución de atrazina que se les aplicaría, tratando de que dicha concentración fuera la más conveniente para poder reproducir las condiciones en las que el herbicida es aplicado en campo (concentración de atrazina de 5625 mg L^{-1}). Con base en lo anterior, se determinó que el experimento de transporte sería realizado bajo condiciones de régimen transitorio. Por otro lado, también se consideró el papel que juega la MOD contenida en el AR con la que son regados estos suelos en campo, por lo que se decidió que de las cuatro columnas consideradas en este experimento, dos fueran regadas con AR (columnas C2 y C4) y otras dos con una solución de CaCl_2 (columnas C1 y C3), esto para poder comparar los resultados obtenidos entre ellas. Adicionalmente, para poder realizar la caracterización del movimiento del agua que pasa a través del suelo de las columnas, se decidió utilizar al ión Br^- como trazador inerte, para lo cual se aplicaría a las columnas una solución de KBr a una concentración 0.1 M junto con el agua de riego.

Es importante mencionar, que antes y después de cada riego, se registraba el peso de cada columna y se medían los valores de potencial redox registrados en los cinco electrodos instalados en ellas.

Para llevar a cabo el experimento, previo al primer riego, se aplicó a cada columna un único pulso de 100 mL de una solución de atrazina a una concentración de 18 mg L^{-1} con la ayuda de un atomizador acoplado a un frasco de vidrio de color ámbar. El pulso de atrazina se aplicó una hora antes de que iniciara el primer riego de cada columna. Transcurrido ese lapso de tiempo, se aplicó un volumen de 4.135 L de una solución de CaCl_2 a una concentración 0.01 M o de AR (según fuera el caso), la cual a su vez contenía al trazador Br^- a la concentración

mencionada párrafos arriba. Dicha solución se vertía dentro del cilindro de acero que contenía a la columna de suelo, hasta alcanzar una lámina de riego de 5 cm dentro del cilindro, tratando siempre de mantener dicha lámina constante. De forma simultánea, se registraba el tiempo desde que iniciaba el riego, cuando se formaba la primera lámina de 5 cm, el tiempo en el cual el lixiviado proveniente de la columna comenzaba a salir por la base de la misma, el momento en el que se formaba la última lámina de 5 cm, así como el tiempo que tardaban en infiltrarse estos últimos 5 cm de la lámina de riego (en intervalos de 0.5 cm), hasta que el agua terminaba de infiltrarse por completo.

Cuando el lixiviado proveniente de las columnas comenzaba a salir, también se registraba el tiempo que tardaba en llenarse (de manera consecutiva) cada tubo de polipropileno de 50 mL en donde se recolectaba dicho lixiviado. Estos tubos se etiquetaban con la clave de la columna correspondiente y un número consecutivo que se asignaba conforme se iban llenando. Esta actividad continuaba hasta que los 4.135 L de la solución de riego se terminaban de infiltrar a través de la columna, y se recolectaba todo el volumen del lixiviado que salía de ella. Una vez que se recolectaba todo el lixiviado, los tubos se colocaban en bolsas negras de plástico y se conservaban en refrigeración a 4°C. En el laboratorio, de cada tubo se tomaba una alícuota de 1 mL de muestra, la cual se filtraba con la ayuda de una jeringa a la que se le acoplaba un filtro con una membrana de diámetro nominal 0.45 µm, Nylon Millex; NH (Millipore®, Massachusetts, USA.). Por último, la alícuota filtrada se transfería a viales de vidrio de color ámbar de 1 mL para su posterior análisis mediante HPLC-UV-DAD (Waters®, Massachusetts, USA). En el caso del trazador, para la determinación de su concentración en los lixiviados se utilizó un electrodo de ion selectivo para bromuro (Bromide ion plus Sure-Flow Solid State ISE, Thermo Scientific, Massachusetts, USA), de acuerdo con el procedimiento estandarizado MET 038 (Laboratorio de Edafología Ambiental, Instituto de Geología, UNAM).

En total se aplicaron cinco riegos a cada columna. En general, para todas las columnas el periodo de tiempo transcurrido entre el primero y segundo riego fue de 26 días, entre el segundo y el tercero de 29 días, del tercero al cuarto riego transcurrieron aproximadamente 75 días, mientras que entre el cuarto y quinto riego el periodo de tiempo entre riegos fue de aproximadamente 42 días.

Al término de los experimentos de transporte, cada columna se dividió en tres secciones de 6 cm, se extrajo el suelo contenido en cada sección, y se llevaron a cabo los análisis correspondientes para determinar la concentración de atrazina, HA y DEA retenida en el suelo de las columnas.

6.4.7 Métodos analíticos para la cuantificación de atrazina, HA y DEA

Para determinar los valores de concentración de atrazina, HA y DEA en las muestras de suelo, el procedimiento primero consistía en la homogenización de la muestra de suelo. Para ello se utilizaron charolas de aluminio en las cuales se colocaba la muestra y se mezclaba con la ayuda de dos espátulas metálicas. Una vez que se homogenizaba, se determinaba su contenido de humedad, colocando 5 g de muestra en una estufa a una temperatura de 105°C hasta que el peso de la muestra fuera constante. Una vez seca, la muestra se pesaba y se calculaba su porcentaje de humedad.

Para realizar el proceso de extracción a partir de las muestras de suelo, se colocaban 25 g de suelo base seca en frascos especiales para centrífuga de 250 mL (por triplicado), y se

les agregaban 50 mL de solución extractante conformada por una relación metanol (CH₃OH):agua 70:30 v/v. Dado que las muestras de suelo ya contaban con cierto porcentaje de agua, se hacía el ajuste correspondiente del agua a agregar, de tal forma que el total de agua contenido en la muestra fuera de 15 mL. Una vez que se agregaba la cantidad de agua necesaria (calidad MiliQ) a cada muestra, se le adicionaban 35 mL de metanol. Después se colocaban en un agitador mecánico por un periodo de tiempo de 2 h a 180 rpm. Posteriormente las muestras se centrifugaban a 2500 rpm durante 10 minutos, después se filtraban alícuotas de 1 mL utilizando membranas de 0.45 µm, Nylon Millex; NH (Millipore®, Massachusetts, USA.) y se transferían a viales de vidrio de color ámbar de 1 mL para su posterior análisis por HPLC. Cabe señalar que con la solución extractante utilizada se lograba extraer la masa total del herbicida, es decir, lo fácilmente extraíble así como también lo que está fuertemente retenido en el suelo.

Para las muestras de la solución del suelo, agua de percolación y lixiviados de las columnas de suelo, la preparación sólo consistió en filtrar alícuotas de 1 mL utilizando membranas de 0.45 µm, Nylon Millex; NH (Millipore®, Massachusetts, USA.) y transfiriéndolas a viales de vidrio de color ámbar de 1 mL para su posterior análisis por HPLC.

Para la cuantificación de la masa de atrazina lixiviada a lo largo del ciclo de cultivo, en el laboratorio se extrajo cuidadosamente todo el contenido de la mezcla de arena con Florisil® de los primeros 4 cm de la parte superior de cada caja. El contenido extraído se mezclaba, cuarteaba y homogeneizaba, se colocaba en una bolsa plástica con cierre hermético y se pesaba para tener el registro de la masa total a considerar para los cálculos de la masa de atrazina lixiviada en cada caja de resina. Para la determinación de la concentración de atrazina de la mezcla, primero se determinó su contenido de humedad del mismo modo que en las muestras de suelo. Para la extracción de atrazina, se tomaron 10 g base seca de la mezcla de arena con Florisil® en tubos especiales para centrífuga de 50 mL y se les agregó 20 mL de solución extractante conformada por una relación metanol (CH₃OH):agua 90:10 v/v; cada muestra de las cajas de resina se preparó y analizó por quintuplicado. Una vez que se agregó la solución extractante, las muestras se colocaron en un agitador orbital a 180 rpm por un lapso de 2 h, tiempo después del cual se centrifugaron a 2500 rpm durante 10 minutos. Finalmente se extraía 1 mL del sobrenadante contenido en el tubo, se filtró haciéndolo pasar a través de una membrana de Nylon Millex; NH (Millipore®, Massachusetts, USA.) con abertura de diámetro nominal 0.45 µm, y se transfirió a viales de vidrio ámbar para su posterior análisis.

El análisis de todas las muestras (extractos de suelo, solución del suelo, agua de percolación, lixiviados de columnas de suelo y extractos de las cajas de resina) se llevó a cabo mediante la técnica de Cromatografía de Líquidos de Alta Resolución (HPLC), utilizando un equipo constituido de dos bombas binarias (modelo 1525), un auto-muestreador (modelo 717 plus) y un detector UV-DAD a una $\lambda = 220$ nm (modelo 2998) todos ellos de la marca Waters® (Massachusetts, USA). Como fase estacionaria se utilizó una columna de fase reversa (Spherisorb ODS2 de 250 x 4 mm, empacada con partículas de tamaño de 5 µm, Waters®, Massachusetts, USA), y como fase móvil una mezcla de buffer de fosfatos de pH=7.2-acetonitrilo en una relación 60:40 v/v en modo isocrático, a un flujo de 1 mL min⁻¹, de acuerdo con lo reportado por Cortes (2016). Los límites de detección para cada compuesto fueron 0.02, 0.04 y 0.01 mg L⁻¹ para atrazina, HA y DEA, respectivamente.

6.5 Resultados y discusión

En este apartado se presenta, en primer lugar, la descripción de la dinámica del agua observada durante un evento de riego en su recorrido a lo largo de la parcela estudiada, lo cual es fundamental para presentar los resultados del monitoreo de atrazina en las diferentes matrices evaluadas de acuerdo al siguiente orden: (1) monitoreo de la concentración de atrazina y sus metabolitos en el suelo de la parcela, (2) en la solución del suelo, (3) en el agua de percolación y (4) la masa de atrazina lixiviada a lo largo del ciclo de cultivo evaluado. Los datos generados a partir de los resultados correspondientes, permitirán cerrar este apartado con la realización del balance de masas de atrazina con lo que se podrá conocer el porcentaje del herbicida aplicado que se moviliza a través de las diferentes matrices, como resultado del volumen de agua aplicado en cada evento de riego.

6.5.1 Dinámica del agua de riego

De acuerdo con las observaciones realizadas durante los eventos de riego, el agua entra y fluye desde la esquina noreste de la parcela, y al estar terrazeadas, el agua escurre superficialmente hacia la esquina suroeste, en donde encuentra una única salida por escurrimiento superficial (Figura 6.11). Con base en las prácticas del agricultor, para el riego de la parcela, ésta se subdivide en cuatro secciones (a las que para efectos ilustrativos llamaremos S1, S2, S3 y S4), las cuales se riegan por inundación a través de diferentes compuertas que se abren a diferentes tiempos para regar una sección tras otra.

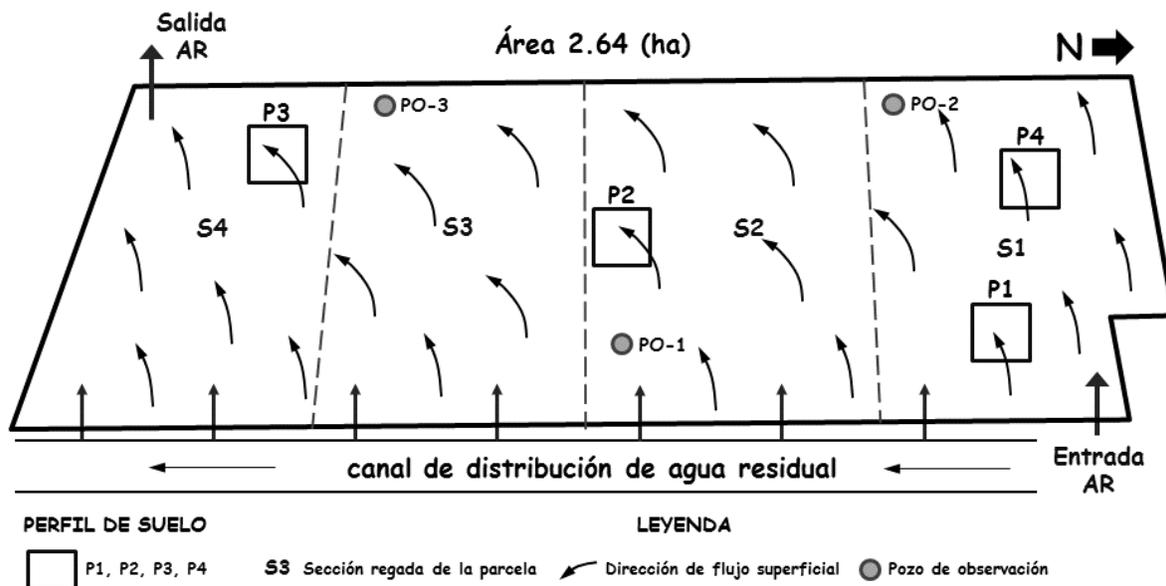
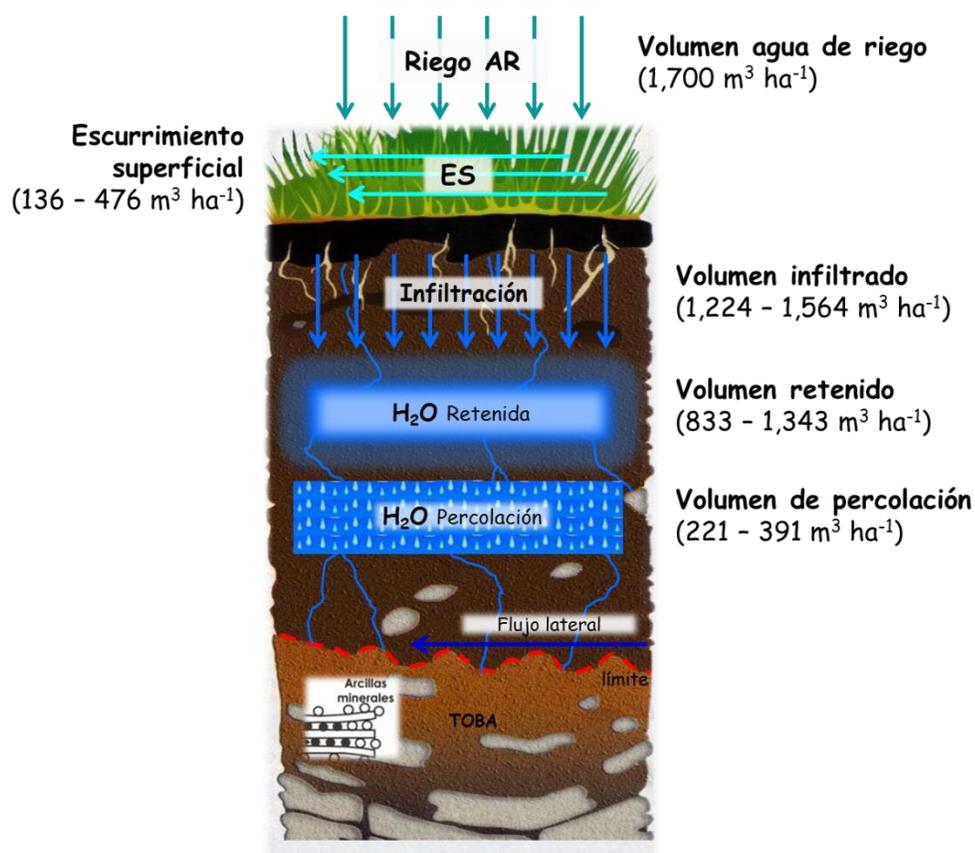


Figura 6.11. Dirección de flujo superficial de agua durante un evento de riego

En principio, el agua de riego ingresa a la parcela por la zona de la sección S1 (Figura 6.11). Cuando el agua de riego ha cubierto el 80% de esa zona, se abren las compuertas de la siguiente sección, permitiendo que el agua ingrese y fluya en dicha área. Esta dinámica se repite en cada sección hasta inundar por completo la superficie de la parcela. El agua de riego necesita aproximadamente dos horas para inundar cada sección de la parcela, y ocho horas para inundarla por completo.

Con base en la descripción anterior, es importante establecer que existen zonas de la parcela que reciben agua de riego por un mayor número de horas que otras. Tal es el caso de la zona ubicada en la parte alta de la parcela, que se encuentra a un costado del canal de distribución de AR y que es la zona en donde se ubican las compuertas que permiten el ingreso del agua de riego (Figura 6.11). En contraste, la parte baja de la parcela ubicada en el costado oeste de la misma (zona en donde se ubican los pozos de observación PO-2 y PO-3), así como la zona cercana a la salida del agua del escurrimiento superficial, recibe menor cantidad de agua, ya que en el momento en el que el agua de riego alcanza la parte baja de la parcela, se cierran las compuertas por donde ingresa el agua y se termina el riego. La Figura 6.11 muestra la dirección de flujo superficial del agua de riego y el avance del frente de humedad sobre la superficie del suelo.

Para conocer el volumen de agua que entró y salió de la parcela por escurrimiento superficial, durante cada evento de riego se midió el flujo de agua a la entrada y salida de esta por medio de un medidor de flujo (Global Water). En promedio, el volumen de agua aplicado a la parcela en cada evento de riego es de aproximadamente $4,400 \text{ m}^3$; de este volumen, sale de la parcela por escurrimiento superficial entre el 8 y 28% (Figura 6.12). De acuerdo con lo anterior, del volumen total de agua que entra a la parcela, se infiltra en el suelo entre el 72 y 92%. Del volumen de agua infiltrada, aproximadamente entre el 49 y 79% queda retenida en el suelo, mientras que entre el 13 y el 23% se mueve por gravedad a través del perfil del suelo y se considera como agua de percolación profunda (Figura 6.12).



AR (Agua Residual); ES (Escurrimiento Superficial)

Figura 6.12. Dinámica del agua de riego durante un evento de riego

6.5.2 Cuantificación de la concentración de atrazina, HA y DEA en el suelo

De acuerdo con los resultados obtenidos en el primer muestreo de suelo (MS-1), realizado justo después de la aplicación del herbicida y antes del riego, y evaluado en los primeros 10 cm de profundidad, la concentración de atrazina fue muy similar en los transectos T1 y T2 con valores promedio de 11.63 mg kg^{-1} (STD=0.88) y 11.11 mg kg^{-1} (STD=0.77) respectivamente, mientras que en el transecto T3 la concentración obtenida fue de 15.81 mg kg^{-1} (STD=0.57) (Figura 6.13).

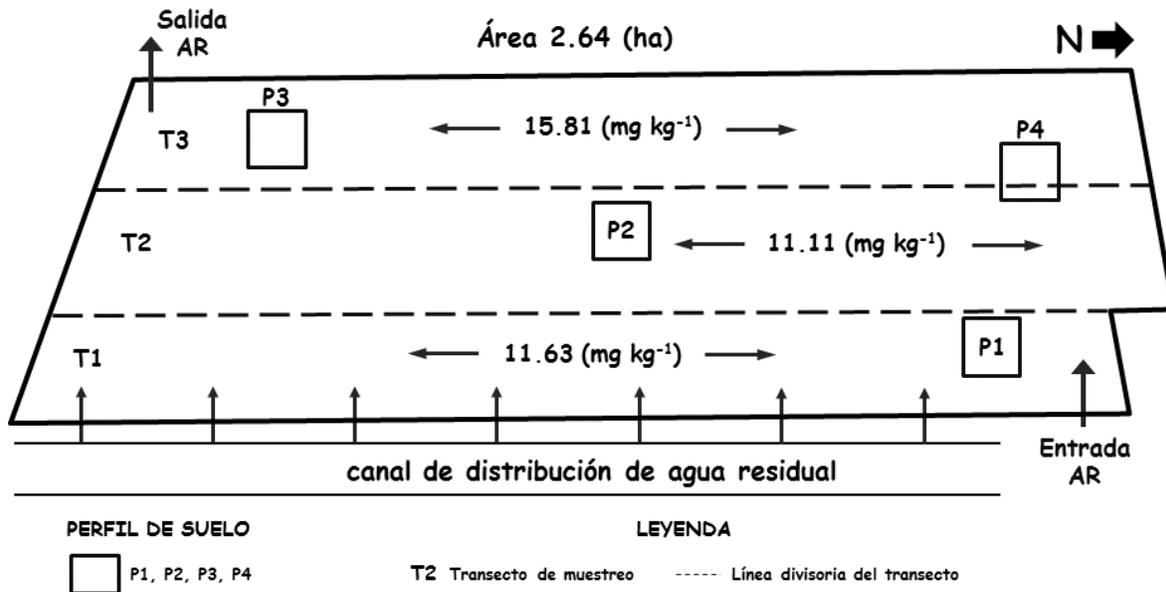


Figura 6.13. Concentración promedio de atrazina (mg kg^{-1}) en el suelo del primer muestreo (MS-1) a la profundidad de 0 a 10 cm (muestras superficiales)

En el segundo muestreo (MS-2), realizado 40 días después de la aplicación del herbicida así como del primer evento de riego, y justo antes de la aplicación del segundo riego, las concentraciones fueron evaluadas a tres profundidades diferentes (0-30, 30-60 y 60-90 cm; Figura 6.14), mismas que disminuyeron notablemente con respecto a las obtenidas en el primer muestreo. A la profundidad de 0-30 cm, los transectos T1 y T3 tuvieron una concentración promedio de 0.04 mg kg^{-1} (STD=0.01), mientras que en T2 la concentración promedio fue 0.13 mg kg^{-1} (STD=0.03). A la profundidad de 30-60 cm (muestras de suelo que sólo fue posible obtener en los transectos T2 y T3 debido a la variación de la profundidad del perfil del suelo a lo largo de la parcela), la concentración de atrazina fue muy similar en ambos transectos con un valor promedio de 0.04 mg kg^{-1} (STD=0.01). A la profundidad de 60-90 cm (muestras de suelo que sólo fue posible obtener en el transecto T3), la concentración tuvo un valor promedio de 0.05 mg kg^{-1} (STD=0.01).

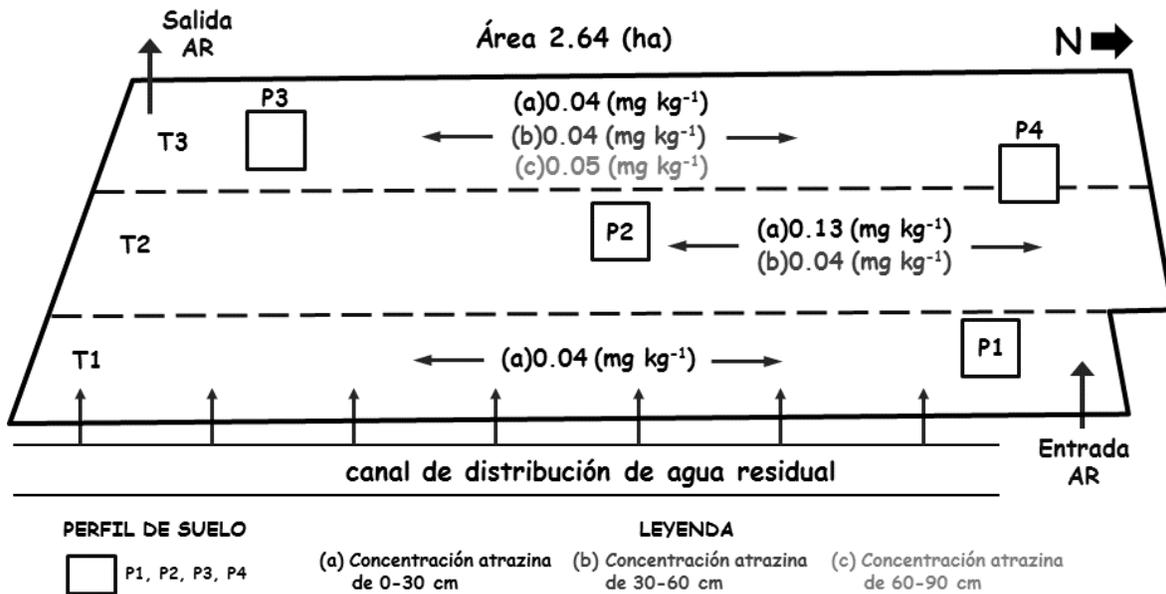


Figura 6.14. Concentración promedio de atrazina (mg kg^{-1}) en el suelo del segundo muestreo (MS-2) En los incisos a, b, c, se muestra la concentración de atrazina: (a) profundidad de 0-30 cm; (b) profundidad de 30-60 cm; (c) profundidad de 60-90 cm

Considerando el sitio por donde ingresa el agua a la parcela (Figura 6.11) y la forma en cómo esta se mueve en superficie, se esperaba que en las muestras obtenidas 40 días después de haberse aplicado la atrazina y el primer evento de riego y justo antes del segundo riego, la concentración de atrazina aumentara de acuerdo con $T1 < T2 < T3$. El comportamiento anterior se presentaría como resultado de la movilización del herbicida, ya que una vez aplicado el primer riego, el agua pondría en solución a la atrazina que no fue retenida en el suelo o bien a lo fácilmente desorbible, desplazándola por escurrimiento superficial desde la zona del transecto T1, hacia la parte baja de la parcela en donde se encuentra el transecto T3. Sin embargo, de acuerdo con la Figura 6.14, la concentración de atrazina del suelo recolectado antes del segundo riego, es muy similar en los tres transectos y a las tres profundidades evaluadas, excepto en el caso del transecto T2 a la profundidad de 0-30 cm, cuya concentración es mayor que la del resto de los transectos.

En los últimos dos muestreos (MS-3 y MS-4), realizados 68 y 129 días después de la aplicación del herbicida (después de tres riegos con AR), ya no se detectó la presencia de atrazina en ninguno de los tres transectos, y a ninguna de las tres profundidades evaluadas.

En relación a los metabolitos estudiados, sólo se detectó la presencia del metabolito HA en las muestras de suelo correspondientes al tercer muestreo (MS-3), realizado 68 días después de la aplicación del herbicida y después de tres riegos (Figura 6.15). La concentración de HA en los tres transectos, y a las tres profundidades evaluadas (0-30, 30-60 y 60-90 cm) fue muy similar (Figura 6.15) teniendo un valor promedio de 0.09 mg kg^{-1} (STD=0.01).

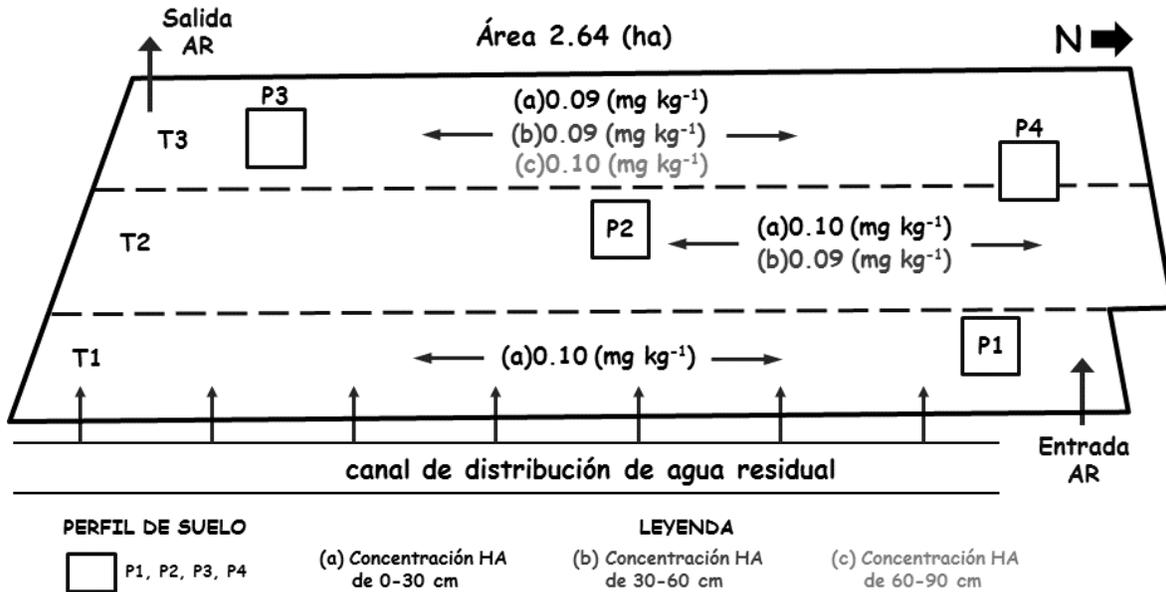


Figura 6.15. Concentración promedio de hidroxiatrazina (mg kg^{-1}) en el suelo del tercer muestreo (MS-3). En los incisos a, b, c, se muestra la concentración de hidroxiatrazina: (a) profundidad de 0-30 cm; (b) profundidad de 30-60 cm; (c) profundidad de 60-90 cm.

Con base en los resultados, se puede decir que el comportamiento de la atrazina en el suelo a lo largo del ciclo de cultivo monitoreado -con respecto a la persistencia del herbicida en el suelo por un periodo de tiempo no mayor a 40 días y una movilidad desde la superficie del suelo en donde fue aplicado, hasta una profundidad de aproximadamente 1 m-, obedece principalmente a las prácticas de manejo agrícola implementadas en la parcela estudiada, es decir, a la aplicación del riego con AR inmediatamente después de la aplicación del herbicida. Lo anterior, se agrava debido al volumen de agua aplicado ($1,700 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$) para el riego de la parcela. Dicho volumen equivale aproximadamente a 3.5 volúmenes de poro, de tal forma que en cada evento de riego el agua recorre todo el perfil del suelo, lo cual favorece la movilidad del herbicida: en superficie, por la cantidad de agua que sale por escurrimiento superficial, y a profundidad a través de todo el perfil del suelo (desde la superficie del suelo en donde fue aplicado el herbicida, hasta la base del perfil donde el suelo hace contacto con la toba volcanoclástica). Lo anterior se pone de manifiesto con base en la pérdida de atrazina, es decir, la notable diferencia que existe entre los valores de concentración promedio de atrazina del suelo antes del primer riego (12 mg kg^{-1}) y los obtenidos antes del segundo riego (0.04 mg kg^{-1}), así como a las concentraciones de atrazina observadas en el suelo a diferentes profundidades del perfil, a lo largo de la parcela, y finalmente también por la concentración obtenida en los últimos dos muestreos, en los cuales los valores estuvieron por debajo del límite de detección del equipo empleado en su determinación. Lo anterior también se observó en el monitoreo realizado en el año 2013 (Salazar-Ledesma *et al.*, 2018).

6.5.3 Cuantificación de la concentración de atrazina, HA y DEA en la solución del suelo

El monitoreo de atrazina y sus metabolitos en la solución del suelo, realizado mediante la colecta de muestras utilizando para ello cápsulas de succión instaladas a 20 y 40 cm de profundidad en los perfiles P1, P2 y P3 durante y después de los eventos de riego, permitió conocer la movilidad de la atrazina desde la superficie en donde fue aplicada, hacia los horizontes profundos del perfil del suelo.

Durante el muestreo llevado a cabo en el primer riego (MA-1), sólo fue posible recolectar muestras de los dispositivos instalados en los perfiles P1 y P2. Lo anterior se debió por un lado a la hora del día en la que fue aplicado el riego (11:00 a.m.) en la parcela, lo cual asociado a la forma en cómo se distribuye el agua de riego en su recorrido por la superficie de la parcela, influyó directamente en el avance del frente de humedad del suelo, tal y como fue descrito en el apartado 6.5.1 de esta tesis. De acuerdo con lo anterior, después de ocho horas de haberse iniciado el riego, el avance del agua en la superficie de la parcela sólo había alcanzado la zona en donde se encontraba ubicado el piezómetro PO-3, pero no logró llegar hasta el perfil P3, y por lo tanto no fue posible obtener muestras de la solución del suelo en las cápsulas de succión instaladas en dicho perfil.

Con base en lo anterior, se obtuvieron muestras de la solución del suelo en los perfiles P1 y P2, tres horas y media después de haberse iniciado el riego. En el perfil P1, la concentración de atrazina fue muy similar en las cápsulas instaladas a las dos profundidades evaluadas, teniendo un valor promedio de 0.04 mg L^{-1} (STD=0.02). En el caso del perfil P2, sólo se obtuvieron muestras de las cápsulas instaladas a la profundidad de 20 cm, en las cuales la concentración de atrazina fue muy similar a las del perfil P1, con un valor promedio de 0.04 mg L^{-1} (STD=0.01) (Figura 6.16).

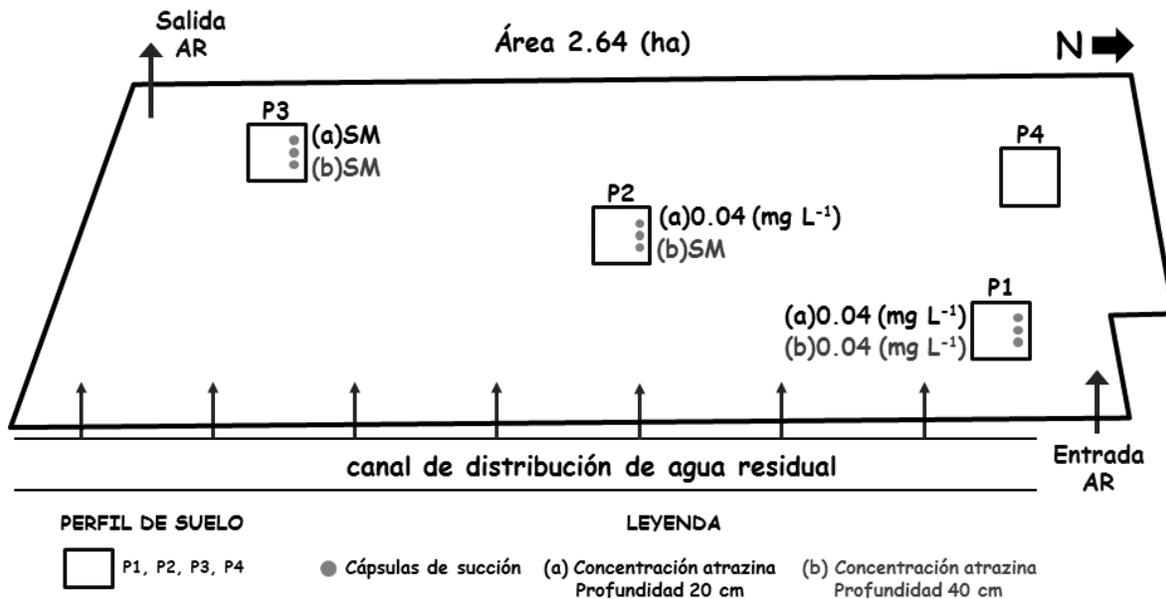


Figura 6.16. Concentración de atrazina (mg L^{-1}) en la solución del suelo del primer riego (MA-1) En los incisos a y b se muestra la concentración de atrazina: (a) cápsulas instaladas a 20 cm de profundidad, (b) cápsulas instaladas a 40 cm; SM (sin muestra)

Un día después del primer riego, sólo se obtuvieron muestras de los perfiles P2 y P3. En P2, se recolectaron muestras 24 horas después de haberse aplicado el riego, pero sólo fue posible obtener muestras de las cápsulas instaladas a 20 cm de profundidad, y en las cuales la concentración de atrazina tuvo un valor promedio ligeramente superior al obtenido el día del riego (0.05 mg L^{-1} ; $\text{STD}=0.01$) (Figura 6.17).

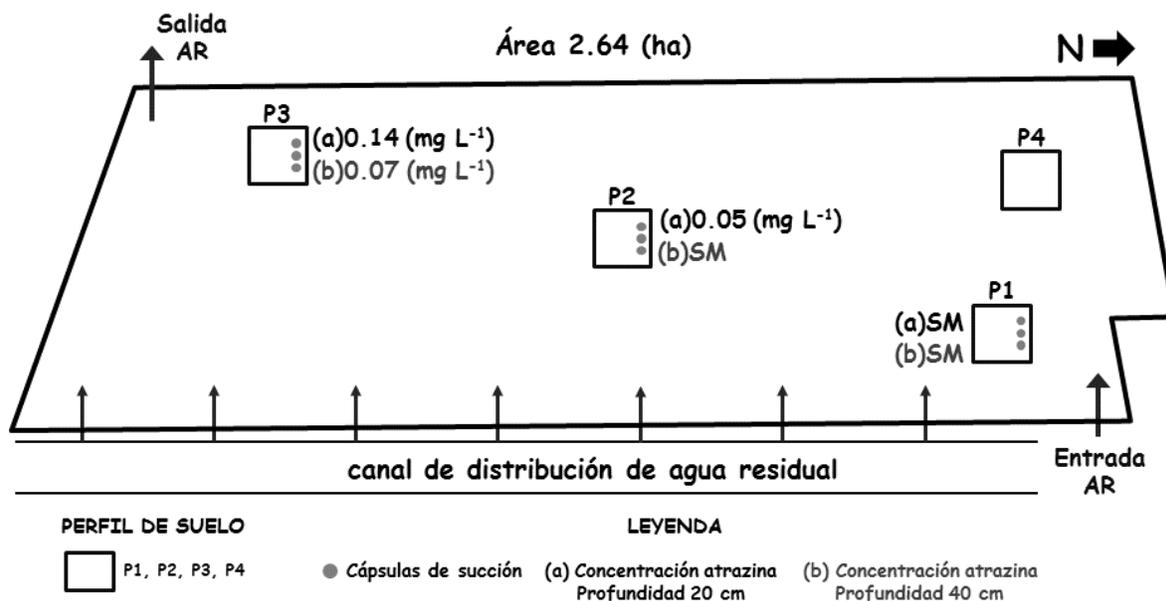


Figura 6.17. Concentración de atrazina (mg L^{-1}) en la solución del suelo al día siguiente del primer riego. En los incisos a y b se muestra la concentración de atrazina: (a) cápsulas instaladas a 20 cm de profundidad, (b) cápsulas instaladas a 40 cm; SM (sin muestra)

En el caso del perfil P3, se logró obtener muestras a las dos profundidades evaluadas, en tres momentos distintos (25, 28 y 30 horas después de haberse aplicado el riego). La variación de la concentración de atrazina obtenida en estos tres muestreos, no fue significativa. A la profundidad de 20 cm, la concentración de atrazina en la solución del suelo tuvo un valor promedio de 0.14 mg L^{-1} ($\text{STD}=0.01$), mientras que en las cápsulas instaladas a 40 cm de profundidad la concentración fue menor, obteniéndose un valor promedio de 0.07 mg L^{-1} ($\text{STD}=0.01$) (Figura 6.17). Con base en lo anterior, se observó que el herbicida se movilizó desde la superficie del suelo donde fue aplicado, hasta 20 cm de profundidad durante el riego, y hasta 40 cm de profundidad a lo largo de la parcela, 30 horas después de haberse iniciado el riego. Por otro lado, de acuerdo con la concentración de atrazina obtenida en el perfil P3, también se observó un incremento moderado en la concentración del herbicida en las muestras de la solución del suelo de dicho perfil, en comparación con las obtenidas en los perfiles P1 y P2. Esto implica que la atrazina que estaba en solución, pudo moverse por diferencia de gradiente junto con el agua de riego hacia la parte baja de la parcela en donde se localizaba el perfil P3.

En el segundo muestreo (MA-2) realizado durante y un día después del segundo riego (40 días después de la aplicación del herbicida), se obtuvieron muestras de la solución del suelo en los tres perfiles (P1, P2 y P3) y a las dos profundidades evaluadas (20 y 40 cm). Sin embargo, en todas las muestras analizadas los valores de concentración estuvieron por debajo del límite

de detección de atrazina (0.02 mg L^{-1}) del equipo empleado para su determinación. Por otro lado, es importante mencionar que en ninguno de los muestreos realizados, ya sea durante o después del primero y segundo riego, se observó la presencia de los metabolitos HA o DEA.

La concentración de atrazina de la solución del suelo obtenida en los perfiles P1 y P2 durante el primer riego, fue muy similar a las dos profundidades evaluadas. Considerando la dinámica del agua de riego en superficie, se esperaba que el agua del escurrimiento superficial movilizara a la atrazina aplicada en la parte alta de la parcela (transecto T1), que no fue retenida en el suelo, y por lo tanto que la concentración del herbicida fuera mayor en las cápsulas instaladas en el perfil P2, sin embargo, de igual forma a lo observado con la concentración de atrazina en el suelo (apartado 6.5.2), esto no sucedió así. Una posible explicación para este comportamiento sería si se considera que gran parte de la atrazina aplicada quedó retenida en el suelo, tal y como se observó en las altas concentraciones de las muestras de suelo obtenidas previo al primer riego. Por otro lado, una vez que se aplicó el riego, la atrazina que no quedó retenida en el suelo, o la fracción fácilmente desorbible, pudo moverse y salir de la parcela por escurrimiento superficial, limitando con ello la masa de atrazina que se movilizó e infiltró por flujo vertical, y que fue captada por las cápsulas de succión instaladas en los perfiles.

En el caso del segundo muestreo (MA-2), la ausencia de atrazina en las muestras de la solución del suelo, puede deberse a que una vez transcurridos 40 días después de la aplicación del herbicida, este se haya degradado. De acuerdo con la concentración de atrazina encontrada en las muestras de suelo recolectadas antes del segundo riego, dicha concentración se redujo de forma considerable, por lo que al aplicarse el segundo riego, la concentración de atrazina de la fracción fácilmente desorbible fue tan baja, que una vez puesta en solución ésta se encontraba por debajo de los límites de detección del equipo empleado en su determinación.

6.5.4 Cuantificación de la concentración de atrazina, HA y DEA en el agua del escurrimiento superficial y en la de percolación

Para conocer la masa de atrazina que se movió por escurrimiento superficial durante el primer riego (MA-1) y justo después de la aplicación del herbicida, se recolectaron tres muestras de agua del escurrimiento superficial en diferentes puntos de la parcela (Figura 6.18). La primera de ellas se obtuvo en la parte baja de la parcela, en la zona cercana al pozo de observación PO-2, aproximadamente seis horas después de que inició el riego. La segunda muestra se obtuvo en la porción media de la parcela, entre los perfiles P2 y P3, y fue tomada ocho horas después de haberse iniciado el riego. La tercera muestra se obtuvo en la zona topográficamente más baja de la parcela, en donde se encuentra la salida de agua del escurrimiento superficial, misma que fue tomada 10 horas después de haberse iniciado el riego (Figura 6.18).

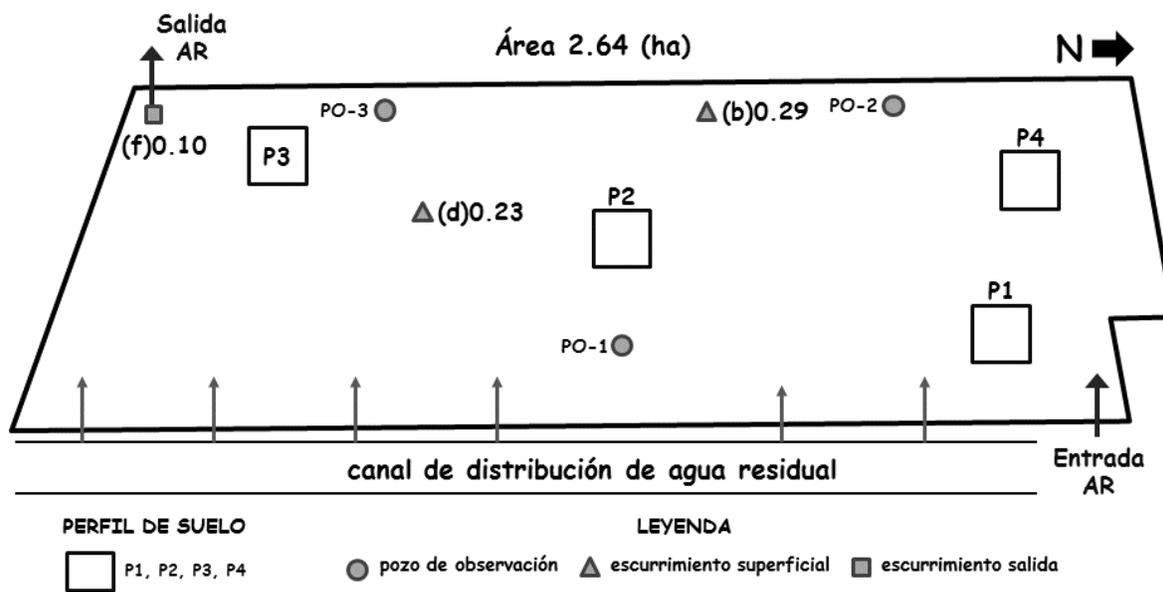


Figura 6.18. Concentración de atrazina (mg L^{-1}) en las muestras del escurrimiento superficial durante el primer riego (MA-1). Los incisos indican la concentración de atrazina de las muestras de acuerdo al número de horas transcurridas después de haberse iniciado el riego: (b) 6 horas; (d) 8 horas; (f) 10 horas.

De acuerdo con la figura anterior, se observa que la concentración más alta de atrazina se obtuvo en la muestra recolectada en la zona cercana al pozo de observación PO-2, sitio localizado en la parte baja de la parcela, mientras que la concentración más baja se obtuvo en la muestra recolectada a la salida de agua de la parcela. Tomando en cuenta la dinámica del agua en superficie durante un evento de riego (Figura 6.11), así como los resultados de la concentración de atrazina del suelo en el transecto T3 antes del primer riego, se explica que la muestra del escurrimiento superficial recolectada cerca del pozo PO-2, tenga la concentración más alta al encontrarse en la zona que recibe toda el agua de riego proveniente de la parte alta de la sección S1 de la parcela, así como en el transecto en donde antes del primer riego se obtuvo la mayor concentración de atrazina. En el caso de la atrazina que no se movió por escurrimiento superficial, esta pudo haber quedado retenida en el suelo (masa medida en los extractos del suelo), o moverse junto con el agua que se infiltra a través del perfil del suelo y que es considerada como agua de percolación profunda (masa medida en los pozos de observación). A continuación se presentan los resultados de la concentración de atrazina encontrada en la base del perfil del suelo, la cual se obtuvo colectando muestras en los pozos de observación.

En el monitoreo llevado a cabo para determinar la presencia de atrazina, HA y DEA en el agua de percolación, durante el primer riego (MA-1) realizado justo después de la aplicación del herbicida, se recolectaron muestras cada hora a partir del momento en que el agua llegaba a cada pozo de observación. En el pozo PO-1 el agua de riego llegó cinco horas después de haberse iniciado el riego, alcanzando un nivel piezométrico de tan solo 0.03 m; en total en este pozo se recolectaron cuatro muestras. En el pozo de observación PO-2, el agua de riego llegó seis horas después de que inició el riego, alcanzándose un nivel piezométrico de tan solo 0.04 m; en dicho pozo se lograron recolectar tres muestras. En el caso del pozo PO-3, debido a la hora del día en la que inició el riego, así como a la forma en la que se movió el agua de riego sobre la superficie de la parcela, y en consecuencia el avance del frente de humedad del suelo,

el agua llegó nueve horas después de haberse iniciado el riego. Lo anterior, implicó que el agua llegara a dicho pozo después de las ocho de la noche, por lo cual sólo fue posible obtener una muestra; en este pozo se registró un nivel piezométrico mínimo de 0.02 m.

En el muestreo realizado en el pozo de observación PO-1, la concentración de atrazina tuvo un valor promedio de 0.06 mg L^{-1} (STD=0.01). En el piezómetro PO-2 la concentración fue ligeramente mayor que en PO-1, teniendo un valor promedio de 0.10 mg L^{-1} (STD=0.01), mientras que en el pozo de observación PO-3, la concentración de atrazina de la única muestra obtenida en él, fue la más baja con un valor de 0.04 mg L^{-1} (Figura 6.19).

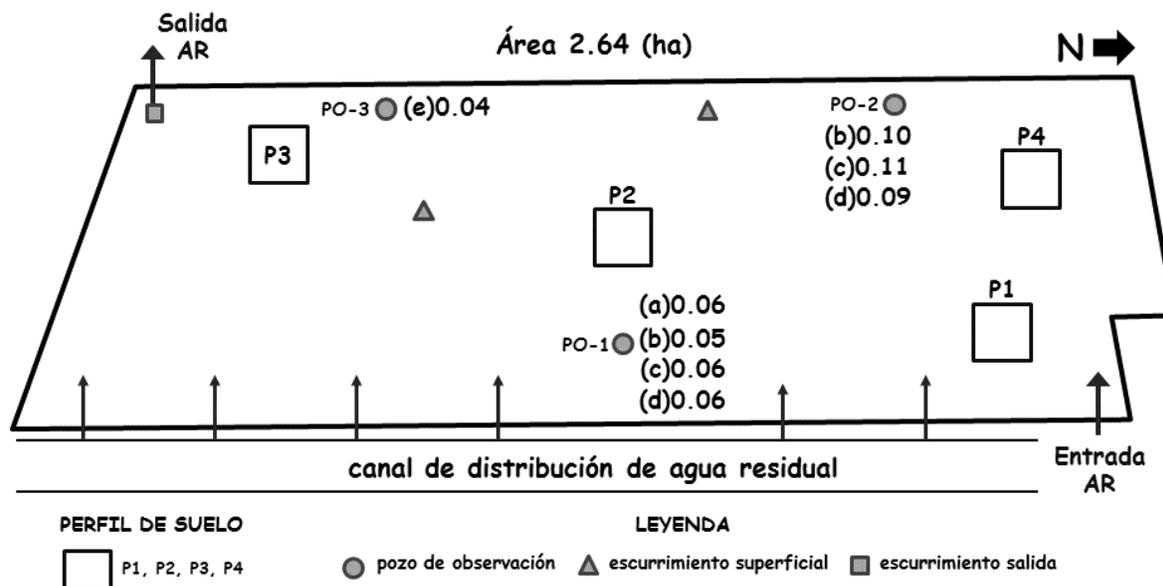


Figura 6.19. Concentración de atrazina (mg L^{-1}) en las muestras del agua de percolación durante el primer riego (MA-1). Los incisos indican la concentración de atrazina de las muestras de acuerdo al número de horas transcurridas después de haberse iniciado el riego: (a) 5 horas; (b) 6 horas; (c) 7 horas; (d) 8 horas; (e) 9 horas.

Un día después del riego (24 horas después de haberse iniciado), aún fue posible obtener muestras de agua en los tres pozos, observándose una ligera disminución de la concentración con respecto a las muestras de agua del día del riego. En el pozo PO-1 la concentración de atrazina fue de 0.03 mg L^{-1} , en el pozo PO-2 tuvo un valor de 0.06 mg L^{-1} y en el pozo PO-3 fue de 0.02 mg L^{-1} . Al haberse cumplido casi 30 horas del inicio del riego, todavía se obtuvo muestra en los pozos de observación PO-2 y PO-3; sin embargo, sólo en PO-2 se detectó la presencia del herbicida con una concentración de 0.06 mg L^{-1} , ya que en el pozo PO-3 estuvo por debajo del límite de detección del equipo utilizado en su determinación ($\text{LD}=0.02 \text{ mg L}^{-1}$).

En el segundo riego (MA-2), realizado 40 días después de la aplicación de la atrazina, al igual que en el primer riego, se obtuvieron muestras de agua en los tres pozos de observación cada hora. En el pozo PO-1 el agua de riego llegó una hora después de haberse iniciado el riego; en total en este pozo se recolectaron cuatro muestras. En el pozo de observación PO-2, el agua de riego llegó dos horas y media después de que inició el riego, y se lograron recolectar seis muestras. En el caso del pozo PO-3 el agua de riego llegó casi cuatro horas después de haberse iniciado el riego, y se obtuvieron seis muestras de agua. Durante el segundo riego, también se

recolectaron cinco muestras del escurrimiento superficial, en intervalos de una hora entre cada muestreo, pero en esta ocasión solo se obtuvieron a la salida de agua de la parcela. Del total de muestras obtenidas (agua de percolación y escurrimiento superficial) durante y después del segundo riego, en todos los casos la concentración de atrazina, HA y DEA estuvo por debajo del límite de detección del equipo empleado para su determinación (0.02, 0.04 y 0.01 mg L⁻¹ para atrazina, HA y DEA, respectivamente).

En lo que se refiere a los metabolitos estudiados, no se detectó la presencia de HA o DEA en ninguna de las muestras del agua de percolación, ni del escurrimiento superficial obtenidas durante el primer (MA-1) y segundo muestreo (MA-2).

De acuerdo con lo anteriormente descrito, la presencia de atrazina sólo fue detectada en las muestras de agua correspondientes al primer riego (MA-1), existiendo poca variación entre los valores de concentración de las muestras recolectadas a diferentes tiempos a lo largo del riego de la parcela. Se observó que tanto en el agua del escurrimiento superficial, como en el agua de percolación, las concentraciones más altas se obtuvieron en la zona del pozo PO-2, que como se discutió anteriormente corresponde a la zona de la parcela en la que el suelo presentó la concentración más alta de atrazina antes del primer riego, y que al ser la parte baja de la parcela, recibe el agua del escurrimiento superficial proveniente de la parte alta de la misma. Esto último pudo tener como resultado que, la atrazina que no fue adsorbida por el suelo y/o la fracción fácilmente desorbible, se moviera junto con el agua de riego en el flujo superficial y subsuperficial.

En el caso del segundo riego (MA-2), ya no se detectó la presencia del herbicida o de alguno de sus metabolitos. Este resultado es un reflejo de la disminución de la concentración de atrazina en el suelo. Lo anterior podría explicarse como una consecuencia de la degradación a la que pudo estar sujeto el herbicida en el periodo de tiempo transcurrido entre el primer y segundo riego. En este sentido, durante el segundo riego, no se observó la presencia de alguno de los dos metabolitos evaluados en este trabajo. Una explicación podría atribuirse a que la transformación del herbicida en dichos metabolitos se dio en un tiempo menor al del muestreo en el segundo riego, o también al hecho de que con la capacidad analítica implementada en este proyecto, no fuésemos capaces de detectar a otros metabolitos que no se evaluaron, que también pudiesen haberse formado.

6.5.5 Cuantificación de las pérdidas de atrazina por lixiviación

Para realizar el cálculo de la masa de atrazina lixiviada a lo largo del ciclo de cultivo evaluado, es decir, la masa del herbicida que abandonó el perfil del suelo y que tiene el potencial de llegar al acuífero, se utilizó la siguiente ecuación:

$$m_{lx} = \frac{(C_e \times R) \times m_c}{A_c} \quad (37)$$

Donde C_e representa la concentración de atrazina en los extractos de Florisil® (Sigma-Aldrich Co., Missouri, USA) (mg L⁻¹), R es la relación solución extractante/sólido (L g⁻¹) utilizada en el diseño experimental de la extracción, m_c es la masa total de la capa correspondiente a la mezcla de arena con Florisil® (Sigma-Aldrich Co., Missouri, USA) de cada caja de resina (g), A_c es el área transversal del cilindro usado para la caja de resina (cm²) y m_{lx} es la masa de atrazina lixiviada por unidad de área.

Este cálculo se realizó para cada una de las cinco cajas de resina instaladas en los cuatro perfiles evaluados. Para obtener la masa de atrazina lixiviada por perfil, sólo se calculó el promedio del valor obtenido en las cinco cajas instaladas él. En la Tabla A6-1 (Anexos) se muestran los resultados de cada caja de resina instalada en los cuatro perfiles de suelo.

De acuerdo con los resultados obtenidos, la masa de atrazina retenida es variable entre las diferentes cajas de resina instaladas por perfil, como se observa en la Figura 6.20.

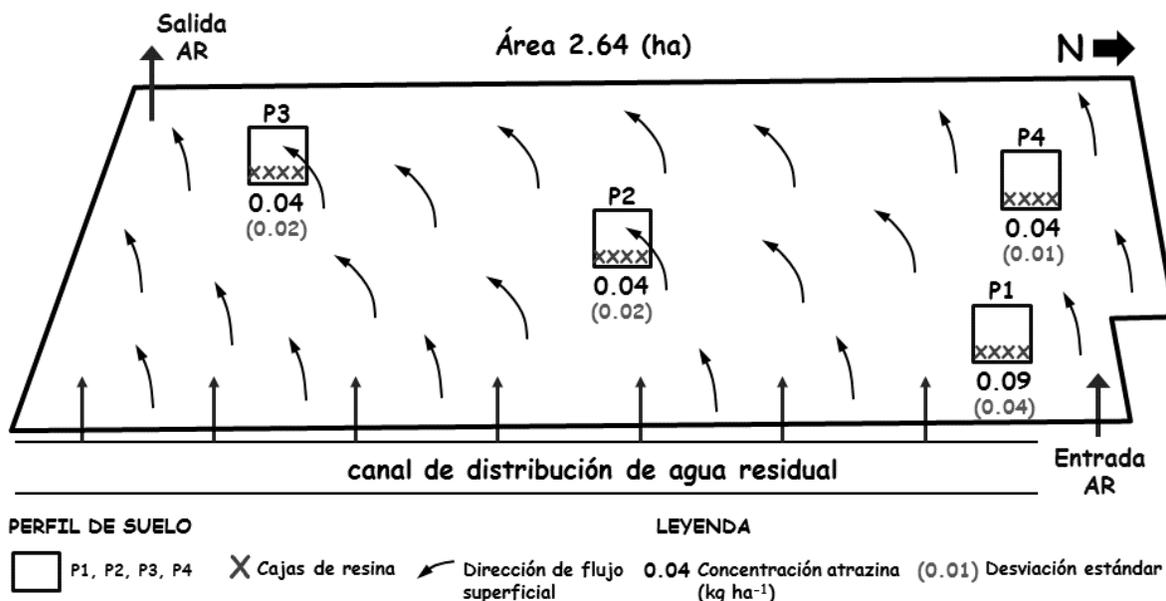


Figura 6.20. Masa promedio de atrazina (kg ha^{-1}) lixiviada por unidad de área, en las cajas de resina por perfil. (Entre paréntesis se indica la desviación estándar correspondiente a las cinco muestras analizadas por perfil)

En términos generales, la masa de atrazina lixiviada fue mayor en el perfil 1 que en los otros tres perfiles. Lo anterior pudo deberse por un lado a su ubicación dentro de la parcela (Figura 6.11), ya que al encontrarse en la zona por donde ingresa el agua de riego, este perfil recibió una mayor cantidad de agua durante todo el tiempo que duró el riego (8 horas aproximadamente), que pudo movilizar una mayor cantidad de atrazina en este perfil comparada con la del resto de los perfiles. Por otro, lado el perfil P1 es el menos profundo (40 cm), esto implica que la masa de atrazina en solución que penetró por flujo vertical a través del suelo en dicho perfil, se movilizó una menor distancia antes de llegar a la caja de resina, por lo que tuvo menor tiempo de contacto con el suelo del perfil, a diferencia de los otros tres perfiles (P2=70 cm, P3=80 cm y P4=50 cm). Lo anterior pudo reducir la posibilidad de que la atrazina fuera adsorbida por las partículas del suelo en este punto, teniendo como resultado una mayor lixiviación del herbicida en el perfil P1.

Finalmente, para conocer la masa total de atrazina lixiviada en la parcela, a cada perfil se le asignó un porcentaje de área representativo con respecto al área total de la parcela. Se consideró que con base en la profundidad del suelo observada en cada perfil, así como por su ubicación dentro de la parcela, a cada perfil se le asignaría un 25% del área total, lo que representa una superficie de 0.66 ha. Este valor se multiplicó por la concentración promedio de atrazina lixiviada por perfil, obteniéndose un total de 0.15 kg (Tabla 6.2).

Tabla 6.2. Masa total de atrazina lixiviada a lo largo del ciclo de cultivo

Perfil	Concentración de atrazina lixiviada (kg _{Atz} ha ⁻¹)	Área proporcional por perfil (ha)	Masa de atrazina lixiviada en el área proporcional (kg)
P1	0.09	0.66	0.06
P2	0.04	0.66	0.03
P3	0.04	0.66	0.03
P4	0.04	0.66	0.03
			$\Sigma_{\text{masa ATZ}} = 0.15$

De acuerdo con lo reportado por el agricultor, la masa de atrazina aplicada en la parcela fue de 2.25 ka (i.a.). Sin embargo, con base en la concentración de atrazina encontrada en el suelo justo después de la aplicación del herbicida, se realizó el cálculo correspondiente para determinar la masa real aplicada en el suelo, obteniéndose una masa de atrazina de 9.27 kg. Con base en el resultado anterior, de la masa total de atrazina aplicada en la parcela, en las cajas de resina sólo se retuvo el 1.6% a lo largo de todo el ciclo de cultivo. De acuerdo con Susfalk y Johnson (2002), la utilidad en el uso de las resinas como medio para cuantificar la lixiviación, dependerá de la capacidad intrínseca de intercambio de la propia resina, del periodo de tiempo en contacto con el suelo, así como de la capacidad de retención del suelo en relación al compuesto de interés. En este sentido, en el caso del presente trabajo, las cajas de resina estuvieron instaladas durante todo el ciclo de cultivo (mayo a septiembre de 2014), por lo que se considera que el tiempo de contacto fue adecuado.

Otro factor importante que se debe considerar para la cuantificación de la masa de atrazina retenida en las cajas de resina, es el que está relacionado con las características del flujo de agua en el suelo (su velocidad, que está relacionada con la conductividad hidráulica del suelo y/o la presencia de flujos preferenciales). Willich y Buerkert (2016), consideran que dispositivos tales como las cajas de resina, pueden alterar el flujo de agua en el suelo cuando dichos dispositivos son instalados en campo. En este sentido, en el caso de las cajas de resina utilizadas en este trabajo, se considera que la instalación de dichos dispositivos no tuvo efecto alguno en el flujo de agua en el suelo, ya que para evitar justamente este fenómeno el sitio en donde fueron colocadas se acondicionó con un material cuya conductividad hidráulica facilitara el libre flujo de agua a través del suelo.

En un estudio realizado por Siemens y Kaupenjohann (2004), se compararon tres métodos para la medición de la lixiviación de solutos en campo, a partir de los porcentajes de recuperación obtenidos para cada método. Para ello, se utilizaron platos de succión, muestreadores de mecha y cajas de resina de intercambio iónico. En dicho estudio se obtuvo, que en las cajas de resina de intercambio, el porcentaje de recuperación del soluto analizado fue tan sólo del 6% de la masa aplicada. Este resultado difiere con respecto a los resultados obtenidos por Bischoff *et al.* (1999), en donde el porcentaje de recuperación del soluto de interés varió del 60 al 120%.

En el caso del trabajo realizado en esta tesis, se utilizaron dos métodos para cuantificar la lixiviación de atrazina (i) cápsulas de succión y (ii) cajas de resina adsorbente para compuestos orgánicos. El porcentaje de recuperación con respecto a la masa total de atrazina aplicada en la parcela estudiada, fue cuatro veces menor en las cápsulas de succión (0.4%) en relación al obtenido en las cajas de resina (1.6%). De acuerdo con lo observado durante el

monitoreo en campo, una de las desventajas del uso de las cápsulas de succión fue, que en algunos casos no se pudo obtener muestra de la solución del suelo. Lo anterior puede atribuirse debido a que durante la instalación de algunos de los dispositivos, no existiera un buen contacto entre el suelo y la cápsula porosa, evitando el flujo adecuado de la solución del suelo hacia la cápsula de succión. Por otro lado, se debe tener especial cuidado al aplicar el vacío a la cámara en donde se almacena la muestra, a fin de poder garantizar la obtención de la solución del suelo. En el caso de las cajas de resina, una de las desventajas en su uso estaría dada por la forma en como se diseñó la distribución de la resina adsorbente (mezcla de arena sílica y Florisil®) dentro del contenedor cilíndrico para este estudio (apartado 6.4.5). El objetivo de estos dispositivos es captar a los solutos transportados por flujo vertical. Sin embargo, por la forma en que se aplica el riego de la parcela y las características de la dinámica del agua en el subsuelo (formación de un flujo lateral subsuperficial), es difícil determinar si la caja de resina se vió afectada por flujo lateral. Para ello, sería necesario que el contenido del cilindro estuviera relleno en su totalidad por la mezcla de arena sílica y Florisil® (Sigma-Aldrich Co., Missouri, USA), teniendo así la posibilidad de dividir el contenido del cilindro en tres capas: (i) capa superior que captara el flujo vertical, (ii) capa media como indicador de la saturación de la capa superior y de ascenso capilar de la capa inferior y (iii) capa inferior que captara el flujo lateral subsuperficial. Con el diseño empleado en esta tesis, es difícil distinguir si hubo influencia del flujo lateral.

Como se mencionó anteriormente, en el caso de la parcela estudiada, es importante considerar los factores asociados a las prácticas de manejo agrícola, como lo es el volumen de agua que se aplica en el riego y las pérdidas del herbicida asociadas a dichas prácticas. Es por ello que, para conocer qué porcentaje de la atrazina aplicada en la parcela agrícola se perdió por lixiviación, fue necesario realizar un balance de masas que consideró las entradas y salidas del herbicida al sistema. La entrada es la masa de atrazina aplicada en la parcela por el agricultor, mientras que las salidas están constituidas por: la masa de atrazina en solución que se movió junto con el agua de riego y que salió de la parcela por escurrimiento superficial, la masa retenida en la matriz del suelo, la masa de atrazina en solución que se movió junto con el agua de percolación profunda, la masa que se movió por flujo lateral y la masa de atrazina lixiviada que quedó retenida en las cajas de resina.

6.5.6 Balance de masas de atrazina a escala parcela agrícola

Para realizar el balance de masas, en primer término se calculó la masa de atrazina aplicada en la parcela estudiada. Para ello, se utilizó la información correspondiente a la concentración de atrazina encontrada durante el primer muestreo en el suelo de los tres transectos definidos (T1, T2 y T3), de acuerdo con lo descrito en el apartado 6.5.2. Para realizar el cálculo correspondiente a la masa de atrazina retenida en la matriz del suelo, primero se obtuvo el área de cada transecto (Tabla 6.3) de acuerdo con las dimensiones de la parcela medidas en campo. Se consideró que la atrazina aplicada, tendría una profundidad de penetración de 0.025 m en el suelo de la parcela, a partir de lo cual se calculó la masa de suelo de cada transecto, misma que se multiplicó por la concentración de atrazina del suelo en T1, T2 y T3, para así obtener la masa de atrazina retenida en la matriz del suelo después de la aplicación del herbicida (Tabla 6.3).

Tabla 6.3. Masa de atrazina retenida en el suelo de la parcela después de su aplicación

Transecto	Superficie (m ²)	Profundidad de penetración (m)	Concentración de Atz (mg kg ⁻¹)	Masa de Atz (kg)
T1	9231.07	0.025	11.63	2.95
T2	8744.04	0.025	11.11	2.70
T3	8257.02	0.025	15.81	3.62

De este modo, la masa total de atrazina aplicada fue de 9.27 kg, lo que equivale a 3.51 kg ha⁻¹, valor que será considerado como la masa inicial aplicada en la parcela (Figura 6.21). La metodología empleada para la extracción de atrazina a partir de las muestras de suelo, se describe en el apartado 6.4.7 de esta tesis.

Para determinar la masa de atrazina que salió del sistema por escurrimiento superficial, se consideró la concentración promedio de atrazina medida en las diferentes muestras de agua recolectadas en la salida de agua de la parcela durante los dos eventos de riego monitoreados (Tabla 6.4). Dicho valor se multiplicó por el volumen promedio total de agua que se pierde por escurrimiento superficial durante un riego, obteniéndose una masa de atrazina de 0.08 kg (Figura 6.21).

Para calcular la masa de atrazina que se movió por flujo lateral, primero se consideró el volumen total de agua que se movió por flujo lateral entre los diferentes pozos de observación. Es importante mencionar que, de acuerdo con la distribución de dichos pozos dentro de la parcela (Figura 6.19), el pozo de observación PO-1 se encuentra ubicado en la parte alta de la parcela, mientras que los pozos PO-2 y PO-3 se ubican en la parte baja de la misma, por lo que existe un gradiente hidráulico entre los pozos PO-1 y PO-2 ($\sim 0.004 \text{ m m}^{-1}$), entre PO-1 y PO-3 (0.006 m m^{-1}), así como entre PO-2 y PO-3 (0.002 m m^{-1}). El volumen de agua que salió de la parcela por flujo lateral se determinó considerando la conductividad hidráulica del suelo, el gradiente hidráulico establecido entre los dos pozos de observación considerados, el área transversal de la parcela en la que se estableció el flujo (obtenido midiendo la altura de la columna de agua que se formó en los pozos de observación a intervalos de tiempo periódicos), así como el tiempo durante el cual se mantuvo dicho flujo. El volumen de agua obtenido (6.6 m^3) se multiplicó por la concentración promedio de atrazina obtenida en cada pozo de observación (0.07 mg L^{-1}), obteniéndose como resultado una masa de 0.0005 kg (Tabla 6.4).

En el caso de la masa de atrazina que se movió junto con el agua de percolación profunda, el cálculo se realizó considerando el volumen de agua que salió de la parcela por percolación profunda, mismo que se estimó restando del volumen total que ingresó a la parcela, el volumen correspondiente al flujo de agua que salió por escurrimiento superficial, el agua retenida en el suelo, y el volumen correspondiente al flujo lateral subsuperficial. El volumen obtenido se multiplicó por la concentración promedio del herbicida obtenida en las muestras de agua provenientes de los pozos de observación, obteniéndose una masa de atrazina de 0.04 kg (Tabla 6.4).

Finalmente, de acuerdo con los resultados obtenidos en la cuantificación de la lixiviación de atrazina medida a través de las cajas de resina, la masa total del herbicida retenida en dichos dispositivos fue de 0.15 kg.

Tabla 6.4. Cuantificación del balance de masas de atrazina a escala parcela agrícola

Área de la parcela	(ha)	2.64			
Entrada de atrazina	(kg ha ⁻¹)	3.51			
			Vol. Total (m ³)	Concentración promedio (mg L ⁻¹)	Masa atrazina (kg)
Salidas de atrazina					
Escurrimiento superficial	(m ³ ha ⁻¹)	139	366.96	0.23	0.08
Agua de percolación profunda	(m ³ ha ⁻¹)	219	578.16	0.07	0.04
Flujo lateral subsuperficial	(m ³ ha ⁻¹)	2.5	6.60	0.07	0.0005
Lixiviación cajas de resina				0.04	0.15

Con base en lo anteriormente descrito, en la Figura 6.21 se presentan los porcentajes correspondientes asociados a las salidas (pérdidas) de atrazina por flujos de agua, mismos que representan el 3% de la masa total de atrazina aplicada a la parcela.

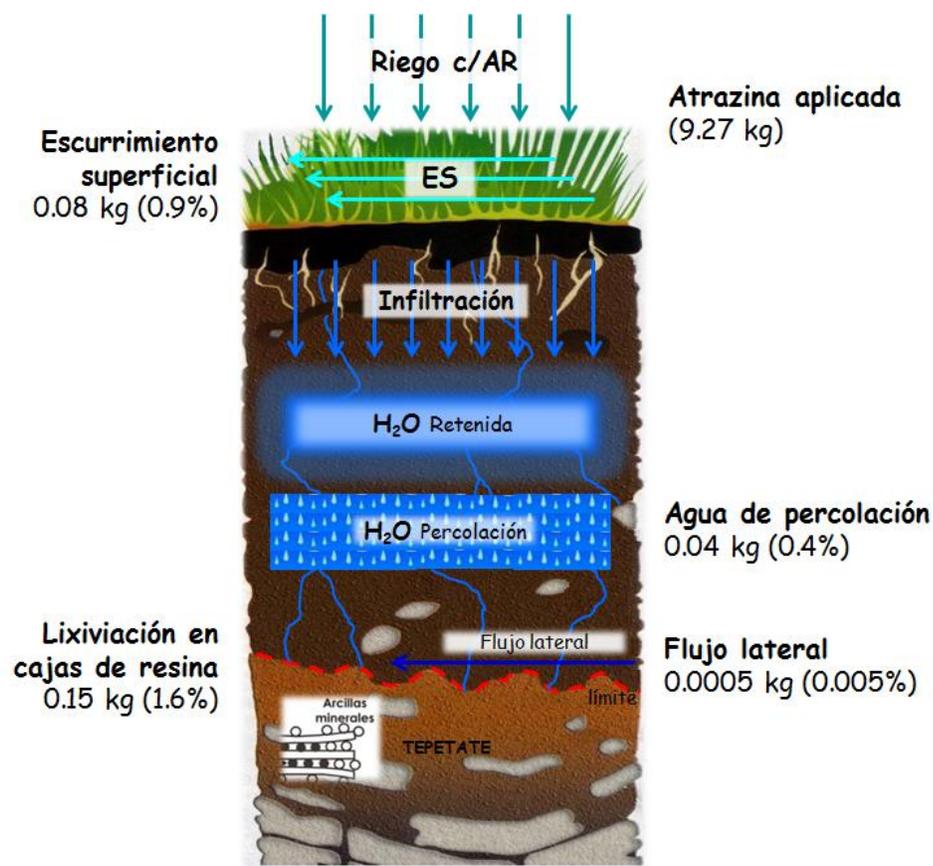


Figura 6.21. Esquema del balance de masas de atrazina en el ciclo de cultivo del 2014

Para poder determinar qué porcentaje de la masa de atrazina aplicada en la parcela quedó retenida en el suelo, hubiese sido necesario realizar un muestreo justo después de la aplicación del primer riego. Sin embargo, sólo se recolectaron muestras de suelo antes del segundo riego (40 días después de la aplicación de atrazina). Para calcular la masa remanente de atrazina antes del segundo riego, se consideró el valor de la concentración obtenida en los

tres transectos, el área de los mismos y la profundidad de penetración en el suelo, obteniéndose una masa de atrazina retenida de 0.05 kg que representa el 0.5% de la masa total aplicada. En relación a este punto, es importante recordar que después del segundo riego, ya no se detectó la presencia de atrazina en el suelo en ninguno de los muestreos subsecuentes. A pesar de ello, sí se observó la presencia del metabolito HA en las muestras de suelo recolectadas durante el tercer muestreo (MS-3) realizado 68 días después de la aplicación de atrazina. La masa de HA retenida en el suelo fue de aproximadamente 0.07 kg, misma que representa el 0.8% de la masa aplicada del herbicida.

Tomando en cuenta la masa inicial de atrazina aplicada en la parcela (9.27 kg), las pérdidas por flujos de agua (3%) y el porcentaje retenido en el suelo antes del segundo riego (0.5%), se considera que gran parte de la atrazina pudo haber sido degradada en el periodo comprendido entre el primer y segundo riego (40 días). De acuerdo con los valores del tiempo de vida media obtenido en campo (apartado 5.5.5), se esperaba que los metabolitos se formaran en los primeros 16 días después de la aplicación de la atrazina, por lo que hubiese sido necesario recolectar muestras de suelo y de la solución del suelo, en intervalos de tiempo más cortos entre un riego y otro. La presencia del metabolito HA corrobora que el proceso de degradación de atrazina estuvo presente en el suelo estudiado. Por otro lado, también se considera la posibilidad de que se hayan formado otros metabolitos que dada la capacidad analítica implementada en esta tesis, no fuésemos capaces de detectar. Con base en la información obtenida durante la realización del monitoreo de atrazina en campo, se considera que para poder asignar un porcentaje al proceso de degradación como parte del balance de masas de atrazina, es necesario y recomendable realizar muestreos en intervalos de tiempo más cortos.

6.5.7 Movilidad y transformación de atrazina a escala columna inalterada de suelo y condiciones controladas en el laboratorio

De acuerdo con lo descrito en el apartado 6.4.6 de esta tesis, en el experimento de transporte de atrazina, se utilizaron cuatro columnas recolectadas a una profundidad de 25 cm en la parcela estudiada (ver detalles de las características e instrumentación de las columnas en dicho apartado). De las cuatro columnas utilizadas, la columna C1 tuvo una pérdida significativa de agua (650 mL aproximadamente) a través de los orificios de los electrodos de potencial redox, esto durante la aplicación del primer riego. Por tal motivo, se decidió no considerar a esta columna como parte del experimento, debido a los errores que dicha pérdida representaría en la interpretación de resultados.

6.5.7.1. Caracterización de la dinámica del agua de riego

Durante los riegos, a cada columna se le aplicaron 2.24 volúmenes de poro (V_o). Para determinar el volumen de poro del suelo de las columnas, se multiplicó el volumen total de suelo por su porosidad. Para replicar las prácticas agrícolas que se realizan en campo, se aplicaron 2.24 V_o , que es lo que se ha medido en el monitoreo en campo. Del volumen de agua aplicado, en promedio en las tres columnas en cada riego aproximadamente el 87% salió de la columna por flujo gravitacional, mientras que el 13% restante quedó retenido en el suelo. La Tabla 6.5 muestra el contenido de humedad volumétrica del suelo de cada columna, antes y después de cada riego.

Tabla 6.5. Contenido de humedad por columna antes y después de cada riego

	<u>1er. riego</u>		<u>2do. riego</u>		<u>3er. riego</u>		<u>4to. riego</u>		<u>5to. riego</u>	
	$\Theta_{inicial}$	Θ_{final}								
C2	0.379	0.533	0.368	0.535	0.362	0.535	0.313	0.501	0.317	0.534
C3	0.346	0.476	0.297	0.473	0.302	0.477	0.263	0.458	0.273	0.498
C4	0.355	0.489	0.321	0.496	0.327	0.502	0.308	0.479	0.305	0.511

Θ (humedad volumétrica, $\text{cm}^3\text{cm}^{-3}$)

Periodo entre riegos: 1° y 2° (26 días); 2° y 3° (29 días); 3° y 4° (75 días); 4° y 5° (42 días)

Antes de cada riego, las columnas se pesaban para determinar la humedad del suelo antes del riego. Adicionalmente se realizaba una inspección visual de las condiciones del suelo, a partir de la cual se pudo observar que en los primeros 10 cm aproximadamente, el suelo de las tres columnas estaba muy seco, presentaba grietas en superficie y estaba contraído, lo que generaba una separación entre el suelo y el cilindro metálico que la contenía. Sin embargo, debido al contenido de arcilla de estos suelos (30-40%), es muy probable que a mayor profundidad el suelo se encontrara más húmedo, e incluso estuviera a capacidad de campo (Θ_{cc}), cuyo valor promedio en estos suelos es de $0.45 \text{ (cm}^3 \text{ cm}^{-3}\text{)}$ de acuerdo con los datos obtenidos durante el monitoreo en campo. Se observó que el contenido de humedad del suelo antes del riego, estaba en función del número de días transcurridos entre riegos, y que aparentemente después de transcurridos 40 días, no hay gran variación. Esto último se debe a lo que se mencionó en el párrafo anterior, el suelo por debajo de los primeros 10 cm de la columna no perdió humedad de manera considerable, lo cual amortiguó el hecho de tener un suelo muy seco en superficie. El contenido de humedad después del riego, no varió mucho entre los diferentes riegos, y estuvo alrededor de la capacidad de campo.

Para el riego de las columnas, se vertía la solución dentro del cilindro que contenía a la columna hasta que se formaba una lámina de riego de 5 cm, la cual se trataba de mantener de manera constante agregando la solución en forma continua. La velocidad de infiltración del agua de riego se obtuvo considerando el tiempo que tardó en infiltrarse la última lámina de riego de 5 cm, pero en intervalos de 0.5 cm, es decir, registrando el tiempo que tardaban en infiltrarse 0.5 cm de dicha lámina. Las Figuras 6.22, 6.23 y 6.24 muestran la representación gráfica de la velocidad de infiltración del agua de riego aplicada en las columnas C2, C3 y C4 respectivamente. En dichas gráficas, el eje de las abscisas representa el volumen de agua infiltrado con respecto al volumen de poro del suelo, mismo que en las gráficas inicia en 1.70 V/V_o debido a que a partir del valor de 1.76 V/V_o ya se había infiltrado la primera gran lámina de riego, y fue cuando inició la medición de la velocidad de infiltración de la última lámina de 5 cm.

De acuerdo con la Figura 6.22, en la columna C2 durante el primer y segundo riego la velocidad de infiltración fue muy similar, con valores promedio de 0.10 cm min^{-1} (STD=0.04) y 0.12 cm min^{-1} (STD=0.03) respectivamente. En el tercer riego, realizado 29 días después del segundo riego, la velocidad de infiltración aumentó teniendo un valor promedio de 0.26 cm min^{-1} (STD=0.08). Durante este riego se observó que en los primeros centímetros infiltrados, entre 1.76 y 1.95 V/V_o , la velocidad disminuyó paulatinamente, pero en los últimos 2 cm de la lámina que quedaban por infiltrarse (2.00-2.24 V/V_o), la velocidad volvió a aumentar. En el cuarto riego, llevado a cabo 75 días después del tercero, se observó un aumento de la velocidad de infiltración con respecto a los tres riegos anteriores, alcanzando un valor promedio de

0.40 cm min^{-1} , así como también existió una gran variabilidad de la velocidad en cada intervalo medido de 0.5 cm (STD=0.15). En el quinto riego realizado 42 días después, la velocidad disminuyó, presentando nuevamente un valor promedio de 0.10 cm min^{-1} (STD=0.03), similar a la velocidad obtenida durante el primer riego.

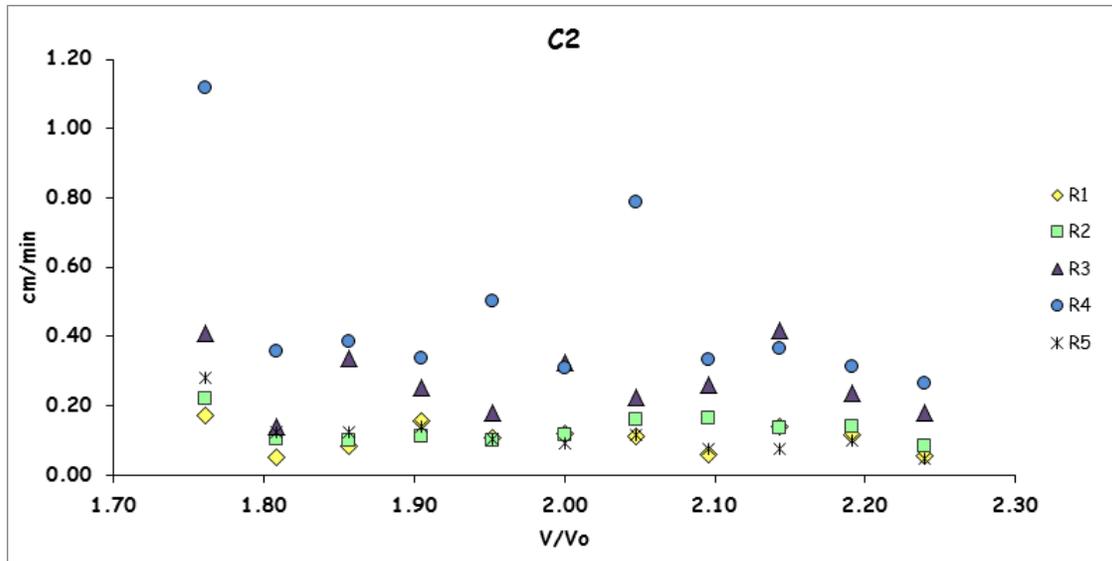


Figura 6.22. Velocidad de infiltración (cm min^{-1}) del agua de riego vs. el volumen de agua infiltrado con respecto al volumen de poro del suelo (V/V_o) de la columna C2 durante los cinco riegos aplicados (R1, primer riego; R2, segundo riego; R3, tercer riego; R4, cuarto riego; R5, quinto riego)

En la columna C3, durante el primer riego la velocidad de infiltración tuvo un valor promedio de 0.33 cm min^{-1} , observándose una gran variabilidad en la velocidad (STD=0.15), sobre todo después de 1.95 V/V_o .

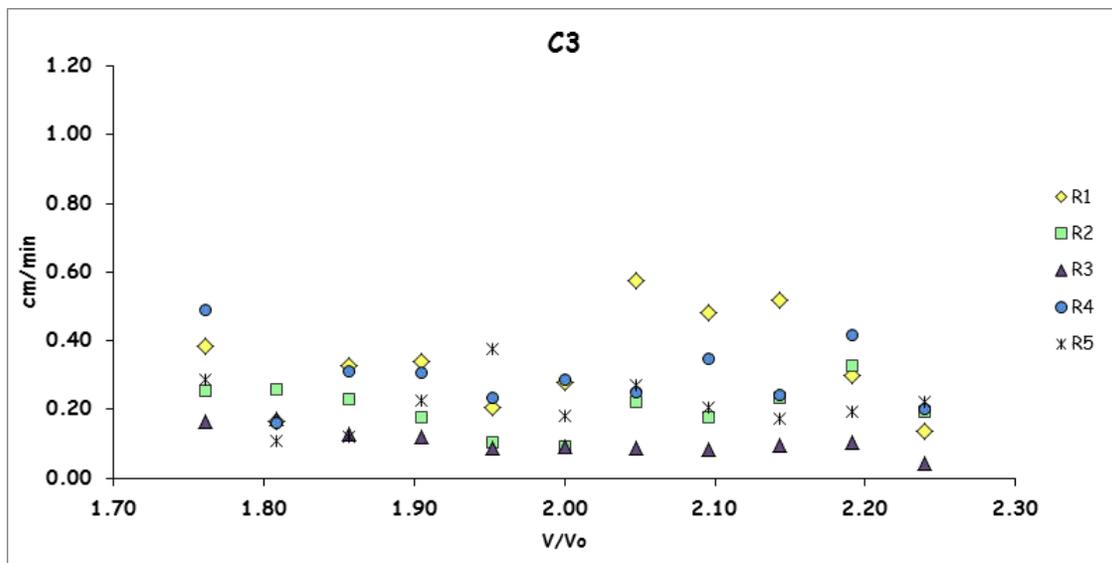


Figura 6.23. Velocidad de infiltración (cm min^{-1}) del agua de riego vs. el volumen de agua infiltrado con respecto al volumen de poro del suelo (V/V_o) de la columna C3 durante los cinco riegos aplicados (R1, primer riego; R2, segundo riego; R3, tercer riego; R4, cuarto riego; R5, quinto riego)

En el segundo riego, realizado 26 días después, la velocidad de infiltración disminuyó con respecto al primer riego (Figura 6.23), teniendo un valor promedio de 0.20 cm min^{-1} (STD=0.07). Durante este riego, de 1.76 a 2.00 V/V_0 , la velocidad fue disminuyendo progresivamente, sin embargo a partir de 2.05 V/V_0 volvió a aumentar con valores de hasta 0.33 cm min^{-1} . En el tercer riego, realizado 29 días después, la velocidad de infiltración en la columna C3 tuvo un valor promedio de 0.10 cm min^{-1} (STD=0.04), siendo este el riego en el cual la velocidad de infiltración fue menos variable (Figura 6.23). Durante el cuarto riego, llevado a cabo 75 días después, la velocidad de infiltración aumentó con respecto al tercer riego, y tuvo un valor promedio de 0.28 cm min^{-1} . En el quinto riego, realizado 42 días después, la velocidad disminuyó nuevamente teniendo un valor promedio de 0.21 cm min^{-1} . De acuerdo con la Figura 6.23, al igual que en el primer riego, durante el cuarto y quinto riego la velocidad de infiltración tuvo valores muy variables (STD=0.08).

En el caso de la columna C4 (Figura 6.24), durante el primer riego la velocidad de infiltración promedio fue de 0.17 cm min^{-1} (STD=0.09). En el segundo riego, realizado 26 días después, la velocidad de infiltración disminuyó ligeramente y tuvo un comportamiento muy similar a la del primer riego (Figura 6.24), con un valor promedio de 0.14 cm min^{-1} (STD=0.06). Durante el tercer riego, llevado a cabo 29 días después, la velocidad de infiltración aumentó ligeramente con respecto a los dos riegos anteriores, teniendo un valor promedio de 0.19 cm min^{-1} (STD=0.06).

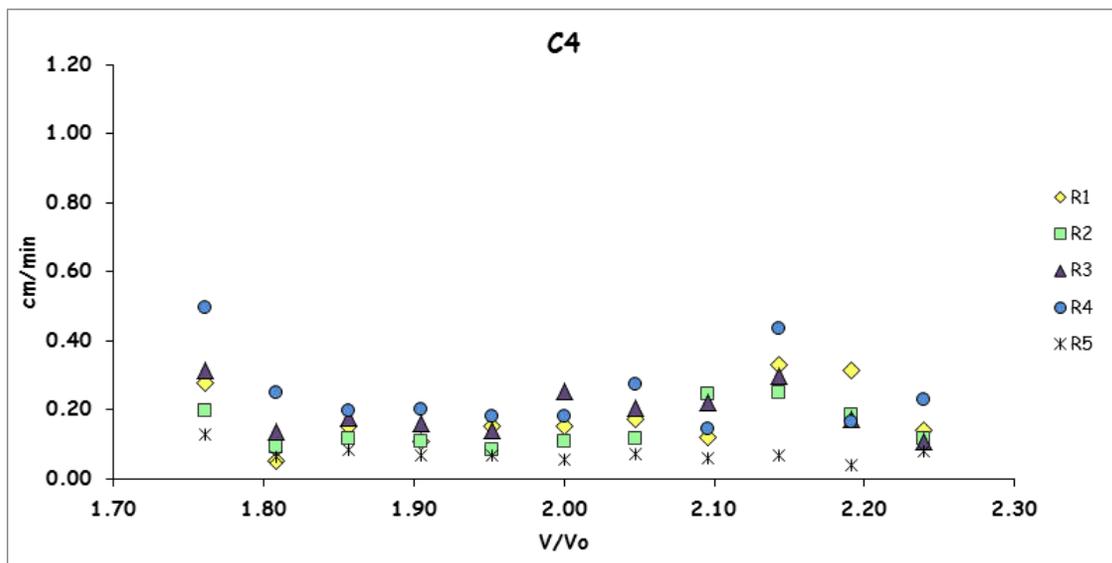


Figura 6.24. Velocidad de infiltración (cm min^{-1}) del agua de riego vs. el volumen de agua infiltrado con respecto al volumen de poro del suelo (V/V_0) de la columna C4 durante los cinco riegos aplicados (R1, primer riego; R2, segundo riego; R3, tercer riego; R4, cuarto riego; R5, quinto riego)

En el cuarto riego, realizado 72 días después, se tuvieron las velocidades de infiltración más altas con respecto a los tres riegos anteriores, obteniéndose un valor promedio de 0.23 cm min^{-1} (STD=0.08). En el último riego, realizado 42 días después, la velocidad de infiltración disminuyó considerablemente, teniendo un valor promedio de 0.07 cm min^{-1} ; sin embargo, fue en este riego donde existió una menor variabilidad de la velocidad (STD=0.01). De acuerdo con la Figura 6.24, en los cinco riegos aplicados a la columna C4 se pudo observar una tendencia muy similar en el comportamiento de la velocidad de infiltración. En general de

1.76 a 1.95 V/V_0 , la velocidad disminuye, mientras que de 2.00 a 2.14 V/V_0 vuelve a aumentar teniendo su máximo valor en 2.14 V/V_0 , para luego volver a disminuir.

De acuerdo con los resultados presentados en las Figuras 6.22 a 6.24, se puede decir que la velocidad de infiltración de la solución de riego de las tres columnas evaluadas obedeció principalmente al número de días transcurridos entre un riego y otro. A mayor número de días transcurridos entre riegos, existió un mayor déficit hídrico en el suelo de las columnas, lo que provocó la contracción de los primeros 10 cm del suelo de la columna, y por lo tanto una separación entre el suelo y el cilindro, así como la formación de grietas superficiales, teniendo como resultado una velocidad de infiltración inicial alta. Por otro lado, considerando que cuando se formaba la última lámina de riego de 5 cm en cada columna ya se había infiltrado un volumen aproximado de 3.251 L, se esperaba que para entonces el suelo de las columnas estuviera saturado. Sin embargo, dado el déficit hídrico del suelo de las columnas, habría una mayor cantidad de aire atrapado entre los poros del suelo, lo que provocó que la velocidad de infiltración de los últimos mililitros aplicados a las columnas fuera variable.

6.5.7.2. Curvas de elución del trazador inerte

Las curvas de elución obtenidas para el ión Br^- , representan la variación de la concentración del trazador a través del tiempo a lo largo de cada evento de riego. De acuerdo con los resultados obtenidos, de la masa total aplicada junto con el agua de riego (sólo durante el primer riego), esta se lixivió por completo después de haberse aplicado tres riegos a las columnas, es decir después de 6 volúmenes de poro. Durante el primer riego se lixivió entre el 70% y el 80% de la masa aplicada, en el segundo riego se lixivió entre el 17% y el 19%, y el porcentaje restante se lixivió durante el tercer riego. En general su comportamiento fue muy similar en las tres columnas, tal y como se observa en la Figura 6.25.

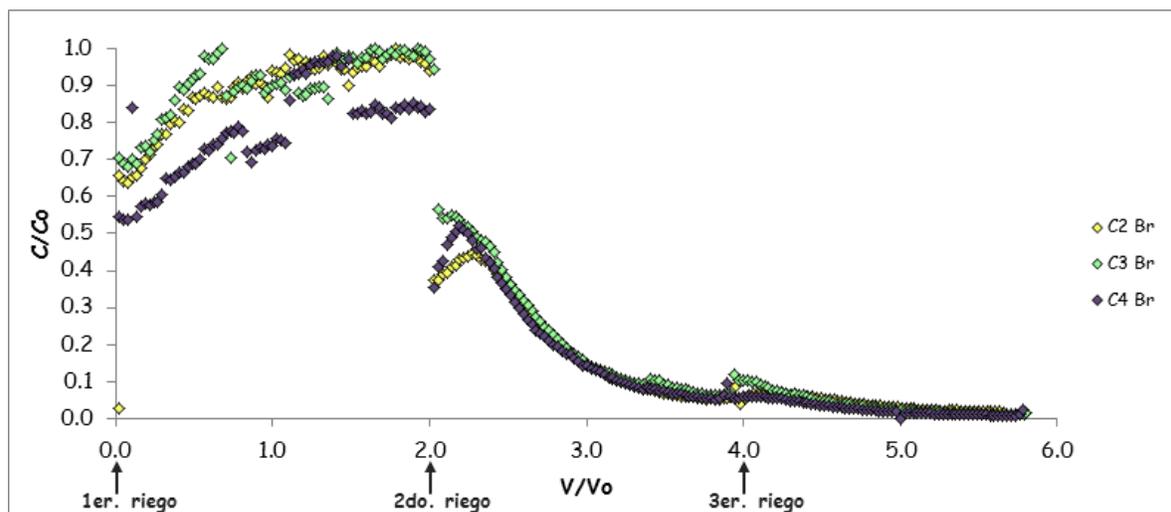


Figura 6.25. Curva de elución (concentración vs. V/V_0) del ión Br^- (Las flechas indican el momento en que se aplicó cada evento de riego)

En la gráfica anterior, la concentración (C/C_0) representa la concentración lixiviada del ión Br^- (C), en relación a la concentración aplicada (C_0) en cada columna, esto con respecto al volumen de poro lixiviado en cada riego (aproximadamente $2V_0$).

Durante el primer riego, la concentración de Br^- de los lixiviados de las tres columnas siempre tuvo valores superiores a 0.50 C/Co . En la columna C2 la concentración de los primeros lixiviados inició en 0.66 C/Co , en 1.78 V/Vo se alcanzó una concentración de 1 C/Co , momento a partir del cual la concentración de Br^- en los lixiviados volvió a disminuir hacia el final del riego. En la columna C3, la concentración de los primeros lixiviados fue ligeramente superior a los de la columna C2 (0.71 C/Co) alcanzándose el valor de 1 C/Co en 0.68 V/Vo , para después disminuir a valores promedio de 0.89 C/Co hasta el final del riego. La columna C4, fue la que tuvo una mayor variación en los valores de la concentración a lo largo del riego, y fue la columna que tuvo los valores más bajos de concentración en los primeros lixiviados, iniciando en 0.55 C/Co , en 0.86 V/Vo alcanzó el valor de 1 C/Co , y disminuyó a un valor promedio de 0.83 C/Co hasta el final del riego.

De acuerdo con las curvas de elución de la Figura 6.25, el Br^- que entra junto con el agua de riego, sale de las columnas con valores de concentración superiores a 0.5 C/Co desde los primeros lixiviados. Además, en la columna C3 la concentración adimensional de 1 C/Co se alcanzó antes de 1 V/Vo , lo que implica que el Br^- contenido en la solución aplicada a la columna C3, se movió por flujos preferenciales. El comportamiento de la concentración de Br^- en los lixiviados de las columnas, muestra como en el primer riego, el Br^- que entra junto con la solución aplicada experimenta un proceso de dilución con el agua existente en el suelo de las columnas (solución de poro), lo cual es posible explicar si se considera que previo al primer riego, el contenido de humedad inicial de las columnas fue superior al 30% (Tabla 6.5). Aparentemente, existió una mayor mezcla entre las soluciones de la columna C4, dado que los valores de C/Co fueron menores que en las otras dos columnas, es decir que en C4 hubo un mayor contacto de la solución de riego con el suelo (menor grado de flujo preferencial).

En el segundo riego, la concentración de Br^- de los lixiviados de las tres columnas, disminuyó drásticamente con respecto a los valores de concentración de los últimos lixiviados del primer riego. En las tres columnas, pero de manera más marcada en C2 y C4, la concentración experimentó un incremento en la concentración de Br^- en 2.3 V/Vo . Después de este punto la concentración de los lixiviados disminuyó progresivamente a lo largo del riego a valores de concentración por debajo del 10% de la concentración aplicada (8105, 7672, 9152 mg L^{-1} , para C2, C3 y C4 respectivamente). Durante el tercer riego (4 a 5.8 Vo), los valores de concentración de los lixiviados fueron menores al 5% de la concentración aplicada, y sólo reflejan la masa remanente de Br^- contenida en el suelo de las columnas.

La disminución entre la concentración final de Br^- de los últimos lixiviados del primer riego y la concentración inicial de los primeros lixiviados del segundo riego se debe a varios factores. En el segundo riego sólo quedaba entre el 20% y el 30% de la masa total de Br^- aplicada a las columnas. Dicha masa remanente fue diluida con la solución de CaCl_2 o de AR, según fuera el caso (sin Br^-) aplicada en el segundo riego. En el tiempo transcurrido entre el primero y el segundo riego, la masa de Br^- se desplazó dentro de la columna por difusión, debido a la diferencia de concentración de un punto a otro, lo que ocasionó que la concentración del trazador se diluyera. Los picos de concentración que se observaron al inicio de cada riego (con respecto a la concentración observada en los últimos lixiviados del riego anterior), pudieron deberse a la masa de Br^- arrastrada por el agua de riego desde los macroporos.

6.5.7.3 Curvas de elución de atrazina

Las curvas de elución de atrazina muestran la presencia del herbicida desde el primero hasta el último volumen lixiviado recolectado en las tres columnas durante el primer riego (Figura 6.26). De la masa total de atrazina aplicada antes del primer riego se lixivió el 47% del herbicida en la columna C2, el 49% en la columna C3, mientras que en la columna C4 se lixivió el 48%.

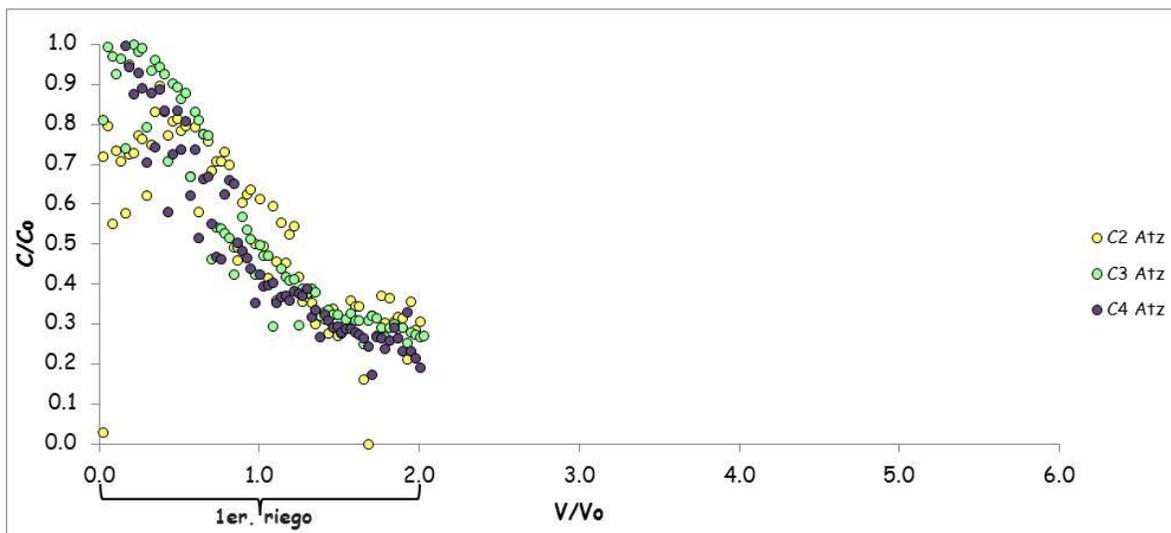


Figura 6.26. Curvas de elución de atrazina del experimento de transporte en régimen transitorio de las columnas intactas de suelo (primer riego)

De acuerdo con la figura anterior, la concentración de atrazina en los primeros lixiviados fue más alta en la columna C3, después en C4 y la más baja en C2, lo cual puede explicarse debido al flujo preferencial observado en esta columna, tal y como pudo constatarse en las curvas de elución obtenidas para el Br^- . La tendencia en las concentraciones de atrazina se mantuvo así hasta aproximadamente $0.75 V/V_0$, momento a partir del cual los valores de concentración cambiaron de acuerdo con $C2 > C3 > C4$, esto durante aproximadamente $0.5 V_0$, para después tener prácticamente la misma concentración en las tres columnas hasta $2 V/V_0$.

La atrazina se aplicó de la misma forma en las tres columnas: un volumen de 100 mL de una solución de atrazina a una concentración de 18 mg L^{-1} la cual se aplicó por aspersión sobre la superficie de las columnas (ver descripción metodológica en el apartado 6.4.6). Con base en el volumen aplicado, se calculó la profundidad de penetración de la solución, obteniéndose que en la columna C2 dicha solución penetraría en los primeros 9.0 cm, en el caso de la columna C3 hasta 6.5 cm de profundidad y en la columna C4 hasta 7.0 cm. Al infiltrarse el agua de riego, ésta arrastró al herbicida que no quedó retenido en el suelo, o bien lo fácilmente desorbible.

No se observó una diferencia significativa en el porcentaje de atrazina lixiviada con respecto a la solución utilizada para el riego de las columnas (C3, CaCl_2 0.01 M vs. C2 y C4, AR). Dado que el COD contenido en el AR puede competir con la atrazina por los sitios de sorción del suelo, o formar complejos con ella y moverse a través del suelo (Müller *et al.*, 2007), se esperaba que en las columnas C2 y C4 el porcentaje de atrazina lixiviada fuera mayor que en la columna C3; sin embargo, esto no sucedió así.

De acuerdo con la Figura 6.26, la concentración de atrazina en los primeros lixiviados es muy similar a la concentración aplicada en las columnas antes del riego (principalmente en los lixiviados de las columnas C3 y C4), misma que fue disminuyendo a lo largo del riego, llegando a tener en los últimos lixiviados valores del 20% de la concentración aplicada. Por la forma en cómo fue aplicada la atrazina, esta estuvo en contacto con las partículas del suelo aproximadamente entre 30 y 60 minutos, periodo de tiempo en el cual el herbicida pudo quedar retenido en los sitios de sorción disponibles de los primeros centímetros de las columnas. Al aplicarse el riego, éste puso en solución a la atrazina en una concentración resultante igual a la masa disuelta en el volumen de la solución aplicada para el riego. Por otro lado, la disminución de la concentración de atrazina observada en los lixiviados obtenidos a lo largo del tiempo en que se llevó a cabo el riego, puede explicarse como resultado de la masa de atrazina que quedó fuertemente retenida en el suelo, así como a la atrazina en solución que fue saliendo de las columnas, lo que disminuyó la masa total remanente de las mismas.

De los cinco riegos aplicados a las columnas, sólo se observó la presencia de atrazina en los lixiviados recolectados durante el primer riego. En los otros cuatro riegos restantes, no se observó la presencia de atrazina, ni de alguno de los dos metabolitos estudiados (HA y DEA). De la masa total de atrazina aplicada a las columnas, en el primer riego se lixivió en promedio el 50%, por lo que se estimó que la concentración que habría del herbicida en el suelo de las columnas después del primer riego, sería en promedio de 0.29 mg kg^{-1} . Si en el periodo de tiempo transcurrido entre el primero y segundo riego (26 días), no se hubiera llevado a cabo el proceso de degradación, se calculó que la concentración promedio de atrazina que podría tener un lixiviado en el segundo riego sería de 0.55 mg L^{-1} , misma que podría haber sido determinada con base en los límites de detección del equipo utilizado para su análisis (0.02 mg L^{-1}).

Por otro lado, tomando en cuenta el coeficiente de adsorción de atrazina obtenido para este suelo ($K_d=5.3 \text{ L kg}^{-1}$), se hizo el cálculo del retardo (R) para el herbicida, obteniéndose un valor promedio para las tres columnas de 12.5. Considerando que el retardo indica el tiempo que el compuesto permanecerá retenido en el suelo en comparación con el agua de riego que pasa a través de él, este deberá recibir un volumen de agua equivalente al retardo en volúmenes de poro (V_o) para que el compuesto fuera liberado desde el suelo. De la masa de atrazina que quedó retenida en el suelo de las columnas después del primer riego (50% aproximadamente), si en cada riego se aplicaron $2.24 V_o$, y considerando el retardo de la atrazina obtenido para las tres columnas, en teoría se necesitarían cinco riegos para que el suelo liberara al herbicida, sin embargo, en los lixiviados obtenidos en el quinto riego no se detectó la presencia del herbicida.

De acuerdo con el comportamiento de la atrazina en campo, se observó la formación del metabolito hidroxiatrazina (HA) un día después de la aplicación del herbicida. Con base en lo anterior, se calculó la constante de la tasa de degradación del herbicida, obteniéndose un valor de $\mu=1.006 \text{ d}^{-1}$. Si se considera que en el periodo de tiempo comprendido entre el primero y el segundo riego de las columnas (26 días), sí se hubiera llevado a cabo el proceso de degradación, la concentración promedio de atrazina en el suelo de las columnas antes del segundo riego sería de $1.23 \times 10^{-12} \text{ mg kg}^{-1}$. Con base en esta concentración, se estimó que la concentración promedio de atrazina en los lixiviados del segundo riego sería de $2.39 \times 10^{-12} \text{ mg L}^{-1}$, concentración que se encuentra muy por debajo del límite de detección del equipo empleado para su determinación, por lo cual no sería posible detectar su presencia en los lixiviados correspondientes al segundo riego. No obstante, es importante mencionar que en campo también se observó la formación del

metabolito hidroxiatrazina a los 64 días después de la aplicación del herbicida, por lo que también se calculó la constante de la tasa de degradación correspondiente, obteniéndose un valor de $\mu=0.038 \text{ d}^{-1}$. Si se considera este valor de la constante de la tasa de degradación, la concentración promedio de atrazina en el suelo de las columnas antes del segundo riego, sería de 0.108 mg kg^{-1} . Por lo que, la concentración promedio de atrazina en los lixiviados del segundo riego sería de 0.208 mg L^{-1} , misma que con base en la capacidad analítica del equipo usado para su determinación, sí podría haber sido detectada en los lixiviados correspondientes, sin embargo, ésto no sucedió.

Es importante mencionar que durante la realización del experimento de transporte, se trataron de replicar las prácticas agrícolas llevadas a cabo en campo en relación a la concentración aplicada del herbicida, el volumen de agua utilizada para el riego, así como el número de días transcurridos entre un riego y otro. Con base en lo anterior, se esperaba que el comportamiento de la atrazina y los metabolitos HA y DEA en este experimento, fuera similar al observado en condiciones de campo, lo cual de hecho sí sucedió. En campo sólo se detectó la presencia del herbicida en los lixiviados correspondientes al primer riego, mientras que, en el suelo estuvo presente en los extractos obtenidos del primero y del segundo riego. En relación a los metabolitos, sólo se formó HA, misma que fue detectada sólo en los extractos del suelo 64 días después de haberse aplicado la atrazina.

De acuerdo con lo anteriormente mencionado, es posible explicar el hecho de no haber encontrado atrazina desde el segundo riego en los lixiviados provenientes de las columnas, así como también la ausencia de sus metabolitos, ya que para ser detectados (sólo en el caso del metabolito HA), hubiese sido necesario extraer muestra de suelo de las columnas entre los días 67 y 69, después de haber sido aplicado el herbicida. En este sentido, una vez concluido el quinto riego aplicado a las columnas, se evaluó el porcentaje de atrazina retenido en el suelo, para lo cual se llevó a cabo el análisis de los extractos del suelo correspondiente a cada una de las tres secciones en que fueron divididas las columnas (ver descripción metodológica, apartado 6.4.6). Los resultados obtenidos mostraron que en todos los casos la concentración de atrazina del suelo de las columnas tuvo valores por debajo del límite de detección del equipo empleado para su determinación (0.02 mg L^{-1}). Considerando que el herbicida hubiese podido estar sujeto al proceso de degradación, también se hizo la determinación de los dos metabolitos estudiados, sin embargo, también en este caso la concentración se reportó con valores por debajo del límite de detección (0.04 y 0.01 mg L^{-1} para HA y DEA, respectivamente).

En este escenario, es posible que en el caso del experimento realizado en las columnas, hubiese sido necesario realizar monitoreos en periodos de tiempo más cortos (semanalmente). Con ello se evaluaría y cuantificaría qué porcentaje de la atrazina aplicada podría transformarse en alguno de los subproductos de degradación. Otra posibilidad, es que durante el tiempo experimental se hubiesen formado otros metabolitos que, con la técnica analítica implementada para su determinación, no fuésemos capaces de detectar y cuantificar.

6.6 Conclusiones

La movilidad y transformación de atrazina, dependen en gran medida de su afinidad por los componentes del suelo, lo cual determina su retención y biodisponibilidad. Sin embargo, existen otros factores tales como las prácticas de labranza, que también inciden en el destino ambiental de la atrazina, entre ellas el volumen y características del agua aplicada, el tipo de riego implementado, así como el momento en el cual se aplica el herbicida.

A partir del monitoreo realizado durante el ciclo de cultivo evaluado, se encontró que la atrazina estuvo presente en el suelo hasta el segundo riego, es decir durante 40 días después de su aplicación. Del monitoreo de la solución del suelo, agua de percolación y del escurrimiento superficial, la atrazina sólo estuvo presente en las muestras colectadas durante el primer riego. De los dos metabolitos estudiados, solo se detectó la presencia de HA en las muestras de suelo colectadas 68 días después de la aplicación del herbicida. La persistencia de la atrazina, así como su movilidad a lo largo del perfil del suelo y de la parcela, se explica principalmente como resultado de las prácticas de manejo agrícola. La aplicación del riego justo después de la aplicación del herbicida, evita que el tiempo de contacto con el suelo sea suficiente para que exista una mayor adsorción. Esta condición se agrava debido al volumen de agua aplicado para el riego de la parcela ($1,700 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1} \approx 3.5$ volúmenes de poro), lo cual favorece su movilidad por escurrimiento superficial y a profundidad a través del perfil del suelo. La notable disminución de la concentración de atrazina en el suelo, observada en el segundo muestreo realizado 40 días después de la aplicación del herbicida, apoya este argumento.

De la masa total de atrazina aplicada a la parcela, aproximadamente el 1% se perdió por escurrimiento superficial, el 0.4% se movió junto con el agua de percolación, 0.005% en el flujo lateral subsuperficial que se forma en el límite entre el suelo y la toba volcanoclástica subyacente, mientras que a lo largo del ciclo de cultivo se lixivió el 1.6%. En total, esto representa tan sólo el 3% de la masa aplicada a la parcela. No obstante, en el balance no se consideraron las posibles transformaciones del herbicida. En este sentido, durante el monitoreo sólo se observó la presencia de dicho proceso después de 68 días, sin embargo no se descarta la posibilidad de que en el periodo comprendido entre los muestreos, pudiera formarse alguno de los dos metabolitos evaluados, o incluso otro que dada la capacidad analítica de este proyecto, no fuésemos capaces de medir.

Los experimentos de transporte en columna inalterada de suelo, permitieron corroborar el comportamiento de la atrazina en campo. Sólo se observó la presencia del herbicida en los lixiviados correspondientes al primer riego. La masa de atrazina desplazada en las columnas después del primer riego, representó aproximadamente el 50% de la masa total aplicada. No obstante, no se observó la presencia de HA, ni de DEA en ninguno de los lixiviados obtenidos durante los cinco riegos aplicados a las columnas. Tampoco se detectó la presencia del herbicida, ni de los metabolitos evaluados, en los extractos del suelo analizados al final del experimento de transporte, lo anterior 180 días después de la aplicación del herbicida.

El conjunto de resultados obtenidos a partir del trabajo realizado en este capítulo, permite concluir que el volumen de agua empleado para el riego, moviliza de manera importante a la atrazina. Otro factor que pudo influir en la movilización del herbicida, es la MOD contenida en el AR, misma que al competir por los sitios de sorción disponibles del suelo, pudo promover el transporte de la atrazina, tal y como se observó en el monitoreo en campo del agua de percolación durante el primer evento de riego. Sin embargo, en el experimento de columnas no se pudo observar que el AR facilitara el transporte de atrazina en comparación con la disolución de CaCl_2 .

7. Capacidad de adsorción de atrazina del suelo en función del número de años bajo riego con agua residual.

7.1 Resumen

El uso inadecuado de sustancias químicas como los herbicidas, así como las prácticas de manejo agrícola, son solo algunas de las actividades humanas que han provocado la contaminación del suelo y cuerpos de agua superficial y subterránea. La atrazina, es el herbicida más utilizado en el cultivo de maíz (*Zea mays* L.) alrededor del mundo, ya que mejora de forma importante los rendimientos agrícolas. Sin embargo, también constituye un factor de riesgo de contaminación ambiental y para la salud humana. El objetivo de este capítulo fue evaluar el comportamiento de los procesos de adsorción-desorción del herbicida atrazina de un suelo bajo riego de temporal (V_T), comparado con otros dos con diferente número de años bajo riego con AR (V_{56} y V_{100}). Se realizaron experimentos estándar en lote en muestras de suelo con materia orgánica (MO) y las mismas muestras bajo tratamiento oxidativo para cada tipo de suelo, y se obtuvieron los coeficientes de distribución (K_d) correspondientes. La capacidad de adsorción fue mayor en las muestras de suelo con MO, teniendo un comportamiento $V_{56} > V_{100} > V_T$ con valores de (11.1 a 3.8 L kg⁻¹). La retención del herbicida en la fracción mineral también fue importante mostrando un comportamiento $V_T > V_{100} > V_{56}$ con valores de (2.1 a 1.9 L kg⁻¹). No obstante, el análisis realizado puso en evidencia que la adsorción de atrazina ocurre de manera más intensa en la fracción orgánica del suelo, lo cual se vio reflejado con la disminución del 80% de la capacidad de adsorción de los suelos regados con AR. Sin embargo, la mayor afinidad del herbicida por la fracción orgánica del suelo, no solo está relacionada con su contenido, sino al parecer también con su composición química (grado de aromaticidad), misma que depende en gran medida de las prácticas de manejo agrícola de cada tipo de suelo. Es recomendable profundizar este hallazgo en estudios futuros.

7.2 Introducción

La demanda de alimentos a nivel mundial ha aumentado en el orden del 2% por año como respuesta al crecimiento demográfico en los últimos 50 años (FAO, 2011). Por lo tanto, la velocidad a la cual se deben producir los alimentos promueve el agotamiento de los recursos, es decir, el suelo no tiene el tiempo suficiente para recuperar el nivel de nutrientes de forma natural, (Salazar-López y Aldana-Madrid, 2011), de tal forma que el uso de agroquímicos forma parte de las prácticas comunes en la agricultura moderna. Grandes cantidades de agroquímicos son aplicadas a los campos agrícolas con diferentes propósitos como el de mejorar la nutrición de los cultivos (fertilizantes), así como también para controlar malezas (herbicidas), hongos patógenos de plantas (fungicidas) e insectos nocivos (insecticidas). Entre los agroquímicos, los plaguicidas constituyen el grupo de productos químicos industriales más utilizados en la actualidad, de los cuales los herbicidas son los más utilizados para mejorar la producción agrícola.

La atrazina (6-cloro-N²-etil-N⁴-isopropil-1,3,5-triazina-2,4-diamina), es un herbicida selectivo sistémico, utilizado como control -pre y post- emergente de malezas de hoja ancha y pastos en general, que actúa por vía radical y se acumula en las hojas impidiendo el proceso fotosintético de las plantas (González-Márquez y Hansen, 2009). Es el herbicida más utilizado en el cultivo de maíz (*Zea mays* L.) alrededor del mundo, principalmente en países como Estados Unidos, China, Brasil, México y Argentina (Kim et al., 2011; LeBaron et al., 2008).

El VM recibe desde hace más de 100 años las AR crudas provenientes de la Ciudad de México para el riego de las zonas de cultivo. En esta zona del país se utiliza a la atrazina como herbicida para el control de malezas en los cultivos de maíz desde hace 20 años.

Los suelos de manera natural son amortiguadores de sustancias contaminantes, ya que al pasar a través de la zona vadosa se puede prevenir y/o retrasar su llegada al acuífero (Hernández-Martínez *et al.*, 2014). Al infiltrarse el agua a través de los poros del suelo, ésta moviliza a los contaminantes en forma disuelta o adsorbida, bajo sistemas coloidales o partículas dispersas en la fase acuosa que favorecen el contacto con la matriz del suelo donde ocurren procesos físicos, químicos y biológicos que definen el destino ambiental de los contaminantes. En el caso de la atrazina, al ser una base débil (pKa de 1.7), se encuentra en forma básica, como molécula y sin carga formal en suelos con valores de pH>1.7, y en esta condición no es retenida electrostáticamente sobre las superficies con carga neta negativa de algunos componentes del suelo (Dragun, 1998). La adsorción es un proceso clave para que un compuesto esté disponible para ser degradado por los microorganismos o bien, transportado hacia estratos más profundos. Se sabe que la adsorción de atrazina ocurre principalmente en la fracción orgánica del suelo (Doussset *et al.*, 1994; Payá-Pérez *et al.*, 1992). Al respecto, se ha reportado que existe una gran afinidad de la atrazina por los ácidos húmicos (Dutta *et al.*, 2015), lo cual se incrementa en función del grado de aromaticidad de las moléculas orgánicas (Kulikova y Perminova, 2002). Por otro lado, Loiseau y Barriuso (2002) determinaron que en la fracción mineral fina del suelo (partículas de tamaño inferior a 20 μm), es donde se adsorbe la mayor proporción de atrazina.

Varios autores reportan que el riego con AR cambia las propiedades del suelo al incorporar una gran cantidad de MO al sistema (Travis *et al.*, 2010; Sánchez, 2008; Müller *et al.*, 2007), produciendo incrementos en el contenido de carbono orgánico total y disuelto. En estudios realizados en el VM, Siebe *et al.* (2016) reportan que el uso de AR para el riego de zonas agrícolas, ha incrementado el contenido de la MOS en más de un 60% durante los primeros 40 años, hasta que se alcanza un nuevo equilibrio entre el aumento de la producción de biomasa y su descomposición. De acuerdo con estos autores, factores como el manejo agrícola y el número de años bajo riego con AR, aumentan la hidrofobicidad. En suelos del VM, Sánchez-González *et al.* (2012) reportaron que a mayor número de años bajo riego, la MOS es menos aromática, lo que resulta en una disminución de la afinidad por el herbicida.

En este trabajo se evaluaron tres Vertisoles con diferente número de años bajo riego: un Vertisol de temporal (V_T) y dos Vertisoles bajo agricultura intensiva regados con AR cruda, uno durante 56 años (V_{56}) y otro durante 100 años (V_{100}). Los tres Vertisoles se localizan en la parte más baja de un piedemonte volcánico, son suelos medianamente profundos, arcillosos, con alto contenido de MO y son altamente productivos. El objetivo en este capítulo fue evaluar el comportamiento de los procesos de adsorción y desorción de atrazina de los tres suelos, a partir del coeficiente de distribución suelo/solución (K_d) obtenido en experimentos en lote. El resultado obtenido se relacionó con las características de los suelos que tienen que ver con la retención del herbicida, notablemente el contenido de MO y arcillas, y se evaluó el efecto que las prácticas agrícolas locales han podido tener en ellos.

7.3 Área de estudio

Se muestrearon tres sitios localizados a 80 km de la Ciudad de México, en la región conocida como el VM en el estado de Hidalgo, región que recibe desde hace aproximadamente 100 años, las AR de la Ciudad de México para ser utilizadas en el riego de campos agrícolas. En este sitio se muestrearon tres suelos agrícolas clasificados como Vertisoles éútricos (FAO-ISRIC e ISSS, 1998). El primero de ellos se recolectó en una parcela de temporal ubicada dentro de la localidad Tetepango (V_T), los otros dos sitios se muestrearon en las localidades de Ulapa-Tetepango y Ulapa, que han sido regados con AR durante un periodo de 56 (V_{56}) y 100 (V_{100}) años respectivamente (Figura 7.1).

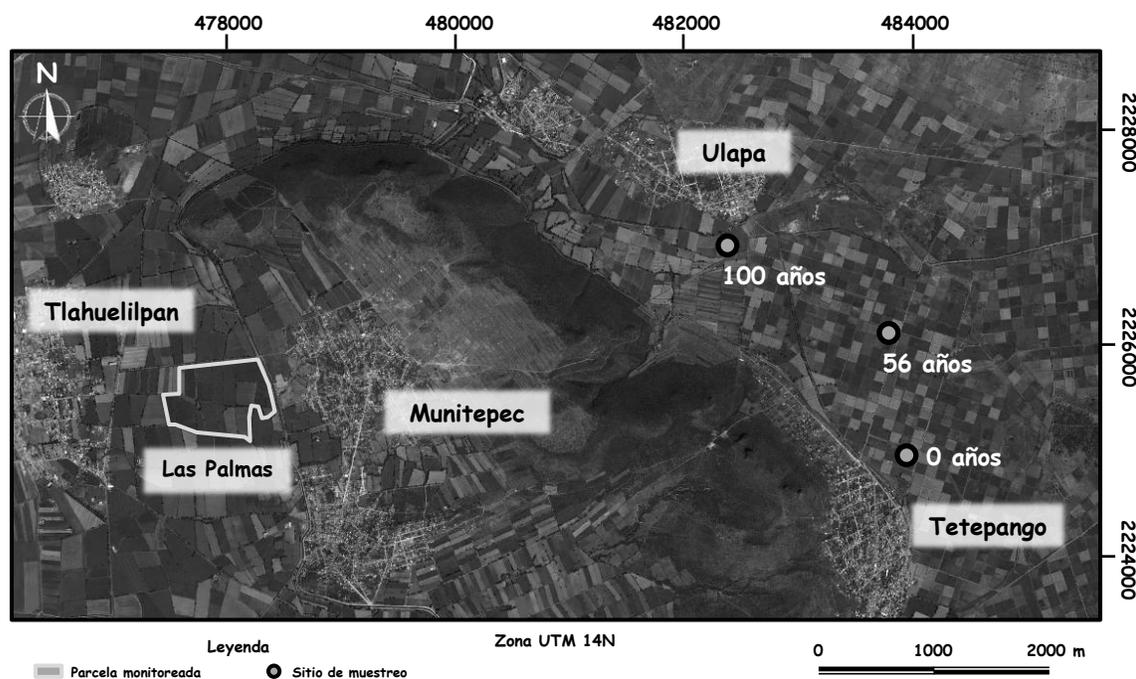


Figura 7.1. Localización de los sitios de muestreo de los Vertisoles V_T , V_{56} y V_{100} .
(Fuente: Mapa adaptado de Google Earth, 2017)

7.4 Materiales y métodos

7.4.1 Caracterización de las muestras de suelo

Una vez que se recolectaron las muestras en campo, se pusieron a secar a temperatura ambiente y se tamizaron (<2 mm) hasta ser utilizadas en los análisis correspondientes. Entre los análisis físico-químicos realizados a las muestras se determinó: la textura, el tipo de arcilla predominante, el pH y el contenido de COT.

Para la determinación de la textura se utilizó el método de la pipeta de acuerdo con el procedimiento estandarizado MET 002 (Laboratorio de Edafología Ambiental, Instituto de Geología, UNAM), después de eliminar la materia orgánica de las muestras con peróxido de hidrógeno (H_2O_2) y realizar la dispersión del suelo con hexametáfosfato de sodio ($NaPO_3$)₆.

Para determinar el tipo de arcilla predominante, se utilizó la técnica de difracción de rayos X (DRX), la cual permite la identificación rápida de los minerales que constituyen la muestra, sobre todo en lo que se refiere a la identificación de arcillas minerales. Este análisis se realizó utilizando un Difractómetro Shimadzu XDR6000.

El pH del suelo se determinó en agua, en una suspensión suelo:agua con relación 1:2.5. Para ello, las suspensiones se agitaron en un agitador mecánico por un periodo de 24 h. El pH se midió por medio de un potenciómetro (Beckman), a una temperatura de 25°C. Por su parte, el contenido de COT se analizó mediante la técnica de combustión en seco, usando un analizador automático de carbono (Shimadzu 5000).

7.4.2 Experimentos estándar en lote para evaluar la capacidad de adsorción-desorción del suelo

Los experimentos se realizaron utilizando muestras colectadas de suelo superficial en cada uno de los sitios estudiados. Las muestras secas al aire fueron tamizadas (<2 mm) y almacenadas a 4°C hasta ser utilizadas en los experimentos correspondientes. Posteriormente se determinó su contenido de humedad, pesando 5 g de suelo previamente tamizado y colocándolo en una estufa a 105°C, monitoreando el peso diariamente hasta que el peso del suelo fuera constante.

Se llevaron a cabo los experimentos estándar en lote para obtener las isotermas de adsorción de atrazina en los tres Vertisoles, así como una etapa de desorción. En todos los suelos, las isotermas se determinaron en cinco concentraciones iniciales de atrazina, 14, 24, 33, 42 y 51 $\mu\text{g g}^{-1}$ (Chem Service, West Chester, Pennsylvania, USA, 99.8% de pureza). Las soluciones de atrazina utilizadas fueron preparadas mediante la dilución de una solución stock de atrazina disuelta en metanol (ChemService, West Chester, Pennsylvania, USA, 99.8% pureza), de acuerdo con Montaña (2013). Para verificar la posible retención del analito estudiado en el material de los contenedores utilizados, se prepararon disoluciones control para todos los niveles de concentración de atrazina empleados en los experimentos de sorción, las cuales fueron sometidas al protocolo completo utilizado para la obtención de las isotermas. Finalmente, dichas disoluciones fueron analizadas mediante HPLC-UV-DAD (Waters®, Massachusetts, USA), encontrándose la ausencia de cambios en los valores de la concentración inicial después del tratamiento. Además, para descartar el efecto de la luz como factor promotor del proceso de fotodegradación, durante la realización de las diferentes etapas del experimento, las muestras se colocaron en charolas cubiertas con papel aluminio.

La relación suelo-solución fue de 1:5 en los tres Vertisoles. El tiempo de equilibrio (24 h) se determinó con base en los experimentos cinéticos preliminares de acuerdo con Roy *et al.* (1991). Las alícuotas de suelo, expresadas en masa seca, se mezclaron con el volumen requerido de una disolución de CaCl_2 a una concentración 10 mM (preparada con agua destilada) usada como electrolito de fondo. Todas las muestras de los tres Vertisoles se equilibraron mediante agitación en un agitador orbital por un periodo de tiempo de equilibrio de 24 h a 120 rpm y 20°C al pH del suelo. Posteriormente, se les agregó el estándar de atrazina por triplicado, y se agitaron nuevamente. Luego de 24 h, las suspensiones se centrifugaron a 2500 rpm por 10 min, y finalmente se filtró una alícuota de 1 mL utilizando membranas de 0.45 μm , Nylon Millex; NH (Millipore®, Massachusetts, USA.), la cual se transfirió a viales de vidrio de color ámbar de 1 mL para su posterior análisis mediante HPLC-UV-DAD (Waters®, Massachusetts, USA).

Las concentraciones de atrazina adsorbida S ($\mu\text{g g}^{-1}$) se determinaron de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$S = \frac{(C_0V_0 - CV)}{m} \quad (32)$$

Donde, C_0 es la concentración inicial de atrazina ($\mu\text{g mL}^{-1}$), C es la concentración de equilibrio medida en el sobrenadante después de la agitación ($\mu\text{g mL}^{-1}$), V y V_0 corresponden al volumen en equilibrio y al volumen inicial de la solución de atrazina (mL), respectivamente, y m es el peso seco del suelo (g).

Para el análisis de la desorción del herbicida desde el suelo, después de la etapa de centrifugado, se removió toda la fase acuosa. El volumen de solución removido, fue sustituido por el mismo volumen de la solución del electrolito. El volumen preciso, removido o agregado, de la solución del electrolito, se registró para cada muestra. Posteriormente, las muestras se agitaron nuevamente por 24 h, y después se centrifugaron bajo las mismas condiciones que en la etapa de adsorción. El sobrenadante se analizó para determinar la concentración de atrazina.

El porcentaje de atrazina desorbido con respecto a la cantidad de atrazina previamente adsorbida, se estimó de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\% \text{ atrazina desorbida} = 100 \left(\frac{S - S_{des}}{S} \right) \quad (33)$$

Donde S es la concentración de atrazina adsorbida ($\mu\text{g g}^{-1}$) y S_{des} es la concentración de atrazina desorbida en la etapa de desorción ($\mu\text{g g}^{-1}$), misma que fue estimada a partir de la siguiente ecuación:

$$S_{des} = \frac{(CV_{en_suelo} + Sm) - C_1V_1}{m} \quad (34)$$

Donde, V_{en_suelo} y V_1 son los volúmenes de la solución del suelo restante de la etapa de adsorción y el volumen del sobrenadante de la etapa de desorción (mL), respectivamente; y C_1 es la concentración de equilibrio medida en el sobrenadante después de la etapa de desorción ($\mu\text{g mL}^{-1}$).

Para entender el efecto y la importancia del contenido de MO sobre la adsorción de atrazina, así como la participación de las arcillas en este proceso, el procedimiento de adsorción se realizó utilizando estos mismos suelos sometidos a un tratamiento oxidativo para eliminar la MO.

El tratamiento utilizado fue mediante el uso de hipoclorito de sodio como agente oxidante (Siregar *et al.*, 2005). Se tomaron tres sub-muestras de 100 g (secadas previamente a temperatura ambiente, y tamizadas a <2 mm). Después, cada sub-muestra se mezcló con 1 L de hipoclorito de sodio (NaClO) al 6% ajustado a un pH=8 con HCl concentrado, y se colocaron en un agitador orbital a 120 rpm por un periodo de 24 h. Transcurrido ese tiempo, las muestras se centrifugaron durante 10 minutos a 2500 rpm y se decantó el sobrenadante; todo este proceso se repitió en dos ocasiones más. El suelo tratado con NaClO se lavó con 1 L de una solución de NaCl de concentración 1M, agitándolo a 120 rpm por 24 horas, y después centrifugándolo por 10 minutos a 2500 rpm. Una vez terminado este proceso, el suelo tratado se transfirió a membranas semipermeables (Medicell International, peso molecular 12000 - 14000 Da), para ser dializado colocando las membranas en un contenedor lleno con agua destilada. Durante el proceso de diálisis, el agua destilada utilizada para tal fin se renovó y monitoreó constantemente hasta que la conductividad eléctrica fue <40 $\mu\text{S cm}^{-1}$, momento en el cual se consideró que la muestra estaba libre de cloruros. Al final de todo el proceso las sub-muestras se liofilizaron.

7.4.3 Cuantificación de la concentración de atrazina

Las suspensiones obtenidas en los experimentos en lote de adsorción y dos etapas de desorción, se centrifugaron a 2500 rpm durante 10 min, luego se filtró una alícuota de 1 mL utilizando membranas de 0.45 μm , Nylon Millex; NH (Millipore®, Massachusetts, USA.) y se transfirieron a viales de vidrio ámbar para el análisis cuantitativo.

El análisis para la determinación de atrazina se llevó a cabo mediante la técnica de Cromatografía de Líquidos de Alta Resolución (HPLC), utilizando un equipo constituido de 2 bombas binarias (modelo 1525), un auto-muestreador (modelo 717 plus) y un detector UV-DAD a una $\lambda = 220$ nm (modelo 2998) todos ellos de la marca Waters ® (Massachusetts, USA). Como fase estacionaria se utilizó una columna de fase reversa (Spherisorb ODS2 de 250 x 4 mm, empacada con partículas de tamaño de 5 μm , Waters ®, Massachusetts, USA), y como fase móvil una mezcla de un buffer de fosfatos de pH=7.2-acetonitrilo en una relación 60:40 v/v en modo isocrático, a un flujo de 1 mL min⁻¹, de acuerdo con lo reportado por Cortes (2016).

7.5 Resultados y discusión

7.5.1 Propiedades del suelo

De la caracterización de las muestras de suelo se obtuvo que los Vertisoles V_T y V₁₀₀ tienen una textura arcillosa, mientras que el Vertisol V₅₆ tiene una textura franco arcillo-limosa (Tabla 7.1). A partir de la determinación por difracción de rayos X, se encontró que el tipo de arcilla predominante en los tres Vertisoles pertenece al grupo de las esmectitas (Chapela, 2011; Sánchez, 2008).

Tabla 7.1. Propiedades físico-químicas de los Vertisoles evaluados

Suelo	Textura			Tipo de arcilla	pH	COT (g kg ⁻¹)
	Arena (%)	Limo (%)	Arcilla (%)			
V _T	18	28	54	montmorillonita	7.0	30.6
V ₅₆	19	49	32	montmorillonita	7.2	16.8
V ₁₀₀	10	41	49	montmorillonita	7.3	26.6

COT (Carbono Orgánico Total); pH (obtenido en agua).

De acuerdo con la Tabla 7.1 el pH de los tres Vertisoles es neutro, observándose un ligero aumento conforme se incrementa el número de años bajo riego con AR. En el caso del COT, el suelo V_T mostró el contenido más alto, seguido por el suelo V₁₀₀, mientras que el Vertisol con 56 años bajo riego con AR fue el que mostró el contenido más bajo. Los valores de COT del suelo obtenidos en los tres suelos evaluados, son similares a los reportados por Chapela (2011) en Vertisoles con riego de temporal, y 56 y 100 años con agua residual (10-20 g kg⁻¹; 15-22 g kg⁻¹; y 18-28 g kg⁻¹), respectivamente. Así mismo, González (2016) reporta valores COT de 27 a 33 g kg⁻¹ en suelos con riego de temporal.

Considerando que los principales tipos de superficies disponibles en el suelo para la adsorción de atrazina son la MO y las arcillas (Laird y Koskinen, 2008), se estima que a mayor contenido de dichos componentes, la adsorción de atrazina se verá favorecida. La unión de la atrazina con la MO, incluye varios mecanismos en los que también interviene el pH del suelo. Bajo las condiciones de pH encontradas generalmente en el suelo (pH 4-8), se forman enlaces de hidrógeno relativamente fuertes entre los átomos de nitrógeno del anillo de atrazina y el ácido carboxílico, fenólico y las amidas de los grupos funcionales de la MO (Kalouskova, 1989).

Por otro lado, considerando que en los tres Vertisoles el pH es neutro, se considera que el mecanismo de enlace dominante entre la atrazina y las partículas del suelo sea el enlace de hidrógeno (Welhouse y Bleam, 1993) y que la atracción hidrofóbica aumente en importancia.

7.5.2 Adsorción-desorción de atrazina en el suelo con materia orgánica

Los datos obtenidos en los experimentos de adsorción y desorción de atrazina de los tres Vertisoles (V_T , V_{56} y V_{100}), fueron descritos adecuadamente con el modelo lineal ($R^2 > 0.72$) (Figuras 7.2a, b, c). Se observó una mayor adsorción en el suelo con 56 años bajo riego con AR; el coeficiente de distribución tuvo un comportamiento $V_{56} > V_{100} > V_T$ con valores de K_d entre 11.0 y 3.8 $L\ kg^{-1}$ (Tabla 7.2). Se observa también que la capacidad de adsorción obtenida tiene una relación inversa con el contenido del COT y el contenido de arcilla de los suelos evaluados (Tabla 7.1), es decir, a mayor contenido de carbono y de arcilla, se observó una menor capacidad de adsorción.

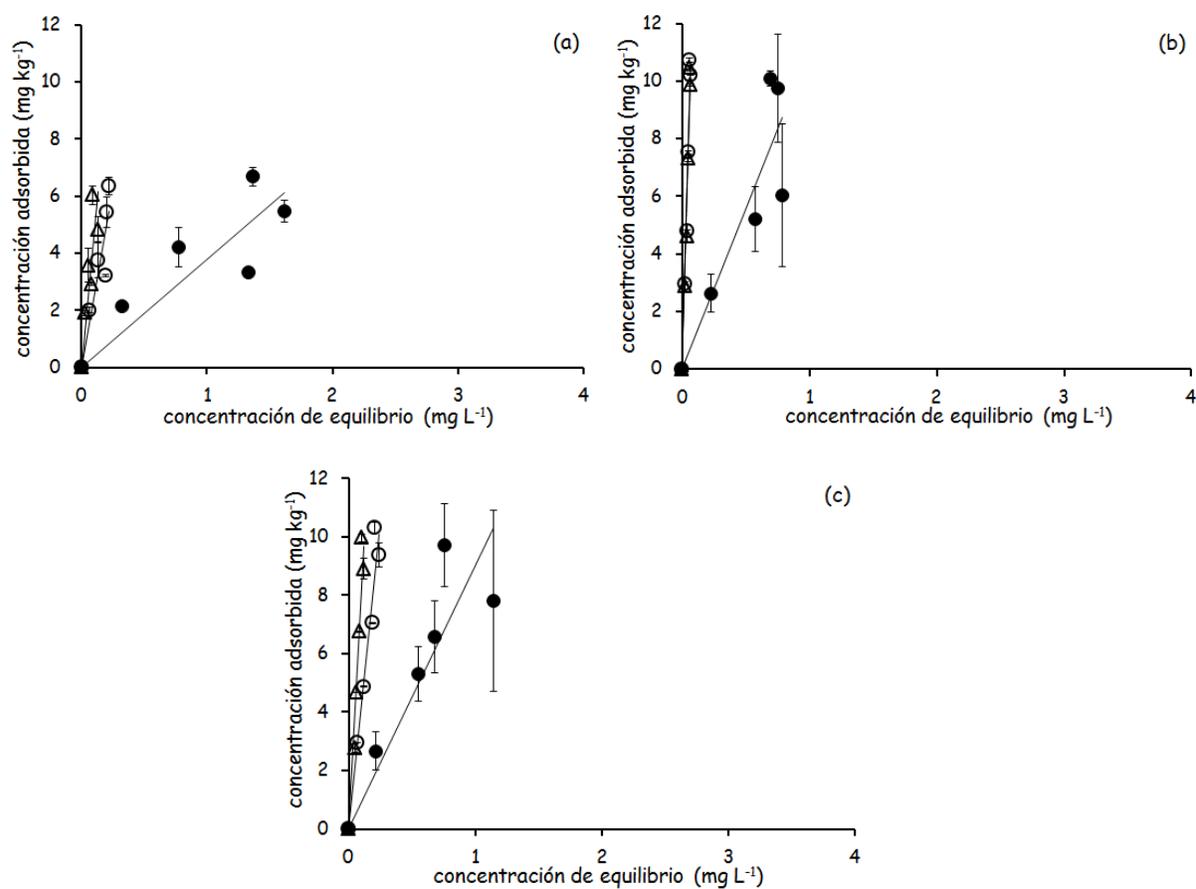


Figura 7.2. Isothermas de adsorción de atrazina (círculos rellenos), desorción 1 (círculos huecos) y desorción 2 (triángulos huecos) en suelo con materia orgánica. (a) Vertisol de la localidad Tetepango bajo riego de temporal (V_T), (b) Vertisol de la localidad Ulapa-Tetepango bajo riego con agua residual por 56 años (V_{56}), (c) Vertisol de la localidad Ulapa bajo riego con agua residual por 100 años (V_{100}). Se indica la línea de ajuste lineal y barras de desviación estándar.

Al comparar las isothermas de adsorción y desorción en los tres Vertisoles, se observó el fenómeno de histéresis entre las isothermas (Figura 7.2). Respecto a la desorción, en los tres suelos se obtuvieron coeficientes de distribución superiores a los obtenidos en la adsorción

(Tabla 7.2), lo que indica que una vez que la atrazina es adsorbida en el suelo, ésta es fuertemente retenida. De manera similar a lo observado en la adsorción, el coeficiente de desorción más alto se obtuvo para el suelo V₅₆. El valor de K_d en la etapa de desorción tuvo el mismo comportamiento que en la etapa de adsorción (Tabla 7.2), V₅₆>V₁₀₀>V_T con valores entre 159.4 y 25.3 L kg⁻¹.

Un resultado similar fue reportado por Naga *et al.* (2013), quienes observaron el mismo fenómeno de histéresis en Vertisoles cuyo contenido de COT y porcentaje de arcilla fue mucho menor a los encontrados en los suelos evaluados en esta tesis. De acuerdo con los autores, la principal causa del fenómeno de histéresis durante la desorción del herbicida, se debe a la presencia de sitios de adsorción heterogéneos en el suelo, con niveles variables de energía.

Tabla 7.2. Coeficientes de distribución (K_d) de adsorción y desorción de atrazina en suelo con MO

Suelo	Suelo con MO K _d (L kg ⁻¹)		
	Adsorción (R ²)	Desorción 1 (R ²)	Desorción 2 (R ²)
V _T	3.80 (0.72)	25.25 (0.86)	46.40 (0.67)
V ₅₆	11.08 (0.79)	159.43 (0.94)	154.61 (0.94)
V ₁₀₀	9.02 (0.75)	42.36 (0.96)	82.79 (0.92)

(V_T) Vertisol de temporal; (V₅₆) Vertisol con 56 años bajo riego con AR; (V₁₀₀) Vertisol con 100 años bajo riego con AR; R² (coeficiente de correlación ajustado); MO (Materia Orgánica).

En un estudio realizado por Prado *et al.* (2014a), también se evaluó la capacidad de adsorción de atrazina en Vertisoles, obteniéndose valores de K_d inferiores (0.52-0.89 L kg⁻¹) a los obtenidos en esta tesis. Considerando que una de las principales características del suelo relacionadas con la adsorción de atrazina es el contenido de MO, la diferencia en los valores del coeficiente de adsorción reportados en Prado *et al.* (2014a), puede deberse al menor contenido de CO de los suelos evaluados (6.10-10.90 g kg⁻¹), en comparación con los obtenidos en los Vertisoles evaluados en la presente tesis.

De acuerdo con Ben Hur *et al.* (2003) y Spark y Swift (2002), la capacidad de sorción de herbicidas en los suelos está determinada por los componentes minerales y orgánicos del suelo, en particular para el caso de compuestos orgánicos no iónicos como la atrazina. Sin embargo, es difícil diferenciar el efecto individual de la MO y las arcillas en la capacidad de sorción del suelo debido a que generalmente la MO está ligada a las arcillas. Una forma de evaluar el papel que juega la MO del suelo para la adsorción de atrazina, es normalizando el coeficiente de distribución K_d con el contenido de CO, obteniéndose el valor del coeficiente K_{oc}. Los valores obtenidos fueron de 124, 660 y 339 L kg⁻¹ (Tabla 7.3) para V_T, V₅₆ y V₁₀₀ respectivamente, mismos que se encuentran en el intervalo de los valores reportados para la atrazina por varios autores (Ben-Hur *et al.*, 2003; Moreau y Mouvet, 1998; Clay y Koskinen, 1990).

Tabla 7.3. Coeficiente K_{oc} y relación arcilla/CO de los tres Vertisoles evaluados

Suelo	K _{oc}	Relación Arcilla/CO
V _T	124	18
V ₅₆	660	19
V ₁₀₀	339	18

K_{oc} (coeficiente de adsorción normalizado al contenido de CO)

El coeficiente K_{oc} considera que el principal adsorbente de atrazina es la fracción orgánica del suelo, y para que éste sea válido, la relación entre el contenido de arcilla y CO del suelo debe ser inferior a 30 (Ben-Hur *et al.*, 2003), lo cual se cumple en los tres suelos evaluados (Tabla 7.3). Sin embargo, dado que en los tres Vertisoles el porcentaje de arcilla es elevado, y que el tipo de arcilla predominante en dichos suelos se considera que participa de manera importante en la adsorción de atrazina (Celis *et al.*, 1997), se consideró importante cuantificar la participación de dicha fracción en la capacidad de sorción de los tres suelos. Con base en lo anterior, a continuación se describen los resultados obtenidos en las muestras de suelo tratadas con $NaClO$ para la eliminación de la MO .

7.5.3 Adsorción-desorción de atrazina en el suelo bajo tratamiento oxidativo con $NaClO$

Las isothermas de adsorción obtenidas en los tres Vertisoles bajo tratamiento oxidativo se ajustaron al modelo lineal ($R^2 > 0.74$) (Figuras 7.3a, b, c).

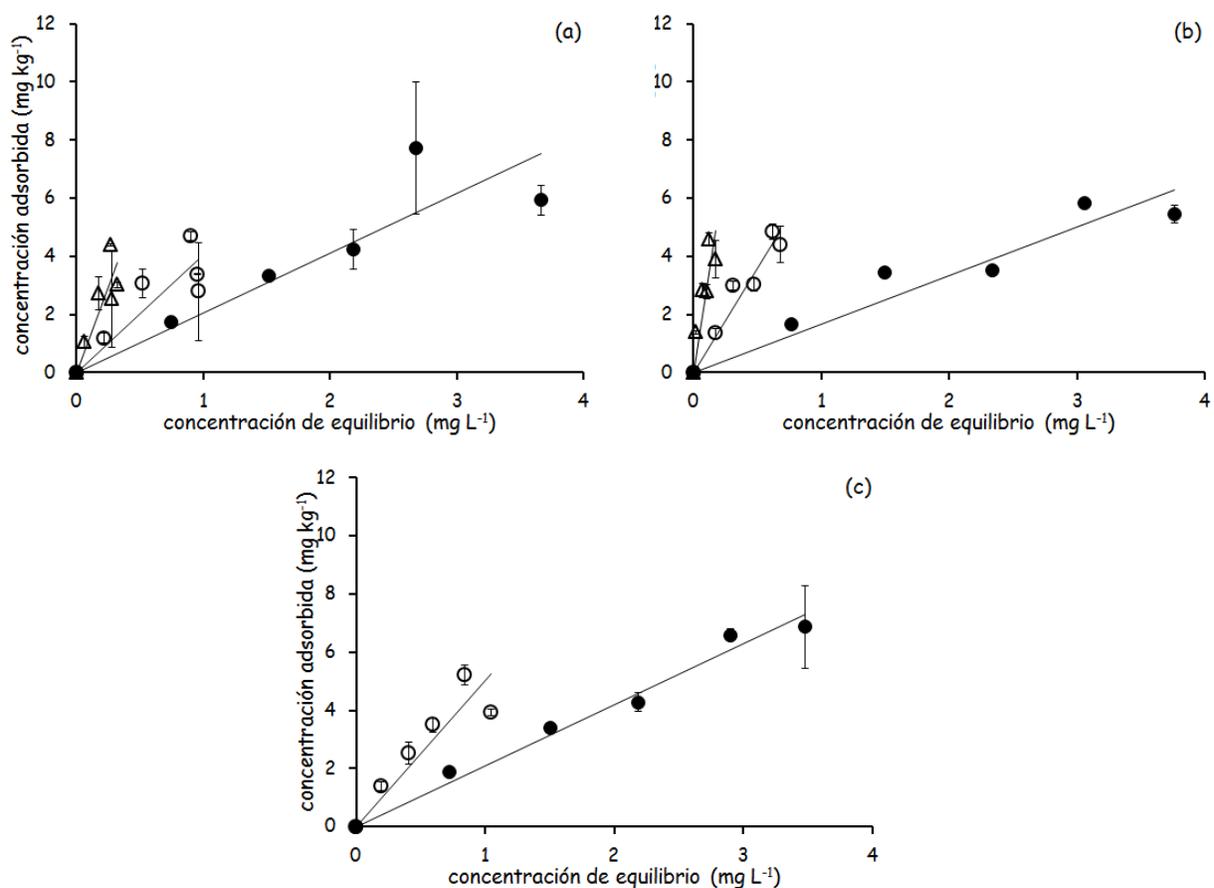


Figura 7.3. Isothermas de adsorción de atrazina (círculos rellenos), desorción 1 (círculos huecos) y desorción 2 (triángulos huecos) en suelo bajo tratamiento oxidativo con $NaClO$. (a) Vertisol de la localidad Tetepango bajo riego de temporal (V_T), (b) Vertisol de la localidad Ulapa-Tetepango bajo riego con agua residual por 56 años (V_{56}), (c) Vertisol de la localidad Ulapa bajo riego con agua residual por 100 años (V_{100}). Se indica la línea de ajuste lineal y barras de desviación estándar.

En los tres casos, el valor de K_d disminuyó respecto a los coeficientes obtenidos en los suelos con MO. Esta disminución fue importante en los dos Vertisoles regados con AR (alrededor del 80% menor en V_{56} y V_{100}) y un 50% menor en el Vertisol de temporal (Tabla 7.4). La marcada disminución del valor de K_d en los dos suelos regados con AR, permite suponer que en ambos la MO es el principal adsorbente de atrazina. No obstante, dados los valores de K_d del suelo tratado, se puede considerar que en los tres, la fracción mineral también contribuye, aunque en menor proporción, en la adsorción del herbicida. Se observó una mayor adsorción en el Vertisol con 100 años bajo riego con AR. El coeficiente de distribución tuvo un comportamiento $V_{100} > V_T > V_{56}$, con valores de K_d entre 2.09 y 1.96 L kg⁻¹ (Tabla 7.4). La mayor o menor afinidad del herbicida con la MO podría explicarse conociendo la naturaleza de la MO; sin embargo, esta información no fue evaluada en los suelos estudiados.

Con respecto a la desorción de atrazina desde el suelo tratado con NaClO para la eliminación de la MO, se observa que ocurre el mismo fenómeno de histéresis que en el suelo con MO; así también, el valor de K_d de los tres suelos, es mayor en la etapa de desorción, que en la etapa de adsorción (Tabla 7.4), pero en este caso el coeficiente de desorción tuvo un comportamiento $V_{56} > V_{100} > V_T$.

Tabla 7.4. Coeficientes de distribución (K_d) de adsorción y desorción de atrazina en suelo bajo tratamiento oxidativo

Suelo	Suelo bajo tratamiento oxidativo		
	K_d (L kg ⁻¹)		
	Adsorción (R ²)	Desorción 1 (R ²)	Desorción 2 (R ²)
V_T	2.06 (0.80)	4.04 (0.74)	11.74 (0.73)
V_{56}	1.67 (0.90)	7.16 (0.93)	28.63 (0.75)
V_{100}	2.10 (0.98)	5.03 (0.81)	-

(V_T) Vertisol de temporal; (V_{56}) Vertisol con 56 años bajo riego con AR; (V_{100}) Vertisol con 100 años bajo riego con AR; R² (coeficiente de correlación ajustado).

Al parecer la fracción orgánica es el principal adsorbente en los suelos bajo riego con AR V_{56} y V_{100} , mientras que en el suelo V_T las arcillas tienen el papel principal en la capacidad de adsorción del suelo. La adsorción en arcillas tipo montmorillonita, más que en la fracción orgánica de Vertisoles, fue reportada por Hiller *et al.* (2008) y Sheng *et al.* (2001). Por su parte Celis *et al.* (1997), reportan que las arcillas del tipo montmorillonita pueden contribuir de forma importante en la capacidad de adsorción de atrazina, siendo este tipo de arcilla la dominante en los suelos estudiados (Siebe, 1994). La desorción del herbicida desde los suelos sin MO, se entiende como la desorción desde la fracción mineral. En ese escenario el hecho de haber obtenido valores de K_d de desorción mucho menores que los obtenidos en suelo completo, podría indicar una menor reactividad de los sitios superficiales de la montmorillonita con respecto al modo de interacción de la MO. De la misma manera, DeSutter *et al.* (2003) reportan que existe mayor desorción del herbicida desde suelos con menor contenido de carbono orgánico.

Un dato que puede desprenderse de este análisis, es el hecho de que aparentemente el número de años bajo manejo agrícola y riego con AR, no han afectado la capacidad de la fracción mineral de adsorber atrazina. Esto puede deberse a que probablemente el riego con

AR no altera la fracción mineral del suelo o bien, a que el efecto que tiene en ellas no provoca ningún cambio que modifique la adsorción del herbicida.

Varios autores reportan que el riego con AR cambia las propiedades del suelo al incorporar una gran cantidad de MO al sistema (Travis *et al.*, 2010; Sánchez, 2008; Müller *et al.*, 2007), produciendo incrementos en el contenido de COT y disuelto. Sin embargo, en los suelos estudiados, el mayor contenido de COT se observa en el suelo de temporal (V_T). No obstante, la mayor capacidad de adsorción de atrazina se observó en los suelos regados con AR (V_{56} y V_{100}), cuyo contenido de COT es menor que el del suelo de temporal. Entre los suelos regados con AR, el Vertisol con 100 años bajo riego, tiene mayor contenido de COT que el Vertisol con 56 años bajo riego. De este modo, la mayor capacidad de adsorción de atrazina del Vertisol con menor contenido de COT podría explicarse considerando la calidad del mismo. Al respecto, en estudios realizados en el VM, Siebe *et al.* (2016) reportan que el uso de AR para el riego de zonas agrícolas, ha incrementado el contenido de la MOS en más de un 60% durante los primeros 40 años, hasta que se alcanza un nuevo equilibrio entre el aumento de la producción de biomasa y su descomposición. De acuerdo con estos autores, factores como el manejo agrícola y el número de años bajo riego con AR, aumentan la hidrofobicidad. En suelos del VM, Sánchez-González *et al.* (2012) reportaron que a mayor número de años bajo riego, la MOS es menos aromática, lo que resulta en una disminución de la afinidad por el herbicida.

Por otro lado, el COD del suelo también es un factor importante al estudiar el destino ambiental de la atrazina, esto debido a que el COD funciona como el vector que moviliza al herbicida hacia estratos más profundos (Devitt y Wiesner, 1998; Gamble *et al.*, 1986) y además puede competir con la atrazina por los sitios de sorción disponibles. Sánchez (2008) reporta que en los suelos del VM, el contenido de COD del suelo ha aumentado con el número de años bajo riego, lo que implicaría que la movilidad del herbicida aumente en suelos con mayor número de años bajo riego. Esto podría explicar el resultado observado: una mayor movilidad y menor capacidad de adsorción en el suelo V_{100} que en el suelo V_{56} . Sin embargo, los mismos autores reportan que la fracción lábil del COD también aumenta con el número de años bajo riego, de tal forma que se espera que el COD no sea un factor que favorezca la movilidad del herbicida, es decir, se espera que con el aumento del número de años bajo riego prevalezca la adsorción sobre la movilidad del herbicida.

Al evaluar el grado de histéresis, se observa que fue mayor en los suelos V_{56} y V_{100} en los cuales la adsorción de atrazina se asocia más a la fracción orgánica que a la fracción mineral del suelo. En un análisis de la histéresis entre la adsorción y la desorción de plaguicidas no iónicos como la atrazina, Harper, (1988) y Bailey y White (1964) observaron que éstos son retenidos sobre las superficies de minerales del suelo mediante interacciones electrostáticas débiles (fisorción), mientras que ambos tipos de interacciones, físicas y químicas pueden ocurrir en los enlaces entre los plaguicidas no iónicos y la MOS (Peck *et al.*, 1980; Sharom y Stephenson, 1976). Esto puede entonces explicar el hecho de haber obtenido una menor histéresis en el suelo V_T , en el cual la adsorción de atrazina se asocia a las arcillas del suelo.

7.6 Conclusiones

La capacidad de adsorción-desorción de la atrazina en los suelos estudiados está en función del contenido y composición química de la MO del suelo, la cual se ve afectada con las prácticas de manejo agrícola del suelo en cada localidad, con lo que es posible decir que el manejo afecta la capacidad del suelo de retener al herbicida.

La actividad agrícola permanente en las zonas agrícolas con clima semiárido, es posible gracias a la disponibilidad de AR. El riego con AR favorece la acumulación de MO en el suelo, sin embargo, no sólo el contenido de la MO cambia, sino probablemente también las características de este componente del suelo. Siendo que la adsorción del herbicida en el suelo está relacionada tanto con el contenido como con la calidad de la MO, la capacidad de adsorción del herbicida no se incrementa de manera directa con el número de años bajo riego. Algo similar ocurre con el COD del suelo, que también aumenta con el número de años bajo riego, lo cual puede facilitar el transporte del herbicida desde la superficie del suelo, a estratos más profundos. Sin embargo, de acuerdo con la literatura, éste se va haciendo menos afín al herbicida.

Los resultados obtenidos de los diferentes experimentos de adsorción-desorción realizados en este capítulo, permiten concluir que en los Vertisoles estudiados, tanto la MO, como la fracción mineral participan en la capacidad de adsorción del herbicida. Al parecer la fracción orgánica es el principal adsorbente en los suelos bajo riego con AR V₅₆ y V₁₀₀, mientras que en el suelo V₇ las arcillas tienen el papel principal en la capacidad de adsorción del suelo. De acuerdo con los resultados, la retención del herbicida en la fracción mineral también fue importante, sobre todo en el suelo de temporal. Se observó que en este último en particular, las arcillas del tipo montmorillonita también pueden contribuir de forma importante en la capacidad de adsorción de atrazina, siendo este tipo de arcilla la dominante en los suelos estudiados.

8. Conclusiones generales

En el desarrollo de esta tesis, se estudió el destino ambiental del herbicida atrazina en un escenario en donde el riego de las zonas de cultivo se realiza aplicando un volumen aproximado de $1,700 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$ de AR en cada evento de riego. Esta agua aporta al suelo materia orgánica disuelta y particulada, modifica el pH y la composición electrolítica de la solución del suelo, e incorpora una gran cantidad de nutrientes, lo cual influye en los procesos de retención, transformación y transporte de atrazina en el suelo.

Al evaluar la persistencia y movilidad de la atrazina, y los metabolitos HA y DEA en campo, se encontró que a diferencia de lo reportado en otros trabajos en donde se menciona que el metabolito HA es el que muestra mayor retención, el suelo estudiado retuvo por más tiempo a la atrazina. Su presencia se observó hasta dos meses después de su aplicación. No obstante la capacidad de adsorción-desorción del suelo, el volumen de AR aplicado para el riego de las parcelas ($\sim 3.5 \text{ Vo}$), promueve la movilidad del herbicida. Lo anterior pudo constatarse a partir de la presencia de atrazina tanto en el agua del escurrimiento superficial, así como en la solución del suelo y en el agua de percolación profunda monitoreadas durante el primer riego, realizado justo después de la aplicación del herbicida. Una evidencia más que apoya este hecho, son los resultados obtenidos a partir de la cuantificación de la lixiviación de atrazina a lo largo de un ciclo de cultivo, que si bien no logran reflejar la influencia de todos los procesos a los que está sujeto el herbicida, sí demuestran que la lixiviación estuvo presente a lo largo del ciclo de cultivo monitoreado. En este sentido se encontró que, de la masa total de atrazina aplicada en el suelo, se lixivió el 1.6%.

La presencia de los metabolitos HA y DEA, tanto en el suelo como en el agua de percolación, indica que la degradación de atrazina en campo se produce tanto por procesos químicos, como biológicos. Al parecer, la presencia de materia orgánica lábil aportada por el AR, así como la disponibilidad de nitrógeno, no inhiben la degradación de atrazina en estos suelos. Los valores del tiempo de vida media de atrazina obtenidos, fueron menores bajo condiciones controladas en el laboratorio, que los obtenidos en condiciones de campo. Entre los factores que pudieron incidir en esta diferencia se encuentran: (i) la humedad del suelo, que en condiciones de campo pudo encontrarse por debajo de la capacidad de campo al menos durante 15 días entre los eventos de riego, limitando así la actividad biológica; (ii) las condiciones del suelo (agregado vs. tamizado) en campo y bajo condiciones controladas, respectivamente. Esto último pudo provocar el encapsulamiento de la atrazina en los agregados del suelo en campo, dejándola menos disponible para los microorganismos del suelo, obteniéndose en consecuencia tiempos de vida media más altos en campo en relación a los obtenidos en el laboratorio.

Los experimentos de transporte en columna inalterada de suelo, permitieron corroborar el comportamiento que tiene la atrazina en campo. Al igual que en el monitoreo realizado en el año 2014, en los experimentos realizados bajo condiciones controladas, sólo se observó la presencia de atrazina en los lixiviados recolectados durante el primer riego. La masa de atrazina desplazada en las columnas después del primer riego, representó aproximadamente el 50% de la masa total aplicada. A pesar de tener una masa remanente del 50% después del primer riego aplicado a las columnas, no se observó la formación de HA, ni de DEA en ninguno de los lixiviados obtenidos durante los cinco riegos aplicados a las columnas. Tampoco se detectó la presencia del herbicida, ni de los metabolitos evaluados, en los extractos del suelo analizados al final del experimento de transporte, lo anterior 180 días después de la aplicación

del herbicida. Una probable explicación de estos resultados podría estar relacionada con el hecho de que los metabolitos HA y DEA se hubieran formado en el periodo de tiempo comprendido entre el primer y segundo riego. De ser este el caso, al igual que lo sucedido en campo, el metabolito HA se habría formado un día después de la aplicación del riego, y para detectar su presencia hubiese sido necesario extraerlo a partir de una muestra del suelo de las columnas. Otra posible causa podría estar asociada con la concentración de atrazina aplicada en las columnas, de tal forma que esta fuera lo suficientemente baja para que los metabolitos tuvieran una concentración menor a los límites de detección del equipo empleado en su determinación, motivo por el cual no se observó su presencia en los lixiviados.

En relación a la capacidad de adsorción-desorción de atrazina del suelo en función del número de años bajo riego con AR, se observó que dicha capacidad es moderada y que aumentó con respecto al número de años bajo riego con AR. No obstante a lo anterior, se observó que dicha capacidad no fue proporcional con el contenido de MO del suelo, lo cual puede explicarse considerando la calidad de ésta, y que puede estar relacionado con su grado de aromaticidad y en consecuencia de la afinidad por el herbicida, por lo cual se considera recomendable profundizar este hallazgo en estudios posteriores. Del mismo modo, se observó que a pesar de que la fracción orgánica es el principal adsorbente de atrazina, las arcillas también contribuyen en la capacidad de adsorción-desorción del suelo, principalmente en aquel que no ha sido regado con AR. En relación a los metabolitos HA y DEA, la capacidad de adsorción-desorción fue muy similar entre ellos, pero menor con respecto a la observada para la atrazina.

A partir de los resultados obtenidos durante el desarrollo de esta tesis, se concluye que los principales factores que explican el comportamiento de la atrazina en campo, están relacionados con las prácticas de manejo agrícola, ya que no sólo influye el volumen de agua aplicado con el riego, sino también la forma en cómo se aplica (por inundación), así como el hecho de que este se realiza justo después de la aplicación del herbicida. El uso de AR para el riego, ha provocado un aumento en el contenido de MO en el suelo y al parecer también su calidad, lo cual ha favorecido la capacidad de adsorción-desorción de atrazina del suelo. No obstante la presencia de MO de fácil descomposición y la disponibilidad de nitrógeno aportado por el AR, parecen no inhibir la degradación de atrazina en estos suelos.

Es importante mencionar que a pesar de ser evidente la movilidad de la atrazina a través del perfil del suelo, este parece mostrar una capacidad de amortiguamiento tal, que no permite la llegada de dicho herbicida o alguno de sus metabolitos al agua subterránea. En este sentido, cabe recordar que a pesar de haberse detectado la presencia del metabolito DEA en uno de los piezómetros profundos perteneciente a la red de monitoreo, tal condición sólo ocurrió en una ocasión, por lo que se considera que no existe riesgo de contaminación del agua subterránea.

9. Recomendaciones

A partir de los resultados obtenidos y dada la experiencia del trabajo realizado durante el desarrollo de la presente tesis, se hacen las siguientes recomendaciones:

Al agricultor y propietarios de las parcelas agrícolas en donde se realizan este tipo de estudios, darles a conocer los resultados obtenidos con la finalidad de hacer más eficiente el uso de herbicidas como la atrazina, principalmente en el aspecto relacionado con el tiempo transcurrido entre la aplicación del herbicida y el riego.

Del trabajo realizado en campo para el monitoreo de la atrazina y sus metabolitos, se recomienda llevarlo a cabo en periodos de tiempo más cortos y cercanos a la primera aplicación del herbicida. Si se desea dar un seguimiento adecuado de los tres principales procesos a los que está sujeto el herbicida, así como realizar el balance de masas para determinar las pérdidas por lixiviación, se considera necesario recolectar muestras antes, durante y después de cada evento de riego. Esto con la finalidad de evaluar, por un lado, la retención del herbicida en función del volumen de agua aplicado con el riego, así como también para poder determinar la velocidad de formación de los subproductos de degradación, lo cual es un indicador de la capacidad de degradación y/o adaptación de los microorganismos del suelo a la atrazina con respecto a las características particulares de manejo agrícola de la parcela estudiada. Por otro lado, en lo que se refiere al uso de las cajas de resina para el monitoreo de la lixiviación a lo largo del ciclo de cultivo, se recomienda modificar el diseño del contenido de ésta. Es decir, que la mezcla de arena sílica y Florisil® abarque los 10 cm del cilindro y no solo los primeros 4 cm (como el caso de las cajas usadas en esta tesis). Esto último con la finalidad de poder dividir la mezcla en tres capas, y con ello poder diferenciar si la masa de atrazina retenida en el Florisil® es aportada por flujo vertical o por flujo lateral. En este último aspecto, se deberán considerar las implicaciones costo-beneficio en la modificación del diseño de las cajas de resina.

En relación al riesgo que representa la presencia del herbicida y/o los metabolitos HA y DEA en el agua subterránea, se recomienda continuar con el monitoreo de los tres compuestos en los piezómetros pertenecientes a la red de monitoreo de agua subterránea con la finalidad de verificar que dichos compuestos no lleguen a los pozos del sistema de distribución de agua subterránea utilizados como fuente de abastecimiento de la población cercana al área de estudio.

Con respecto a los experimentos realizados en condiciones controladas en el laboratorio, en el caso de los experimentos de adsorción-desorción en lote, se deberá usar AR como solución electrolítica de fondo, en lugar de la solución de CaCl_2 ; esto con la finalidad de poder evaluar de mejor manera el efecto del AR en la capacidad de adsorción-desorción de atrazina del suelo. En lo que se refiere a los experimentos de transporte en columna, al igual que en campo, se recomienda que el monitoreo del herbicida y sus metabolitos se realice en periodos de tiempo más cortos (semanalmente) y cercanos a la primera aplicación del herbicida. Incluso, se debe considerar el uso de una columna a la que se aplique el mismo tratamiento que en el resto, pero en la cual se pueda obtener muestra de suelo para extraer a los compuestos retenidos en él.

Referencias

- Adams, C.D., Thurman, E.M., 1991. Formation and transport of deethylatrazine in the soil and vadose zone. *J. Environ. Qual.* 20, 540-547.
- Ali, M.H., 2011. Practices of irrigation and on-farm water management. Volume 2. Springer, New York. 546 pp.
- Azevedo A.S., Kanwar R.S., Pereira L.S., 2000. Atrazine transport in irrigated heavy- and coarse-textured soils, Part I: Field Studies. *J. Agric. Engng Res.* 76, 165-174.
- Bahri A., 1999. Agricultural reuse of wastewater and global water management. *Wat. Sci. Tech.* 40 (4-5), 339-346.
- Bailey, G.W., White, J.L., 1964. Review of adsorption and desorption of organic pesticides by soil colloids with implications concerning pesticide bio-activity. *J. Agric. Food Chem.* 12 (4), 324-332.
- Bailey, G.W., White, J.L., 1970. Factors influencing the adsorption, desorption and movement of pesticides in soil. *Residue Rev.* 32, 29-92.
- Barbash, J., Resek, E.A., 1997. Pesticides in groundwater: distribution, trends, and governing factors. Lewis Publishers, Florida. 616 pp.
- Barrett, M.R., 1996. The environmental impact of pesticide degradates in groundwater, in: Meyer, M.T., Thurman, E.M. (Eds), *Herbicide metabolites in surface water and groundwater*. American Chemical Society, Washington, DC, 200-225 pp.
- Barriuso E., Benoit P., Bergheud V., 1994. Role of soil fractions in retention and stabilization of pesticides in soils, in: *Environmental behavior of pesticides and regulatory aspects*. COST, European Study Service. Rixensart, Belgium. 138-143 pp.
- Barriuso, E., Houot, S., 1996. Rapid mineralization of s-triazine ring of atrazine in soils in relation to soil management. *Soil Biol. Biochem.* 28, 1341-1348.
- Barton, C.D., Karathanasis, A.D., 2003. Influence of soil colloids on the migration of atrazine and zinc through large soil monoliths. *Water Air Soil Pollut.* 143, 3-21.
- Batu, V., 2006. Applied flow and solute transport modeling in aquifers. *Fundamental Principles and Analytical and Numerical methods*. Taylor and Francis Group, New York. 667 pp.
- Ben-Hur, M., Letey, J., Farmer, W.J., Williams, C.F., Nelson, S.D., 2003. Soluble and solid organic matter effects on atrazine adsorption in cultivated soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 67, 1140-1146.
- Beulke, S., Brown, C.D., 2001. Evaluation of methods to derive pesticide degradation parameters for regulatory modeling. *Biol. Fer. Soils.* 33, 558-564.
- Birkeland, P.W., 1974. *Pedology, Weathering and Geomorphological Research*. Oxford Univ. Press, London and New York. 300 pp.
- Bischoff, W.A., Siemens, J., Kaupenjohann, M., 1999. Stoffeintrag ins Grundwasser-Feldmethodenvergleich unter Berücksichtigung von preferential flow. *Wasser and Boden.* 51, 37-42.
- Blumenthal, U.J., Cifuentes, E., Bennett, S., Quigley, M., Ruíz-Palacios G., 2001. The risk of enteric infections associated with wastewater reuse: The effect of season and degree of

storage of wastewater. *Transactions of the Royal Society of Tropical Medicine and Hygiene*, 95 (2), 131-37.

Boesten, J.J.T.I., 1987. Leaching of herbicides to groundwater: a review of important factors and available measurements. *British Crop Protection Conference*. 2, 559-568.

Bollag, J.M., Liu, S.Y., 1990. Biological transformation processes of pesticides, in: Cheng, H.H. (Ed.), *Pesticides in the Soil Environment: Processes, Impacts and Modelling*. SSSA, Masison, WI, 169-211.

Bond, W.J., 1998. Effluent irrigation -an environmental challenge for soil science. *Aust. J. Soil Res.* 36, 543-555.

Brady, N.C., Weil, R.R., 2017. *The Nature and Properties of Soils*. Pearson Education Inc., Columbus, Ohio, 965 pp.

British Geological Survey (BGS), Comisión Nacional del Agua (CNA), London School of Hygiene and Tropical Medicine (LSHTM), University of Birmingham (UB), 1998. *Impact of wastewater reuse on groundwater in the Mezquital Valley, Hidalgo State, México*. Final Report, NERC, Keyworth, Nottinghamshire. 155 pp.

Broszat, M., Nacke, H., Blasi, R., Siebe, C., Huebner, J., Daniel, R., Grohmann, E., 2014. Wastewater irrigation increases the abundance of potentially harmful gammaproteobacteria in soils in Mezquital Valley, Mexico. *Appl. Environ. Microbiol.* 80, 5282-5291.

Calvet, R., Terce, M., Arvier, J.C., 1980. Adsorption des pesticides par les sols et leurs constituants. II. - Les facteurs de l'adsorption. *Ann. Agro.* 31 (2), 125-162.

Cameron, K.C., Di, H.J., Anwar, M.R., Russell, J.M., Barnett, J.W., 2003. The "critical" ESP value: does it change with land application of dairy factory effluent? *NZ J. Agric. Res.* 46, 147-154.

Celis, R., Cornejo, J., Hermosín, M.C., Koskinen, W.C., 1997. Sorption-desorption of atrazine and simazine by model soil colloidal components. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 61 (2), 436-443.

Chapela, M., 2011. *Variación temporal en el contenido de metales pesados en suelos regados con aguas residuales*. México, D.F., Universidad Nacional Autónoma de México. Instituto de Geología. Tesis de Maestría, 77 p.

Chefetz, B., Ilani, T., Schulz, E., Chorover, J., Han, M.Y., Park, K.H., Dockko, S., 2006. Wastewater dissolved organic matter: characteristics and sorptive capabilities. *Wat. Sci. Technol.* 53, 51-57.

Chesworth, W., 2008. *Encyclopedia of Soil Science*. Springer Link, New York. 849 pp.

Clay, S.A., Koskinen, W.C., Allamaras, R.R., Dowdy, R.H., 1988. Differences in herbicide adsorption on soil using several soil pH modification techniques. *J. Environ. Sci. Health B.* 23, 559-573.

Clay, S.A., Koskinen, W.C., 1990. Adsorption and desorption of atrazine, hydroxyatrazine and S-glutathione atrazine on two soils. *Weed Sci.* 38, 262-266.

Clothier, B.E., Green, S.R., Deurer, M., 2008. Preferential flow and transport in soil: progress and prognosis. *Eur. J. Soil Sci.* 59, 2-13.

Contreras, J.D., Meza, R., Siebe, C., Rodríguez-Dosal, S., López-Vidal, Y., Castillo-Rojas, G., Amieva, R., Solano-Chávez, S., Mazari-Hiriart, M., Silva-Magaña, M., Vázquez-Salvador, N., Rosas, I., Martínez, L., Salinas, E., Riojas-Rodríguez, H., Eisenberg, J., 2017. Health risks from

exposure to untreated wastewater used for irrigation in the Mezquital Valley, Mexico: A 25-year update. *Water Res.* 123, 834-850.

Cook, A.M., 1987. Biodegradation of s-triazine xenobiotics. *FEMS Microbiol. Rev.* 46, 93-116.

Cook, F.G., Kelliher, F.M., McMohan, S.D., 1994. Changes in infiltration and drainage during wastewater irrigation of a highly permeable soil. *J. Environ. Qual.* 23, 476-482.

Cortes, V., 2016. Determinación simultánea de hidroxiatrazina, desetilatrazina y atrazina por medio de CLAR-UV-DAD en muestras de agua de las Lagunas de Montebello. México, D.F., Universidad Nacional Autónoma de México. Facultad de Química. Tesis de Licenciatura, 58 p.

Cox, L., Velarde, P., Cabrera, A., Hermosín, M.C., Cornejo, J., 2007. Dissolved organic carbon interactions with sorption and leaching of diuron in organic-amended soils. *Eur. J. Soil Sci.* 58, 714-721.

Dalkmann, P.P., Willaschek, E.E., Schiedung, H.H., Bornemann, L.L., Siebe, C., Siemens, J.J., 2014. Long-term wastewater irrigation reduces sulfamethoxazole sorption, but not ciprofloxacin binding in Mexican soils. *J. Environ. Qual.* 43, 964-970.

Dean, J.A., 1985. *Lange's Handbook of Chemistry*. McGraw - Hill, New York. 1470 pp.

Del Arenal, R., 1985. Estudio hidrogeoquímico de la porción centro-oriental del Valle del Mezquital, Hidalgo. *Rev. Mex. Cienc. Geol.* 6 (1), 86-97.

DeLaune, R.D., Devai, I., Mulbah, C., Crozier, C., Lindau, C.W., 1997. The influence of soil redox conditions on atrazine degradation in wetlands. *Agric. Ecosyst. Environ.* 66, 41-46.

DeSutter, T.H., Clay, S.A., Clay, D.E., 2003. Atrazine sorption and desorption as affected by aggregate size, particle size, and soil type. *Weed Sci.* 51, 456-462.

Devitt, E.C., Wiesner, M.R., 1998. Dialysis investigations of atrazine organic matter interactions and the role of a divalent metal. *Environ. Sci. Technol.* 32, 232-237.

Domagalski, J.L., Dubrovsky, N.M., 1992. Pesticide residues in ground water of the San Joaquin Valley, California. *J. Hydrol.* 130, 299-338.

Douglass, J.F., Radosevich, M., Tuovinen, O.H., 2017. Microbial attenuation of atrazine in agricultural soils: Biometer assays, bacterial taxonomic diversity, and catabolic genes. *Chemosphere*, 176, 352-360.

Dousset, S., Mouvet, C., Schiavon, M., 1994. Sorption of terbutylazine and atrazine in relation to the physico-chemical properties of three soils. *Chemosphere*, 28 (3), 467-476.

Dousset, S., Mouvet, C., Schiavon, M., 1995. Leaching of atrazine and some of its metabolites in undisturbed field lysimeters of three soil types. *Chemosphere*, 30 (3), 511-524.

Downs, T.J., Cifuentes-García, E., Suffet, I.M., 1999. Risk screening for exposure to groundwater pollution in a wastewater irrigation district of the Mexico City region. *Environ. Health Perspect.* 107 (7), 553-561.

Dragun, J., 1998. Adsorption and mobility of organic chemicals, in: Dragun, J. (Ed.), *The soil chemistry of hazardous materials*. Amherst Scientific Publishers, Massachusetts. 830 pp.

Drori, Y., Aizenshat, Z., Chefetz, B., 2005. Sorption-desorption behavior of atrazine in soils irrigated with reclaimed wastewater. *Soil. Sci. Soc. Am. J.* 69, 1703-1710.

Durán-Álvarez, J.C., Prado-Pano, B., Jiménez-Cisneros, B., 2012. Sorption and desorption of carbamazepine, naproxen and triclosan in a soil irrigated with raw wastewater: Estimation of the sorption parameters by considering the initial mass of the compounds in the soil. *Chemosphere*, 88, 84-90.

Dutta, A., Mandal, A., Manna, S., Singh, S.B., Berns, A.E., Singh, N., 2015. Effect of organic carbon chemistry on sorption of atrazine and metsulfuron-methyl as determined by (13) C-NMR and IR spectroscopy. *Environ. Monit. Assess.* 187 (10), Article 620.

European Parliament, 1998. Council directive 98/83/EC of 3 November 1998 on the quality of water intended for human consumption. *OJEC*, L 330/32.

Evangelou V. P., 1998. *Environmental Soil and Water Chemistry. Principles and Applications*. John Wiley & Sons, Inc. New York, 564 pp.

Fang, F., Kanan, S., Patterson, H.H., Cronan, C.S., 1998. A spectrofluorimetric study of the binding of carbofuran, carbaryl and aldicarb with dissolved organic matter. *Anal. Chim. Acta.* 373, 139-151.

Fine, P., Hass, A., Prost, R., Atzmon, N., 2002. Organic carbon leaching from effluent irrigated lysimeters as affected by residence time. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 66, 1531-1539.

Flaig, W., 1971. Organic compounds in soils. *Soil Sci.* 111, 19-33.

Fonseca-Salazar, M.A., 2016. Evaluación de patógenos e indicadores de contaminación fecal en un sitio de reuso de agua residual no planificado en México. México, D.F., Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Ecología. Tesis Doctoral, 140 p.

Food and Agriculture Organization (FAO) 2011. El estado mundial de la agricultura y la alimentación 2010-2011, Roma, Italia. Disponible en <http://www.fao.org/docrep/013/i2050s/i2050s00.html>.

Food and Agriculture Organization (FAO) 2012. Resources-Pesticides Use. Disponible en: <http://faostat.fao.org/site/424/default.aspx#ancor>.

Food and Agriculture Organization Corporate Statistical Database (FAOSTAT) 2017. Disponible en: <http://faostat.fao.org/site/423/DesktopDefault.aspx?PageID=423#ancor>.

Food and Agriculture Organization (FAO), International Soil Reference and Information Centre (ISRIC), International Soil Science Society (ISSS), 1998. World Reference Base for Soil Resources (WRB): World Soil Resources, 84, FAO, Rome, Italy.

Gamble, D.S., Haniff, M.I., Zienius, R.H., 1986. Solution phase complexing of atrazine by fulvic acid: A batch ultrafiltration technique. *Anal. Chem.* 58, 727-731.

Gamble, D.S., Bruccoleri, A.G., Lindsay, E., Langford, C.H., Leys, G.A., 2000. Chlorotalonil in a quartz sand soil: Speciation and kinetics. *Environ. Sci. Technol.* 34, 120-124.

Gardner, D.S., Branham, B.E., 2001. Effect of turfgrass cover and irrigation on soil mobility and dissipation of mefenoxam and propiconazole. *J. Environ. Qual.* 30, 1612-1618.

Geng, Y., Ma, J., Jia, R., Xue, L.Q., Tao, Ch.J., Li, Ch.J., Ma, X.D., Lin, Y., 2013. Impact of long-term atrazine use on groundwater safety in Jilin province, China. *J. Integr. Agr.* 12 (2), 305-313.

Gharaibeh, M.A., Eltaif, N.I., Al-AAbdullah, B., 2007. Impact of field application of treated wastewater on hydraulic properties of vertisols. *Water Air Soil Pollut.* 184 (1-4), 347-353.

González, B., 2016. Emisiones de CO₂, CH₄ y N₂O asociadas al riego con agua residual en el Valle del Mezquital, Hidalgo. México, D.F., Universidad Nacional Autónoma de México. Instituto de Geología. Tesis de Doctorado, 93 p.

González-Márquez, L.C., Hansen, A.M., 2009. Adsorción y mineralización de atrazina y relación con parámetros de suelos del DR 063 Guasave, Sinaloa. *Rev. Mex. Cienc. Geol. Sinaloa*. 26, 587-599.

Graber, E.R., Gerstl, Z., Fischer, E., Mingelgrin, U., 1995. Enhanced transport of atrazine under irrigation with effluent. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 59, 1513-1519.

Guillén, R.A., 2001. Influencia de la biodegradación en la migración de herbicidas (2,4-D y atrazina) en suelos tropicales. México, D.F., Universidad Nacional Autónoma de México. Facultad de Ingeniería. Tesis de Maestría, 137 p.

Guillén, R.A., 2008. Influencia del nitrógeno sobre la migración de atrazina en el suelo. México, D.F., Universidad Nacional Autónoma de México. Instituto de Geología. Tesis Doctoral, 130 p.

Gupta, P.K., 2014. Herbicides and fungicides, in: Gupta, R.C., (Ed.), *Biomarkers in toxicology*. Academic Press, San Diego CA., 409-431.

Gutiérrez, M.E., Siebe, C., Sommer, I., 1996. Effects of land application of wastewater from Mexico City on soil fertility and heavy metal accumulation. A bibliographical review. *Environ. Rev.* 3, 318-330.

Hamaker, J.W., 1972. Organic chemicals in the soil environment. Goring, C.A.I. and Hamaker, J.W., (Eds.). Dekker, N.Y., 253-340.

Hang, S., Nassetta, M., 2003. Evolución de la degradación de atrazina en dos perfiles de suelo de la provincia de Córdoba. INTA, Argentina. *Rev. Inv. Agropec.* 3, 57-69.

Hansen, A.M., Treviño-Quintanilla, L.G., Márquez-Pacheco, H., Villada-Canela, M., González-Márquez, L.C., Guillén-Garcés, R.A., Hernández-Antonio, A., 2013. Atrazina: un herbicida polémico. *Rev. Int. Cont. Amb.* 29, 65-84.

Harper, S.S., 1988. Sorption of metribuzin in surface and subsurface soils of the Mississippi delta región. *Weed Sci.* 36 (1), 84-89.

Hernández-Antonio, A., Hansen, A.M., 2011. Uso de plaguicidas en dos zonas agrícolas de México y evaluación de la contaminación de agua y sedimentos. *Rev. Int. Cont. Amb.* 27, 115-127.

Hernández-Martínez, J.L., Prado, B., Durán, J.C., Bischoff, W.A., Siebe, C., 2014. Movement of water and solutes in a wastewater irrigated piedmont. *Proc. Earth. Plan. Sci.* 10, 365-369.

Hernández-Martínez, J.L., Prado, B., Cayetano-Salazar, M., Bischoff, W.A., Siebe, C., 2018. Ammonium-nitrate dynamics in the critical zone during single wastewater irrigation events. *J. Soils Sediments.* 18 (2), 467-480.

Herre, A., Siebe, C., Kaupenjohan, M., 2004. Effect of irrigation water quality on organic matter, Cd and Cu mobility in soils of central Mexico. *Wat. Sci. Tech.* 50 (2), 277-284.

Herrera-Herrera, A.V., Asencio-Ramos, M., Hernández-Borges, J., Rodríguez-Delgado, M.A., 2016. Pesticides and herbicides: types, uses and determination of herbicides. *Encyclopedia of Food and Health*, Elsevier Ltd.

Hildebrandt, A., Guillamón, M., Lacorte, S., Tauler, R., Barceló, D., 2008. Impact of pesticides used in agriculture and vineyards to surface and groundwater quality (North Spain). *Water Res.* 42, 3315-3326.

Hillel, D., 1998. *Environmental soil physics*. Academic Press, San Diego, CA. 771 pp.

Hiller, E., Krascenits, Z., Čerňanský, S., 2008. Sorption of acetochlor, atrazine, 2,4-D, chlorotoluron, MCPA, and trifluralin in six soils from Slovakia. *Bulletin Environ. Contam. Toxicol.* 80 (5), 412-416.

Honeycutt, R.C., Schabacker, D.J., 1994. *Mechanisms of pesticide movement into ground water*. Lewis Publishers, Florida, 208 pp.

Huang, X., Lee, L.S., 2001. Effects of dissolved organic matter from animal waste effluent on chlorpyrifos sorption by soils. *J. Environ. Qual.* 30, 1258-1265.

IARC, 1991. *IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans*. Vol. 53, *Occupational Exposures in Insecticide Application, and Some Pesticides*, Lyon, 441-446.

Ilani, T., Schulz, E., Chefetz, B., 2005. Interactions of organic compounds with wastewater dissolved organic matter: role of hydrophobic fractions. *J. Environ. Qual.* 34, 552-562.

Instituto Nacional de Ecología (INE), 2000. *Características de peligrosidad ambiental de los plaguicidas*. Instituto Nacional de Ecología.

International Union of Soil Sciences Working Group WRB, 2006. *World reference base for soil resources*. World Soil Resources Reports No. 103. FAO, Rome. 128 pp.

Jensen-Korte, U., Andersen, C., Spiteller, M., 1987. Photodegradation of pesticides in the presence of humic substances. *Sci. Total Environ.* 62, 335-340.

Jiménez-Cisneros, B., 1995. Wastewater reuse to increase soil productivity. *Wat. Sci. Tech.* 32, 173-180.

Jiménez Cisneros, B., 2014a. Water recycling and reuse: An overview, in: Ahuja, S. (Ed.), *Water Reclamation and Sustainability*, Elsevier Inc., 431-454.

Jiménez-Cisneros, B., 2014b. Water reuse and recycling. *Compr. Wat. Qual. Purific.* 3, 296-323.

Jiménez, B., Chávez, A., 2004. Quality assessment of an aquifer recharged with wastewater for its potential use as drinking source: "El Mezquital Valley" case. *Wat. Sci. Tech.* 50, 269-276.

Kalousova N., 1989. Adsorption of atrazine on humic acids. *J. Environ. Sci. Health, Part B.* 24, 599-617.

Ke-Bin, L., Jing-Tao, C., Xiao-Fang, W., Ying, Z., Wei-Ping, L., 2008. Degradation of herbicides atrazine and bentazone applied alone and in combination in soils. *Pedosphere*, 18 (2), 265-272.

Kim, S.H., Fan, M., Prasher, S.O., Patel, R.M., Hussain, S.A., 2011. Fate and transport of atrazine in sandy soil in the presence of antibiotics in poultry manures. *Agric. Water Manag.* 98, 653-660.

Koskinen, W.C., Banks, P.A., 2008. Soil movement and persistence of triazine herbicides, in: LeBaron, H., McFarland, J., Burnside, O. (Eds.), *The Triazine Herbicides, 50 Years Revolutionizing Agriculture*. Elsevier, San Diego, CA. 355-385.

Koskinen, W.C., Clay, S.A., 1997. Factors affecting atrazine fate in North Central U.S. soils. *Rev. Environ. Contam. Toxicol.* 151, 117-165.

Kulluru, P.P., Das, B.S., Panda, R.K., 2010. Evaluation of sorption and leaching potential of malathion and atrazine in agricultural soils of India. *Int. J. Environ. Res.* 4 (1), 75-90.

Kulikova, N., Perminova, I., 2002. Binding of atrazine to humic substances from soil, peat and coal related to their structure. *Environ. Sci. Technol.* 36 (17), 3720-3724.

Kutilek, M., Nielsen, D.R., 1994. *Soil Hydrology*. Catena Verlag, Cremlingen, Germany. 370 pp.

Laird, D. A., Koskinen, W. C., 2008. Triazine soil interactions, in: LeBaron, H., McFarland, J., Burnside, O. (Eds.), *The Triazine Herbicides, 50 Years Revolutionizing Agriculture*. Elsevier, San Diego, CA. 275-299.

Laird D. A., Barriuso E., Dowdy R. H. and Koskinen W. C., 1992. Adsorption of atrazine on smectites. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 56, 62-67.

Laird, D.A., Yen, P.Y., Koskinen, W.C., Steinhelmer, T.R., Dowdy, R.H., 1994. Sorption of atrazine on soil clay components. *Environ. Sci. Technol.* 28, 1054-1061.

Lal, R., Shukla, M.K., 2004. *Principles of Soil Physics*. Marcel Dekker, Inc. New York. 716 pp.

Laure, M., Benoit, G., Barriuso, E., 2010. Comparative environmental impacts of glyphosate and conventional herbicides when used with glyphosate-tolerant and non-tolerant crops. *Environ. Pollut.* 158, 3172-3178.

LeBaron, H.M., McFarland, J.E., Burnside, O.C., 2008. The triazine herbicides: a milestone in the development of weed control technology, in: LeBaron, H., McFarland, J., Burnside, O. (Eds.), *The Triazine Herbicides, 50 Years Revolutionizing Agriculture*. Elsevier, San Diego, CA. 1-12.

Lee, D.Y., Farmer, W.J., 1989. Dissolved organic matter interaction with napropamide and four other nonionic pesticides. *J. Environ. Qual.* 18, 468-474.

Leistra, M., 1986. Modelling the behavior of organic chemicals in soil and groundwater. *Pesti. Sci.* 17, 256-264.

Lerch, R.N., Sadler, E.J., Sudduth, K.A., Baffaut, C., Kitchen, N.R., 2011. Herbicide transport in Goodwater Creek experimental watershed: I. Long-term research on atrazine. *J. Am. Water Res. Assoc.* 47 (2), 209-223.

Lesser-Carrillo, L., Lesser-Illades, J.M., Arellano-Islas, S., González-Posadas, D., 2011. Balance hídrico y calidad del agua subterránea en el acuífero del Valle del Mezquital, México Central. *Rev. Mex. Cienc. Geol.* 28 (3), 323-336.

Loiseau, L., Barriuso, E., 2002. Characterization of the atrazine's bound (non-extractable) residues using fractionation techniques for soil organic matter. *Environ. Sci. Technol.* 36, 683-689.

Liu, Z., Clay, S.A., Clay, D.E., Harper, S.S., 1995. Ammonia fertilizer influences atrazine adsorption-desorption characteristics. *J. Agric. Food Chem.* 43, 815-819.

Ma, L., Selim, H.M., 1996. Atrazine retention and transport in soils, in: Ware, G.W., Gunther, F.A. (Eds.) *Rev. Env. Cont. Tox.* 145, 129-173.

Madhun, Y.A., Young, J.L., Fred, V.H., 1986. Binding of herbicides by water-soluble organic materials from soil. *J. Environ. Qual.* 15, 64-68.

Magesan, G.N., Williamson, J.C., Sparling, G.P., Schipper, L.A., Lloyd-Jones, A.R., 1999. Hydraulic conductivity in soils irrigated with wastewater of differing strengths: field and laboratory studies. *Aust. J. Soil Res.* 37, 391-402.

Mahía, J., Díaz-Raviña, M., 2007. Atrazine degradation and residues distribution in two acid soils from temperate humid zone. *J. Environ. Qual.* 36, 826-831.

Mamedov, A.I., Shainberg, I., Levy, G.J., 2000. Irrigation with effluent water: effects of rainfall energy on soil infiltration. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 64, 732-737.

Mandelbaum, R.T., Wackett, L.P., Allan, D.L., 1993. Mineralization of the s-triazine ring of atrazine by stable bacterial mixed cultures. *Appl. Environ. Microbiol.* 59, 1695-1701.

Mandelbaum, R.T., Allan, D.L., Wackett, L.P., 1995. Isolation and characterization of a *Pseudomonas* spp. that mineralizes the s-triazine herbicide atrazine. *Appl. Environ. Microbiol.* 61, 1451-1457.

Mandelbaum, R.T., Sadowsky, M.J., Wackett, L.P., 2008. Microbial degradation of s-triazine herbicides, in: LeBaron, H., McFarland, J., Burnside, O. (Eds.), *The Triazine Herbicides, 50 Years Revolutionizing Agriculture*. Elsevier, San Diego, CA. 301-328.

Márquez, H., 2009. Atenuación natural de atrazina en perfiles de suelo de Guasave, Sin. México, D.F., Universidad Nacional Autónoma de México. Facultad de Ingeniería. Tesis de Maestría, 89 p.

Mansour, M., Feicht, E., Meallier, P., 1989. Improvement of the photostability of selected substances in aqueous medium. *Toxicol. Environ. Chem.* 139, 20-21.

Martin-Neto, L., Vieira, E.M., Sposito, G., 1994. Mechanism of atrazine sorption by humic acid: A spectroscopic study. *Environ. Sci. Technol.* 28, 1867-1873.

Menner, J.C., McLay, C.D.A., Lee, B., 2001. Effects of sodium contaminated wastewater on soil permeability of two New Zealand soils. *Aust. J. Soil Res.* 39, 877-891.

Mills, M.S., Thurman, E.M., 1994. Preferential dealkylation reactions of s-triazine herbicides in the unsaturated zone. *Environ. Sci. Technol.* 28 (4), 600-605.

Mojid M.A., Wyseure G.C.L., Biswas S.K., Hossain A.B.M.Z., 2010. Farmers' perceptions and knowledge in using wastewater for irrigation at twelve peri-urban areas and two sugar mill areas in Bangladesh. *Agric. Water Manag.* 98, 79-86.

Monard, C., Vandenkoornhuyse, P., Le Bot, B., Binet, F., 2011. Relationship between bacterial diversity and function under biotic control: the soil pesticide degraders as a case study. *ISME J.* 5, 1048-1056.

Montaño, J.M., 2013. Elucidación de los mecanismos de movilidad y retención de atrazina e hidroxiatrazina en suelos por medio de CLAR-DAD. México, D.F., Universidad Nacional Autónoma de México. Facultad de Química. Tesis de Licenciatura, 84p.

Moreau, C., Mouvet, C., 1998. Adsorption and desorption of atrazine, deethylatrazine, and hydroxyatrazine by soil components. *J. Environ. Qual.* 27 (1), 46-53.

Mudhoo, A., Garg, V.K., 2011. Sorption, transport and transformation of atrazine in soils, minerals and composts: A review. *Pedosphere*, 21 (1), 11-25.

Müller, K., Magesan, G.N., Bolan N.S., 2007. A critical review of the influence of effluent irrigation on the fate of pesticides in soil. *Agric. Ecosyst. Environ.* 120, 93-116.

Müller, K., Duwig, C., Prado, B., Siebe, C., Hidalgo, C., Etchevers, J., 2012. Impact of long-term wastewater irrigation on sorption and transport of atrazine in Mexican agricultural soils. *J. Environ. Sci. Health. Part B.* 47, 30-41.

Murillo-Torres, R., Durán-Álvarez, J.C., Prado, B., Jiménez-Cisneros, B., 2012. Sorption and mobility of two micropollutants in three agricultural soils: A comparative analysis of their behavior in batch and column experiments. *Geoderma*, 189-190, 462-468.

Naga, M.K.V., Chandrasekhar, R.P., Subba, R.M., Prathima, T., Giridhar, V., 2013. Adsorption-desorption of atrazine on vertisols and alfisols. *Indian J. Weed Sci.* 45 (4), 273-277.

Nelson, S.D., Letey, J., Farmer, W.J., Williams, C.F., Ben-Hur, M., 2000. Herbicide application method effects on napropamide complexation with dissolved organic matter. *J. Environ. Qual.* 29, 987-994.

Nödler, K., Licha, T., Voutsas, D., 2013. Twenty years later - atrazine concentrations in selected coastal waters of the Mediterranean and the Baltic Sea. *Mar. Pollut. Bull.* 70, 112-118.

Ollier, C.D., 1975. *Weathering*. Longman Group Ltd., London, 304 pp.

Oren, A., Chefetz, B., 2005. Sorption-desorption behavior of polycyclic aromatic hydrocarbons in upstream and downstream river sediments. *Chemosphere*, 61, 19-29.

Organización Mundial de la Salud (OMS), 1998. *Investigación en Salud y Ambiente. XXXIII Reunión del Comité Asesor de Investigación en la Salud de la Organización Panamericana de la Salud*. Caracas, Venezuela.

Ortega-Larrocea M.P., Siebe C., Bécard G., Méndez I., Webster R., 2001. Impact of a century of wastewater irrigation on the abundance of arbuscular mycorrhizal spores in the soil of the Mezquital Valley of Mexico. *Appl. Soil Ecol.* 16, 149-157.

Ortíz, I., Ávila-Chávez, M.A., Torres, L.G., 2014. *Plaguicidas en México: usos, riesgos y marco regulatorio*. *Rev. Lat. Biotec. Amb. Algal.* 4 (1), 26-46.

Pallud, C., 2000. *Etude multi-echelles du fonctionnement hydrodynamique et microbiologique d' un sol soumis a un apport de solutes: application a l'ammonium et au 2,4-D*. Francia, Universidad de Grenoble I, Tesis de Doctorado, 259 p.

Panshin, S.Y., Carter, D.S., Bayless, E.R., 2000. Analysis of atrazine and four degradation products in the pore water of the vadose zone, Central Indiana. *Environ. Sci. Technol.* 34, 2131-2137.

Payá-Pérez, A.B., Cortés, A., Sala, M.N., Larsen, B., 1992. Organic matter fractions controlling the sorption of atrazine in sandy soils. *Chemosphere*, 25 (6), 887-898.

Peck, D.E., Corwin, D.L., Farmer, W.J., 1980. Adsorption-desorption of diuron by freshwater sediments. *J. Environ. Qual.* 9 (1), 101-106.

Pierzynski, G., Sims, T., Vance, G., 2005. *Soils and Environmental Quality*. Taylor and Francis Group. New York. 592 pp.

Pierzynski, G.M., 2015. Soil: Earth's largest natural filter. Soil's benefits as a filter for a variety of contaminants. *Water Qual. Prod.* 20 (6), 20-21.

Pionke, H.B., DeAngelis, R.J., 1980. Method for distributing pesticide loss in field runoff between the solution and adsorbed phase, in *CREAMS: A field scale model for chemicals, runoff and erosion from agricultural management systems*. USDA Conservation Research Report. Washington, D.C. 607-643.

Pionke, H.B., Glotfelty, D.W., 1990. Contamination of groundwater by atrazine and selected metabolites. *Chemosphere*, 21 (6), 813-822.

Prado, B., Duwig, C., Hidalgo, C., Müller, K., Mora, L., Raymundo, E., Etchevers, J.D., 2014a. Transport, sorption and degradation of atrazine in two clay soils from Mexico: Andosol and Vertisol. *Geoderma*, 232-234, 628-639.

Prado, B., Fuentes, M., Verhulst, N., Govaerts, B., de León, F., Zamora, O., 2014b. Fate of atrazine in a soil under different agricultural systems. *J. Environ. Sci. Heal. B.* 49 (11), 844-855.

Prata, F., Lavorenti, A., Vanderborght, J., Burauel, P., Vereecken, H., 2003. Miscible displacement, sorption and desorption of atrazine in a Brazilian oxisol. *Vadose Zone J.* 2, 728-738.

Qadir M., Wichelns D., Raschid-Sally L., McCornick P.G., Drechsel P., Bahri A., Minhas P.S., 2010. The challenges of wastewater irrigation in developing countries. *Agric. Water Manag.* 97, 561-568.

Radosevich M., Traina S. J. and Tuovinen O. H., 1989. Biodegradation of atrazine in surface soils and subsurface sediments collected from an agricultural research farm. *Biodegradation*, 7, 197-149.

Raschid-Sally, L., Jayakody, P., 2008. Drivers and characteristics of wastewater agriculture in developing countries: Results from a global assessment. International Water Management Institute. Colombo, Sri Lanka. Research Report, 127. 35 pp.

Raymundo, E., Nikoskii, I., Duwig, C., Prado, B., Hidalgo, C., Gavi, F., Figueroa, B., 2009. Transporte de atrazina en un Andosol y un Vertisol de México. *Rev. Cienc. Tec. Am.-INTERCIENCIA*, 34 (5), 330-337.

Reemtsma, T., Bredow, A., Gehring, M., 1999. The nature and kinetics of organic matter release from soil by salt solution. *Eur. J. Soil Sci.* 50, 53-64.

Reinhardt, C.F., Nel, P.C., 1993. The influence of type, soil water content and temperature on atrazine persistence. *S. Afr. J. Plant Soil.* 10, 45-49.

Roane, T.M., Kellogg, S.T., 1996. Characterization of bacterial communities in heavy metal contaminated soils. *Can. J. Microbiol.* 42, 593-603.

Rodríguez, M., 2017. Validación y optimización de métodos de preparación de muestras ambientales para la determinación de sulfametoxazol, atrazina y sus metabolitos, por medio de la técnica de HPLC. México, D.F., Universidad Nacional Autónoma de México. Facultad de Química. Tesis de Maestría, 175 p.

Roy, W.R., Krapac, I.C., Chou, S.F.J., Griffin, R.A., 1991. Batch-type procedures for estimating soil adsorption of chemicals: EPA/530-SW-87-006-F. Illinois. Environmental Protection Agency.

Ruiz, R. E., 2001. Efecto de niveles de abono verde sobre la degradación de atrazina en un suelo agrícola no esterilizado y esterilizado. Universidad de Colima. Tesis Doctoral, 61 p.

Rutkowski T., Raschid-Sally L., Buechler S., 2007. Wastewater irrigation in the developing world -Two case studies from the Kathmandu Valley in Nepal. *Agric. Water Manag.* 88, 83-91.

Salazar-Ledesma, M., Prado, B., Zamora, O., Siebe, C., 2018. Mobility of atrazine in soils of a wastewater irrigated maize field. *Agric. Ecosyst. Environ.* 255, 73-83.

Salazar-López, N., Aldana-Madrid, M., 2011. Herbicida glifosato: Usos, toxicidad y regulación. *Rev. Cienc. Biológ. Salud Univ. Son.* 13 (2), 23-28.

Sánchez, A., 2008. Cambios en la calidad de la materia orgánica disuelta en suelos regados con agua residual. México, D.F., Universidad Nacional Autónoma de México. Instituto de Geología. Tesis de Maestría, 72 p.

Sánchez-González, A., Chapela-Lara, M., Germán-Venegas, E., Fuentes-García, R., del Río-Portilla, F., Siebe, C., 2017. Changes in quality and quantity of soil organic matter stocks resulting from wastewater irrigation in formerly forested land. *Geoderma*, 306, 99-107.

Sánchez-González, A., Chapela, M., Germán, E., Fuentes-García, R., del Río-Portilla, F., Siebe, C., 2012. Cambios en el almacén de carbono del suelo y su calidad a través de la historia de uso en el Valle del Mezquital, en: 1er. Simposio Síntesis Nacional y Regional de la Dinámica del Carbono del Suelo, Zacatecas, México. *Soc. Mex. Cien. Suelo*.

Sharom, M.S., Stephenson, G.R., 1976. Behavior and fate of metribuzin in eight Ontario soils. *Weed Sci.* 24 (2), 153-160.

Schocken M. J., Speedie M. K., 1984. Physiological aspects of atrazine degradation by higher marine fungi. *Arch. Environ. Contam.Tox.* 13, 707-714.

Senesi N., Orazio V. D. and Miano T. M., 1995. Adsorption mechanisms of s-triazine and bipyridylum herbicides on humic acids from hop field soils. *Geoderma*, 66, 273-283.

Seol, Y., Lee, L.S., 2001. Coupled effects of treated effluent irrigation and wetting-drying cycles on transport of triazines through unsaturated soil columns. *J. Environ. Qual.* 30, 1644-1652.

Sheng, G., Johnston, C.T., Teppen, B.J., Boyd, S.A., 2001. Potential contributions of smectite clays and organic matter to pesticide retention in soils. *J. Agric. Food Chem.* 49, 2899-2907.

Sherine, O.O., Chandrima, D., Guo, W., Haywood, T.L., Samuels, T.A., Adams, C.P., Masika, N.O., Murray, D.H., Anderson, G.A., Campbell, K., Fletcher, K., 2010. Fluorescent chemosensors for toxic organophosphorus pesticides: a review. *Sensors*, 10, 7018-7043.

Siebe, C., 1994. Akkumulation, Mobilität und Verfügbarkeit von Schwermetallen in langjährig mit Abwasser bewässerten Böden Zentralmexikos. *Hohenheimer Bodenkundliche Hefte* 17, Stuttgart, Institut für Bodenkunde und Standortslehre Universität Hohenheim.

Siebe, C., Fischer, W.R., 1996. Adsorption of Pb, Cd, Cu and Zn by two soils of volcanic origin under long term irrigation with untreated sewage effluent in Central Mexico. *J. Plant Nutr. Soil Sci.* 159, 357-364.

Siebe, C., Chapela-Lara, M., Cayetano-Salazar, M., Prado, B., Siemens, J., 2016. Effects of more than 100 years of irrigation with Mexico city's wastewater in the Mezquital valley, in:

Hettiarachchi, H. and Ardakanian, R., (Eds.), *Safe use of wastewater in agriculture: good practice examples*. UNU-FLORES, Dresden, 121-138.

Siemens, J., Huschek, G., Siebe, C., Kaupenjohann, M., 2008. Concentrations and mobility of human pharmaceuticals in the world's largest wastewater irrigation system, Mexico City-Mezquital Valley. *Water Res.* 42, 2124-2134.

Siemens, J., Kaupenjohann, M., 2004. Comparison of three methods for field measurement of solute leaching in a sandy soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 68, 1191-1196.

Siegrist, R.L., 1987. Soil clogging during subsurface wastewater infiltration as affected by effluent composition and loading rate. *J. Environ. Qual.* 16, 181-187.

Simunek, J., Jacques, D., Langergraber, G., Bradford, S. A., Sejna, M., Van Genuchten, M.Th., 2013. Numerical modeling of contaminant transport using HYDRUS and its specialized modules. *J. Indian Inst. Sci.* 93 (2), 266-284.

Singer, J.M., Munns, N.D., 2002. *Soils: an introduction Upper Saddle River*. Prentice Hall, New Jersey. 429 pp.

Siregar, A., Kleber, M., Mikutta, R., Jahn, R., 2005. Sodium hypochlorite oxidation reduces soil organic matter concentrations without affecting inorganic soil constituents. *Eur. J. Soil Sci.* 56, 481-490.

Spark, K.M., Swift, R.S., 2002. Effect of soil composition and dissolved organic matter on pesticide sorption. *Sci. Total Environ.* 298, 147-161.

Sposito, G., 1984. *The surface chemistry of soils*. Oxford University Press, New York. 234 pp.

Steinheimer, T.R., 1993. HPLC determination of atrazine and principal degradates in agricultural soils and associated surface and ground water. *J. Agric. Food Chem.* 41, 588-595.

Stevenson, F.J., 1967. Organic acids in soils, in: McLaren, A.D. and Peterson, G.W. (Eds.), *Soil Biochem.* 1, 119-146.

Stevenson, F.J., 1982. *Humus. Chemistry, Genesis, Composition, Reactions*. Wiley Interscience, New York. 443 pp.

Susfalk, R.B., Johnson, D.W., 2002. Ion exchange resin based soil solution lysimeters and snowmelt solution collectors. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 33 (7-8), 1261-1275.

Tafoya Garnica A., 2008. Biodegradación del herbicida triazínico, atrazina, por una comunidad bacteriana, seleccionada en quimiostato, inmovilizada en reactores de lecho empacado. Instituto Politécnico Nacional. Escuela Nacional de Ciencias Biológicas. Tesis Doctoral, 142 p.

Takahashi, N., Mikami, N., Matsuda, T., Miyamoto, J., 1985. Photodegradation of the pyrethroid insecticide cypermethrin in water and on soil Surface. *Pestic. Sci.* 10, 629-642.

Tan, H.K., 1993. *Principles of Soil Chemistry*. Marcel Dekker, New York. 362 pp.

Tan, H.K., 2003. *Humic Matter in Soil and the Environment. Principles and Controversies*. Marcel Dekker, New York. 408 pp.

Tan, H.K., 2009. *Environmental Soil Science*. CRC Press, Florida. 600 pp.

Tasli, S., Ravel, P., Tissut, M., Thony, J.L., Garino, B., 1996. Atrazine movement and dissipation in a sandy loam soil under irrigation: An immunoenzymatic study. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 56, 359-366.

Thomsen, M., Dobel, S., Lassen, P., Carlsen, L., Bugel-Mogensen, B., Erick-Hansen, P., 2002. Revers quantitative structure-activity relationship for modelling the sorption of esfenvalerate to dissolved organic matter: a multivariate approach. *Chemosphere*, 49, 1317-1325.

Travis, M.J., Wiel-Shafran, A., Weisbrod, N., Adar, E., Gross, A., 2010. Greywater reuse for irrigation: Effect on soil properties. *Sci. Total Environ.* 408, 2501-2508.

Troiano, J., Garretson, C., Krauter, C., Brownell, J., Huston, J., 1993. Influence of amount and method of irrigation water application on leaching of atrazine. *J. Environ. Qual.* 22, 290-298.

Tzanakakis, V.E., Paranychianakis, N.V., Angelakis, A.N., 2007. Soil as a wastewater treatment system: historical development. *Water Sci. Technol., Water Supply*, 7 (1), 67-75.

United Nation Environment Programme (UNEP), 2011. Convenio de Estocolmo sobre contaminantes orgánicos persistentes. Ginebra UNEP/POPS/COP.5/36. Disponible en: <http://chm.pops.int/Convention/ThePOPs/tabid/673/Default.aspx>

United States Department of Agriculture and Natural Resources Conservation Service, 2010. Keys to soil taxonomy. Eleventh edition. 338 pp.

United States Environmental Protection Agency (USEPA), 1983. Guidance for the registration of pesticide products containing atrazine as the active ingredient. PB84-149541. Washington, D.C., USA.

United States Environmental Protection Agency (USEPA), 2003. Interim registration eligibility decision for atrazine. United States Environmental Protection Agency. Washington, D.C., USA, 285 pp.

United States Environment Protection Agency (USEPA), 2013. Basic information about atrazine in drinking water. Disponible en: <http://water.epa.gov/drink/contaminants/baiscinformation/atrazine.cfm>

van Genuchten, M.T., Wierenga, P.J., 1986. Solute dispersion coefficients and retardation factors, in: Klute, A. (Ed.), *Methods of Soil Analysis, Part 1, Physical and Mineralogical Methods*. Soil Science Society of America, Madison, WI. 1025-1054.

von Sperling, M., 2007. *Wastewater Characteristics, Treatment and Disposal*. IWA Publishing, London. 292 pp.

Vigon, B.W., Rubin, A.J., 1999. Practical considerations in the surfactantaided mobilization of contaminants in aquifers. *J. WPCF.* 61, 1233-1240.

Wang Z., Gamble D. and Langford C., 1992. Interaction of atrazine with laurrential soil. *Environ. Sci. Technol.* 26, 560-565.

Weber, J., Best, J., Gonese, J., 1993. Bioavailability and bioactivity of sorbed organic chemicals. Sorption and degradation of pesticides and organic chemicals in soil. *Soil Sci. Soc. Am. Special Publication.* 32, 63 pp.

Weihermüller L., Siemens J., Deurer M., Knoblauch S., Rupp H., Göttlein A., and Pütz T., 2007. In situ soil water extraction: A review. *J. Environ. Qual.* 36, 1735-1748.

Welhouse, G.J., Bleam, W.F., 1993. Atrazine hydrogen-bonding potentials. *Environ. Sci. Technol.* 27, 494-500.

Wessel-Bothe S., Pätzold S., Klein C., Behre G. and Welp G., 2000. Adsorption von Pflanzenschutzmitteln und DOC an Saugkerzen aus Glas und Keramik. *J. Plant Nutr. Soil Sci.* 163, 53-56.

Widmer, S.K., Olson, J.M., Koskinen, W.C., 1993. Kinetics of atrazine hydrolysis in water. *J. Environ. Sci. Health B.* 28, 19-28.

Wild, A., 1993. *Soils and the Environment*. Cambridge University Press, New York. 287 pp.

Williams, C.F., Farmer, W.J., Letey, J., Nelson, S.D., 1999. Design and characterization of a new dialysis chamber for investigating dissolved organic matter-organic complexes. *J. Environ. Qual.* 28, 1757-1760.

Williams, C.F., Agassi, M., Letey, J., Farmer, W.J., Nelson, S.D., Ben-Hur, M., 2000. Facilitated transport of napropamide by dissolved organic matter through soil columns. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 64, 590-594.

Willich, M., Buerkert, A., 2016. Leaching of carbon and nitrogen from a sandy soil substrate: A comparison between suction plates and ion exchange resins. *J. Plant Nutr. Soil Sci.* 179, 609-614.

World Health Organization (WHO), 2008. *Guidelines for drinking-water quality*. World Health Organization. Geneva, Suiza. 515 pp.

Xia, X., Rabearisoa, A.H., Jiang, X., Dai, Z., 2013. Bioaccumulation of perfluoroalkyl substances by *Daphnia magna* in water with different types and concentrations of protein. *Environ. Sci. Technol.* 47, 10955-10963.

Xia, X., Dai, Z., Rabearisoa, A.H., Zhao, P., Jiang, X., 2015. Comparing humic substance and protein compound effects on the bioaccumulation of perfluoroalkyl substances by *Daphnia magna* in water. *Chemosphere*, 119, 978-986.

Xing, B., Pignatello, J.J., 1996. Time-dependent isotherm shape of organic compounds in soil organic matter: Implications for sorption mechanism. *Environ. Toxicol. Chem.* 15, 1282-1288.

Yang, Y.N., Sheng, G.Y., 2003. Pesticide adsorptivity of aged particulate matter arising from crop residue burns. *J. Agric. Food Chem.* 51, 5047-5051.

Ying, G.G., Williams, B., 2000. Laboratory study on the interaction between herbicide and sediments in water systems. *Environ. Pollut.* 107, 399-405.

Zhu, L.J., Yue Zhao, Yan-Ni Chen, Hong-Yang Cui, Yu-Quan Wei, Hai-Long Liu, Xiao-Meng Chen, Zi-Min. Wei, 2018. Characterization of atrazine binding to dissolved organic matter of soil under different types of land use. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 147, 1065-1072.

Anexos

Tabla A6-1. Masa de atrazina lixiviada por unidad de área en las cajas de resina

Caja de resina	Concentración de atrazina en la extracción (mg _{Atz} L ⁻¹)	Concentración de atrazina en la relación extractante:resina (mg _{Atz} g ⁻¹)	Peso total de la mezcla (arena+Florisol®) (g)	Masa de atrazina en la mezcla (arena+Florisol®) (mg _{Atz})	Masa de atrazina por unidad de área del cilindro (mg _{Atz} cm ⁻²)	Masa de atrazina por hectárea (kg _{Atz} ha ⁻¹)
Perfil 1						
R1	0.066	0.00013	493.27	0.07	0.0008	0.083
R2	0.035	0.00007	572.22	0.04	0.0005	0.052
R3	0.031	0.00006	574.57	0.04	0.0005	0.046
R4	0.068	0.00014	551.76	0.08	0.0010	0.096
R5	0.130	0.00026	447.81	0.12	0.0015	0.148
Perfil 2						
R1	0.035	0.00007	557.01	0.04	0.0005	0.050
R2	0.019	0.00004	514.14	0.02	0.0002	0.025
R3	0.044	0.00009	593.54	0.05	0.0007	0.067
R4	0.026	0.00005	628.03	0.03	0.0004	0.042
R5	0.022	0.00004	551.22	0.02	0.0003	0.030
Perfil 3						
R1	0.025	0.00005	495.24	0.02	0.0003	0.031
R2	0.022	0.00004	431.22	0.02	0.0002	0.024
R3	0.035	0.00007	618.04	0.04	0.0006	0.056
R4	0.032	0.00006	561.66	0.04	0.0005	0.046
R5	0.051	0.00010	470.05	0.05	0.0006	0.051
Perfil 4						
R1	0.029	0.00006	479.92	0.03	0.0004	0.035
R2	0.027	0.00005	468.02	0.03	0.0003	0.032
R3	0.043	0.00009	476.40	0.04	0.0005	0.053
R4	0.035	0.00007	458.10	0.03	0.0004	0.041
R5	0.033	0.00007	448.31	0.03	0.0004	0.038