



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

ESTIMACIÓN DEL APORTE DE PLAGUICIDAS AL
AMBIENTE POR LA DISPOSICIÓN A CIELO ABIERTO DE
ENVASES VACÍOS DE AGROQUÍMICOS EN PARCELAS
AGRÍCOLAS DE YUCATÁN

TESIS

PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA

EDUARDO ÁLVAREZ FLORENTINO



CIUDAD UNIVERSITARIA, CIUDAD DE MÉXICO, 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.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Prof.: VÍCTOR MANUEL LUNA PABELLO

VOCAL: Prof.: SERGIO ADRIÁN GARCÍA GONZÁLEZ

SECRETARIO: Profa.: ROSA MARÍA FLORES SERRANO

1er. SUPLENTE: Profa.: GEMA LUZ ANDRACA AYALA

2° SUPLENTE: Profa.: ALEJANDRA MENDOZA CAMPOS

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA: LABORATORIO DE
INGENIERÍA AMBIENTAL, EDIFICIO 5, INSTITUTO DE INGENIERÍA UNAM**

ASESOR DEL TEMA:

DRA. ROSA MARÍA FLORES SERRANO

SUSTENTANTE:

EDUARDO ÁLVAREZ FLORENTINO

Agradecimientos

Al Instituto de Ingeniería de la UNAM por los recursos proporcionados para este proyecto a través del Fondo de Investigación del Instituto de Ingeniería de la UNAM, Proyectos Internos, Convocatoria 2016.

A la Dra. Rosa María Flores Serrano, por su infinito apoyo desde el principio de este camino; por todo el apoyo brindado desde el servicio social hasta la culminación de este proyecto de tesis. Gracias por el incontable tiempo invertido, guía y soporte en cada paso de este proceso.

A la M. en C. Guillermina Pérez Casimiro por su invaluable apoyo en el diseño del Sistema y cámara de lixiviación acelerada, por el apoyo brindado para la determinación de la metodología experimental e implementación del experimento y manejo de las sustancias en el laboratorio.

Al Sr. Jesús David Ramírez Orta por el apoyo en la construcción y diseño del Sistema y cámara de lixiviación acelerada.

A la Q. Adriana Ramírez González por su apoyo en la implementación de técnicas de laboratorio y manejo de residuos.

A los miembros del jurado por sus comentarios, observaciones y tiempo empleado para la revisión de esta tesis.

A la Universidad Nacional Autónoma de México y a la Facultad de Química por haberme brindado todas las herramientas necesarias para realizar mis estudios de licenciatura y con quienes estaré siempre agradecido. Gracias por brindarme la mejor experiencia de mi vida.



El trabajo experimental fue realizado en el Laboratorio de Ingeniería Ambiental del Instituto de Ingeniería de la UNAM que cuenta con certificado de conformidad otorgado por el organismo acreditado Certificación Mexicana, S.C., por haber implementado y mantener un Sistema de Gestión de Calidad de conformidad con los requisitos en la norma internacional ISO 9001:2015

No. de Certificado CMX C SGC 155 2017, válido en el período del 09 de noviembre de 2017 al 09 de noviembre de 2020

Índice

Resumen	1
Introducción	3
Objetivos, hipótesis y alcances	7
Objetivo general	7
Objetivos específicos	7
Hipótesis	7
Alcances	8
1. Marco teórico.....	9
1.1. Plaguicidas	9
1.1.1. Historia	9
1.1.2. Clasificación	10
1.1.3. Los plaguicidas en el ambiente.....	12
1.2. Plaguicidas en México	16
1.2.1. Plaguicidas en Yucatán	17
1.3. Regulación de los plaguicidas en México	19
1.3.1. Normas Oficiales Mexicanas (NOM) por etapas de proceso de plaguicidas.....	20
1.4. Panorama de la disposición de los envases vacíos de plaguicidas.....	22
1.4.1. Triple lavado de envases	24
1.5. Paraquat.....	26
1.5.1. Características generales	26
1.5.2. Restricciones en el uso de paraquat.....	27
1.5.3. Mecanismo de acción	29
1.5.4. Propiedades fisicoquímicas	30
1.5.5. Toxicidad del paraquat	30
1.5.6. Paraquat en el ambiente.....	31
2. Metodología.....	33
2.1. Sitio de estudio	33
2.1.1. Clima	35
2.1.2. Geología e hidrogeología	36
2.1.3. Suelo y vegetación	38
2.2. Cámara de lixiviación acelerada	42

2.2.1.	Funcionamiento	43
2.3.	Estimación de la cantidad de envases de agroquímicos	44
2.4.	Aportación de plaguicidas al medio	47
2.4.1	Operación de la cámara de lixiviación acelerada	48
2.4.2	Corridas experimentales	55
2.4.3	Disposición de los residuos generados en la experimentación	58
2.4.4	Cuantificación del plaguicida paraquat	59
2.5.	Estimación de la distribución de paraquat en el suelo y agua subterránea ...	65
2.5.1.	Software Vadose Zone Leaching, VLEACH	65
2.5.2.	Propiedades del suelo (cambisol)	67
2.5.3.	Propiedades de la caliza	68
2.5.4.	Propiedades del paraquat	68
2.6.	Evaluación de la exposición de los agricultores a los plaguicidas	72
3.	Resultados y discusión	73
3.1.	Estimación de la cantidad de envases de agroquímicos	73
3.1.1.	Número de envases	73
3.1.2.	Clasificación de envases por ingrediente activo, grupo químico y marca comercial	73
3.1.3.	Clasificación de envases por características físicas	77
3.2.	Aportación de plaguicidas al medio	80
3.2.1.	Curva de calibración para la determinación de paraquat	80
3.2.2.	Resultados del triplicado del envase sin lavado previo (SL)	82
3.2.3.	Resultados del triplicado del envase con un lavado (CL)	85
3.2.4.	Aportación de masa de plaguicida al medio	87
3.3.	Estimación de la concentración potencial de plaguicida en suelo y agua	88
3.3.1.	Concentración estimada en suelo y agua: Envases sin lavado previo (SL)	89
3.3.2.	Concentración estimada en suelo y agua: Envases con un lavado previo (CL)	94
3.4.	Evaluación de la exposición de los agricultores por uso de plaguicidas y otros agroquímicos	99
3.3.3.	Tipos de cultivos, ciclos de cosecha y aplicación de agroquímicos	99
4.	Conclusiones y recomendaciones	106
4.1.	Conclusiones	106
4.2.	Recomendaciones	107
5.	Bibliografía	108

6. Anexos	120
6.1. Hoja de datos de seguridad de GRAMOXONE (plaguicida comercial de paraquat).....	120
6.2. Precipitación promedio anual.....	127
6.3. Temperatura anual promedio.....	130
6.4. Composición química del agua de lluvia	130
6.5. Cálculos de la composición del agua de lluvia	132
6.6. Hojas de campo.....	134
6.7. Resultados del conteo por parcela.....	137

Índice de tablas

Tabla 1. Clasificación por el tipo de organismo que controlan y grupo químico.....	11
Tabla 2. Ejemplos de la persistencia de algunos plaguicidas.....	13
Tabla 3. Frecuencia de horticultores que utilizan plaguicidas en dos zonas estudiadas de Yucatán reportados por Alvarado-Mejía <i>et al.</i> (1994).....	17
Tabla 4. Diez plaguicidas de uso más frecuente en el noreste de Yucatán reportados por Vázquez <i>et al.</i> (1998).....	18
Tabla 5. Estudio de los tres lavados consecutivos de los envases de plaguicidas.....	25
Tabla 6. Estadísticas del triple lavado de un envase de plaguicida.....	26
Tabla 7. Propiedades fisicoquímicas del paraquat.....	30
Tabla 8. Tiempos de vida media reportados para paraquat.....	32
Tabla 9. Coordenadas UTM de los polígonos que definen las parcelas agrícolas del sitio de estudio en Maní, Yucatán.....	35
Tabla 10. Clasificación maya de los suelos (nombre en lengua maya usados en la Península de Yucatán).....	40
Tabla 11. Información del plaguicida comercial.....	47
Tabla 12. Estaciones meteorológicas cercanas al municipio de Maní.....	49
Tabla 13. Dimensiones del envase de paraquat usados en la experimentación.....	50
Tabla 14. Tiempos de toma de muestras para cada corrida experimental.....	51
Tabla 15. Humedad relativa promedio para el estado de Yucatán.....	52
Tabla 16. Temperatura media anual para las tres estaciones meteorológicas más cercanas a Maní, Yucatán.....	52
Tabla 17. Composición química de lluvia de Mérida, Yucatán reportados por Baquedano (1996).....	53
Tabla 18. Sales utilizadas para la preparación del agua de lluvia artificial.....	53
Tabla 19. Resumen de los parámetros de operación de la cámara de lixiviación acelerada.....	54
Tabla 20. Resumen de las concentraciones de las disoluciones para la curva de calibración.....	62
Tabla 21. Relación del volumen empleado de cada disolución para la lectura en el espectrofotómetro.....	63
Tabla 22. Propiedades del tipo de suelo cambisol.....	67
Tabla 23. Propiedades de la caliza.....	68
Tabla 24. Propiedades del paraquat.....	68
Tabla 25. Parámetros de simulación.....	69
Tabla 26. Número de envases vacíos de plaguicidas por parcela.....	73
Tabla 27. Cantidad de envases de agroquímicos por hectárea.....	80
Tabla 28. Parámetros de regresión obtenidos en la curva de calibración.....	81
Tabla 29. Lecturas de las muestras obtenidas en la simulación experimental para un envase sin lavado.....	82
Tabla 30. Volumen y masa de paraquat para cada día de simulación de un envase sin lavado (triplicado).....	83
Tabla 31. Lecturas de las muestras obtenidas de un envase con lavado.....	85
Tabla 32. Volumen teórico, real y masa de paraquat para cada día de simulación de un envase con lavado (triplicado).....	86

Tabla 33. Parámetros iniciales de las condiciones de frontera usadas para hacer las corridas con el programa VLEACH para el estrato de cambisol-calisa, envases sin lavado (SL)	89
Tabla 34. Concentración de paraquat estimadas por VLEACH en agua vadosa, suelo y gas (tiempo =1 año, envases sin lavado, SL).....	90
Tabla 35. Porcentaje (%) de paraquat retenido en el suelo para la concentración del agua de recarga de 6385 ppm, sin lavado SL.....	91
Tabla 36. Parámetros iniciales de las condiciones de frontera que se usaron para hacer las corridas en el programa VLEACH para el estrato de cambisol-caliza, envases con lavado previo (CL).....	95
Tabla 37. Concentraciones de paraquat estimadas por el programa VLEACH en agua vadosa, suelo y gas (tiempo =1 año, envases con lavado, CL).....	95
Tabla 38. Porcentaje (%) de paraquat retenido en el suelo para la concentración del agua de recarga de 45.85 ppm, envases CL	96
Tabla 39. Equipo de protección que usan los agricultores	104
Tabla 40. Actividades realizadas después de la aplicación de plaguicidas	104
Tabla 41. Manejo de los envases vacíos de plaguicidas.....	105
Tabla 42. Estaciones meteorológicas más cercanas a Maní, Yucatán.....	127
Tabla 43. Datos de precipitación para la estación Tantakín	129
Tabla 44. Datos de precipitación para la estación Mérida UADY	129
Tabla 45. Datos de precipitación para la estación Oxkutzcab	129
Tabla 46. Datos de temperatura para la estación Tantakín.....	130
Tabla 47. Datos de temperatura para la estación Mérida.....	130
Tabla 48. Datos de temperatura para la estación Oxkutzcab.....	130
Tabla 49. Composición química de lluvia de Mérida, Yucatán	131
Tabla 50. Masa de sales utilizadas para preparar el agua de lluvia	132
Tabla 51. Comparación de la concentración teórica y la concentración calculada	133
Tabla 52. Clasificación de los envases por nombre comercial en cada parcela	137
Tabla 53. Clasificación de los envases por ingrediente activo en cada parcela.....	138
Tabla 54. Clasificación de los envases por grupo químico en cada parcela.....	139
Tabla 55. Clasificación de los envases por distribución en cada parcela	139
Tabla 56. Clasificación de los envases que tenían tapa en cada parcela.....	140
Tabla 57. Clasificación de los envases enteros o rotos en cada parcela.....	140
Tabla 58. Clasificación de los envases que tenía residuo en cada parcela	140
Tabla 59. Clasificación de los envases con etiqueta en cada parcela	140
Tabla 60. Clasificación de los envases de acuerdo con el material que estaban hechos	140
Tabla 61. Clasificación de los envases de acuerdo con su capacidad	141

Índice de figuras

Figura 1. Comportamiento de los residuos de plaguicidas en suelos	15
Figura 2. Estadística de uso de agroquímicos en México 2000-2016.....	16
Figura 3. Mapa de la región hortícola norte y la región citrícola sur	17
Figura 4. Estructura de la molécula de paraquat.....	27
Figura 5. Reacción óxido-reducción de paraquat	29
Figura 6. Ubicación de las parcelas agrícolas en el sitio de estudio.....	34
Figura 7. Vulnerabilidad y cobertura de contaminación del acuífero del estado de Yucatán	37
Figura 8. Vista de los alrededores de Maní.....	39
Figura 9. Vistas del suelo de las parcelas agrícolas del sitio de estudio	41
Figura 10. Cámara de lixiviación acelerada usada en esta tesis	44
Figura 11. Envases de plaguicidas depositados en parcelas de Maní, Yucatán.....	45
Figura 12. Conteo de los envases de plaguicidas en las parcelas de Maní, Yucatán..	46
Figura 13. Operación de la cámara de lixiviación acelerada	54
Figura 14. Plaguicida residual en algunos de los envases que se encontraron en las parcelas de Maní, Yucatán	55
Figura 15. Cortado de envase de plaguicida y envase dentro del soporte de muestra	56
Figura 16. Vaciado de envase, enjuague, cortado y envase cortado dentro del soporte de muestra.....	57
Figura 17. Resumen del procedimiento en las corridas experimentales.....	58
Figura 18. Reacción de derivatización del paraquat con ditionito de sodio en medio básico	59
Figura 19. Apariencia de las diferentes concentraciones del derivado de paraquat en presencia de ditionito de sodio.....	64
Figura 20. Preparación de las disoluciones del derivado de paraquat y las lecturas en el espectrofotómetro	64
Figura 21. Segmentación del perfil del suelo en celdas para el modelo VLEACH.	66
Figura 22. Vista del primer módulo de entrada de datos del software Vadose Zone Leaching, VLEACH.....	70
Figura 23. Vista del segundo módulo de entrada de datos del software Vadose Zone Leaching, VLEACH.....	71
Figura 24. Vista del manejo de plaguicidas y su aplicación por parte de los agricultores del sitio de estudio	72
Figura 25. Frecuencia de envases dispuestos a cielo abierto en 5 parcelas de Maní, Yucatán. Clasificados por ingrediente activo principal (envases con etiqueta legible).	74
Figura 26. Frecuencia de envases dispuestos a cielo abierto en 5 parcelas de Maní, Yucatán clasificados por grupo químico.....	75
Figura 27. Frecuencia de envases dispuestos a cielo abierto en las 5 parcelas de Maní, clasificados por nombre comercial	76
Figura 28. Preparación de las soluciones de agroquímicos por los agricultores.....	77
Figura 29. Distribución de envases	78
Figura 30. Características de los envases: con tapa o sin tapa.....	78
Figura 31. Características de los envases: enteros o rotos.....	79
Figura 32. Características de los envases: sin residuo o con residuo	79
Figura 33. Características de los envases: sin etiqueta o con etiqueta	79

Figura 34. Material de los envases	79
Figura 35. Clasificación por volumen de los envases encontrados	80
Figura 36. Curva de calibración de paraquat obtenida por el método propuesto por Colín Segundo (2014).....	81
Figura 37. Porcentaje de paraquat lixiviado de un envase sin lavado	84
Figura 38. Porcentaje de paraquat lixiviado en un envase con lavado	87
Figura 39. Perfil de concentración en el suelo para diferentes años (misma concentración de aguade recarga = 6385 ppm), envases sin lavado (SL)	92
Figura 40. Perfil de concentración en agua para diferentes años (misma concentración de aguade recarga = 6385 ppm), envases sin lavado (SL)	93
Figura 41. Perfil de concentración en fase gaseosa para diferentes años (misma concentración de aguade recarga = 6385 ppm), envases sin lavado (SL)	94
Figura 42. Perfil de concentración en el suelo para diferentes años (misma concentración de agua de recarga = 45.85 ppm), envases con lavado (CL).....	97
Figura 43. Perfil de concentración en agua para diferentes años (misma concentración de agua de recarga = 45.85 ppm), envases con lavado (CL).....	98
Figura 44. Perfil de concentración en fase gas para diferentes años (misma concentración de agua de recarga = 45.85 ppm), envases con lavado (CL).....	99
Figura 45. Tipo de cultivo en la Unidad de riego No. 1 en Maní, Yucatán	100
Figura 46. Ciclo agrícola reportado por 7 agricultores de la Unidad de riesgo No. 1, Maní, Yucatán.....	100
Figura 47. Fertilizantes usados	101
Figura 48. Tiempo de aplicación de plaguicidas.....	102
Figura 49. Ciclo de aplicación de plaguicidas (número de aplicaciones por año).....	103
Figura 50. Plaguicidas más comunes que dicen usar los agricultores.....	103
Figura 51. Composición química de lluvia de diversas zonas geográficas en la costa del pacífico mexicano	131
Figura 52. Cédula de registro de agroquímicos.....	134
Figura 53. Cédula de cuestionario para los agricultores 1/2.....	135
Figura 54. Cédula de cuestionario para los agricultores 2/2.....	136

Resumen

Debido a la demanda de mayores cantidades de alimentos, ha sido necesario que el proceso de cosecha sea más eficiente. Para ello muchos agricultores hacen uso de agroquímicos, en especial de plaguicidas con el fin de eliminar agentes que puedan interferir con la generación de sus productos. Esto trae consigo un uso desregulado y poco conocimiento sobre las medidas necesarias de protección para la aplicación del producto. Además, la disposición final de los envases vacíos de plaguicidas representa un grave problema pues algunos usuarios disponen los envases en las propias parcelas o los usan como contenedores para otros líquidos. En consecuencia, el plaguicida residual puede estar disponible en el medio y puede representar un riesgo para el ambiente y para los usuarios.

El presente trabajo consistió en la cuantificación de plaguicida residual en envases vacíos de producto, realizando una simulación experimental por medio de una cámara de lixiviación acelerada. Se seleccionó el herbicida paraquat y se realizaron dos casos experimentales: el primero consistió en hacer la simulación con los envases sin previo lavado y el segundo caso con lavado antes de la experimentación. En la cámara se aplicaron condiciones de humedad, temperatura y precipitación, simulando las existentes en Yucatán; una vez que se hizo pasar la precipitación artificial por el envase vacío sometido a experimentación, se tomaron muestras de lixiviado. La simulación se hizo por triplicado y fue por el equivalente a un año de precipitación (considerando la precipitación promedio anual).

Para lograr los objetivos de este trabajo, se eligió un sitio de estudio (Unidad de riego No. 1 del municipio de Maní en Yucatán) para determinar cuáles eran los plaguicidas más usados en las parcelas agrícolas, así como para conocer las prácticas de los agricultores para la aplicación del producto y para el manejo de los envases vacíos. Se encontró que el glifosato (Sal isopropilamina de N-(fosfono-metil) glicina), paraquat (1,1'-dimetil-4,4' bipiridilo) y el ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) son los plaguicidas más usados en la zona. Respecto a las técnicas de aplicación por parte de los agricultores, se encontró que estos tienen una baja percepción sobre el riesgo que implica el hacer uso de plaguicidas, tampoco tienen hábitos de seguridad e higiene seguros durante y después de la aplicación del producto y tampoco existe un plan de manejo para la disposición de los envases vacíos.

El método aplicado para la cuantificación del plaguicida consiste en una técnica espectrofotométrica para determinar la concentración de paraquat en presencia de ditionito de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) en muestras de agua.

Se obtuvieron muestras en intervalos de tiempo para determinar la masa lixiviada en función del tiempo. Se encontró que la masa anual de plaguicida residual que aporta al medio ambiente un solo envase sin lavado previo es de 2,641.2 mg. Mientras que la masa anual que aporta un envase con lavado previo es de 18.3 mg de paraquat.

Asimismo, se llevó a cabo una estimación para determinar el grado de lixiviación del plaguicida una vez que éste entra en contacto con el suelo. Para ello se utilizó el software VLEACH, que es una herramienta para determinar la movilidad de diversos

compuestos en el suelo. Se encontró que, con diferentes tasas de recarga, el 96% del plaguicida que tiene contacto con el suelo, queda retenido en los primeros 30 cm, cuando éste es aplicado durante un año. Por lo anterior, el riesgo de contaminación del acuífero es bajo. Si bien es cierto que la masa de contaminante susceptible de lixiviar hacia el acuífero por envase dispuesto en el suelo es mínima, debe considerarse que la aplicación constante de este o cualquier otro plaguicida o sustancia tóxica a lo largo del tiempo, produce su acumulación en el ambiente y esto no es deseable.

Por último, se realizaron entrevistas a 7 agricultores que trabajan en la zona agrícola de Maní, con el fin de conocer las técnicas de aplicación de los agroquímicos, ciclos de aplicación y disposición de los residuos. Se encontró que 5 de los agricultores han aplicado plaguicidas desde hace más de 15 años. No cuentan con un ciclo de aplicación establecido. La mayoría de ellos no utilizan el equipo de protección correcto para la aplicación y con respecto al manejo de los envases vacíos, los agricultores terminan tirándolos en el suelo de la parcela y cuando consideran que son suficientes, los queman.

Introducción

El aumento de la población implica la generación de mayores recursos alimenticios para satisfacer las necesidades de la población. Algunos estudios prevén que el crecimiento de la población de los países en desarrollo, como es el caso de México, será el principal motor de la demanda mundial de productos básicos agrícolas durante la próxima década. Las proyecciones estiman que la población mundial aumente de 7.4 mil millones en 2016 a 8.1 mil millones en 2025, y que 95% de este incremento se produzca en los países en desarrollo y el 5% restante en los países desarrollados. Esto significa que entre 2005 y 2025 la población en los países en desarrollo se habrá expandido en una cantidad equivalente a la población total de los países desarrollados (OCDE/FAO, 2016).

Debido a esta demanda alimenticia en constante crecimiento, el mercado agrario ha tenido que hacer uso de productos, como los plaguicidas, para minimizar cualquier peligro que pudiera disminuir la producción de alimentos. Por ello, el mercado de agroquímicos (herbicidas, insecticidas, fertilizante, etc.) en las últimas décadas se ha intensificado. De acuerdo con datos de la FAO (2017) en 2014 se usaron en México 98,814 toneladas de ingredientes activos (I.A.) de agroquímicos (insecticidas, herbicidas, fungicidas y bactericidas), lo cual representa un incremento del 113% comparado con los datos reportados del año 2004.

Como consecuencia de su uso, se ha incrementado significativamente los riesgos tanto para los humanos como para el medio que lo rodea. Los efectos sobre la salud varían de acuerdo con la duración de la exposición y las dosis, pudiéndose presentar intoxicaciones agudas crónicas y otras sintomatologías como neuropatía retardada y desregulación de las hormonas reproductivas (reducción significativa en los niveles de testosterona libre) (Pérez *et al.*, 2013). Se ha calculado que, a nivel mundial, el tres por ciento de trabajadores en la agricultura, que están expuestos con plaguicidas, sufre de un episodio de intoxicación por año (Chelala, 2004). Los riesgos para el medio ambiente derivados del uso de plaguicidas pueden traducirse, de manera general, en alteraciones del suelo, de la calidad de las aguas superficiales y de subterráneas y de la salud de la fauna (Fernández *et al.*, 2015).

Por otra parte, en México como en otros países en desarrollo, se ha identificado que existe falta de información acerca del uso adecuado de plaguicidas y sus efectos, así como ausencia de una política pública que permita controlar su uso y hacer efectivas las medidas legales de protección a jornaleros agrícolas, campesinos y al ambiente; esto ha generado un grave problema de salud pública, así como la contaminación de del suelo, el agua y el aire (Albert, 2005).

En México, diversas instituciones gubernamentales y civiles han establecido el procedimiento para el registro de plaguicidas, así como los requisitos del envase, embalaje y etiquetado de plaguicidas (NOM-232-SSA1-2009); sin embargo, hasta hace poco, el tema de la disposición final de los recipientes vacíos no contaba con mecanismos oficiales que describieran el procedimiento para realizar dicha tarea.

Se ha observado de manera tradicional en el campo que, los envases de los agroquímicos y afines que han sido utilizados como contenedores de fertilizantes líquidos o de algún tipo de plaguicida, son reutilizados por los agricultores, llegándose a presentar en ocasiones problemas de intoxicación debido a la mala manipulación de estos. Otro problema que comúnmente sucede es que los envases son tirados de forma irresponsable a cielo abierto, generando focos de contaminación hacia el medio ambiente (aire, tierra y mantos acuíferos) representando un peligro para la salud tanto para las personas que tienen contacto directo con los plaguicidas como para los animales (PLAMEVEAA, 2007). El Reglamento en Materia de Registro, Autorizaciones de Importación y Exportación y Certificados de Exportación de Plaguicidas, Nutrientes Vegetales y Sustancias y Materiales Tóxicos o Peligrosos (PLAFEST, 2004) a través de la Comisión Intersecretarial para el Control del Proceso y Uso de Plaguicidas, Fertilizantes y Sustancias Tóxicas (CICOPLAFEST) ha sido el instrumento que en México se ha encargado del manejo controlado de plaguicidas, pero este reglamento no cuenta con un mecanismo establecido que describa el procedimiento para la disposición final de los envases de plaguicidas.

Dada la problemática anterior, desde el año 1996, las empresas afiliadas a la Asociación Mexicana de la Industria Fitosanitaria, A.C. (AMIFAC), ahora llamado PROCCYT A.C. (Protección de Cultivos, Ciencia y Tecnología A.C.) junto con el SENASICA (Servicio Nacional de Sanidad, Inocuidad y Calidad Agroalimentaria), en coordinación con SEMARNAT (Secretaría de Medio Ambiente, Recursos Naturales y Pesca), INECC (Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático) y PROFEPA (Procuraduría Federal de Protección al Ambiente) instauraron el Programa Nacional de Recolección de Envases Vacíos de Agroquímicos "Conservemos un Campo Limpio" (PNREVAA, 2016) cuyo objetivo es el de asegurar el manejo adecuado e integral de los envases en el territorio nacional, en el marco de operación del Programa de Inocuidad de los Alimentos en su subcomponente Agrícola.

Algunos gobiernos estatales, desde hace algunos años han implementado planes de manejo locales, respetando la mayoría de procedimientos que se enlistan en el PNREVAA; se encuentra, por ejemplo, el Plan de Manejo y Recolección de Envases Vacíos de Plaguicidas (PLAMREVP, 2012) que opera en Puebla y cuyo principal objetivo es la búsqueda de mecanismos para el manejo, recolección, disposición y reciclaje de los envases vacíos de agroquímicos.

El PNREVAA y PLAMREVP resultan ser alternativas para los micro y pequeños generadores de envases vacíos de plaguicidas para el cumplimiento del Art. 28 de la Ley General para la Prevención y Gestión Integral de los Residuos (LGPGIR) y su reglamento, el cual establece la obligación que tienen los productores, importadores, exportadores y distribuidores de diseñar e implementar un plan de manejo para proporcionar un destino final adecuado a dichos residuos (LGPGIR, 2006).

Así mismo, en el artículo 5 fracción XXXIV de la LGPGIR hace mención de la responsabilidad compartida, sobre el manejo integral de los residuos, siendo necesaria la participación conjunta, coordinada y diferenciada de productores, distribuidores, consumidores, usuarios de subproductos y los tres órdenes de gobierno según corresponda, bajo un esquema de factibilidad de mercado y eficacia ambiental, tecnológica y social (LGPGIR, 2006).

El PNREVAA ha operado en diversas entidades federativas de nuestro país, en estrategia conjunta con algunas asociaciones civiles como Amocali A.C. y PROCCYT A.C., a través de los Comités Estatales de Sanidad Vegetal, y diversos gobiernos estatales. Para la recolección de los envases vacíos se han construido centros especiales para su almacenamiento, CAT (Centros de Acopio Temporal) y CAP (Centros de Acopio Primario), para su posterior disposición final.

De acuerdo con las bases de datos que aparecen en el portal de Amocali, A.C.- Campo Limpio (<http://campolimpio.org.mx>), para 2017 el programa contaba con 64 Centros de Acopio Temporales (CAT) distribuidos en 29 estados de la república y 920 Centros de Acopio Primarios (CAP) ubicados en 27 estados. Estos centros han reportado desde hace algunos años las cantidades de recipientes vacíos de agroquímicos recolectados y los mecanismos que llevan a cabo para la disposición final de los envases. Tan solo en el año 2016, Amocali A.C. reportó la recepción de 49 toneladas de envases vacíos de en la zona de la Península de Yucatán (19 corresponden al estado de Yucatán), sumando un total de 2,357 toneladas a nivel nacional (Amocali, 2017).

Sin embargo, la cantidad recolectada solamente representó el 42.6% del total de envases vacíos generados (5,533 ton). Por lo que, las tareas por realizar para recuperar el cien por ciento de los envases usados son necesarias para así prevenir acumulación de envases a cielo abierto, tratando de reducir las afectaciones que pudieran ocurrir en la salud de trabajadores que aplican los plaguicidas. Respecto a los años anteriores SAGARPA (2015) reporta que en el año 2012 se recolectaron 2,528 toneladas; en el año 2013 se reportaron 2,850 toneladas, mientras que en el año 2014 se recolectaron 3,100 toneladas de envases vacíos de plaguicidas, respecto al año 2015 no se tienen datos reportados.

Las instituciones mencionadas, dedican gran parte del trabajo a la difusión del programa entre los agricultores mediante el concepto BUMA (Buen Uso y Manejo de Agroquímicos), sin embargo, aún se tiene poco conocimiento entre las personas que laboran el campo, sobre las medidas de seguridad necesarias tanto para la aplicación, así como para la disposición final de los recipientes y el riesgo para la salud humana que implica el hacer uso de los agroquímicos. Es importante que el programa PNREVAA se monitoree y que el alcance llegue a entidades donde la difusión es escasa, como es el caso del estado de Yucatán, pues solamente se cuenta con un CAT y no se tienen registros sobre la presencia de CAP.

Recientemente se adicionó el artículo 47-K a la Ley de Sanidad Vegetal. El cual establece que la Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales promoverá la reducción de contaminación durante la producción primaria de vegetales, mediante la recolección de envases vacíos que contuvieron plaguicidas, con la finalidad de fortalecer las BPA (buenas prácticas agrícolas), proteger los recursos naturales, prevenir riesgos de daño en la salud animal, humana y al medio ambiente.

Debido al reciente anexo (26 de diciembre de 2017) a la ley antes mencionada por sensibilizar y capacitar a productores agrícolas y usuarios domésticos en el adecuado manejo de estos envases, el avance de difusión del conocimiento y aplicación será lento.

En México, la península de Yucatán ha sido poco estudiada en cuanto al uso de plaguicidas, lo cual puede deberse a que tiene una producción agrícola baja (ocupa el

lugar número 24 por el número de hectáreas sembradas) (INFOSIAP, 2017). Pese a lo anterior, podría decirse que el uso de plaguicidas en el estado no es bajo, ya que de acuerdo con AMIFAC (2012), el estado de Yucatán está clasificado como un estado de producción media de envases vacíos de plaguicidas, es decir, con una producción entre 100 y 400 toneladas por año, equiparable a lo que producen estados como San Luis Potosí, Nayarit y Baja California que sí son considerados como estados problemáticos por su uso de plaguicidas en cultivos, aunque una nota periodística de SEDUMA (2014) indica que en Yucatán se generan aproximadamente 70 toneladas de estos empaques al año. Como quiera que sea, debido al subsuelo cárstico de la zona, la presencia de estos envases es un problema que debe atenderse.

En las visitas realizadas a diferentes parcelas agrícolas del estado durante la ejecución del presente proyecto se ha observado que del proceso implementación del PNREVAA en el estado es lento, pues se han encontrado en todos los casos envases vacíos dispuestos en el suelo y los agricultores no conocen ningún plan de recolección de envases (entrevistas realizadas en Maní, Yucatán). De acuerdo con Torres (2008) en estos envases quedan adheridos en calidad de residuos un 3% en promedio, del total del producto (la cantidad de residuo varía entre el 1.5% al 5% según la viscosidad del mismo).

Por esta razón en este proyecto se propuso evaluar la aportación de agroquímicos (herbicida) al acuífero debido a la lixiviación de los residuos que permanecen en los envases una vez que estos han sido usados. Para ello se estudió la lixiviación de los residuos de herbicida remanentes en envases comerciales (lavados y sin lavar), mediante un proceso de simulación de lluvia en una cámara de lixiviación acelerada con condiciones de humedad y temperatura controladas, para posteriormente medir la concentración de las sustancias en el lixiviado, estimar la masa de contaminante que potencialmente puede liberarse al ambiente por la disposición de estos envases directamente en el suelo y estimar mediante un programa de cómputo (VLEACH®) el impacto potencial en el agua subterránea del municipio de Maní, Yucatán.

Con esto se espera proporcionar más información a la comunidad científica sobre el comportamiento de los herbicidas y sensibilizar a los usuarios sobre la urgencia de hacer un adecuado manejo de estos empaques en el marco de los programas gubernamentales existentes, y además revertir la percepción de los usuarios sobre los efectos adversos de estas sustancias en la salud humana y el ambiente, pues como indican Polanco *et al.* (2015), el 94% de las personas en las comunidades rurales de Yucatán consideran que los agroquímicos no contaminan el agua subterránea, el 88% considera que los agroquímicos no contaminan los cultivos y alimentos, y el 66% creen que los plaguicidas no dañan la salud humana.

Objetivos, hipótesis y alcances

Objetivo general

- Estimar, mediante un proceso de simulación de lluvia en una cámara de lixiviación acelerada con condiciones de humedad relativa y temperatura controladas, la masa de paraquat remanente en envases comerciales vacíos y que son susceptibles de contaminar el suelo y agua subterránea del municipio de Maní, Yucatán. Asimismo, realizar la simulación de la migración del plaguicida en suelo y su posible impacto al acuífero por medio de un software especializado. Por último, conocer el grado de exposición de los agricultores por el uso de plaguicidas, así como las técnicas de aplicación de plaguicida por parte de los agricultores y el destino final que se les da a los envases vacíos.

Objetivos específicos

- Contabilizar, mediante el recuento en 5 parcelas agrícolas, la cantidad de envases de agroquímicos por hectárea que se disponen en parcelas agrícolas de Maní, Yucatán y clasificarlos por tipo de producto, marca comercial, tipo de envase y volumen de los envases.
- Determinar la masa potencial de paraquat lixiviable en parcelas agrícolas de Maní, Yucatán procedente de envases vacíos “lavados” y “no lavados” sometidos a 1 año de lluvia artificial en una cámara de lixiviación acelerada con condiciones de humedad y temperatura controladas.
- Llevar a cabo, mediante un programa de cómputo especializado, la simulación para conocer la concentración potencial de paraquat en el suelo y agua subterránea de Maní, Yucatán resultante de la lixiviación de producto residual por envase por año.
- Conocer, por medio de la aplicación de cuestionarios, la exposición de los agricultores a los plaguicidas durante y después del proceso de aplicación de agroquímicos en parcelas agrícolas de Maní, Yucatán.

Hipótesis

La masa residual de paraquat presente en envases usados representa un medio de contaminación no controlado para el suelo y agua subterránea de parcelas agrícolas en Maní, Yucatán. Dado que el suelo kárstico de la zona se caracteriza por tener alta porosidad y permeabilidad, se presentará una migración del plaguicida a través del perfil de suelo hasta llegar al acuífero.

Los agricultores de la zona agrícola de Maní no utilizan el equipo de protección necesario para la aplicación de agroquímicos; tampoco realizan la correcta disposición de los envases vacíos de agroquímicos.

Alcances

- Para la cuenta de los envases dispuestos en las parcelas y realización de las entrevistas a los agricultores, se seleccionaron 5 parcelas de la Unidad de Riego Maní No.1 en el Municipio de Maní, Yucatán. Cada parcela tiene un área de 10,000 m².
- Las condiciones experimentales para simular 1 año de precipitación promedio anual se ajustaron a un tiempo de 19 horas de corrida experimental en la cámara de lixiviación acelerada.
- La experimentación está diseñada para estimar la aportación potencial de herbicida al ambiente, considerando dos condiciones: a) en envases “no lavados”, es decir, en envases que fueron vaciados y luego sometidos a lixiviación sin previamente haberlos lavado o enjuagado con agua y b) en envases que fueron “lavados”, es decir, envases que fueron previamente enjuagados (1 enjuague) con agua destilada.
- Las dos condiciones experimentales explicadas anteriormente se hicieron por triplicado (3 envases en cada caso).
- La estimación de la concentración en suelo y agua subterránea se hizo a través de un programa de simulación (VLEACH v.2.2., USEPA, 1997).

1. Marco teórico

1.1. Plaguicidas

De acuerdo con el artículo 278 de la Ley General de Salud (DOF, 2013) un plaguicida es cualquier sustancia o mezcla de sustancias que se destina a controlar cualquier plaga agrícola durante la producción, mercado o elaboración de los alimentos o a toda sustancia que puede administrarse por aplicación interna a los animales para destruir insectos arácnidos; incluidos los vectores que transmiten las enfermedades humanas y de animales, las especies no deseadas que causen perjuicio o que interfieran con la producción agropecuaria y forestal, así como las sustancias defoliantes y las desecantes.

Los plaguicidas varían en la manera como controlan la plaga: pueden matar la plaga, impedir su crecimiento, afectar su reproducción o servir como barrera a dichas plagas (USEPA, 1994). Dichas sustancias pueden ser de carácter sintético (tanto orgánicas como inorgánicas), o bien sustancias naturales (Alatorre *et al.*, 2016).

1.1.1. Historia

La humanidad ha utilizado plaguicidas desde épocas remotas. En un principio los usaba para proteger tanto los cultivos como los alimentos del ataque de plagas. Homero escribió acerca de las propiedades purificadoras del azufre, pues sabía que esa sustancia eliminaba los mohos. El uso de flores de piretro por sus propiedades insecticidas se remontan a los tiempos de Jerjes, rey de Persia (alrededor de 400 A.C.); los chinos utilizaban los arsenitos para el control de algunos roedores y otras plagas desde el año 900 de nuestra era (Rivas *et al.*, 2003). Posteriormente, con la Revolución Industrial comenzó la era de las fumigaciones, frecuentemente con derivados de petróleo. Se caracterizó por el uso de productos simples como el famoso caldo bordelés (una mezcla de sulfato de cobre con cal), el verde de París (acetoarsenito de cobre), los ácidos carbónicos y fénicos, el bromuro de metilo y el disulfuro de carbono, entre otros. Desde mediados de la década de 1920 comenzó la era de los productos sintéticos con la preparación y el uso en los Estados Unidos de América de compuestos derivados de nitrógeno gaseoso o dinitroderivados (Bedmar, 2011).

El dinitro-ortocresol (DNOC) fue el primer herbicida orgánico introducido en el año 1932. El uso extenso de herbicidas de dosis relativamente bajas (1 a 2 kg/ha de ingrediente activo) comenzó en 1945 con los herbicidas reguladores de crecimiento: 2,4-D (ácido 2,4-diclorofenoxiacético) y MCPA (ácido 4-cloro-2-toliloxiacético). Mientras que los herbicidas fenoxiacéticos aparecieron en 1945, los carbamatos en 1954, las triazinas en 1956, las dinitroanilinas en 1965, los difeniéteres en 1970 y las sulfonilureas en 1980 (Pérez *et al.*, 2013).

La aparición comercial de DDT (dicloro difenil tricloroetano) a inicios de la década de los años 40 del siglo XX ha sido registrada por varios autores como referente del inicio de insecticidas en forma global y masiva durante la historia de la humanidad. El DDT

también anunció la producción industrial del grupo de los organoclorados, tales como el metoxicloro en 1944, el lindano en 1945 y después el endrín, toxafeno y clordano, entre otros. Posteriormente aparecieron los organofosforados y los piretroides (Pérez *et al.*, 2013).

En la última década se han generado diversos tipos de plaguicidas en el mercado, tanto selectivos como no selectivos. Muchos de ellos presentan características que impiden que sean clasificados en una sola categoría, algunos de ellos se presentan comercialmente como mezclas de diversos compuestos activos (González Marín, 2015).

1.1.2. Clasificación

Los plaguicidas se pueden clasificar de varias maneras. A continuación, se presentan las más comunes.

Concentración

- Plaguicida técnico: Aquel en el cual el ingrediente activo se encuentra a su máxima concentración, obtenida como resultado de su síntesis y de sus compuestos relacionados, y es utilizado exclusivamente como materia prima en la formulación de plaguicidas.
- Plaguicida formulado: Mezcla de uno o más plaguicidas técnicos, con uno o más ingredientes inertes o diluyentes, cuyo objeto es dar estabilidad al ingrediente activo o hacerlo útil y eficaz.

Modo de acción

- De contacto: Actúa principalmente al ser absorbido por los tejidos externos de la plaga.
- De ingestión: Debe ser ingerido por la plaga para su acción efectiva.
- Sistémico: Al aplicarse en plantas o animales se absorbe y traslada por su sistema vascular a puntos remotos del lugar en que se aplica y en los cuales actúa.
- Fumigante: Se difunde en estado gaseoso o de vapor y penetra por todas las vías de absorción.
- Repelente: Impide que las plagas ataquen.
- Defoliante: Causa la caída del follaje de las plantas.

Composición química

- Compuestos inorgánicos: Estos son compuestos que carecen de carbono. En este catálogo sólo se consideran los derivados de cobre, azufre, zinc y aluminio.
- Compuestos orgánicos: Son aquellos que contienen átomos de carbono en su estructura química, la mayoría son de origen sintético, fabricados a partir de compuestos químicos básicos. De acuerdo a esta clasificación se pueden encontrar una amplia variedad de grupos, a continuación, y a manera de ejemplo, se mencionan los más conocidos (Rey, 2013):

- Organoclorados (compuestos orgánicos que contienen cloro).
- Organofosforados (ésteres del ácido fosfórico).
- Carbamatos (sales o ésteres del ácido carbámico).
- Piretrinas (compuestos naturales extraídos de ciertas flores, como el crisantemo).
- Piretroides (compuestos sintéticos similares a las piretrinas).
- Bupiridilos (sales cuaternarias de amonio).

Adicionalmente se incluye en esta categoría a los neonicotinoides (compuestos orgánicos cuya estructura química es similar a la nicotina) y a los derivados warfarínicos (sustancias derivadas de 4-hidroxycumarina).

Por el organismo que controlan y grupo químico

El catálogo de plaguicidas de COFEPRIS (Alatorre *et al.*, 2016) clasifica a estos productos en siete categorías principales de acuerdo con el organismo que controlan:

- Insecticidas (control de insectos).
- Acaricidas (control de ácaros).
- Fungicidas (control de hongos y levaduras).
- Bactericidas y antibióticos (control de bacterias).
- Herbicidas (control de hierba y maleza).
- Rodenticidas (control de roedores).
- Molusquicidas (control de moluscos).

Además, se sabe que ciertas clases químicas de plaguicidas, son aplicables a determinados grupos de organismos como se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1. Clasificación por el tipo de organismo que controlan y grupo químico

Insecticidas	Acaricidas	Fungicidas	Bactericidas y antibióticos
Organofosforados	Carbinoles	Organomercuriales	Tetraciclinas
Organoclorados	Tiazolidínicos	Metoxiacrilatos	Óxidos metálicos (de cobre)
Carbamatos	Organoestañados	Triazoles	Sulfatos metálicos
Piretroides	Organoclorados	Benzimidazoles	Quinoleínas
Neonicotinoides	Piridazinonas	Derivados de benceno	Fosfonatos
Dicumarínicos	Pirroles	Bitiocarbamato	Carbamatos
Nitroguanidinas	Organofosforados		
Herbicidas	Rodenticidas	Molusquicidas	
Bupiridílicos	Derivados warfarínicos	Aldehídos	
Organoclorados	Indandionas	Fosfatos metálicos	
Tiocarbamatos	Cumarinas	Sulfatos metálicos	
Sulfitos	Sulfatos metálicos (de talio)	Carbamatos	
Imidazolinonas	Fosfuros	Inhibidor de la acetilcolinesterasa	
Triazinas	Pirimidinas		
Acetanilidas			
Benzonitrilos			

Modificado de González Marín (2015)

1.1.3. Los plaguicidas en el ambiente

Los efectos genotóxicos de los plaguicidas en los organismos no objetivo (humanos y los organismos biológicos) están dados por diversos factores tales como: tipo de compuesto químico (estructura molecular y propiedades fisicoquímicas), dosis, tiempo de exposición, ruta de entrada o absorción al cuerpo (González-Marín, 2015; Lehmann, 1997).

Las intoxicaciones y las muertes causadas por plaguicidas se deben en gran medida a la carencia de equipos de protección, al mal manejo que se hace de ellos, así como al desconocimiento de su manipulación (Gómez-Arroyo *et al.*, 2013). Como consecuencia de ello, pueden producirse efectos agudos, como quemaduras químicas de los ojos y piel; síntomas como cansancio, debilidad, mareo, cefalea, náusea, vómito, dolor abdominal, visión borrosa, falta de coordinación, confusión, diaforesis, contracciones musculares, en casos moderados; en los casos severos se puede presentar hipotensión, bradicardia, disnea, incontinencia, síncope, convulsiones y muerte, si estas condiciones no se atienden pronto (Pérez-Herrera *et al.*, 2012).

Además de intoxicaciones agudas, la exposición a plaguicidas durante largos periodos a bajos niveles de exposición puede producir efectos crónicos severos tales como malformaciones congénitas, daños al sistema nervioso central, efectos mutagénicos, distintos tipos de cáncer, daños al sistema inmunitario y lesiones a la piel, los ojos y pulmones, entre otros (Chelala, 2004).

Persistencia de plaguicidas

La presencia de residuos de plaguicidas en el medio depende en gran medida del grado de persistencia de los plaguicidas; mientras unos se degradan con rapidez, otros son muy persistentes y para su desaparición precisan de amplios periodos de tiempo. En muchos casos, el suelo y las aguas subterráneas se convierten en reservas ambientales de estos residuos (González-Marín, 2015). Hablar sobre persistencia de los plaguicidas en el medio resulta ser un tema bastante amplio, pues influyen diversos parámetros, entre los que se puede mencionar: las propiedades tóxicas del plaguicida, su degradabilidad y movilidad en el medio, la cantidad aplicada, método de aplicación y la intensidad de empleo (Meneses, 2001).

Además de los parámetros antes mencionados, el tipo de suelo también influye en la movilidad del plaguicida en el ambiente. La retención de un plaguicida en suelo está afectada fundamentalmente por los procesos de adsorción, aunque también incluye la absorción en la matriz del suelo y organismos (microorganismos y plantas), los suelos arcillosos y orgánicos retienen más residuos que los arenosos (Del Puerto *et al.*, 2014). La retención, además de controlar y ser controlada por los procesos de transformación química y biológica, influye en el transporte hacia la atmósfera, el agua subterránea y el agua superficial (Beltrán *et al.*, 1995). Si el plaguicida es móvil, existe la preocupación de contaminación de fuentes de agua (Alatorre *et al.*, 2016). El principal beneficio derivado de la adsorción de los plaguicidas es que, generalmente, se reduce la

lixiviación, aunque su disminución puede ser debido también a otros factores como los cambios estructurales en la porosidad del suelo inducidos por el incremento de MO (materia orgánica) en el mismo (Escudero-García, 2015).

En función de la persistencia en suelo de los plaguicidas, se pueden catalogar como (Alatorre *et al.*, 2016):

- Ligeramente persistentes: Menos de cuatro semanas.
- Poco persistentes: De cuatro a veintiséis semanas.
- Moderadamente persistentes: De veintisiete a cincuenta y dos semanas.
- Altamente persistentes: Más de un año y menos de veinte.
- Permanentes: Más de veinte años.

Tabla 2. Ejemplos de la persistencia de algunos plaguicidas

Plaguicida	Persistencia en suelo (semanas)
Organoclorados	
Aldrín	530
Dieldrín	312
Endrín	624
DDT	546
Hexaclorobenceno (HBC)	208
γ- Hexaclorohexano (γ-HCH)	728
Organofosforados	
Malatión	2
Paratión	8
Forato	2
Carbamatos	
Carbaryl	2
Carbofurán	8-16
Varios	
Diclorvos	8
Captan	1
2,4,5-T	1-12
Cloruro de etilmercurio	Permanente

INE (2000)

Los mayores riesgos se presentan con la aplicación de algunos plaguicidas organoclorados, que son de eliminación más difícil, persistiendo en el suelo más tiempo (Del Puerto *et al.*, 2014). Meneses (2001) considera que los factores que influyen de forma directa en el destino de los plaguicidas en el suelo son, en orden de prioridad:

1. Tipo de suelo. Este es el factor más importante que influye en el equilibrio de adsorción de los plaguicidas; las arcillas y la materia orgánica tienen altas cantidades de intercambio catiónico. La adsorción de plaguicidas para sitios cargados negativamente puede ocurrir por atracción dipolo- dipolo, puentes de hidrógeno, o por enlace iónico. Los suelos con bajo contenido en carbono orgánico (CO) tienen una capacidad pequeña para retrasar la movilidad de los

plaguicidas ya que, la materia orgánica (MO) y más concretamente las sustancias húmicas, constituyen el principal adsorbente de los plaguicidas (Escudero-García, 2015).

2. Naturaleza del plaguicida. La estructura del plaguicida determina su índice de adsorción, el cual es influido por la solubilidad, también influye la formulación del plaguicida en su persistencia en el suelo, ya que los de tipo granular son usualmente más persistentes, los polvos humectables y polvos, por el contrario, son más bajos en su persistencia que las preparaciones emulsificadas.
3. Contenido de humedad del suelo. Para suelos moderadamente ligeros, es más probable que un plaguicida se adsorba cuando los suelos están secos.
4. Potencial hidrógeno (pH) del suelo. El destino del plaguicida en el suelo varía con el pH, pues éste influye en el fenómeno de adsorción y en la degradación química, observándose que la adsorción es más alta en suelos ácidos;
5. Temperatura del suelo. La adsorción de plaguicidas en el suelo es un proceso exotérmico, pues cuando los enlaces hidrógeno o iónicos se forman, el calor se libera. Así cuando la temperatura del suelo se incrementa, el calor interno puede romper los enlaces y causar la desadsorción de moléculas de plaguicidas, por lo tanto, a altas temperaturas se pueden considerar más moléculas de plaguicidas disponibles en la disolución del suelo.

Movilidad de plaguicidas

El proceso de movilidad de un plaguicida en suelo comienza cuando éste entra en contacto con la superficie del sitio. La primera zona impactada es la zona no saturada. Los principales procesos que ocurren dentro de la zona no saturada son: volatilización, sorción, degradación, advección y difusión (Calva-Olvera, 2016). En dicha zona pueden ser retenidos en la matriz sólida, transformados o degradados por medio de reacciones químicas, fotoquímicas o biológicas, y movilizados hacia otros compartimentos ambientales (atmósfera e hidrósfera). La retención es consecuencia de la interacción de los plaguicidas con la fase sólida del suelo, generalmente restringe su movilidad previniendo la contaminación de otros compartimentos ambientales y en algunos casos reduce su disponibilidad para microorganismos y plantas, con lo que favorece la acumulación y persistencia de estas sustancias en el ambiente edáfico (Avilés-Junco, 2017).

Las sustancias que pasan en esta primera capa y que llegan a la zona no saturada con menos materia orgánica y arcilla tienen una movilidad y una persistencia más alta. Los subsuelos con capas o fisuras con alta porosidad (por ejemplo, formaciones fracturadas consolidadas) crean flujos preferenciales y permiten un desplazamiento vertical de los contaminantes más rápido, lo que se traduce en movilidades mayores (Ruepert *et al.*, 2005).

Enseguida se encuentra la franja capilar, en esta zona existen fluctuaciones del nivel freático del acuífero, que se dan por las temporadas de lluvia y las de sequía.

En esta zona se lleva a cabo la adsorción. Finalmente se encuentra la zona saturada, donde se encontrará disuelto el plaguicida y comienza la difusión en el agua

subterránea. La migración del contaminante es limitada en primera instancia por la textura del sitio, es decir, por la sorción seguido por la difusión en el agua en la fase líquida (Calva-Olvera, 2016). En otras palabras, los plaguicidas son lixiviados por el agua de percolación llegando hasta los cuerpos de agua subterráneos, o bien pueden ser arrastrados por el agua de escorrentía (ya sea en solución o adsorbidos a partículas sólidas suspendidas) representando un riesgo de contaminación para los cuerpos de agua superficiales (Avilés-Junco, 2017).

Si un plaguicida llega finalmente al agua subterránea indica en la mayoría de las veces, un uso durante prolongados períodos de tiempo, asimismo se debe a la interacción entre las propiedades intrínsecas de estas sustancias y otro tipo de factores, como ya se ha mencionado anteriormente (Ruepert *et al.*, 2005).

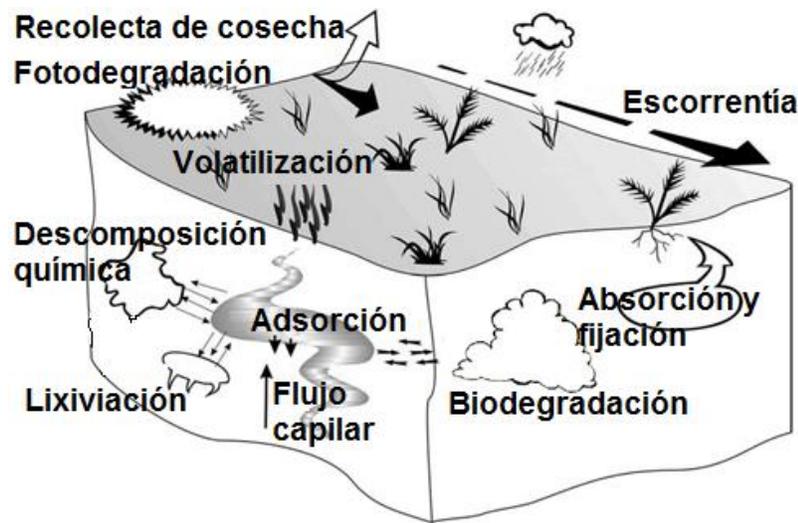


Figura 1. Comportamiento de los residuos de plaguicidas en suelos

(Diagrama modificado de Andreu y Picó, 2004)

Además del proceso de movilidad antes descrito, existe la posibilidad que el plaguicida se disipe rápidamente en el suelo. Se trata de un proceso de mineralización y el resultado de la conversión de plaguicidas en compuestos más simples como H_2O , CO_2 y NH_3 . Si bien, parte de este proceso es resultado de reacciones químicas, por ejemplo, hidrólisis y fotólisis, el principal instrumento de mineralización es el metabolismo y catabolismo microbiológico. La microbiota del suelo utiliza los plaguicidas como fuente de carbono y otros nutrientes. Algunos productos químicos (por ejemplo, el ácido 2,4-D) se descomponen muy rápidamente en el suelo, mientras que otros resisten durante más tiempo (2,4, 5-T). Algunos productos químicos son muy persistentes y tardan mucho tiempo en descomponerse (por ejemplo, la atrazina) (FAO, 2016). La degradación y transformación son procesos que alteran la naturaleza química de los plaguicidas, pueden conducir a su mineralización y eliminación del ambiente, o bien pueden llevar a la formación de subproductos o metabolitos con mayor o menor toxicidad que el compuesto original. Los plaguicidas que no se retienen ni son degradados pueden

movilizarse fuera del suelo por volatilización (proceso que implica su distribución desde el suelo hacia la atmósfera), (Avilés-Junco, 2017).

1.2. Plaguicidas en México

El uso de plaguicidas agrícolas en México inició a finales del siglo XIX (Albert, 2005). A partir de 1947 comenzó la producción de ingredientes activos y para 1994 México se convirtió en el principal importador de plaguicidas en América Latina (Albert 2005; Cortés-Genchi *et al.*, 2008).

La introducción de algunos plaguicidas agrícolas a nuestro país fue posterior al retiro de su registro o la reducción de su uso en otros países, como Canadá y EUA, debido a que se comprobó su peligrosidad para el medio ambiente y la salud; sin embargo, por deficiencias en las políticas públicas, en México continuaron usándose durante algún tiempo, como el caso de los organoclorados. Estos fueron restringidos más adelante y dieron lugar a los organofosforados y carbamatos (Pérez Herrera *et al.*, 2012).

La Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura (FAO por sus siglas en inglés) reporta que, en México, tan solo en el año 2016, se emplearon 29,010 toneladas de fungicidas, 9,622 toneladas de herbicidas y 8,585 toneladas de insecticidas, como se muestra en la Figura 2, para uso agrícola (FAO, 2017). Asimismo, se muestra la evolución del uso de los agroquímicos totales, que ha aumentado en los últimos 15 años.

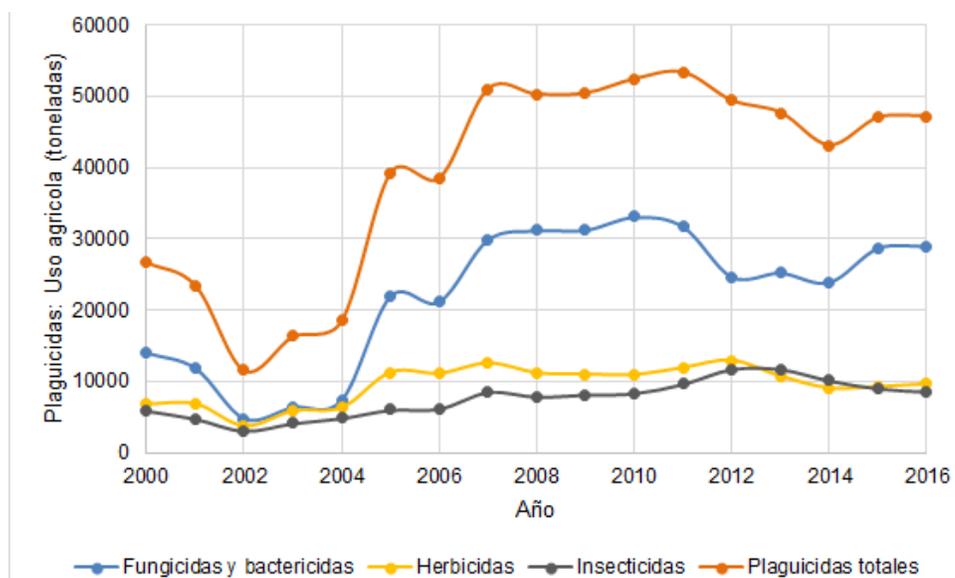


Figura 2. Estadística de uso de agroquímicos en México 2000-2016

(Tomado de FAO, 2017)

1.2.1. Plaguicidas en Yucatán

En el estado de Yucatán existen dos principales zonas agrícolas conocidas como la zona hortícola norte y la zona citrícola sur. Dichas zonas representan el mayor consumo de plaguicidas en el estado (ver Figura 3, Alvarado-Mejía *et al.*, 1997). Actualmente en Yucatán no hay programas de monitoreo para determinar la calidad química del agua, y no hay estrategias de prevención en relación a las condiciones de salud causadas por los agroquímicos (Polanco *et al.*, 2015).

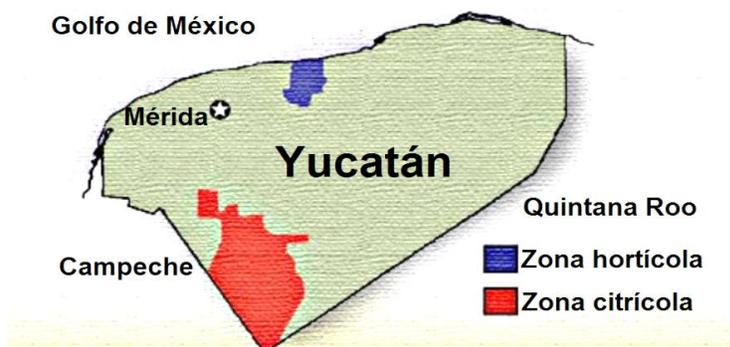


Figura 3. Mapa de la región hortícola norte y la región citrícola sur

(Tomado de Alvarado *et al.*, 1997)

Tabla 3. Frecuencia de horticultores que utilizan plaguicidas en dos zonas estudiadas de Yucatán reportados por Alvarado-Mejía *et al.* (1994)

Plaguicida	Zona Norte (n= 80)	%	Zona Sur (n= 262)	%	Toxicidad
Paraquat	74	92	195	74	Moderada
Endosulfán	66	83	16	6	Moderada
Diazinon	42	52	8	3	Moderada
Metamidofos	40	50	72	27	Alta
Permetrina	16	20	-	-	Sin riesgo agudo
Naled	10	12	-	-	Moderada
Metomilo	2	2	72	27	Alta
Omethoate	2	2	42	16	Alta
Maneb	1	1	68	26	Sin riesgo agudo
Carbofuran	1	1	51	19	Alta
Lindano	1	1	-	-	Moderada
2,4-D	-	-	113	43	Moderada
Clorpirifos	-	-	60	23	Moderada
Paratión metílico	-	-	60	23	Extrema
Atrazina	-	-	58	22	Sub riesgo agudo
Malation	-	-	27	10	Ligera
Oxicloruro de cobre	-	-	24	9	Ligera
Benomilo	-	-	18	7	Sin riesgo agudo
Diuron	-	-	14	5	Sin riesgo agudo
Monocrotofos	-	-	14	5	Alta
BHC	-	-	5	2	Moderada

Alvarado-Mejía *et al.* (1994)

Desde hace más de 20 años se han realizado investigaciones sobre el uso de plaguicidas en la región. Alvarado-Mejía *et al.* (1994) reportan que a través de encuestas directas pudieron obtener información sobre los plaguicidas utilizados en dos zonas hortícolas del estado de Yucatán. Delimitaron dos zonas de estudio, en el norte y en el sur (Dzidzantún y Muna, respectivamente). En la zona norte predominaron los insecticidas organofosforados y organoclorados (diazinón, metamidofós y endosulfán). En la zona sur predominaron los insecticidas organofosforados, carbamatos y los herbicidas derivados del bupiridilo. En Tabla 3 se muestra el resumen de los resultados obtenidos por estos autores.

En el año de 1998, en la región noreste del estado de Yucatán, se realizó una investigación de campo (Vázquez *et al.*, 1998) para determinar cuáles eran los plaguicidas que se encontraban en las zonas agrícolas de esa región. Los resultados se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4. Diez plaguicidas de uso más frecuente en el noreste de Yucatán reportados por Vázquez *et al.* (1998)

Nombre químico	Grupo químico	Tipo de acción	Cantidad utilizada en un año (litros)
Mancozeb	Tiocarbamato	Fungicida	9,640
Captán	Dicarboximida	Fungicida	6,750
Paraquat	Bipiridílico	Herbicida	5,926
Oxicloruro de cobre	Cúprico	Fungicida	4,556
Metamidofós	Organofosforado	Insecticida	4,209
Benomilo	Carbamato	Insecticida	3,000
Paraquat-diquat	Bipiridílico	Herbicida	2,900
Clorotalonilo	Benzonitrilo	Herbicida	2,440
Dimetoato	Organofosforado	Insecticida	1,433
Endosulfán	Clorado	Insecticida	975

Vázquez *et al.*, (1998)

Además de conocer cuáles eran los plaguicidas más usados, Polanco *et al.* (2015), realizaron un estudio para determinar la percepción del análisis de riesgo relacionado con el uso de plaguicidas organoclorados. Determinaron que existe una percepción de riesgo baja relacionada con la salud y el ambiente debido al uso de plaguicidas. Encontraron que el 86% de los entrevistados aplican agroquímicos y que el 95% de ellos no usa algún tipo de medida de seguridad (mascarilla de protección respiratoria, ropa aislante e independiente de la ropa de casa, guantes y gafas de protección) para su aplicación. 88% de los agricultores piensan que los agroquímicos no contaminan al cultivo o comida; el 87% creen que el viento termina por dispersar a los agroquímicos o que simplemente se disuelven en el aire; el 94% creen que los agroquímicos no contaminan el agua subterránea; el 82% creen que los agroquímicos no contaminan el suelo; el 66% creen que los agroquímicos no dañan la salud humana; el 51% de los agricultores no saben acerca de la contaminación; 78% no consideran que la aplicación de plaguicidas en el interior sea un riesgo; el 49% de los entrevistados creen que la contaminación es la basura visible solamente.

Efectos de los plaguicidas en los agricultores de Yucatán

En Yucatán se dieron cambios que han favorecido que los agricultores entren en contacto con sustancias químicas de distinto grado de toxicidad, y para cuyo manejo en general no tienen suficiente capacitación ni entrenamiento. Entre los factores de riesgo relacionados con el manejo de plaguicidas en el ámbito laboral de los trabajadores agrícolas, se encuentran los siguientes: la falta de equipo de protección personal para mezclar y aplicar los plaguicidas; el desconocimiento de los tiempos de seguridad entre la aplicación y la cosecha; los horarios inadecuados de aplicación; el inadecuado desecho de los residuos y el de los envases vacíos de los plaguicidas; el predominio de la bomba manual en malas condiciones por falta de mantenimiento y el empleo de ingredientes activos restringidos o prohibidos por las Naciones Unidas y los Estados Unidos de América (Pérez Herrera *et al.*, 2012).

1.3. Regulación de los plaguicidas en México

En la década de los ochenta, en el marco institucional y jurídico con relación a los plaguicidas se publicó el decreto de creación de la Comisión Intersecretarial para el Control del Proceso y Uso de Plaguicidas, Fertilizantes y Sustancias Tóxicas (CICOPLAFEST), organismo que agrupa diversas Secretarías tales como la de Salud (a través de la Comisión Federal de Protección Contra Riesgos Sanitarios, COFEPRIS), Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT), Agricultura, Ganadería, Desarrollo Rural, Pesca y Alimentación (SAGARPA) y de Economía. En 2004, como parte de las actividades que desarrolla CICOPLAFEST, se publicó el Reglamento en Materia de Registros, Autorizaciones de Importación y de Exportación y Certificados de Exportación de Plaguicidas, Nutrientes Vegetales y Sustancias y Materiales Tóxicos o Peligrosos, instrumento a través del cual se controla el ingreso al comercio de estos productos (Cortinas, 2004).

La regulación ambiental de plaguicidas y de sus desechos considerados como residuos peligrosos se aborda desde 1988 a través de la Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente (LGEEPA) (Gómez Arroyo *et al.*, 2013).

En el artículo 134 de la LGEEPA se establece que la utilización de plaguicidas, fertilizantes y sustancias tóxicas, debe ser compatible con el equilibrio de los ecosistemas y debe considerar sus efectos sobre la salud humana a fin de prevenir los daños que pudiera ocasionar. Asimismo, se menciona que deberán llevarse a cabo acciones para recuperar o restablecer las condiciones en los suelos contaminados por la presencia de materiales o residuos peligrosos.

En el artículo 143 de la LGEEPA se dispone que los plaguicidas, fertilizantes y sustancias tóxicas quedarán sujetos a las normas oficiales mexicanas que expidan en el ámbito de sus respectivas competencias, las Secretarías de Agricultura, Ganadería, Desarrollo Rural, Pesca y Alimentación, de Salud y de Economía. Se previó también en el mismo artículo que el reglamento de esta Ley establezca la regulación, que dentro del mismo marco de coordinación deberá observarse en actividades relacionadas con dichas sustancias o productos, incluyendo la disposición final de sus residuos,

empaques y envases vacíos, medidas para evitar efectos adversos en los ecosistemas y los procedimientos para el otorgamiento de las autorizaciones correspondientes.

A su vez, la LGEEPA, su Reglamento en Materia de Residuos Peligrosos y la norma oficial mexicana NOM-052-ECOL-1993 establece las características de los residuos peligrosos, el listado de los mismos y los límites que hacen a un residuo peligroso por su toxicidad al ambiente. Establece que los plaguicidas obsoletos y sus desechos se deben manejar como residuos peligrosos y sus generadores o poseedores deben darse de alta ante la Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT) e informar periódicamente acerca de la forma de manejo a la que los someten.

Asimismo, se publica y actualiza regularmente el Catálogo Oficial de Plaguicidas de COFEPRIS, que contiene información relevante al manejo seguro y ambientalmente adecuado de los productos que cuentan con registro.

1.3.1. Normas Oficiales Mexicanas (NOM) por etapas de proceso de plaguicidas

Obtención, elaboración, fabricación y formulación

De acuerdo con Alatorre *et al.* (2016) se tienen las siguientes NOM que regulan el proceso de obtención, fabricación, formulación, comercialización, uso y aplicación de plaguicidas.

SSA (Secretaría de Salud)

- NOM-047-SSA1-2011. Salud ambiental. Índices biológicos de exposición para el personal ocupacionalmente expuesto a sustancias químicas.
- NOM-048-SSA1-1993 Que establece el método normalizado para la evaluación de riesgos a la salud como consecuencia de agentes ambientales.

SAGARPA (Secretaría de Agricultura, Ganadería, Desarrollo Rural, Pesca y Alimentación)

- NOM-034-FITO-1995. Por la que se establecen los requisitos y especificaciones fitosanitarias para el aviso de inicio de funcionamiento que deben cumplir las personas físicas y morales interesadas en la fabricación., formulación, formulación por maquila, comercialización e importación de plaguicidas agrícolas. DOF 24 de junio de 1996.

Envase y embalaje

- NOM-232-SSA1-2009. Plaguicidas: que establece los requisitos del envase, embalaje y etiquetado de productos grado técnico y para uso agrícola, forestal, pecuario, jardinería, urbano, industrial y doméstico.

Etiquetado y hojas de datos de seguridad

SSA

- NOM-232-SSA1-2009. Plaguicidas: que establece los requisitos del envase, embalaje y etiquetado de productos grado técnico y para uso agrícola, forestal, pecuario, jardinería, urbano, industrial y doméstico.
- NOM-182-SSA1-2010 Etiquetado de nutrientes vegetales.

Comercialización

SSA

- NOM-048-SSA1-1993. Que establece el método normalizado para la evaluación de riesgos a la salud como consecuencia de agentes ambientales. DOF 29 noviembre 1995.

SAGARPA

- NOM-034-FITO-1995 Por la que se establecen los requisitos y especificaciones fitosanitarias para el aviso de inicio de funcionamiento que deben cumplir las personas físicas y morales interesadas en la fabricación., formulación, formulación por maquila, comercialización e importación de plaguicidas agrícolas. DOF 24 de junio de 1996.

Uso y aplicación

SSA

- NOM-047-SSA1-2011. Salud ambiental. Índices biológicos de exposición para el personal ocupacionalmente expuesto a sustancias químicas
- NOM-048-SSA1-1993 Que establece el método normalizado para la evaluación de riesgos a la salud como consecuencia de agentes ambientales.
- NOM-256-SSA1-2012. Condiciones sanitarias que deben cumplir los establecimientos y personal dedicados a los servicios urbanos de control de plagas mediante plaguicidas. Asimismo, menciona las buenas prácticas en el uso de plaguicidas durante la aplicación: seguir las recomendaciones del fabricante plasmadas en la etiqueta (considerando las dosis de aplicación que la etiqueta marque), uso de equipo de protección, aseo personal después de la aplicación.

SAGARPA

- NOM-052-FITO-1995 Por la que se establecen los requisitos y especificaciones fitosanitarias para presentar el aviso de inicio de funcionamiento por las personas físicas o morales que se dediquen a la aplicación aérea de plaguicidas agrícolas. DOF 10 de junio de 1997.

Disposición de envases vacíos

Respecto al instrumento legal relacionado con el manejo y disposición de los envases vacíos de agroquímicos, el 26 de diciembre de 2017 se adicionó el artículo 47-K a la Ley de Sanidad Vegetal. El cual establece que la Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales promoverá, dentro de sus respectivos ámbitos de competencia y de conformidad con las disposiciones aplicables, la reducción de contaminación durante la producción primaria de vegetales, mediante la recolección de envases vacíos que contuvieron plaguicidas, con la finalidad de fortalecer las BPA (Buenas prácticas agrícolas), proteger los recursos naturales, prevenir riesgos de daño en la salud animal, humana y al medio ambiente.

Debido al reciente anexo a la ley antes mencionada por sensibilizar y capacitar a productores agrícolas y usuarios domésticos en el adecuado manejo de estos envases, el avance de difusión del conocimiento y aplicación será lento.

Pese a que se cuenta con la NOM-052-ECOL-1993, la cual establece las características de los residuos peligrosos, el listado de los mismos y los límites que hacen a un residuo peligroso por su toxicidad al ambiente, no se tiene un manejo ambientalmente adecuado de los envases. Debido a esta problemática, SAGARPA en conjunto con diversos comités estatales han establecido el programa BUMA (Buen Uso y Manejo de Agroquímicos), el cual pretende dar a conocer a los agricultores y usuarios de plaguicidas, cuales son los requerimientos mínimos para hacer un buen uso de los productos.

Entre los puntos que da a conocer el programa BUMA incluye información acerca del equipo de protección, recomendaciones antes, durante y después de hacer uso de los plaguicidas y el triple lavado de los envases.

A continuación, se describe el panorama general de la disposición de los envases y los efectos que puede generar al ambiente.

1.4. Panorama de la disposición de los envases vacíos de plaguicidas

Debido al creciente uso de agroquímicos durante los últimos años, se han presentado distintos problemas en el manejo de los residuos que contienen este tipo de sustancias químicas. Se ha observado que los envases vacíos que contienen los agroquímicos han sido utilizados por los mismos agricultores, lo cual produce serios problemas de intoxicación. Por otro lado, dichos envases son dispuestos de forma irresponsable en ríos, arroyos o zanjas los cuales pueden quemarse o enterrarse produciendo focos de contaminación en agua superficial, tierra, aire y aguas subterráneas (Márquez-Ortiz, 2015; Seoáñez, 1998).

La incorrecta disposición de envases vacíos de agroquímicos, utilizados en el campo genera contaminación. Diversos países han establecido planes de manejo para los

envases vacíos de agroquímicos. En Australia y Canadá, por ejemplo, se han logrado implementar exitosamente programas de recolección y recuperación de envases. En Alemania, se recolectan los envases triplemente lavados y se incineran en hornos siderúrgicos o de cemento, o bien se reutilizan para fabricar materiales para la construcción, operación que a la fecha se llevan a cabo con éxito (PMINAEV, 2007).

En Holanda se arrojan los envases vacíos a rellenos sanitarios; en algunos estados de Estados Unidos de América también se acepta esta práctica. Chile es el único país latinoamericano en el cual se autoriza llevarlos a rellenos sanitarios, con la condición que los envases hayan pasado por un proceso de limpieza y con la recomendación de que los envases a eliminar en rellenos sanitarios, sean triturados, para evitar recolección y reutilización. En Estados Unidos de América los envases con “triple lavado” no se consideran como residuos peligrosos y de acuerdo a la disposición de la USEPA, su eliminación se puede realizar en rellenos sanitarios controlados (PMINAEV, 2007).

En México, la Dirección General de Materiales, Residuos y Actividades Riesgosas, determinó mediante el oficio DOO.800/006805 que los envases de agroquímicos pueden ser considerados como residuos no peligrosos para su manejo siempre y cuando se haya realizado el procedimiento del triple lavado. Este oficio fue remitido a la Asociación Mexicana de la Industria Fitosanitaria A.C. el 14 de octubre de 1997.

De acuerdo con la AMIFAC el 90% de estos desechos, carece del tratamiento apropiado, esta misma Asociación informa que de las 3,000 toneladas (30 millones de envases) que se generan, únicamente se recolectan 300 mil en sus centros de acopio (AMIFAC, 2012).

Se ha tratado de abordar esta situación desde distintos ángulos, pero no se ha logrado de una manera eficiente, ya que los agricultores creen que el manejo de los envases no es su responsabilidad sino del gobierno y de los fabricantes de los mismos (PLAMREVP, 2012).

Debido a la problemática anterior, se han estructurados planes de manejo de envases, los cuales tienen como fin garantizar que los envases vacíos no sean utilizados para un segundo uso.

El Programa Nacional de Recolección de Envases Vacíos de Agroquímicos y Afines (PNREVAA) ha operado en diversas entidades federativas de nuestro país, en estrategia conjunta con algunas asociaciones civiles como Amocali A.C. y PROCCYT A.C., a través de los Comités Estatales de Sanidad Vegetal y varios gobiernos estatales. Para la recolección de los envases vacíos han tenido que construir centros especiales para su almacenamiento, CAT (Centros de Acopio Temporal) y CAP (Centros de Acopio Primario), para su posterior disposición final.

El programa actualmente opera en 64 Centros de Acopio Temporales (CAT) y 920 Centros de Acopio Primarios (CAP), con presencia en la mayoría de las entidades federativas del país. Quienes han reportado desde hace algunos años las cantidades de recipientes vacíos de agroquímicos recolectados y los mecanismos que llevan a cabo para la disposición final de los envases. Tan solo en el año 2016, Amocali A.C. reportó la recepción de 49 toneladas de envases vacíos de en la zona de la Península de

Yucatán (19 corresponden al estado de Yucatán), sumando un total de 2357 toneladas a nivel nacional (Amocali, 2017).

Sin embargo, la cantidad recolectada solamente representó el 42.6% del total de envases vacíos generados. Por lo que, las tareas por realizar para recuperar el cien por ciento de los envases usados son necesarias para así prevenir acumulación de envases a cielo abierto, tratando de reducir las afectaciones en la salud de trabajadores que aplican los plaguicidas.

Los componentes de un programa de recuperación de envases son los siguientes (PROCCYT, 2016):

1. Identificación y recolección de los envases vacíos.
2. Triple lavado y perforado.
3. Llevar a Centro de Acopio Primario.
4. Traslado a Centro de Acopio Temporal.
5. Triturado o compactado.
6. Traslado a planta de reciclaje o a horno.

La recolección de estos envases con el triple lavado debe hacerse siguiendo la cadena de distribución, pero a la inversa, esto es, que el usuario final lo devuelva al distribuidor al que lo compró, para de ahí pasar al centro de acopio y finalmente al reciclador.

La industria, conjuntamente con las autoridades gubernamentales responsables, ha establecido un convenio de concentración para limpiar el campo de envases vacíos de agroquímicos, denominado “Programa Nacional Conservemos un Campo Limpio”, cuyos objetivos son:

- Evitar la contaminación de mantos acuíferos y canales de riego
- Utilizar óptimamente los productos agroquímicos
- Evitar la reutilización de envases
- Evitar la acumulación de envases en el campo
- Evitar la que de los mismos y la contaminación resultante
- Establecer formas de manejo y eliminación racional y segura de los envases.

Asimismo, con la instauración de un programa se pretende implementar la cultura del triple lavado de los envases al momento de preparar la mezcla en el campo. A continuación, se explica en qué consiste el triple lavado y las concentraciones que se obtienen en cada una de las etapas.

1.4.1. Triple lavado de envases

El triple lavado es la primera etapa para disponer correctamente los envases de productos para la protección de cultivos y afines. La técnica consiste en enjuagar 3 veces el envase al momento de realizar la mezcla para la aplicación. El procedimiento se menciona a continuación (Amocali, 2017):

1. Vaciar el contenido en la mochila de aplicación o en el tanque mezclador.

2. Antes de hacer la aplicación agregar agua limpia al envase vacío hasta la cuarta parte de su capacidad y taparlo, agitar con la tapa hacia arriba durante 30 segundos y vaciar el contenido en el tanque de la mezcla. Volver a llenar con agua limpia hasta la cuarta parte y agitarlo con la tapa hacia abajo, finalmente volver a vaciar y llenar hasta la cuarta parte y agitarlo con la tapa de lado por 30 segundos y escurrir el envase.
3. Después de hacer el triple lavado perforar el fondo o cualquier parte del envase para evitar su reutilización. Guardar los envases vacíos en bolsas de plástico transparente con las tapas por separado en la misma bolsa.

Existen diversos factores por los cuales resulta conveniente la realización del triple lavado de envases una vez que todo el contenido ha sido utilizado. Pueden mencionarse tres factores: economía, seguridad y ambiente (Castelli, 2003). Economía debido al aprovechamiento total del producto, seguridad en lo que respecta al manipuleo y disposición posterior de los envases y al ambiente referido a la protección de la atmósfera, suelo y aguas subterráneas y superficiales (Castelli, 2003). Al enjuagar y agregar el lavado residual al tanque, no se desperdicia contenido del plaguicida, de esta manera se minimizan los riesgos de contaminación (FAO/WHO, 2008).

En caso de no realizar ningún enjuague, los residuos pueden llegar hasta 2% de su contenido inicial, dependiendo de la solubilidad del producto, lo que representa un costo muy elevado. Productos muy solubles en agua, son mucho más fácil de eliminar, que las emulsiones suspendibles u oleosas (PLAMREVP, 2012; FAO/WHO, 2008).

El PLAMREVP (2012) reporta algunos resultados de pruebas que se han llevado a cabo con la realización de 3 lavados consecutivos, determinando los residuos en cada una de las etapas.

Tabla 5. Estudio de los tres lavados consecutivos de los envases de plaguicidas

Ingrediente activo en el plaguicida	Concentración de ingrediente activo original en el producto (g/L)	1er lavado (% de efectividad)	2do lavado (% de efectividad)	3er lavado (% de efectividad)
Atrazina	480	96.611	99.974	99.998
Malatión	600	99.158	99.997	99.999
2,4-D Amina	480	99.336	99.994	99.999
Carbofurán	480	98.185	99.885	99.990
Endosulfán	360	98.971	99.951	99.970
Paraquat	240	98.811	99.982	99.999
Azinfor metil	240	97.496	99.965	99.996

PLAMREVP (2012)

FAO/WHO (2008) reporta una serie de pruebas realizadas para demostrar la efectividad del triple enjuague. La siguiente tabla exhibe el resultado del experimento para determinar la cantidad de ingrediente activo remanente en un envase en cada etapa del enjuague triple.

Castelli (2003) menciona que, con la realización del tercer lavado, la concentración de los envases no supera las 30 ppm en más del 70% de los envases (de una muestra

realizada a partir de 90 envases), o sea que es menor al 0.003% del contenido original, concluyendo que con el triple lavado se elimina el 99.999% de los restos de productos fitosanitarios.

Tabla 6. Estadísticas del triple lavado de un envase de plaguicida

Ingrediente activo de 1 onza (28 g) de líquido en un envase de 5 galones (22.5 L)		
Etapa de lavado	Residuo de plaguicida	Porcentaje remanente
Después de escurrir	14.2 g	100.0%
Después del 1er lavado	0.2 g	1.4%
Después del 2do lavado	0.003 g	0.021%
Después del tercer lavado	0.00005 g	0.00035%

FAO/WHO (2008)

Además del triple lavado, es posible realizar otro tipo de técnicas; una de ellas es el enjuague a presión, que permite lavar los envases con una manguera al tiempo que el contenido va cayendo en el tanque de la pulverizadora (Castelli, 2003). En algunos otros casos, las formulaciones de plaguicidas son reactivas al agua y, si se utiliza el triple enjuague, podría haber una reacción violenta, por lo cual es conveniente en estos casos realizar el enjuague con algún tipo de solvente orgánico (FAO-WHO, 2008).

Como puede verse, el triple lavado es una acción sencilla y con alta eficiencia en la eliminación de plaguicidas de los envases usados, el problema es que esta práctica no es conocida por muchos de los agricultores, al menos en la zona de estudio de este trabajo, y por lo tanto el mal manejo de los envases vacíos persiste en el campo mexicano con un potencial de afectación al suelo y agua subterránea.

1.5. Paraquat

1.5.1. Características generales

El paraquat (1,1'-dimetil-4,4'-bipiridilo) es un compuesto cuaternario de amonio que forma parte de los herbicidas bipiridilos (Calva-Olvera, 2016). Los bipiridilos son herbicidas sólidos, insípidos, inodoros y muy solubles en agua. Dentro de este grupo se consideran el paraquat y el diquat. En disolución, el paraquat se utiliza como herbicida de contacto para destruir las partes verdes de las plantas en presencia de la luz solar (PLAGBOL, 2008). Es un herbicida no selectivo utilizado para la desecación de cualquier tipo de cultivos (Maya *et al.*, 2011; Moctezuma *et al.*, 2003). Es utilizado para controlar maleza de muchos sitios agrícolas y de uso no agrícola. También es utilizado como un defoliante en cultivos, como el algodón, con anterioridad a la cosecha (USEPA, 2013).

Es de acción rápida sobre las plantas y se inactiva rápidamente en contacto con el suelo, por adsorción con los minerales, sobre todo si se trata de barro (Bonavía, 1991). Es inmovilizado por adsorción a plantas y partículas del suelo. En agricultura, se aplica en dosis de 4 litros de fórmula de producto químico por hectárea (PQ/ha) (Gagnetten, 2002).

El paraquat lleva ese nombre sólo para el catión, cuando está en forma de cloruro es aparentemente debido a que se encuentra ionizado (Calva-Olvera, 2016). Las preparaciones comerciales de paraquat son disoluciones concentradas de sales de cloruro o metilsulfato del compuesto (dicloruro de paraquat o dimetil sulfato de paraquat, respectivamente) que deben ser diluidas en agua antes de su aplicación, Para la eliminación de malezas, el paraquat se aplica en dosis de 0.56 a 2.42 kg/ha cuando se trata de su sal de cloruro (Isenring, 2011).

Antes de conocer sus propiedades como herbicida era utilizado como indicador redox (Bonavía, 1991). El paraquat se encuentra al alcance de los agricultores desde hace más de 40 años y actualmente es el segundo agroquímico más vendido en el mundo, solo por detrás del glifosato (Benbrook, 2016). Las propiedades herbicidas del paraquat fueron descubiertas en 1955 y el principio activo fue introducido en los mercados mundiales en 1962 con el nombre de la marca Gramoxone®, comercializada por Syngenta, que es el mayor productor de paraquat en el mundo, acaparando el 50% del mercado del herbicida. Su presentación comercial es en solución acuosa al 20 o al 40% (Hernández, 2008; Isenring, 2011).

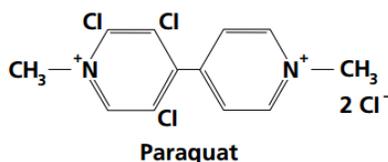


Figura 4. Estructura de la molécula de paraquat

(Tomado de USEPA, 2013)

El paraquat está prohibido en la Unión Europea, además, la USEPA ha incluido al paraquat en la lista prioritaria de químicos peligrosos, estableciendo un nivel equivalente para agua de consumo humano de 200 µg/L y un nivel máximo de contaminación de 3 µg/L para paraquat en agua de consumo humano (Maya *et al.*, 2011).

Está clasificado por la OMS (Organización Mundial de la Salud), de acuerdo con su toxicidad en agua, como clase II o "moderadamente peligroso". Basado en sus propiedades toxicológicas (toxicología aguda, efectos crónicos y ausencia de un antídoto) el paraquat debería de categorizarse en la clasificación de la OMS como tipo Ib (altamente peligroso) (Isenring, 2006).

1.5.2. Restricciones en el uso de paraquat

El paraquat está prohibido en 38 países, mientras que el dicloruro de paraquat lo está en 10 (Bejarano, 2017). En algunos países el uso de paraquat está permitido, pero tiene diferentes restricciones de uso, por ejemplo: en Bélgica solamente gente profesional puede hacer uso del paraquat. En Chile su uso es restringido y no está autorizado para su aplicación aérea. En Alemania su uso está severamente restringido y solamente se

puede usar para ciertos tipos de maleza. En Filipinas se considera como plaguicida restringido (Clase C), solamente para uso institucional. En EUA su uso también es restringido y solamente aplicadores certificados pueden hacer uso de él. En Finlandia su importación, manufactura y utilización está prohibido (Isenring, 2006; USEPA, 2013).

En México el paraquat está catalogado como un plaguicida de uso restringido, es decir, solo puede ser adquirido en las comercializadoras mediante la presentación de una recomendación escrita de un técnico oficial o privado que haya sido autorizado por el gobierno federal. Pese a lo antes mencionado, su venta se realiza de manera desregulada, es decir, cualquier persona que lo requiera puede comprarlo libremente en cualquier punto de venta de productos agroquímico; por lo que constituye un grave problema de salud pública (Avilés-Junco, 2017). Tan solo en el año de 2016, se vendieron en México 1,920 toneladas de paraquat (García *et al.*, 2018).

El paraquat fue el principal plaguicida exportado a México por el valor de sus ventas en el 2015, y el segundo principal plaguicida exportado a América Latina por su valor en el mercado, después del glifosato, siendo Syngenta® la principal empresa exportadora (Bejarano, 2017).

La COFEPRIS (Comisión Federal para la Protección contra Riesgos Sanitarios) coloca al paraquat en la categoría 2 (altamente tóxico) de acuerdo con su clasificación de plaguicidas. Respecto a su uso, la Comisión recomienda evitar el pastoreo en áreas tratadas con el plaguicida, sin embargo, no menciona el tiempo mínimo que se tiene que esperar para acercarse a la zona tratada con el producto.

La etiqueta de un producto comercializado con paraquat en México recomienda que el usuario utilice anteojos industriales y mascarilla para polvo o vapor, guantes resistentes a químicos, overol, y botas de caucho. En el anexo 6.1 de este trabajo se muestra la Hoja de Datos de Seguridad de Gramoxone® (producto comercial de paraquat) de acuerdo con la NOM-018-STPS-2015.

La aplicación recomendada de paraquat es del 25% peso/vol a razón de 2.0 a 3.0 L/ha (diluido en suficiente cantidad de agua) (Isenring, 2006).

En México se han realizado algunos estudios acerca del comportamiento de paraquat, por ejemplo, el realizado por Avilés-Junco (2017), quien estudió la adsorción y movilidad del paraquat en el suelo de la cuenca del Río Atoyac, en Veracruz. Sus resultados muestran que el tipo de suelo fluvisol ejerce restricción a la movilidad de paraquat, por lo que no existe riesgo de lixiviación del herbicida hacia el acuífero. Sin embargo, en otros tipos de suelo, por ejemplo, el kárstico, no se cuenta con estudios sobre la interacción que pudiera tener el paraquat. Es por ello que en este trabajo se trabajó con un plaguicida ampliamente usado en una región con tipo de suelo kárstico, como lo es Yucatán, considerando que debido a las características del suelo existe riesgo alto de que el plaguicida migre hacia el acuífero.

1.5.3. Mecanismo de acción

La acción del paraquat como herbicida se encuentra en relación con la luz solar, generando radicales superóxido que destruyen la membrana de las células vegetales, desecándose las hojas. Si se siegan las plantas antes de la exposición a la luz solar, no se produce la desecación, y el paraquat permanece inalterado en la planta. El paraquat compete durante la fotosíntesis con el NADP (nicotinamida adenina dinucleótido fosfato), por los electrones que facilita un sistema de transferencia en el cloroplasto. El paraquat se transforma en metilviologen, radical libre de estructura resonante, que reacciona con el oxígeno para regenerar el paraquat y producir productos tóxicos reactivos (Bonavía *et al.*, 1991).

El paraquat se reduce con ayuda del NADPH (forma reducida del NADP); posteriormente, se reoxida por medio del oxígeno molecular con la producción concomitante de radicales superóxidos, que atacan los lípidos insaturados de la membrana celular (Bonavía *et al.*, 1991).

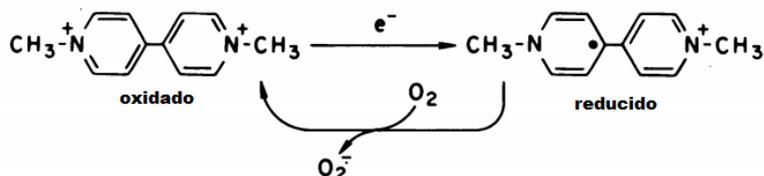


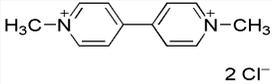
Figura 5. Reacción óxido-reducción de paraquat

(Tomado de Bus *et al.*, 1976)

Durante el proceso de oxidación del paraquat se producen radicales hidroxilo y peróxido que son altamente tóxicos para el hombre (Calva-Olvera, 2016).

1.5.4. Propiedades fisicoquímicas

Tabla 7. Propiedades fisicoquímicas del paraquat

Característica		Fuente
Nombre	Dicloruro de paraquat: dicloruro de 1,1'-dimetil-4,4'-bibiridilo	
Fórmula química (notación de Hill)	C ₁₂ H ₁₄ Cl ₂ N ₂	USEPA (2013)
Formula estructural		USEPA (2013)
Peso molecular	257.16 g/mol	
CAS (Chemical Abstract Service)	1910-42-5	
Tipo de plaguicida	Herbicida, del grupo de los bipiridilos	
Presión de vapor	<1x10 ⁻⁸ kPa a 25°C (extrapolado) (paraquat con pureza de 99.5%)	FAO (2008)
Punto de fusión	>400°C (paraquat con pureza de 99.5%)	FAO (2008)
Punto de ebullición	No aplica	FAO (2008)
Temperatura de descomposición	340°C (paraquat con pureza de 99.5%)	FAO (2008)
Solubilidad en agua	700 g/L a 20°C	GSI (2018)
Coefficiente de partición octanol/agua	Log K _{ow} =-4.5 a 20°C (paraquat con pureza de 99.5%)	FAO (2008)
Coefficiente de adsorción de carbono orgánico (K_{oc}, adimensional)	Intervalo de 15,473 -1'000,000	NCBI (2018)
Constante de Henry	2.91x10 ⁻¹¹ atm L/mol	GSI (2018)
Características de hidrólisis	El dicloruro de paraquat es estable en condiciones ácidas, neutrales y alcalinas. No se tiene registrado decremento en la concentración a pH 5,7 y 9 después de 30 días a 25°C y 40°C.	FAO (2008)
Características de fotólisis	El tiempo de vida media del dicloruro de paraquat en agua en condiciones medias de Europa está entre 2 y 820 años, dependiendo de la exposición a la luz solar y la profundidad del agua	FAO (2008)
Características de disociación	El dicloruro de paraquat en solución acuosa se disocia completamente.	FAO (2008)

Nota: Los valores pueden variar dependiendo de la fuente consultada.

1.5.5. Toxicidad del paraquat

El paraquat es de alta toxicidad para los seres humanos. Un pequeño sorbo puede ser fatal y no hay antídoto (USEPA, 2013). La dosis letal actual para el dicloruro de paraquat es de 150 mg por kg de peso corporal (DL₅₀ en ratas, dosis a la que muere el 50% de la población experimental) (Isenring, 2006).

Los síntomas de envenenamiento con bupiridilos (diquat y paraquat) pueden demorarse de 3 a 14 días después de la ingestión. Debido a esto, y al hecho de no haber antídoto, el paraquat representa un peligro ocupacional que puede ser de alto riesgo donde las medidas de protección no son suficientes para minimizar las exposiciones (Isenring, 2006).

Los síntomas tempranos del envenenamiento por ingestión de paraquat son: sensación de quemadura en la boca, garganta, pecho y abdomen superior debido al efecto corrosivo del compuesto en la capa mucosa. Se presenta vértigo, dolor de cabeza, fiebre y diarrea (algunas veces sanguinolenta) (Alatorre *et al.*, 2016).

El descenso progresivo en la tensión del oxígeno arterial y en la capacidad de difusión de monóxido de carbono, en general, precede la sintomatología pulmonar. La tos, disnea y taquipnea aparecen por lo general entre 2 y 4 días después de la ingestión, la cianosis progresiva y la falta de aire reflejan un deterioro en el intercambio de gases en el pulmón dañado. En la mayoría de los casos, el coma antecede a la muerte (Alatorre *et al.*, 2016).

El paraquat en forma concentrada causa lesiones en los tejidos con los que entra en contacto. Deja la piel de las manos seca y agrietada, e incluso puede provocar la caída de las uñas. El contacto prolongado con la piel causa ampollas y úlceras, simultáneamente se absorbe a través de la piel a dosis suficientes como para originar un envenenamiento sistémico. La inhalación prolongada del producto en aerosol puede causar hemorragia nasal. En ojos provoca conjuntivitis severa y algunas veces opacidad de la córnea prolongada o permanente (Alatorre *et al.*, 2016).

De acuerdo con Australian Drinking Water Guidelines (NHMRC, 2011), la concentración máxima permitida de paraquat en agua para uso humano es de 0.02 mg/L.

1.5.6. Paraquat en el ambiente

En ciertos suelos el paraquat es biológicamente inactivo y no está disponible para las plantas o microorganismos (Roberts *et al.*, 2002). Cuando está fuertemente fijado, no tiene efectos fitotóxicos y puede persistir indefinidamente. El paraquat es adsorbido en una gran cantidad de suelos con una alta capacidad de intercambio catiónico (CIC), esto se incrementa con el contenido de arcillas (Isenring, 2006).

Si se libera en el suelo, el paraquat se degrada lentamente por biodegradación. Esta lenta biodegradación está ocasionada por la fuerte adsorción de paraquat en la arcilla o materia orgánica del suelo (Calva-Olvera, 2016). Damanakis *et al.* (1970) indican que la lluvia no mueve al paraquat en el suelo (Damanakis *et al.*, 1970; Isenring, 2006). Esto significa que en sistemas donde no se ara, se asocia con un incremento en los riesgos de efectos tóxicos en los cultivos, después de períodos prolongados de aplicación.

En ensayos de laboratorio, el paraquat tuvo una movilidad limitada en suelos que contenían principalmente caolinita y vermiculita (Isenring, 2006). En un estudio se aplicó paraquat en suelos arcillo arenosos por seis años, a razón de 4.48 kg/ha por año; después de siete años, un análisis de suelos reveló que prácticamente toda la cantidad

de paraquat se encontraba aún presente, una cantidad significativa había penetrado 25-26 cm en la capa del suelo (probablemente debido a un bajo contenido de arcilla), mientras que la mayoría del paraquat remanente permanecía en los primeros 5 cm (Isenring, 2006; Fryer *et al.*, 1975).

El paraquat en solución se presenta como un catión divalente, por lo que un mecanismo responsable de su adsorción pudiera ser el establecimiento de interacciones electrostáticas entre el compuesto y los grupos funcionales cargados negativamente en la superficie de la fracción sólida del suelo (Avilés-Junco, 2017).

En el agua, el paraquat se adsorbe por completo en los sedimentos, las plantas o partículas suspendidas en un plazo de 8 a 12 días. Sin embargo, el paraquat puede ser transportado por aguas superficiales si las partículas del suelo con paraquat adsorbido son arrastradas fuera como consecuencia de la erosión (Isenring, 2006; Calva-Olvera, 2016).

Se ha detectado que la vida media del paraquat en los suelos es de 6.6 años, dependiendo de las condiciones del lugar, la degradación puede darse más rápida o lentamente. La vida media del paraquat reportada en laboratorios varía, dependiendo de las condiciones experimentales, algunos valores se indican en la Tabla 8.

Tabla 8. Tiempos de vida media reportados para paraquat

Tiempo de vida media	Condiciones reportadas	Fuente
7 años	Retenido en arcillas arenosas	CES (2018)
2.7 años	Sistemas terrestres	INECC (2018)
6.6 años	En suelo	Isenring (2006)

En los campos agrícolas, la vida media llega a ser hasta de 13 años. Siempre que la tasa de entrada neta supere a la tasa de degradación neta, lo que parece factible debido a la persistencia muy elevada del paraquat fuertemente adsorbido, la capacidad de un suelo para inactivar el paraquat se saturará tarde o temprano (Isenring, 2006).

2. Metodología

La estimación de la cantidad de envases de agroquímicos por hectárea que se disponen en parcelas agrícolas de Maní, Yucatán se realizó con el propósito de conocer cuáles son los plaguicidas más usados en esta zona agrícola de México (Sección 2.3). Con esta información se tomó la decisión de cuál de los plaguicidas existentes en el mercado era adecuado estudiar, en función de la frecuencia de uso. Posteriormente, una vez tomada la decisión de con cuál plaguicida se trabajaría, se diseñó la fase experimental para estimar la masa potencial de producto lixiviable por envase por año por efecto de lluvia; para ello se investigó el método analítico adecuado, cuál sería la composición de la lluvia artificial, así como el gasto de lluvia por unidad de área y unidad de tiempo, y los tiempos de toma de muestra (Sección 2.4). Una vez conocida la masa potencial de plaguicida lixiviable, se estimó mediante un programa de cómputo la concentración potencial de plaguicidas que podría esperarse en el suelo y agua subterránea del sitio de estudio (Sección 2.5).

Asimismo, se aprovechó la etapa de campo de estimación del número de envases vacíos de agroquímicos por hectárea para aplicar entrevistas para conocer las prácticas en la aplicación de agroquímicos por parte de los agricultores (Sección 2.6). La información recopila el uso de fertilizantes y plaguicidas; períodos de uso, técnicas de aplicación, actividades de seguridad e higiene durante y después de la aplicación de los productos, y destino de los recipientes vacíos de agroquímicos.

El trabajo de campo se realizó en el municipio de Maní, Yucatán (Sección 2.1) y el trabajo experimental fue realizado en el Laboratorio de Ingeniería Ambiental del Instituto de Ingeniería de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) que cuenta con certificación de la calidad ISO 9001:2015 otorgada por el Instituto Mexicano de Normalización y Certificación, A.C. (IMNC) con registro CMX C SGC 155 2017 de fecha 09 de noviembre de 2017 al 09 de noviembre de 2020.

2.1. Sitio de estudio

El sitio de estudio consta de 5 parcelas agrícolas en la Unidad de Riego No. 1 en el municipio de Maní, Yucatán. La Unidad de Riego No. 1 se encuentra en el km 98.20 de la carretera Mérida-Oxkutzcab (YUC-018). En la Figura 6 se muestra la ubicación de estas parcelas y en la Tabla 9 se muestran las coordenadas UTM que delimitan cada uno de los polígonos. La Unidad de Riego No. 1 consta de 50 parcelas agrícolas de 1 ha cada una, por lo que el total de parcelas consideradas constituye el 10% de las parcelas del sitio. Se estableció este número porque fue el número de parcelas que se pudieron trabajar con el tiempo y los recursos económicos disponibles. Por otra parte, Henning y Mercker (2009) indican que, en estudios para determinar inventarios de árboles en bosques, dependiendo de la cantidad de tiempo que tenga y la cantidad de parcelas que esté dispuesto a medir, puede usarse 5, 10 ó 20 por ciento de intensidad de muestreo para parcelas de tamaño fijo. Si bien en el presente estudio no se determinaron números de árboles, el esquema de muestreo es similar por tratarse del

conteo de “ejemplares” dentro de unidades experimentales, por lo que se considera que el número de parcelas es adecuado.

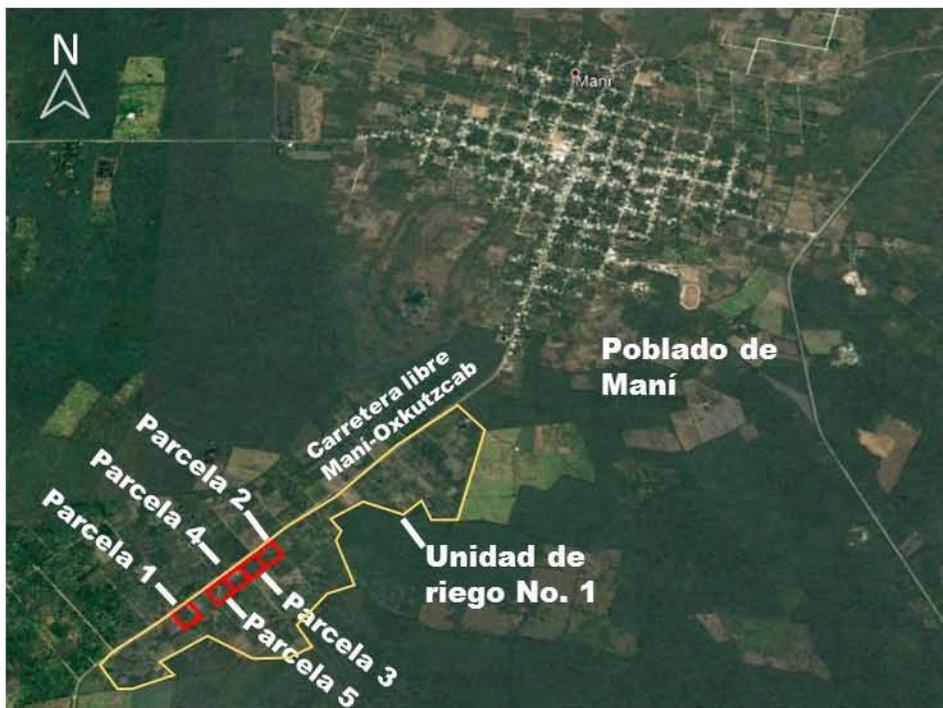
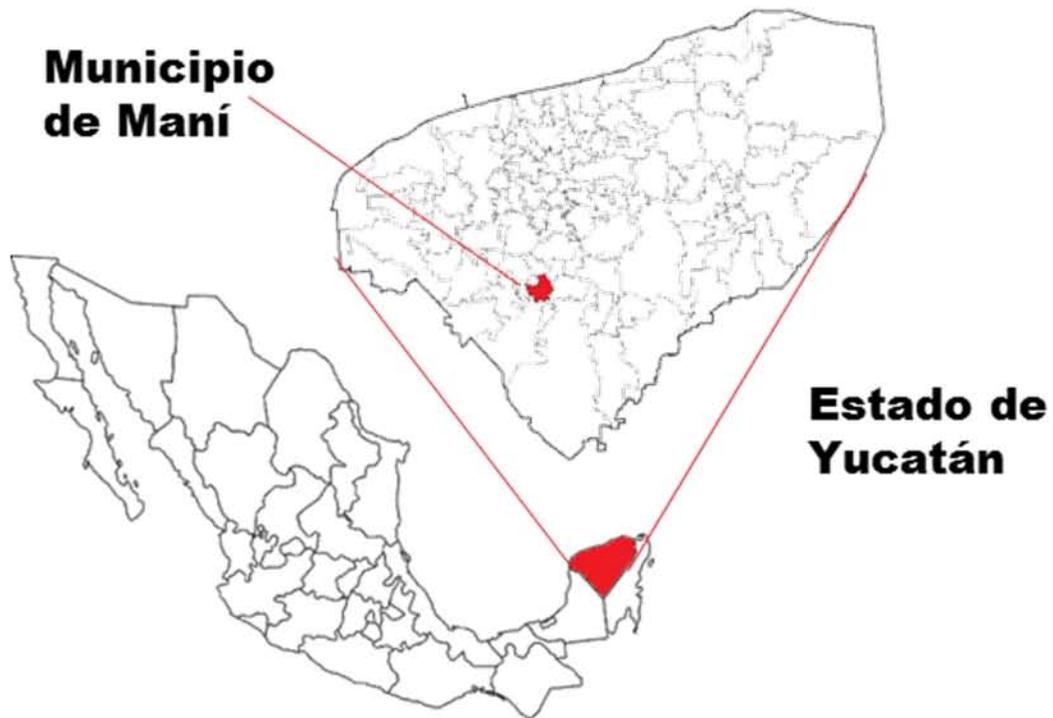


Figura 6. Ubicación de las parcelas agrícolas en el sitio de estudio

(Tomado de GoogleEarth, 2018)

Tabla 9. Coordenadas UTM de los polígonos que definen las parcelas agrícolas del sitio de estudio en Maní, Yucatán

Parcela	Vértice	Coordenada X (m)	Coordenada Y (m)
1	1.1	248221.6	2253284.01
	1.2	248298.1	2253347.76
	1.3	248362.26	2253270.31
	1.4	248285.48	2253206.26
2	2.1	248604.73	2253603.57
	2.2	248680.00	2253670.24
	2.3	248747.22	2253595.91
	2.4	248670.38	2253529.24
3	3.1	248528.04	2253541.63
	3.2	248604.73	2253603.57
	3.3	248670.38	2253529.24
	3.4	248591.73	2253465.45
4	4.1	248450.97	2253478.09
	4.2	248528.04	2253541.63
	4.3	248591.73	2253465.45
	4.4	248513.63	2253400.24
5	5.1	248377.34	2253409.05
	5.2	248450.97	2253478.09
	5.3	248513.63	2253400.24
	5.4	248440.54	2253332

2.1.1. Clima

El clima que predomina en el estado de Yucatán es de tipo Aw, que es caliente subhúmedo con lluvias en verano, se encuentran los siguientes subtipos: el Aw₀ (el más representativo del estado de Yucatán), llamado cálido subhúmedo con lluvias en verano y marcada sequía en la mitad caliente del año (canícula). Otro subtipo que se encuentra es el clima cálido subhúmedo intermedio (Aw₁), y el subtipo del clima Aw₂, que es el más húmedo de los tres hacia el sur cubriendo el vértice del cono del sur (Bautista *et al.*, 2005). La temporada de lluvias abarca de mayo a octubre, con lluvias regulares del tipo aguacero, con precipitación abundante (mayor de 60 mm mensuales) exceptuando en mayo la franja litoral del Golfo de México la cual recibe lluvia moderada. El mes más lluvioso es septiembre con precipitación superior a 200 mm, señalando la influencia ciclónica (Vidal, 2005).

La humedad relativa promedio reportada para el estado de Yucatán en los meses de mayo a octubre es de 78%, mientras que para los meses de noviembre a abril es de 73% (CONAGUA, 1994).

La temperatura media anual es, en promedio, de 26°C, la variación espacial en la península es poco marcada y no hay diferencias mayores de 1°C; la temperatura máxima es de 32.6° y la mínima es de 20.5°C (SIAP, 2005).

2.1.2. Geología e hidrogeología

La constitución geológica de la superficie del estado de Yucatán es en su totalidad de rocas sedimentarias marinas-calizas y derivadas de éstas. Los estratos más antiguos corresponden a la serie Paleoceno-Eoceno, consistentes en calizas que forman la sierra de Ticul y localidades contiguas (Bautista *et al.*, 2005).

Esta región del país carece de corrientes superficiales debido a la karstificación extensa; este término se refiere a todos aquellos fenómenos que se desarrollan por el paso o percolación de agua rica en CO₂ a través de rocas solubles, en especial calizas (Alcocer, 1999). Esta karstificación da lugar a fracturas y fisuras por donde se filtra rápidamente el agua de lluvia disolviendo y arrastrando los contaminantes que se encuentran a su paso. La baja profundidad de los niveles freáticos y la falta de suelo hacen que los solutos se infiltren al agua subterránea, haciéndola vulnerable a la contaminación (Méndez-Novelo *et al.*, 2015).

Los únicos cuerpos acuáticos naturales presentes son los originados por la disolución máxima de la caliza, que determina el hundimiento lento de toda la zona afectada, dando lugar a las llamadas dolinas, que en el lenguaje local son denominadas “cenotes”. Estos cuerpos acuáticos, al igual que el agua subterránea, están expuestos a la contaminación; sin embargo, su riesgo llega ser mayor ya que el contaminante no viaja por el subsuelo sufriendo transformaciones o dilución, sino que es vertido directamente en el cuerpo acuático, afectando a los organismos que ahí se desarrollan y originan problemas de eutrofización¹ (Alcocer *et al.*, 1999).

El acuífero de Yucatán es costero y presenta elevada permeabilidad, un gradiente hidráulico² muy bajo y el nivel freático se encuentra ligeramente por arriba del marino. Se compone de un lente delgado de agua dulce que flota sobre una capa salina más densa y penetra hasta 40 kilómetros tierra adentro de la costa, el cual se ve amenazado por diferentes vías: en la superficie, por contaminantes que se vierten, todos los desechos de la ciudad de Mérida viajan al acuífero sin tratamiento previo, y por debajo, la intrusión salina que disminuye la calidad del agua. Se ha calculado que el espesor del lente de agua dulce es de 15 m cerca de la costa.

¹ Fenómeno de enriquecimiento del agua con nutrimentos (principalmente nitrógeno y fósforo) con sus correspondientes efectos como son: crecimiento explosivo de plantas acuáticas microscópicas (algas o fitoplancton) o macroscópicas (lirio acuático).

² Diferencia de altura que se presenta entre el nivel del manto freático, agua subterránea, y el nivel del medio del mar. Entre mayor sea la diferencia de alturas, mayor será el gradiente hidráulico y, por lo tanto, mayor la velocidad con la que se desplaza el agua subterránea hacia el mar. En la Península de Yucatán la diferencia de alturas, en especial cerca de la costa, es de sólo algunos centímetros, por lo que se presenta un gradiente hidráulico y una velocidad de flujo reducido.

De hecho, se deduce que la “calidad del agua” en la península depende en gran medida de su localización espacial (Alcocer *et al.*, 1999).

En la Figura 7 se muestra el mapa de vulnerabilidad del acuífero del estado de Yucatán elaborado por Gijón *et al.* (2009). De acuerdo con este mapa, el municipio de Maní, donde se encuentran las parcelas agrícolas del sitio de estudio, tiene una vulnerabilidad alta, es decir, es muy susceptible de ser contaminado.

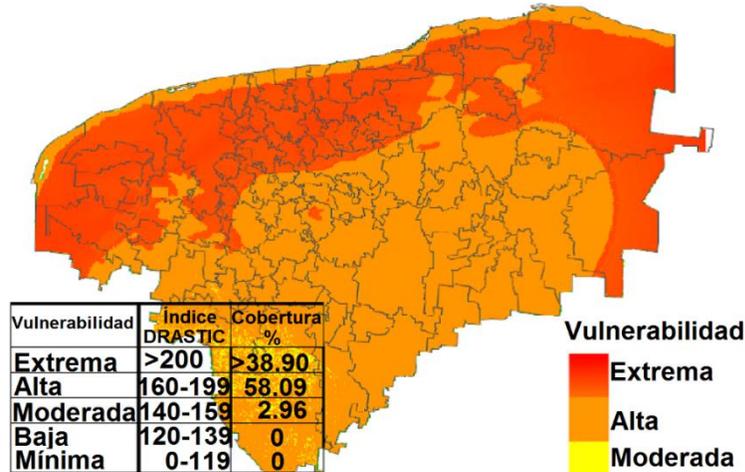


Figura 7. Vulnerabilidad y cobertura de contaminación del acuífero del estado de Yucatán

(Tomado de Gijón *et al.*, 2009)

Las mejores condiciones para la auto-purificación no existen en sistemas kársticos. No hay suficiente tiempo para que el agua subterránea kárstica se oxigene completamente antes que alcance la zona saturada (en pocas horas o pocos días) donde la auto purificación solamente se lleva a cabo anaeróbicamente (González *et al.*, 2007).

Los acuíferos kársticos son más vulnerables de ser contaminados que otros tipos de acuíferos. Las corrientes y fracturas abiertas proveen poca o nula filtración de agua hacia el acuífero. La gran apertura permite el fácil movimiento de contaminantes. La localización de los acuíferos en conductos abiertos significa que los contaminantes pueden ser transportados largas distancias con poca dilución. El estudio del transporte de contaminantes en acuíferos kársticos no ha sido ampliamente estudiado (Vesper *et al.*, 2003).

2.1.3. Suelo y vegetación

El estado de Yucatán se caracteriza por tener una gran diversidad de suelos en extensiones pequeñas de terreno, lo que complica el manejo homogéneo de los mismos; se reportan nueve diferentes usos de suelo en el estado: agrícola, ganadero, silvícola, minero, pesquero, turístico, conservacionista, urbano y vital (Bautista *et al.*, 2005).

En las últimas décadas la agricultura creció un 300%, en especial la henequenera y frutales, esto dio lugar a que grandes extensiones de selva bajas caducifolias fueran tumbadas para uso silvícola, además la superficie dedicada a los pastizales aumentó desplazando áreas de selva o bien mezclándose con ellas, el aumento desde 1970 a 1995 fue de 132.2%. La ganadería se expandió, consolidando la producción porcina y avícola, y extendiendo la ganadería vacuna (Bautista *et al.*, 2005).

La agricultura que se realiza actualmente en Yucatán es una mezcla de tecnología antigua y moderna; la primera proviene de la época prehispánica de Mesoamérica, y la segunda es producto del desarrollo de la sociedad actual, donde interviene el conocimiento logrado por diferentes ciencias, como la química orgánica, la genética, la agronomía, etc. El municipio de Maní ocupa una superficie de 125.71 km² y una de las actividades económicas es el cultivo de cítricos; de hecho, la más importante zona citrícola en el estado de Yucatán es el corredor de la zona sur, compuesta por los municipios de Muna, Oxkutzcab, Akil, Ticul, Dzan, Maní, Tekax, Peto y Tzucab, que acapara el 73% de la superficie plantada (18,838 ha en el año 2012) y el 79% de la producción generada (211,000 ton) (GEY, 2012).

La vegetación original de este lugar correspondía a una selva mediana subcaducifolia, dominada por especies de la familia de las leguminosas con una altura que oscilaba entre los 12 y 15 metros. Las especies dominantes originales, según Flores y Espejel (1994), fueron *Enterolobium cyclocarpum* (Jacq.) Griseb (nombre común en la localidad: *piich*), *Piscidia piscipula* (L.) Sarg. (*jabín*), *Lysiloma latisiliquum* (L.) Benth. (*tzalam*), *Caesalpinia gaumeri* Greenm. (*kitam che'*), *Caesalpinia yucatanensis* Greenm. (*taak'in che'*), *Leucaena leucocephala* (Lam.) de Wit (*waaxiim*). Dicha selva fue talada como el objeto de extender la fruticultura en esta región del estado que es la que presenta suelos más desarrollados respecto a otras zonas y por ende mayor mercado para la producción de frutas. En la Figura 7 se observa que gran parte de la vegetación aledaña al poblado de Maní son parcelas agrícolas y también se muestran algunas vistas de los árboles frutales que se encuentran en las parcelas.



Figura 8. Vista de los alrededores de Maní

(Tomado de Google Earth, 2008). Se observan las parcelas agrícolas y algunas vistas de los árboles frutales que se encuentran en las parcelas

En cuanto al tipo de suelo, de acuerdo con la carta edafológica Mérida F16-10 escala 1: 250,000 (INEGI, 1984), los tipos de suelo dominantes en el área de estudio son Bk (cambisol cálcico), Bc (cambisol crómico) y E (rendzina de textura fina) (que corresponden aproximadamente a las clasificaciones de cambisol calcariléptico, cambisol eútrico y leptosol rendzico, respectivamente, del World Reference Base for Soil Resources, WRB). Es importante hacer notar que a nivel local (península de Yucatán) se tiene una clasificación particular con denominación en lengua maya para los diferentes tipos de suelo, misma que es conocida por gran parte de los habitantes y especialmente por los campesinos mayas (Tabla 10) (Reyes-Velázquez, 2009).

Tabla 10. Clasificación maya de los suelos (nombre en lengua maya usados en la Península de Yucatán)

Nombre de suelos en lengua maya	Descripción
Tsek'el	Roca calcárea con lámina de suelo.
K'akab	Suelo café o rojo oscuro con bajo contenido de humus con inclusiones de piedra caliza.
K'ankab	Suelos profundos con color rojo claro.
Chaltun	Roca laja.
Ek'lu'um	"Suelo oscuro en la superficie". Suelo humífero sobre roca calcárea.
Ak'alche'	Suelo humífero negro con retención de agua. Suelos temporalmente inundados y con agua a poca profundidad, ubicados en las depresiones de los lomeríos.
Sahkab	Material calizo granuloso mal cementado de color blanquecino. Pronunciado ordinariamente como sascab.
Chench'e'en	Es un terreno que se compone de cerros pequeños de tierra y piedras que rodean unos llanos cortos formados a manera de ollas o pozos; la tierra es negra y como siempre se conserva húmeda, sin necesidad de mucha lluvia, produce muy bien el maíz, frijol y otras legumbres.
K'ankabche'	Terreno compuesto de una tierra no muy colorada que se encuentra en las serranías; el agua que en tiempo de lluvias desciende de dichas serranías y pasa por aquel terreno, para buscar los bajíos o <i>ak'alche'</i> , le deja a su paso una parte de tierra vegetal y calcárea que le sirve de abono.
K'ankab-ak'alche'	Tiene una capa de tierra vegetal; este es el mejor terreno para caña dulce y tiene la ventaja de conservar por muchos años los plantíos sin fallos por no tener pantanos o fangos como <i>el ak'alche'</i> .
Chak lu'um	Suelos rojos sin diferencia en contraste de color entre las capas del suelo.
Pupuski lu'um	Suelos arenosos de color gris o blanquecino, se localizan en la planicie costera.
K'an kab lu'um	Significa "suelo con color amarillo abajo".
Sak luum	Suelo gris claro arcilloso

Tomado de Reyes-Velázquez (2009) y Bautista *et al.* (2012)

Durante los trabajos de campo se observaron áreas con suelo tipo *sahkab* con floración de rocas abundantes. Este suelo es de color grisáceo y de acuerdo con Bautista *et al.* (2005) corresponde al denominado litosol por la FAO (Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura por sus siglas en inglés). En el área del cultivo de cítricos los suelos dominantes son *k'ankab* y *chak lu'um*, el primero es de color rojo un poco amarillento y el segundo es más rojizo, pero en todo caso corresponden al tipo de suelo denominado cambisol léptico. En la Figura 9 se muestra un ejemplo de los tipos de suelo encontrados. En todos los casos los suelos son poco desarrollados (espesor máximo de 30 cm), con gran cantidad de rocas. Por debajo del suelo se encuentra el estrato de piedra caliza característico de la zona.



Figura 9. Vistas del suelo de las parcelas agrícolas del sitio de estudio

2.2. Cámara de lixiviación acelerada

Para simular la lixiviación de los residuos de herbicida remanentes en envases comerciales, en este estudio se usó una cámara de lixiviación acelerada con condiciones de humedad y temperatura controladas. Este modelo experimental se diseñó de manera específica para el presente trabajo de tesis (patente en trámite³). Se trata de un sistema y cámara de lixiviación acelerada que permite simular en un ambiente controlado, el lavado (lixiviación) de envases que contienen residuos de productos químicos (plaguicidas, por ejemplo) por efecto de agua de lluvia artificial.

El modelo consta de los siguientes componentes:

1. Un alojamiento o cámara de acrílico que tiene las siguientes dimensiones: 70 cm de largo por 24 cm de ancho.
2. Un soporte de muestra que tiene las siguientes dimensiones: 20 cm de ancho por 50 cm de largo
3. Un tubo perforado en cuyos orificios puede haber o no tubos cónicos o microaspersores (que simularán las gotas de lluvia).
4. Un puerto de muestreo de lixiviado (solución de lavado) en la parte inferior.
5. Bomba peristáltica de la marca Masterflex® L/S Economy drive 0-10, modelo 77800-60.
6. Recipiente de plástico de 100 litros para contener la solución de agua de lluvia artificial.
7. Manguera de Tygon® (L/S 18), para la sección de la bomba. Para conducir el agua se utilizó una manguera de plástico común que fue añadida a la manguera de Tygon®.
8. Lámpara de luz infrarroja marca ADIR Lighting BR40, 250 W. Esta lámpara simula las condiciones de irradiación y temperatura.
9. Parrilla eléctrica de calentamiento de la marca T-fal modelo C3218MX y vaso de Berzelius que contiene agua para mantener la humedad dentro de la cámara de lixiviación.
10. Higrómetro de la marca EXTECH®, que mide la temperatura y humedad dentro de la cámara.
11. Interruptores eléctricos para controlar el encendido y apagado de la lámpara, la bomba peristáltica y la parrilla eléctrica.

Adicionalmente la cámara cuenta con cuatro puertos de salida en la cara superior para la toma de muestras gaseosas. En este trabajo dicha actividad está fuera del alcance, por lo que durante la experimentación los puertos fueron sellados.

³ Número de expediente MX/a/2017/008624 del Instituto Mexicano de Propiedad Intelectual. Autores: Rosa María Flores Serrano, Guillermina Pérez Casimiro y Jesús David Ramírez Orta.

2.2.1. Funcionamiento

El modelo funciona colocando el envase o ejemplar de muestra sobre el soporte ubicado en el interior de la cámara, se colocan en el interior de la cámara las fuentes de humedad y de calor (lámpara), así como el termohigrómetro para el monitoreo de temperatura y humedad. Se cierra herméticamente la puerta del modelo. Se coloca la solución de lluvia artificial en el depósito del sistema de lixiviación; la lluvia entra al modelo por una tubería perforada (simulando las gotas de lluvia), de esta manera el goteo tendrá contacto con el envase que previamente se había colocado en el soporte. En la parte inferior del alojamiento de la cámara se coloca el recipiente que colectará la muestra de lixiviado una vez que el agua de lluvia artificial pase a través del envase o ejemplar de muestra.

Para regular la temperatura se utiliza la lámpara infrarroja, la cual se prende y apaga manualmente en intervalos de tiempo dependiendo de las condiciones que se hayan establecido previamente. La humedad se regula al encender y apagar la parrilla que calienta el agua contenida en un recipiente (un vaso de Berzelius, por ejemplo). El agua dentro del contenedor se evapora y aumenta la humedad dentro de la cámara. La humedad y temperatura se pueden controlar durante el tiempo que la simulación deseada se lleve a cabo. Una vez que se tienen las condiciones deseadas, puede iniciarse el flujo de agua de simulación de lluvia. El agua de lluvia que se encuentra contenida en el recipiente de 100 litros se hace fluir por medio de la bomba peristáltica. El flujo de agua se regula ajustando la perilla de la bomba de acuerdo al flujo requerido. El agua que sale del recipiente de 100 litros y pasa por la bomba, es conducida hacia la parte trasera de la cámara por medio de una manguera de plástico. En dicha sección se encuentra la conexión con el tubo distribuidor de agua. Una vez que el agua ocupa al menos la mitad de la capacidad del tubo distribuidor, ésta empuja al aire que se encuentra en los orificios y comienza el goteo.

El goteo de agua incide sobre el ejemplar sometido a experimentación (en este caso el envase de plaguicida). El goteo constante "lava" a los pedazos de plástico que tienen adherido el plaguicida y el lixiviado (agua de lavado) es colectado en el puerto de muestreo ubicado en la parte inferior de la cámara.

En la Figura 10 se muestra el modelo y sus componentes.

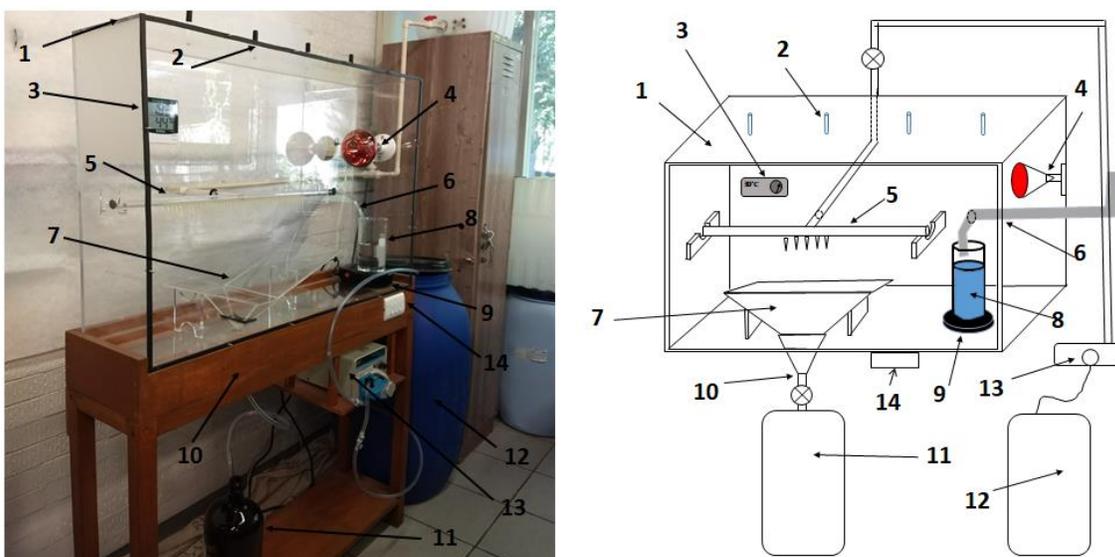


Figura 10. Cámara de lixiviación acelerada usada en esta tesis

- 1) Cámara o alojamiento de acrílico, 2) Puertos para el muestreo de gases, 3) Higrómetro, 4) Lámpara infrarroja, 5) Tubo perforado para irrigación de agua, 6) Alimentación de agua para mantener humedad, 7) Soporte de muestra, 8) Contenedor de agua para mantener humedad, 9) Parrilla eléctrica, 10) Puerto de muestreo de lixiviado, 11) Recipiente para coleccionar la muestra, 12) Recipiente con agua de lluvia, 13) Bomba peristáltica, 14) Interruptores eléctricos

2.3. Estimación de la cantidad de envases de agroquímicos

Para estimar la cantidad de envases de agroquímicos por hectárea que se disponen en las parcelas agrícolas se visitaron en primera instancia 3 sitios: uno en Oxkutzcab, uno en Tizimín y uno en Maní. Siendo éste último en el que hubo mayores facilidades por parte de los ejidatarios para entrar al sitio.

Del 1° al 5 de noviembre del 2016, a través de conteo directo, se obtuvo información sobre los plaguicidas que son utilizados y depositados a cielo abierto en cinco parcelas en la Unidad de Riego No. 1 de la zona agrícola de Maní, Yucatán, que se encuentra en el km 98.20 de la carretera Mérida-Oxkutzcab (YUC-018). Las actividades llevadas a cabo consistieron en visitar el sitio de estudio y realizar un conteo de los envases de plaguicidas que son depositados a cielo abierto dentro de las mismas parcelas.

En un principio se tenía contemplado seleccionar cinco parcelas en forma aleatoria, sin embargo, al llegar al sitio algunos de los dueños de las parcelas comentaron que habían hecho recolecta de los envases en días previos, por lo que se decidió seleccionar aquellas parcelas en las que no habían recogido envases.



Figura 11. Envases de plaguicidas depositados en parcelas de Maní, Yucatán

A continuación, se mencionan los pasos llevados a cabo:

1. Se seleccionaron 5 parcelas de la Unidad de Riego Maní No. 1. Cada parcela tiene un área de 1 ha (10,000 m²), sin embargo, para llevar un control del área recorrida, se corroboraron las dimensiones de delimitación (ver Figura 6).
2. Se registraron el número y ubicación de los envases vacíos de agroquímicos encontrados en cada parcela. La ubicación se hizo con un navegador marca Garmin, modelo Etrex 10.
3. Se estimó la densidad de envases por m².
4. Se agruparon de acuerdo a la marca comercial, ingrediente activo y grupo químico. También se clasificaron de acuerdo con las características físicas de los envases que fueron utilizados, por ejemplo: volumen de envase, material y color de envase. En el conteo se especificó si es que algunos recipientes tenían contenido líquido o estaban vacíos, con etiqueta o sin ella. El formato empleado para llevar el registro de los envases se encuentra en los anexos (Anexo 6.6).



Figura 12. Conteo de los envases de plaguicidas en las parcelas de Maní, Yucatán

Para realizar el conteo de los envases en las parcelas, se tomaron las siguientes precauciones:

- Se utilizaron guantes de látex para la manipulación de los envases vacíos, cuando estos sufrían algún daño eran reemplazados por unos nuevos. Los guantes usados fueron colocados en una bolsa identificada con una etiqueta y se llevó al centro de almacenamiento temporal que se encuentra en las instalaciones del Laboratorio de Ingeniería Ambiental, para su posterior disposición final.
- Se utilizó calzado cerrado, ropa resistente con mangas y piernas cubiertas.
- Dado que no realizó proceso de aspersión o fumigación con el producto, no fue necesario utilizar protección para ojos, boca y nariz.

2.4. Aportación de plaguicidas al medio

Para determinar la aportación de plaguicidas al medio por la disposición de los envases vacíos de productos agroquímicos en las parcelas agrícolas, se seleccionó una de las 3 sustancias más frecuentes de las encontradas y se sometió dicho producto por triplicado a un proceso de lixiviación acelerada, simulando un volumen de lluvia equivalente a la precipitación promedio anual y condiciones de humedad y temperatura similares a las de Maní, Yucatán. El proceso se llevó a cabo en la cámara construida para dicho fin descrita en el capítulo 2.2.

Los tres ingredientes activos más frecuentes fueron, de mayor a menor: glifosato, paraquat y ácido 2,4-D. Inicialmente se trabajaría con el ingrediente activo más frecuente (glifosato), sin embargo, debido a las condiciones que se tienen en el laboratorio, se decidió trabajar con paraquat ya que la técnica para su cuantificación es espectrofotométrica y se cuenta con el equipo en el laboratorio para su análisis.

De entre todas las marcas comerciales existentes en el mercado se usó la marca Gramoxone® (concentración: 200 g/L de paraquat) de 0.9 litro de capacidad.

El tipo de plástico de los envases fue PET-1. En la Tabla 11 se presenta la información más relevante de este producto. En el anexo 6.1 se muestra la Hoja de Datos de Seguridad de Gramoxone®.

Tabla 11. Información del plaguicida comercial

Nombre	Gramoxone®
Empresa	Syngenta
Ingrediente activo	Paraquat: sal dicloruro del ión 1,1' dimetil 4,4' bipyridolo (equivalente a 200 g de I.A./L)
% en peso	25% paraquat 75% inertes
Ingredientes inertes	Diluyente, humectantes y estabilizadores
Contenido neto	0.9 L
Registro de plaguicida COFEPRIS	RSCO HEDE 0244 004 013 025

Los envases de las sustancias se obtuvieron comprando el producto en tiendas especializadas en la venta de agroquímicos, su contenido se transvasó a un frasco de mayor capacidad para su almacenamiento temporal y los envases ya vacíos se sometieron de manera inmediata al proceso de precipitación acelerada (uno a la vez). El lixiviado (lavado) resultante se analizó para determinar la concentración de paraquat a diferentes tiempos.

A continuación, se describirá brevemente el proceso llevado a cabo de manera general, posteriormente se explicará cada paso con mayor detalle:

1. Se realizaron los cálculos correspondientes para conocer los parámetros de operación de la cámara de lixiviación (Sección 2.4.1 de este trabajo).

2. Se preparó una solución de agua de lluvia artificial, con características similares al agua de lluvia del área de estudio (Tabla 17). Previamente se realizó una investigación bibliográfica (Anexo 6.4.) para conocer la composición de la lluvia de Yucatán y poder replicar esta composición en el laboratorio con sales comerciales.
Se hizo una revisión bibliográfica para conocer el volumen de precipitación promedio anual de la zona de estudio (Tabla 12). Se hicieron los cálculos matemáticos para estimar el volumen de agua de lluvia artificial necesaria para tener el equivalente de la precipitación promedio anual en una prueba experimental (Ecuaciones 1-4), resultando de 20 horas, considerando el área superficial de los envases (Tabla 13).
3. Se diseñó el dispositivo para someter los envases a la simulación de lluvia, el cual se denomina cámara de lixiviación acelerada (Capítulo 2.2.).
4. Los envases se colocaron (uno a la vez) en el soporte de muestra de la cámara de lixiviación acelerada. El agua de lluvia artificial se hizo pasar por el envase con un volumen similar a la precipitación promedio anual y con un gasto regulado para un tiempo de exposición de aproximadamente 19 horas. El agua de lavado (lixiviado) se colectó a diferentes tiempos en frascos de vidrio color ámbar y posteriormente, cada una de estas muestras se integró en una sola muestra compuesta en un bidón de 70 litros; estas muestras compuestas se analizaron también por triplicado. Debido a lo limitado de la distribución del goteo dentro de la cámara de lixiviación acelerada, fue necesario cortar los envases en pequeños trozos de aproximadamente 2 cm, para asegurar el contacto entre el residuo de producto y el agua de lluvia (Sección 2.4.1.).
5. Se llevaron a cabo dos simulaciones, con sus respectivos triplicados cada una. La primera consistió en vaciar el contenido líquido y enseguida someter al envase cortado a la simulación de precipitación. La segunda consistió en vaciar el contenido líquido y antes de la simulación de precipitación, se aplicó un lavado (Sección 2.4.2.).
6. Para cada simulación se tomaron 25 muestras del efluente para análisis de plaguicidas.
7. Las muestras colectadas se preservaron a 4°C hasta realizar la técnica de cuantificación del plaguicida.
8. Con las concentraciones obtenidas por envase y la densidad de envases estimada en la visita de campo, se estimó la masa de contaminantes aportada al ambiente por los envases (Capítulo 3.2.).

2.4.1 Operación de la cámara de lixiviación acelerada

Para la operación de la cámara de lixiviación acelerada es necesario conocer los siguientes parámetros:

- Área superficial de los envases (Tabla 13).
- Temperatura promedio (Tabla 16), humedad promedio (Tabla 15) y volumen de la precipitación promedio anual del área de estudio (Tabla 12).
- Composición química del agua de lluvia del sitio de estudio (Tabla 17).

- Tiempo y gasto de operación dentro de la cámara para simular un año de precipitación (Ecuación 4, página 60).
- Tiempos para la toma de muestras de lixiviado y número de muestras (Tabla 14).

Con el volumen de precipitación promedio anual y el área superficial de los envases se estimó el gasto necesario para tener un volumen equivalente de precipitación artificial en un tiempo de 19 horas. Es decir, se estima el volumen de lluvia experimental, considerando los m² de superficie sobre la que incidirá la lluvia, ya que las tasas de precipitación promedio anual se expresan en mm que equivalen a litros/m². A continuación se describe cómo se determinaron estos parámetros para el experimento.

Tiempo de simulación

Originalmente el tiempo de simulación se había establecido en 40 horas, que es el tiempo usualmente utilizado en experimentos de intemperismo para especímenes arqueológicos (Ruiz, 2004; Ché *et al.*, 2013), pero con este tiempo el gasto de goteo (ml/min) era muy difícil de controlar en la cámara de lixiviación acelerada debido a que era un gasto muy bajo. Por lo tanto, se decidió reducir el tiempo de experimentación a aproximadamente la mitad, lo que resultó en 19 horas, como se explica más adelante. Con esta consideración se utiliza el mismo volumen calculado, solamente se aumenta el flujo y por ende se llega al volumen esperado en un menor tiempo.

Precipitación promedio anual

La información recopilada se encuentra en la siguiente tabla, posteriormente se explica el cálculo realizado donde se utiliza la precipitación como dato.

Tabla 12. Estaciones meteorológicas cercanas al municipio de Maní

Estación meteorológica	Clave de la estación meteorológica	Latitud	Longitud	Periodo de tiempo considerado	Precipitación promedio anual (mm)
Oxkutzcab	31061	20°17'28.00"N	89°23'40.90"O	2008-2015	669.595
Mérida	31019	21° 2'54.00"N	89°38'35.00"O	2008-2015	959.798
Tantakin	31108	20°1'49.00"N	89° 2'49.00"O	2008-2015	835.596
Promedio de las tres estaciones	NA	NA	NA	NA	821.663

NA = No aplica; SMN (2016)

La metodología empleada para conocer los valores de precipitación pluvial en cada una de las estaciones se encuentra en la sección de anexos (Anexo 6.2).

Área superficial del envase

Para establecer el área superficial de los envases de plaguicida se consideró a los envases de plaguicida como si tuvieran la forma de un cilindro perfecto. En la Tabla 13 se indican las dimensiones. Con esas dimensiones, el área superficial estimada fue de 0.075 m².

Tabla 13. Dimensiones del envase de paraquat usados en la experimentación

Diámetro de la botella (m)	0.090
Radio de botella (m)	0.045
Altura (m)	0.220
Área de cilindro (m ²)	0.075

Cálculo para determinar el volumen de agua lixiviada

La precipitación promedio anual de las tres estaciones meteorológicas es de 821.66 mm, que es equivalente a 821.66 L/m².

$$821.66 \text{ mm} = 821.66 \frac{\text{L}}{\text{m}^2} \quad (1)$$

Se busca que el cociente de volumen sobre el área de exposición (en este caso, el área del envase de agroquímico) sea igual a la precipitación promedio anual, por lo que el único valor que no se conoce es el volumen. Para conocer dicho valor se despeja de la igualdad:

$$\frac{\text{Volumen de lixiviado (L)}}{0.075 \text{ m}^2} = 821.66 \frac{\text{L}}{\text{m}^2} \quad (2)$$

$$\text{Volumen de agua a irrigar} = (821.66 \frac{\text{L}}{\text{m}^2})(0.075 \text{ m}^2) = 61.56 \text{ L} \quad (3)$$

Una vez que se calculó el volumen de agua a irrigar (equivalente a la precipitación promedio anual para el área del envase), se probaron diferentes gastos experimentalmente. Se seleccionó un gasto de 55 ml/min (3.3 L/h) ya que fue el gasto más aproximado que se pudo controlar de manera eficiente con la bomba peristáltica que se tenía disponible en el laboratorio.

Con el volumen calculado y el gasto fijo, es posible calcular el tiempo de simulación:

$$\frac{61.56 \text{ L}}{(3.30 \frac{\text{L}}{\text{h}})} = 18.7 \text{ h} \quad (4)$$

Tiempos para la toma de muestras del lixiviado y número de muestras

Para la experimentación de cada envase se simuló un año de exposición de lluvia, considerando la siguiente conversión:

$$18.7 \text{ h de experimentación} = 1 \text{ año de simulación} \quad (5)$$

Una vez que el agua de lluvia artificial pasaba por el envase, se tomaban las muestras del lixiviado (lavado) en el puerto de muestreo de lixiviados. Las 18.7 horas de experimentación (equivalentes a 1 año de precipitación) se seccionaron en tomas de muestras a intervalos de tiempo correspondientes a:

- 1 día de precipitación (7 muestras = 1 semana = 7 días).
- 2 semanas de precipitación (1 muestra = 2 semanas = 14 días).
- 3 semanas de precipitación (16 muestras = 48 semanas = 336 días).
- 8 días de precipitación (1 muestra = 1.14 semanas = 8 días).

Tabla 14. Tiempos de toma de muestras para cada corrida experimental

Hora de inicio	Hora de término	Intervalo de tiempo real para la toma de muestras (horas minutos y segundos)	Tiempo real de experimentación (h)	Tiempo de simulación (días)	Intervalo de tiempo de simulación (días)	Volumen de lixiviado por muestra (L)	No. de muestra
08:30:00	08:33:05	0:03:05	0.05	1	1	0.169	1
08:33:05	08:36:10	0:03:05	0.10	2	1	0.169	2
08:36:10	08:39:15	0:03:05	0.15	3	1	0.169	3
08:39:15	08:42:19	0:03:05	0.21	4	1	0.169	4
08:42:19	08:45:24	0:03:05	0.26	5	1	0.169	5
08:45:24	08:48:29	0:03:05	0.31	6	1	0.169	6
08:48:29	08:51:34	0:03:05	0.36	7	1	0.169	7
08:51:34	09:34:42	0:43:08	1.08	21	14	2.361	8
09:34:42	10:39:23	1:04:42	2.16	42	21	3.542	9
10:39:23	11:44:05	1:04:42	3.23	63	21	3.542	10
11:44:05	12:48:47	1:04:42	4.31	84	21	3.542	11
12:48:47	13:53:29	1:04:42	5.39	105	21	3.542	12
13:53:29	14:58:10	1:04:42	6.47	126	21	3.542	13
14:58:10	16:02:52	1:04:42	7.55	147	21	3.542	14
16:02:52	17:07:34	1:04:42	8.63	168	21	3.542	15
17:07:34	18:12:16	1:04:42	9.70	189	21	3.542	16
07:20:00	08:24:42	1:04:42	10.78	210	21	3.542	17
08:24:42	09:29:23	1:04:42	11.86	231	21	3.542	18
09:29:23	10:34:05	1:04:42	12.94	252	21	3.542	19
10:34:05	11:38:47	1:04:42	14.02	273	21	3.542	20
11:38:47	12:43:29	1:04:42	15.10	294	21	3.542	21
12:43:29	13:48:10	1:04:42	16.17	315	21	3.542	22
13:48:10	14:52:52	1:04:42	17.25	336	21	3.542	23
14:52:52	15:57:34	1:04:42	18.33	357	21	3.542	24
15:57:34	16:22:13	0:24:39	18.74	365	8	1.349	25
TOTAL	-	-	-	-	365	61.565	

Nota: Se acordó iniciar las corridas experimentales a las 8:30 horas porque así convenía en función de las actividades del Laboratorio de Ingeniería Ambiental del Instituto de Ingeniería, UNAM.

En total se tomaron 25 muestras. Inicialmente se consideró realizar la experimentación las 18.7 horas continuas. Sin embargo, debido a que no se tenía el espacio suficiente en la cámara fría del laboratorio para preservar todas las muestras, se decidió que las primeras 16 muestras se tomarían el primer día (muestras 1 a 16) y el resto se tomaría al siguiente día (muestras 17 a 25).

Se procuró iniciar cada corrida experimental (1 por envase) a la misma hora (6 corridas experimentales en total). En la Tabla 14 se muestra el resumen de los intervalos de tiempo real y simulado para cada muestra tomada.

Humedad

En la Tabla 15 se muestra la humedad relativa promedio en el estado de Yucatán para las temporadas de mayo a octubre y de noviembre a abril. Considerando estos valores se decidió mantener las condiciones experimentales de este parámetro entre 70% y 80%. Para ello se usó agua de calidad Milli-Q® contenida en un vaso de Berzelius la cual era calentada por una parrilla eléctrica que se encendía y apagaba según era necesario (se apagaba cuando la humedad estaba en el límite superior y se encendía cuando estaba en el límite inferior). Este parámetro y la temperatura se monitorearon con un termo higrómetro ubicado en el interior de la cámara de lixiviación (ver Figura 10).

Tabla 15. Humedad relativa promedio para el estado de Yucatán

Meses	Humedad relativa promedio
Mayo- Octubre	78
Noviembre- Abril	73

INEGI (2016)

Temperatura

En la Tabla 16 se muestra la temperatura media anual para el estado de Yucatán en las estaciones meteorológicas cercanas al sitio de estudio. Considerando los valores de esta tabla, se mantuvo la temperatura dentro de la cámara de lixiviación entre 25°C y 27°C. Para ello se encendía y apagaba la lámpara infrarroja según se necesitaba. Los valores por mes se encuentran en el Anexo 6.3.

Tabla 16. Temperatura media anual para las tres estaciones meteorológicas más cercanas a Maní, Yucatán

Estación meteorológica	Clave	Latitud	Longitud	Periodo de tiempo considerado	Temperatura media anual (°C)
Oxkutzcab	31061	20°17'28.00"N	89°23'40.90"O	2008-2015	26.1
Mérida	31019	21° 2'54.00"N	89°38'35.00"O	2008-2015	26.3
Tantakin	31108	20°1'49.00"N	89° 2'49.00"O	2008-2015	26.0
Promedio	-	-	-	-	26.1

Composición química de lluvia

Lo ideal hubiera sido determinar la composición del agua de lluvia del sitio de estudio, pero esta actividad estaba fuera de los alcances de la tesis, ya que requeriría de mucho tiempo y recursos económicos, por esta razón se decidió preparar la solución de simulación con base en datos bibliográficos reportados por Baquedano (1996).

Existen pocos trabajos que refieren la composición de la lluvia en el estado de Yucatán. Para este trabajo se buscaron datos en artículos de revistas científicas, tesis y bases de datos de instituciones como CONAGUA (Comisión Nacional del Agua) y estaciones meteorológicas. Sin embargo, la mayoría de los trabajos reportan datos para el estado de Quintana Roo, Campeche o estados del Golfo de México (Bravo *et al.*, 2000; Cerón *et al.*, 2008; Cerón *et al.*, 2002; Ruíz, 2004; Soto, 1999; ver Anexo 6.4). Por lo anterior, se decidió usar como referencia para simular la composición química de la lluvia del sitio de estudio el trabajo de Baquedano (1996) debido a que es el único que está referido al menos al estado de Yucatán (corresponde a la ciudad de Mérida). En la Tabla 17 se muestran estos valores.

Tabla 17. Composición química de lluvia de Mérida, Yucatán reportados por Baquedano (1996)

Ion	Concentración (ppm)
Sodio (Na ⁺)	0.65
Amonio (NH ₄ ⁺)	0.00
Potasio (K ⁺)	0.15
Magnesio (Mg ²⁺)	4.46
Calcio (Ca ²⁺)	5.03
Cloruro (Cl ⁻)	10.53
Nitrato (NO ₃ ⁻)	0.09
Sulfato (SO ₄ ²⁻)	2.91

Baquedano (1995) reporta que el 69.17% de las muestras analizadas tuvieron un pH de 7.0, el 10.83% tuvo pH entre 5.6 y 6.9 y el resto tuvo pH mayor de 7.0. En este trabajo se consideró un pH neutro (7.0).

En la Tabla 18, se muestran las sales utilizadas en este trabajo para preparar 70 L de agua de lluvia artificial con las concentraciones requeridas.

Tabla 18. Sales utilizadas para la preparación del agua de lluvia artificial

Nombre de la sal	Formula química	Marca	Masa por litro (mg)	Masa para 70 l (mg)
Nitrato de potasio	KNO ₃	Técnica Química S.A.	0.388	27.162
Cloruro de calcio dihidratado	CaCl ₂ *2H ₂ O	J.T. Baker	18.483	1293.810
Cloruro de sodio	NaCl	J.T. Baker	1.652	115.640
Sulfato de magnesio heptahidratado	MgSO ₄ *7H ₂ O	J.T. Baker	45.217	3165.19

Los cálculos correspondientes determinar la masa se cada sal se encuentra en el anexo 6.5.

Cabe mencionar que la solución se preparó para cada una de las seis experimentaciones.

Resumen de los parámetros de operación de la cámara de lixiviación acelerada

En la Tabla 19 se muestra un resumen de los parámetros de operación de la cámara de lixiviación acelerada y en la Figura 13 se muestran vistas de la operación durante las corridas experimentales.

Tabla 19. Resumen de los parámetros de operación de la cámara de lixiviación acelerada

Parámetro	Valor
Tiempo de simulación	18.7 horas
Volumen de agua a irrigar	61.56 litros
Temperatura (intervalo de operación)	25°C-27°C
Humedad (intervalo de operación)	70%-80%
Composición del agua de lluvia	Reportado en la Tabla 17



Figura 13. Operación de la cámara de lixiviación acelerada

2.4.2 Corridas experimentales

Ya se ha explicado, si bien el programa BUMA indica el triple lavado antes de su disposición en los CAT, en este trabajo se encontraron envases con residuos de producto, lo que indica que el triple lavado no se está llevando a cabo con la rigurosidad debida. En la Figura 14 se muestra cómo se encontraron algunos envases.



Figura 14. Plaguicida residual en algunos de los envases que se encontraron en las parcelas de Maní, Yucatán

Por esta razón se realizaron dos tipos de experimentos: sin lavado (SL) y con lavado (CL) en este último caso se consideró sólo un enjuague en lugar de los tres que indican la BUMA, y esto es porque ninguno de los agricultores entrevistados reportó conocer este programa o hacer algún tipo de enjuague al envase, por lo que se decidió considerar el enjuague más sencillo posible (1 enjuague de 20 segundos con un volumen de agua de 1/4 de la capacidad del envase).

Cada tipo de experimento se realizó por triplicado (tres envases en cada caso, uno a la vez).

Corridas experimentales SL

Las corridas experimentales SL consistieron en abrir un envase de plaguicida comercial, trasvasar el contenido a otro envase de almacenamiento temporal para su posterior disposición y dejarlo escurrir por 10 segundos. Debido a lo limitado de la distribución del

goteo dentro de la cámara de lixiviación acelerada, fue necesario cortar los envases en pequeños trozos de aproximadamente 2 cm, para asegurar el contacto entre el residuo de producto y el agua de lluvia. Las partes recortadas del envase fueron colocadas en soportes de plástico diseñados expresamente para este experimento, cuyo propósito es evitar que los trozos de envase se resbalen y a continuación fueron depositadas en el soporte de muestra de la cámara de lixiviación acelerada.

Una vez que se terminó de colocar el envase dentro de la cámara, se cerró el modelo y se verificó que la temperatura y humedad permanecieran en el rango establecido, posteriormente, se encendió la bomba y el agua de lluvia artificial comenzó a caer sobre el envase. En ese momento se inició a tomar tiempo para cada muestra. Las 25 muestras se tomaron de acuerdo con los intervalos que se indican en la Tabla 14.

Las muestras de lixiviado fueron colocadas en envases de vidrio color ámbar y preservadas a 4°C en la cámara fría del laboratorio para su posterior análisis. Como ya se explicó cada corrida experimental se realizó en dos días, en el primero se tomaron las muestras 1 a 16 y en el segundo las muestras 17 a 25. Las muestras se procesaron todas juntas.

Los envases de vidrio fueron reusados durante la experimentación. El lavado se hizo con una solución de detergente Extran® seguido de múltiples enjuagues con agua de calidad Milli-Q® y finalmente secados a 200°C por 24 horas.



Figura 15. Cortado de envase de plaguicida y envase dentro del soporte de muestra

Corridas experimentales CL

La segunda experimentación consistió en hacer un lavado previo al envase antes de ser colocado en la cámara de lixiviación acelerada.

Para realizar el lavado se realizó la siguiente metodología: se quitó la tapa al plaguicida comercial, se trasvasó el contenido a otro envase de almacenamiento temporal, se dejó escurrir por 10 segundos y posteriormente se agregaron 225 ml de agua (1/4 del volumen total del envase). Se agitó por 30 segundos de forma vertical. El resto del experimento se realizó como se indica en la sección correspondiente a las Corridas experimentales SL.



Figura 16. Vaciado de envase, enjuague, cortado y envase cortado dentro del soporte de muestra

Para la realización de la simulación se tomaron las siguientes medidas de seguridad:

- Mascarilla de protección respiratoria para plaguicidas Marca 3M.
- Guantes de látex en todo momento de la simulación.
- Indumentaria de laboratorio: bata de algodón, calzado cerrado, pantalón.
- Durante el encendido y apagado de la lámpara infrarroja, se utilizaron lentes de protección ocular.

En la siguiente figura se resumen las dos experimentaciones realizadas.

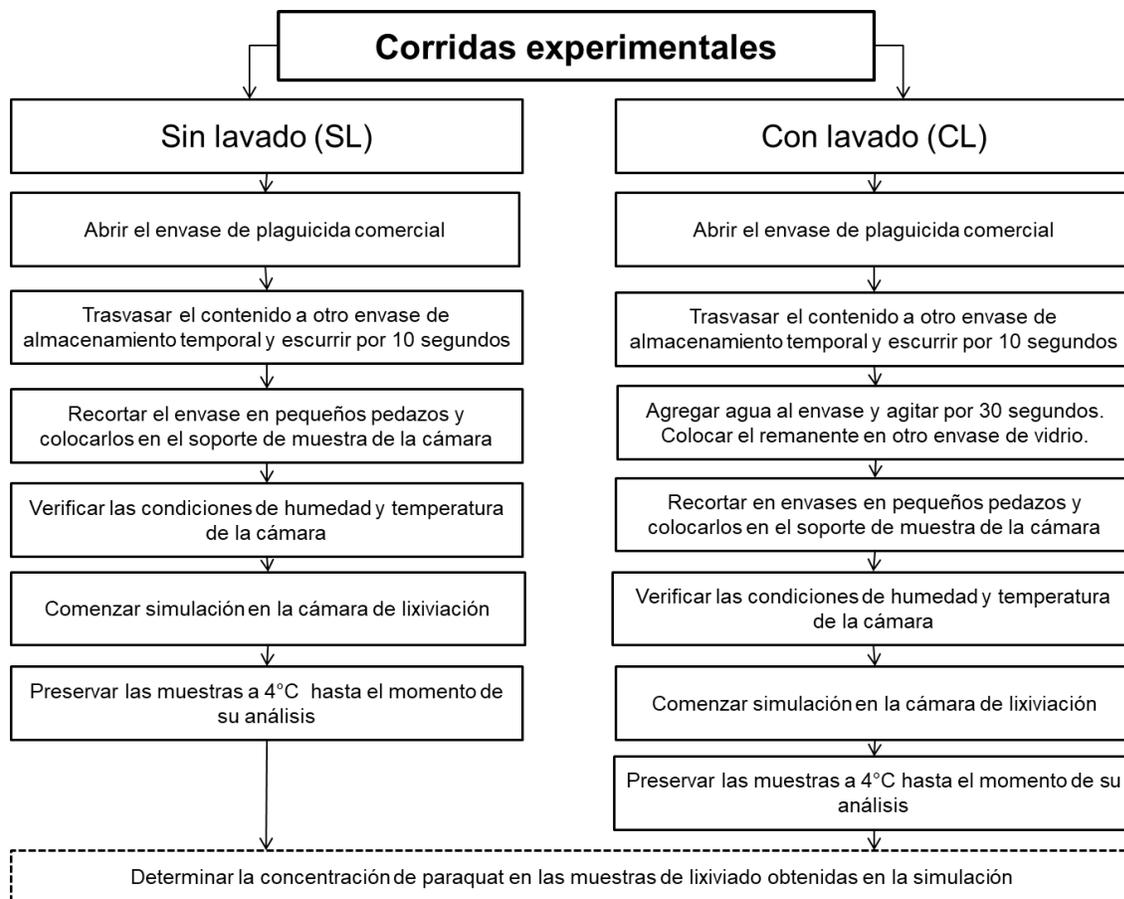


Figura 17. Resumen del procedimiento en las corridas experimentales

2.4.3 Disposición de los residuos generados en la experimentación

Para la disposición de los residuos generados durante la experimentación de la investigación, se hizo lo siguiente:

- Los recipientes que se utilizaron para el lavado, los trozos de envase, los guantes, las sanitas y otros materiales utilizados en la experimentación se colocaron en bolsas de plástico debidamente etiquetadas y depositadas en el sitio destinado para almacenamiento temporal, que se encuentra dentro de las instalaciones del Laboratorio de Ingeniería Ambiental. Se almacenaron hasta el cumplimiento de la fecha de entrega y fueron cedidos al responsable del Control de Residuos Peligrosos. Para ello, se envió la solicitud de entrega de residuos correspondiente y una vez confirmada la fecha, fueron entregados al Responsable del Control de los Residuos Peligrosos, para su posterior disposición.
- Los residuos líquidos generados durante la medición de la concentración y en las curvas de calibración (mezcla de paraquat, ditionito de sodio, cloruro de

amonio e hidróxido de sodio) se colectaron en recipientes de vidrio color ámbar, debidamente etiquetados y se almacenaron en el sitio destinado para almacenamiento temporal en espera de fecha de entrega al responsable del Control de los residuos peligrosos. De la misma manera, se envió la solicitud de entrega de residuos correspondiente y una vez confirmada la fecha, se entregaron al Responsable del Control de los residuos peligrosos.

- El producto comercial del vaciado de los envases, así como la disolución resultante de la simulación que contenía paraquat (agua de lluvia mezclado con paraquat), procedente de la experimentación (lixiviado), se entregó a un agricultor en Xochimilco, que utilizó el producto para eliminar maleza no deseada en sus plantíos de flores. Previo a entregarle el producto al agricultor, se le instruyó sobre las prácticas necesarias para la aplicación, el equipo de protección necesario.

2.4.4 Cuantificación del plaguicida paraquat

La metodología empleada en este trabajo es la propuesta por Colín-Segundo *et al.* (2014). Consiste en la formación de una especie radical de color azul con ditionito de sodio ($\text{Na}_2\text{O}_4\text{S}_2$) en disolución básica (Figura 18). Dicha especie puede ser monitoreada en el espectro visible y cuantificada por espectrofotometría en niveles de concentración del orden de las partes por millón. Esta reacción es cuantitativa, pero la especie que se forma es poco estable, por lo que se debe realizar la reacción antes de medir en el espectrofotómetro.

La agitación vigorosa de la solución de paraquat con ditionito de sodio provoca la disminución rápida del color generado por la presencia del radical azul, debido a que éste se oxida más rápido por el oxígeno que se pueda encontrar disuelto en el medio, por esta razón solo es estable durante 30 minutos y debe cuidarse que la lectura en el espectrofotómetro sea casi instantánea y sin movimientos bruscos. Este método no requiere de agentes complejantes ni de condiciones específicas de temperatura para que se lleve a cabo la reacción. Los reactivos a emplear para la derivatización del plaguicida no son tóxicos y son de fácil acceso (Colín-Segundo, 2017).

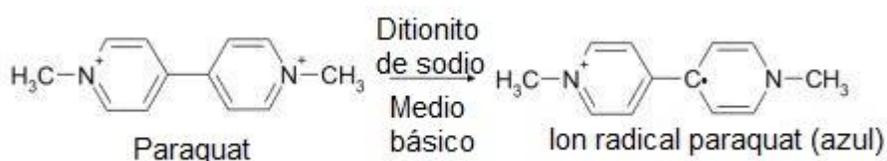


Figura 18. Reacción de derivatización del paraquat con ditionito de sodio en medio básico

(Tomado de Colín-Segundo, 2017)

Reactivos

- Paraquat, $C_{12}H_{14}Cl_2N_2$, PESTANAL grado analítico Sigma Aldrich
- Cloruro de amonio, NH_4Cl , estándar analítico Meyer
- Ditionito de sodio, $Na_2O_4S_2$, grado técnico (85%) Sigma Aldrich
- Hidróxido de sodio, $NaOH$, estándar analítico J.T. Baker

Equipo y materiales

- Espectrofotómetro Thermo Scientific GENESYS 10 S Modelo UV-VIS
- Micro pipeta Transferpet de 100 a 1000 μ l
- Micro pipeta Transferpet de 100 a 1000 μ l
- Micro pipeta Eppendorf Research de 1 a 10 ml
- Matraces aforados de 10, 50, 100, 200 y 250 ml
- Espátulas, vidrios de reloj, embudo de vidrio
- Vasos de precipitados de 10, 50 y 100 ml

Curva patrón

a) Disolución 2.5 % m/v de NH_4Cl

Para preparar 250 ml de la disolución se pesaron 5.0 g de NH_4Cl disolviéndolo en aproximadamente 20 ml de agua tipo I (agua Milli-Q®), transfiriéndolo a un matraz aforado de 250 ml y llevándolo a la marca de aforo con el mismo disolvente para obtener una concentración 2.5 % m/v.

$$200 \text{ ml disol } 2.5\% \left(\frac{2.5 \text{ g } NH_4Cl}{100 \text{ ml disol } 2.5\%} \right) = 5.0 \text{ g } NH_4Cl \quad (6)$$

b) Disolución stock de paraquat (disolución madre)

Se pesaron 30 mg de paraquat y se transfirió a un matraz aforado de 50 ml. El sólido se disolvió con aproximadamente 10 ml de la disolución 2.5% m/v NH_4Cl , llevándolo posteriormente a la marca de aforo con el mismo disolvente para obtener una concentración de 600 ppm.

$$50 \text{ ml disol } 2.5\% \left(\frac{600 \text{ mg paraquat}}{1000 \text{ ml disol } 2.5\%} \right) = 30 \text{ mg paraquat} \quad (7)$$

c) Disolución sub-madre 1

A partir de la solución stock de paraquat se preparó la disolución sub-madre 1, midiendo 0.833 ml de ésta y transfiriéndolos a un matraz volumétrico de 10.0 ml. El volumen se completó con NH_4Cl 2.5% m/v. La concentración final de la disolución de paraquat es de 50 ppm.

$$C_1V_1 = C_2V_2 \quad (8)$$

$$(600 \text{ ppm})(V_1) = (50 \text{ ppm})(10 \text{ ml}) \quad (9)$$

$$V_1 = \frac{(50 \text{ ppm})(10 \text{ ml})}{600 \text{ ppm}} = 0.833 \text{ ml de disolución stock} \quad (10)$$

d) Disolución sub-madre 2

A partir de la disolución sub-madre 1, se miden 0.4 ml de ésta, se transfieren a un matraz de 10 ml y para completar el volumen se utiliza NH_4Cl 2.5% m/v. La concentración final de la disolución es de 2 ppm.

$$C_1V_1 = C_2V_2 \quad (11)$$

$$(50 \text{ ppm})(V_1) = (2 \text{ ppm})(10 \text{ ml}) \quad (12)$$

$$V_1 = \frac{(2 \text{ ppm})(10 \text{ ml})}{50 \text{ ppm}} = 0.4 \text{ ml de disolución sub - madre 1} \quad (13)$$

e) Serie de diluciones para la curva de calibración

Se prepararon 10 ml de cada una de las siguientes diluciones: A, B, C, D, E, F, G.

La dilución A se prepara a partir de la disolución sub-madre 2, tomando 0.5 ml de ésta, transfiriéndolos a un matraz volumétrico de 10 ml y completando el volumen con NH_4Cl 2.5% m/v. La concentración final de la disolución es de 0.1 ppm.

Las diluciones B, C, D, E, F y G se preparan a partir de la disolución sub-madre 1; en todos los casos se utiliza NH_4Cl 2.5% m/v para completar el volumen de la marca de aforo.

Para la dilución B se toman 0.2 ml de la disolución sub-madre 1 y se colocan en matraz de 10 ml, se utiliza NH_4Cl 2.5% m/v para completar el volumen; la concentración final de la disolución es de 1.0 ppm.

La dilución C se prepara al medir 0.4 ml de la disolución sub-madre 1 y colocar matraz de 10 ml, se utiliza NH_4Cl 2.5% m/v para completar el volumen; la concentración final de la disolución es de 2.0 ppm.

La dilución D se prepara transfiriendo 0.8 ml de la disolución sub-madre 1 a un matraz de 10 ml, se utiliza NH_4Cl 2.5% m/v para completar el volumen; la concentración final de la disolución es de 4.0 ppm.

Para la dilución E se toman 1.2 ml de la disolución sub-madre 1 y se colocan en matraz de 10 ml, se utiliza NH_4Cl 2.5% m/v para completar el volumen; la concentración final de la disolución es de 6.0 ppm.

La dilución F se prepara al medir 1.6 ml de la disolución sub-madre 1 y colocarlo en matraz de 10 ml, se utiliza NH_4Cl 2.5% m/v para completar el volumen; la concentración final de la disolución es de 8.0 ppm.

La dilución G se prepara transfiriendo 2.0 ml de la disolución sub-madre 1 a un matraz de 10 ml, se utiliza NH₄Cl 2.5% m/v para completar el volumen; la concentración final de la disolución es de 10.0 ppm.

Para la dilución H se toman 2.4 ml de la disolución sub-madre 1 y se colocan en matraz volumétrico de 10 ml, se utiliza NH₄Cl 2.5% m/v para completar el volumen; la concentración final de la disolución es de 12.0 ppm.

Tabla 20. Resumen de las concentraciones de las disoluciones para la curva de calibración

Dilución	Concentración de la dilución (ppm)	Disolución base	Volumen de disolución base (ml)
A	0.1	sub-madre 2	0.5
B	1.0	sub-madre 1	0.2
C	2.0	sub-madre 1	0.4
D	4.0	sub-madre 1	0.8
E	6.0	sub-madre 1	1.2
F	8.0	sub-madre 1	1.6
G	10.0	sub-madre 1	2.0
H	12.0	sub-madre 1	2.4

En las ecuaciones (14) a 22 se muestran los cálculos para las diluciones de la curva de calibración

$$C_1V_1 = C_2V_2 \quad (14)$$

$$V_A = \frac{(0.1 \text{ ppm})(10 \text{ ml})}{2 \text{ ppm}} = 0.5 \text{ ml de disolución sub - madre 2} \quad (15)$$

$$V_B = \frac{(1 \text{ ppm})(10 \text{ ml})}{50 \text{ ppm}} = 0.2 \text{ ml de disolución sub - madre 1} \quad (16)$$

$$V_C = \frac{(2.0 \text{ ppm})(10 \text{ ml})}{50 \text{ ppm}} = 0.4 \text{ ml de disolución sub - madre 1} \quad (17)$$

$$V_D = \frac{(4 \text{ ppm})(10 \text{ ml})}{50 \text{ ppm}} = 0.8 \text{ ml de disolución sub - madre 1} \quad (18)$$

$$V_E = \frac{(6 \text{ ppm})(10 \text{ ml})}{50 \text{ ppm}} = 1.2 \text{ ml de disolución sub - madre 1} \quad (19)$$

$$V_F = \frac{(8 \text{ ppm})(10 \text{ ml})}{50 \text{ ml}} = 1.6 \text{ ml de disolución sub - madre 1} \quad (20)$$

$$V_G = \frac{(10 \text{ ppm})(10 \text{ ml})}{50 \text{ ppm}} = 2.0 \text{ ml de disolución sub - madre 1} \quad (21)$$

$$V_H = \frac{(12 \text{ ppm})(10 \text{ ml})}{50 \text{ ppm}} = 2.4 \text{ ml de disolución sub - madre 1} \quad (22)$$

f) Disolución 0.1 F (0.1 M) de NaOH

Se pesaron 0.4 g de NaOH y se transfirieron a un matraz volumétrico de 100 ml. El sólido se disolvió en aproximadamente 20 ml de agua tipo I (Milli-Q). Se llevó a un volumen con el mismo disolvente. La concentración final de la disolución fue de 0.1 M.

$$100 \text{ ml disol } 0.1 \text{ M} \left(\frac{0.1 \text{ mol NaOH}}{1000 \text{ ml disol}} \right) \left(\frac{40 \text{ g NaOH}}{1 \text{ mol NaOH}} \right) = 0.4 \text{ g NaOH} \quad (23)$$

g) Disolución 0.8% m/v de $\text{Na}_2\text{O}_4\text{S}_2$

Se pesaron 0.4 g de $\text{Na}_2\text{O}_4\text{S}_2$ y se transfirieron a un matraz aforado de 50 ml. El sólido se disolvió en NaOH 0.1 F y se llevó a la marca de aforo con el mismo disolvente, para obtener una concentración final de disolución 0.8% m/v de $\text{Na}_2\text{O}_4\text{S}_2$.

$$50 \text{ ml disol } 0.8\% \left(\frac{0.8 \text{ g Na}_2\text{O}_4\text{S}_2}{100 \text{ ml disol } 0.8\%} \right) = 0.4 \text{ g Na}_2\text{O}_4\text{S}_2 \quad (24)$$

h) Preparación de los derivados de paraquat

Para cada una de las diluciones obtenidas (A, B, C, D, E, F, G), se trasvasaron 8 ml cada una de las diluciones a un vial de vidrio, se agrega 2 ml de la disolución 0.8% m/v de $\text{Na}_2\text{O}_4\text{S}_2$ a cada vial. Para que el volumen final en cada vial sea de 10 ml.

Posteriormente se toman 2 ml de cada disolución resultante y se coloca en las celdas espectrofotométricas.

Tabla 21. Relación del volumen empleado de cada disolución para la lectura en el espectrofotómetro

Dilución	Volumen de la alícuota de la dilución (ml)	Volumen de la disolución 0.8% m/v de $\text{Na}_2\text{O}_4\text{S}_2$ (ml)	Volumen del derivado de paraquat (ml)	Concentración del derivado de paraquat (ppm)
A	8	2	10	0.08
B	8	2	10	0.80
C	8	2	10	1.60
D	8	2	10	3.20
E	8	2	10	4.80
F	8	2	10	6.40
G	8	2	10	8.00
H	8	2	10	9.60

En las ecuaciones 25 a 33 se muestran los cálculos para determinar la concentración del derivado de paraquat. Dicho derivado corresponde a la mezcla de reacción de 8 ml de la disolución de paraquat más 2 ml de la disolución 0.8% m/v de $\text{Na}_2\text{O}_4\text{S}_2$.

$$C_1V_1 = C_2V_2 \quad (25)$$

$$C_A = \frac{(0.1 \text{ ppm})(8 \text{ ml})}{10 \text{ ml}} = 0.08 \text{ ppm de derivado} \quad (26)$$

$$C_B = \frac{(1.0 \text{ ppm})(8 \text{ ml})}{10 \text{ ml}} = 0.8 \text{ ppm de derivado} \quad (27)$$

$$C_C = \frac{(2.0 \text{ ppm})(8 \text{ ml})}{10 \text{ ml}} = 1.6 \text{ ppm de derivado} \quad (28)$$

$$C_D = \frac{(4.0 \text{ ppm})(8 \text{ ml})}{10 \text{ ml}} = 3.2 \text{ ppm de derivado} \quad (29)$$

$$C_E = \frac{(6.0 \text{ ppm})(8 \text{ ml})}{10 \text{ ml}} = 4.8 \text{ ppm de derivado} \quad (30)$$

$$C_F = \frac{(8.0 \text{ ppm})(8 \text{ ml})}{10 \text{ ml}} = 6.4 \text{ ppm de derivado} \quad (31)$$

$$C_G = \frac{(10 \text{ ppm})(8 \text{ ml})}{10 \text{ ml}} = 8.0 \text{ ppm de derivado} \quad (32)$$

$$C_H = \frac{(12 \text{ ppm})(8 \text{ ml})}{10 \text{ ml}} = 9.6 \text{ ppm de derivado} \quad (33)$$

i) Lectura en el espectrofotómetro

Se realizan las lecturas de absorbancia en el espectrofotómetro con longitud de onda a 394 nm, para cada una de las muestras. Posteriormente se gráfica Absorbancia vs. Concentración, obteniéndose así la curva de calibración sobre la cual se harán las lecturas de absorbancia que se obtengan de las muestras.

En la Figura 19 se muestran las coloraciones de las diferentes muestras de la curva de calibración. La muestra más clara corresponde a la de menor concentración y la más oscura a la de mayor concentración. En la Figura 20 se muestran vistas de la preparación de la curva de calibración y las lecturas en el espectrofotómetro.

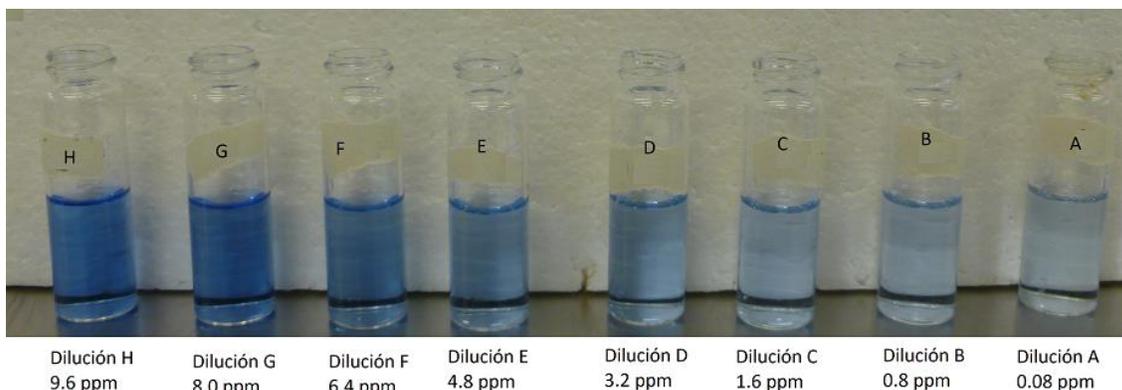


Figura 19. Apariencia de las diferentes concentraciones del derivado de paraquat en presencia de ditionito de sodio



Figura 20. Preparación de las disoluciones del derivado de paraquat y las lecturas en el espectrofotómetro

Para el estudio de las muestras

En presencia de NH_4Cl : se colectan 4 ml de cada una de las muestras, se agregan 2 ml de la disolución de NH_4Cl 2.5% y por último se agregan 2 ml de $\text{Na}_2\text{O}_4\text{S}_2$ 0.8%. La mezcla de reacción se coloca en la celda espectrofotométrica y se realizan las lecturas en el espectrofotómetro a 394 nm.

2.5. Estimación de la distribución de paraquat en el suelo y agua subterránea

En esta sección se explica el procedimiento para estimar la concentración potencial de paraquat en el suelo y agua subterránea de Maní, Yucatán, resultante de la lixiviación de producto residual por envase por año.

La predicción del comportamiento de los plaguicidas liberados en el ambiente es necesaria para anticipar, y por ende minimizar, impactos adversos fuera del punto de aplicación. Esto implica que se debe comprender qué le sucede a un plaguicida que ha sido aplicado en el campo y predecir su destino final.

2.5.1. Software Vadose Zone Leaching, VLEACH

Para poder determinar la movilidad del plaguicida paraquat se utilizó el software Vadose Zone Leaching (VLEACH v. 2.2, USEPA, 1997). Cabe mencionar que para realizar la simulación se probaron diversos softwares que cumplen con la misma función, dichos softwares son: CHEMFLO-2000, PESTAN 4.0, Hydrus-1D y CMIS (Chemical Movement in Soils). Al final se decidió trabajar con VLEACH ya que los resultados que arroja el programa son de fácil interpretación, además que su manipulación es accesible y los parámetros requeridos para poder realizar la simulación son relativamente fáciles de localizar en la bibliografía.

VLEACH es un código de computación para estimar el impacto debido a la movilización y migración de un contaminante orgánico sorbido, que se encuentra en la zona vadosa. Es usado para realizar análisis preliminares del posible impacto que pudieran aportar diversos contaminantes en la zona vadosa.

VLEACH describe el movimiento unidimensional de un contaminante orgánico en tres diferentes fases: (1) como un soluto disuelto en agua, (2) como un gas en la fase vapor, y (3) como un componente adsorbido en la fase sólida. La simulación del transporte vertical en la fase líquida es por advección, mientras que la difusión gaseosa se lleva a cabo en la fase vapor.

Para efectos de cálculo, el programa segmenta la zona de estudio en celdas apiladas verticalmente. En la Figura 21 se muestra un esquema de las celdas del perfil de suelo

usadas para el sitio de estudio en el programa VLEACH, considerando el estrato de cambisol (0.30 m) y el estrato de caliza subyacente (aproximadamente, 3.70 m).

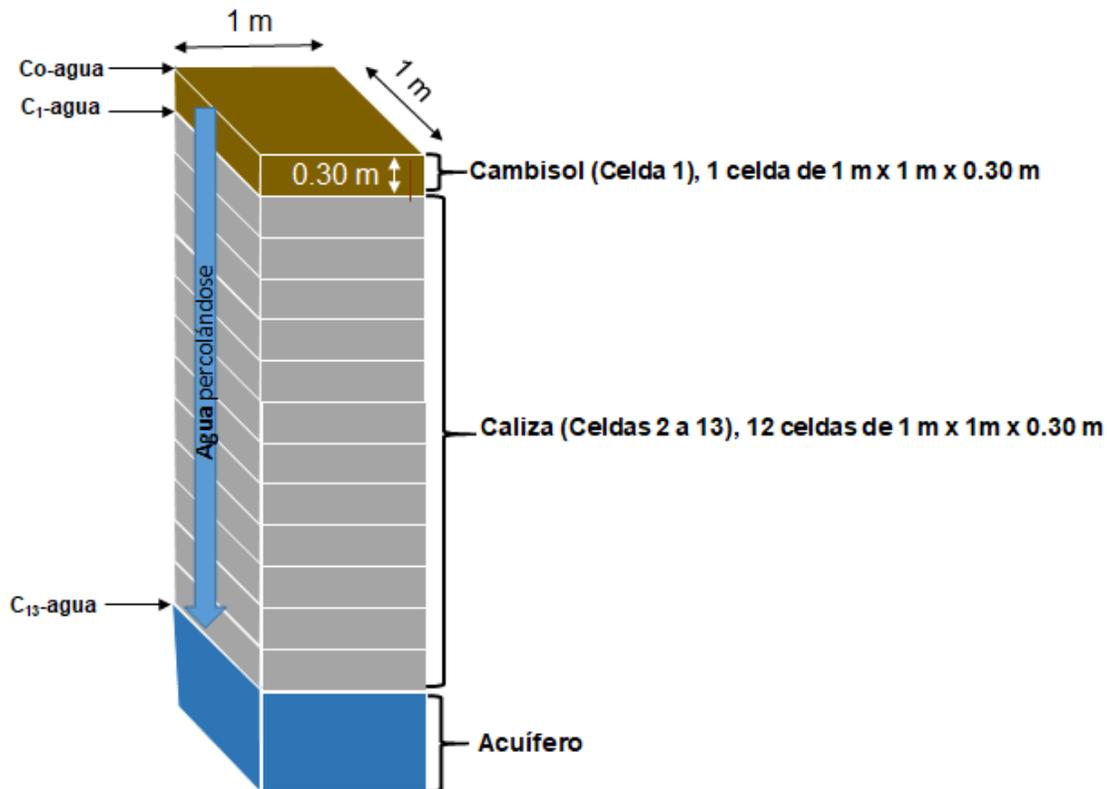


Figura 21. Segmentación del perfil del suelo en celdas para el modelo VLEACH.

C_o - agua = Concentración inicial de paraquat del agua de recarga (tomada de la concentración de lixiviación de los envases con plaguicida residual sometidos al proceso de simulación de lluvia en la cámara de lixiviación acelerada). C_1 -agua = Concentración de paraquat que ingresa al paquete de caliza (a través de la celda 2) y corresponde a la concentración de salida del paraquat en el agua vadosa de la celda 1 (cambisol), estimada por el programa VLEACH. C_{13} -agua = Concentración de paraquat en el agua vadosa de la celda 13, estimada por el programa VLEACH. Este es un estimado de la concentración con la que el agua de percolación ingresa al acuífero después de pasar por el estrato de suelo cambisol y el paquete de caliza.

Para simular la migración del contaminante desde la superficie del terreno hacia el acuífero se requiere conocer la profundidad del nivel freático y el tipo de suelo o material rocoso. Como se vio en el capítulo 7, la profundidad del nivel freático en el sitio de estudio es de 4 m (400 cm). De lo observado en el sitio de estudio, la profundidad del suelo en esta zona es de aproximadamente 30 cm y a partir de ahí se tiene roca caliza propia de los acuíferos kársticos. Después de consultar diversas fuentes bibliográficas (Borges-Gómez, 2014; Estrada-Medina, 2013; González-Herrera, 2002; INEGI, 1984), se decidió que debido a los diversos tipos de suelo que se encuentran en la zona, las

simulaciones se realizarían considerando que los primeros 30 cm del perfil de suelo corresponden al tipo de suelo cambisol (ver la sección de suelo y vegetación del capítulo 7), mientras que los 370 cm restantes del perfil corresponden a caliza (Figura 21).

Existen varios estudios (por ejemplo: Bauer-Gottwein *et al.* (2011), Burrel (2011), González-Herrera *et al.* (2002), Marín *et al.* (2011) y Vuilleumier *et al.* (2013)), que describen diferentes parámetros geohidrológicos estimados para la península de Yucatán (profundidad del nivel freático, gradiente hidráulico, por ejemplo); los valores reportados varían dependiendo de la metodología empleada y la zona geográfica de la península donde se realizaron los estudios. A continuación, se enlistan los datos utilizados para realizar la simulación en este trabajo.

2.5.2. Propiedades del suelo (cambisol)

En la Tabla 22 se muestran los parámetros usados para simular la migración del contaminante en el estrato superficial de suelo con el programa VLEACH.

Tabla 22. Propiedades del tipo de suelo cambisol

Propiedad	Valor	Fuente
Densidad aparente (g/cm³)	0.86	Promedio de los valores de Estrada-Medina (2013) (0.82, 0.81), y valores obtenidos experimentalmente (0.813, 0.9301, 0.9414)
Porosidad efectiva, adimensional, (n)	0.64	Promedio de los valores de Estrada Medina (2013) (0.68, 0.683), y valores obtenidos experimentalmente (0.613, 0.610, 0.613)
Contenido volumétrico de agua, adimensional, (Vc)	0.38	Promedio de los valores de Estrada-Medina (2013) (0.231, 0.271), y valores de Borges-Gómez (2014) (0.64)
Contenido volumétrico de agua (residual), adimensional	0.132	Estrada Medina (2010)
Contenido de carbón orgánico, adimensional, (foc)	0.022	Borges-Gómez (2014) (%M.O.= 5.2%) , NOM-021-SEMARNAT-2000

2.5.3. Propiedades de la caliza

En la Tabla 23 se muestran los parámetros geohidrológicos usados para simular la migración del contaminante en el estrato calizo con el programa VLEACH.

Tabla 23. Propiedades de la caliza

Propiedad	Valor	Fuente
Densidad aparente (g/cm ³)	1.91	Estrada Medina (2013)
Porosidad efectiva, adimensional	0.32	Promedio de los valores de Estrada-Medina (2013) (0.3128), y González-Herrera (2002) (0.35)
Contenido volumétrico de agua, adimensional	0.157	Promedio de los valores de Barquin (2009) (0.24331, 0.28184, 0.19149), Estrada Medina (2013) (1.154, 0.062, 0.243, 0.051, 0.031)
Contenido volumétrico de agua (residual), adimensional	0.0826	Promedio de los valores de Estrada-Medina (2013) (0.123, 0.055, 0.188, 0.026, 0.021)
Contenido de carbón orgánico, adimensional	0.0013	Gehman (1962), (%M.O.= 5.2%) , NOM-021-SEMARNAT-2000

2.5.4. Propiedades del paraquat

En la Tabla 24 se muestran los parámetros físico-químicos del paraquat usados para simular su migración a través del suelo hacia el acuífero con el programa VLEACH.

Tabla 24. Propiedades del paraquat

Propiedad	Valor	Fuente
Solubilidad en agua (mg/l)	700,000	GSI, 2018
Constante de Henry, (atm l/mol)	9.91x10 ⁻¹¹	GSI, 2018
Coefficiente de distribución agua-carbón orgánico, Koc (ml/g)	507,737	Valor promedio del intervalo 15,473-1,000,00 (NCBI, 2018)
Coefficiente de difusividad en aire libre (m ² /d)	0.32	GSI, 2018
Coefficiente de difusividad en agua, (cm ² /s)	3.57*10 ⁻⁶	GSI, 2018

En la Tabla 25 se muestran otros parámetros climáticos y geohidrológicos necesarios para realizar la simulación con VLEACH.

Tabla 25. Parámetros de simulación

Propiedad	Valor	Fuente
Tasa de recarga (pie/año)	17% de la precipitación pluvial anual	Gondwe <i>et al.</i> (2010), Vuilleumier <i>et al.</i> (2013)
Precipitación pluvial (mm)	821.66	Valores obtenidos a partir de la base de datos de CONAGUA
Altura del nivel freático (m)	4	González Herrera (2002)
Área de polígono (m ²)	1	NA
Dimensión vertical de la celda (m)	0.30	Se consideraron celdas de igual tamaño, tomando como base el estrato de suelo superficial encontrado en el sitio de estudio.
Concentración de agua de recarga (mg/L)	Corresponde a las concentraciones obtenidas en la simulación experimental para cada envase de plaguicida.	NA

NA = No aplica

Para estimar la migración se hicieron las consideraciones que se muestran a continuación:

1. Simulación realizada para un año.
2. Área de cada celda = 1 m²
3. Altura de cada celda = 0.30 m (que es el espesor del estrato de cambisol superficial).
4. Numero de celdas = 13, la primera corresponde al tipo de suelo cambisol, las 12 celdas restantes representan a la caliza (ver Figura 21). La profundidad total para la que se modeló la migración fue de 4 m.
5. Se realizaron dos corridas experimentales para cada concentración del agua de recarga (lixiviado obtenido de someter los envases con plaguicida residual a lluvia simulada en la cámara de lixiviación acelerada). La primera correspondiente al cambisol (1 celda), y la segunda para la caliza (conformada por doce celdas). Esto es porque cada uno de los 2 estratos considerados tienen propiedades diferentes, y por lo tanto el contaminante se comportará de manera diferente. La concentración estimada por el modelo para la salida de la primera celda, fue el valor de entrada para la segunda celda, y así sucesivamente.
6. La concentración del agua de recarga corresponde a los valores de concentración de plaguicida obtenidos en la simulación experimental para cada envase de plaguicida.

Pasos para realizar el modelado de la migración de los contaminantes

1. Definir el tiempo de simulación, así como el tamaño del intervalo.
2. Definir las propiedades físicas y químicas del compuesto químico en estudio: coeficiente de distribución de carbono orgánico, constante de la Ley de Henry, solubilidad en agua, coeficiente de difusividad de aire libre.

3. Establecer las dimensiones de cada celda, así como el número de ellas que conformarán la simulación.
4. Determinar las propiedades del suelo: densidad aparente, porosidad efectiva, contenido volumétrico de agua, contenido de carbón orgánico en el suelo.
5. Especificar las condiciones límite: tasa de recarga, concentración de recarga, condiciones límites superiores e inferiores del vapor.
6. Establecer las concentraciones iniciales del contaminante para cada celda. En la celda superficial es la concentración del lixiviado obtenida de los envases experimentales y para las celdas siguientes, la concentración estimada por el modelo para la salida de la primera celda, que corresponde al valor de entrada para la segunda celda, y así sucesivamente.

En las Figuras 22 y 23 se muestran los módulos para el ingreso de los parámetros necesarios para poder realizar la simulación.

Simulation Parameters

Title

Simulation Time	Time Step	Output Time Interval	Profile Time Interval
1	0.1	1	1
Years	Years	Years	Years

Chemical Parameters

Chemical

Chemical Name

Organic Carbon Distribution Coefficient	Henry's Law Constant	Water Solubility	Free Air Diffusion Coefficient
507737	9.91E-11	700000	0.32
ml/L	Kh	mg/L	m ² /day

Polygon

Polygon Selected

Polygon 1

Number of Polygon(s)

Figura 22. Vista del primer módulo de entrada de datos del software Vadose Zone Leaching, VLEACH

(Tomado de VLEACH v.2.2., USEPA, 1997)

Polygon Parameters			
Polygon Title		Polygon1	
Area of Polygon	Vertical Cell Dimension	Number Of Cells	Height of Polygon
10.77	0.98	1	0.98
Square ft	ft	Cells	ft

Soil Parameters			
Soil Type		Reference Soil Type Profiles	
Soil Type Name		Cambisol	
Dry Bulk Density	Effective Porosity	Volumetric Water Content	Soil Organic Carbon Content
0.86	0.64	0.38	0.022
g/cm3	(n)	(Vc)	(foc)

Boundary Conditions			
Recharge Rate	Concentration of Recharge Water	Upper Boundary Vapor Condition	Lower Boundary Vapor Condition
0.46	6386	0	0
ft/year	mg/L	mg/L	mg/L

Output Options	Initial Contaminant Concentrations		
Create Groundwater and Soil Contaminant Profile	Upper Cell	Lower Cell	Initial Concentration (ug/kg)
<input checked="" type="radio"/> Yes <input type="radio"/> No	1	1	0
Soil Contaminant Profile Time (Years)	*		
1			

Figura 23. Vista del segundo módulo de entrada de datos del software Vadose Zone Leaching, VLEACH

(Tomado de VLEACH v.2.2., U.S.EPA, 1997)

2.6. Evaluación de la exposición de los agricultores a los plaguicidas

Para poder realizar una evaluación de la exposición de los agricultores a los plaguicidas durante el proceso de aplicación de agroquímicos en parcelas agrícolas de Maní, se realizaron cuestionarios. Se les preguntó a siete agricultores que se encontraban laborando en la zona acerca del método y ciclos de aplicación que realizan para el manejo de las parcelas. Asimismo, la frecuencia de uso de plaguicidas y fertilizantes. Por último, se les preguntó acerca de las actividades de aseo personal que realizan después de aplicar el plaguicida. El formato de la encuesta realizada se encuentra en la sección de anexos (Anexo 6.6).

Los resultados se muestran en la sección correspondiente.

En la figura 24 se muestra el manejo de plaguicidas por parte de los agricultores en las parcelas agrícolas.



Figura 24. Vista del manejo de plaguicidas y su aplicación por parte de los agricultores del sitio de estudio

3. Resultados y discusión

3.1. Estimación de la cantidad de envases de agroquímicos

3.1.1. Número de envases

En total se registraron 1,139 envases depositados en las cinco parcelas (50,000 m²) seleccionadas para el muestreo. En la Tabla 26 se muestra la distribución de envases por parcela. Se observa que sólo 301 envases (el 26.4%) tenían etiqueta legible, el resto no tenían etiqueta o la tenían, pero estaba tan deteriorada que era imposible leerla.

Tabla 26. Número de envases vacíos de plaguicidas por parcela

Parcela	Con etiqueta legible	Sin etiqueta o con etiqueta ilegible	Total
1	30	104	134
2	32	189	221
3	61	143	204
4	51	114	165
5	127	288	415
Total	301 (26.4%)	838 (73.6%)	1,139 (100%)

3.1.2. Clasificación de envases por ingrediente activo, grupo químico y marca comercial

Se clasificaron los envases encontrados en las parcelas por ingrediente activo principal; naturalmente, esta actividad únicamente se pudo realizar con los 310 envases que tenían etiqueta legible, pero se consideró para este trabajo que la tendencia mostrada por este grupo es similar al del total de envases de las parcelas muestreadas. El glifosato fue el plaguicida más frecuente, representando el 43% de los casos (134 envases), seguido por el paraquat con el 40% (126 envases), ácido 2,4-D (sal dimetilamina del ácido 2,4-Diclorofenoxiacético) con el 4.8% y clorpirifós etil (O, O-dietil O-(3, 5, 6-tricloro-2-piridinil) fosforotioato) con el 2.5% (8 envases). En la Figura 25 se muestra la frecuencia del total de envases encontrados con etiqueta legible, clasificados por ingrediente activo principal.

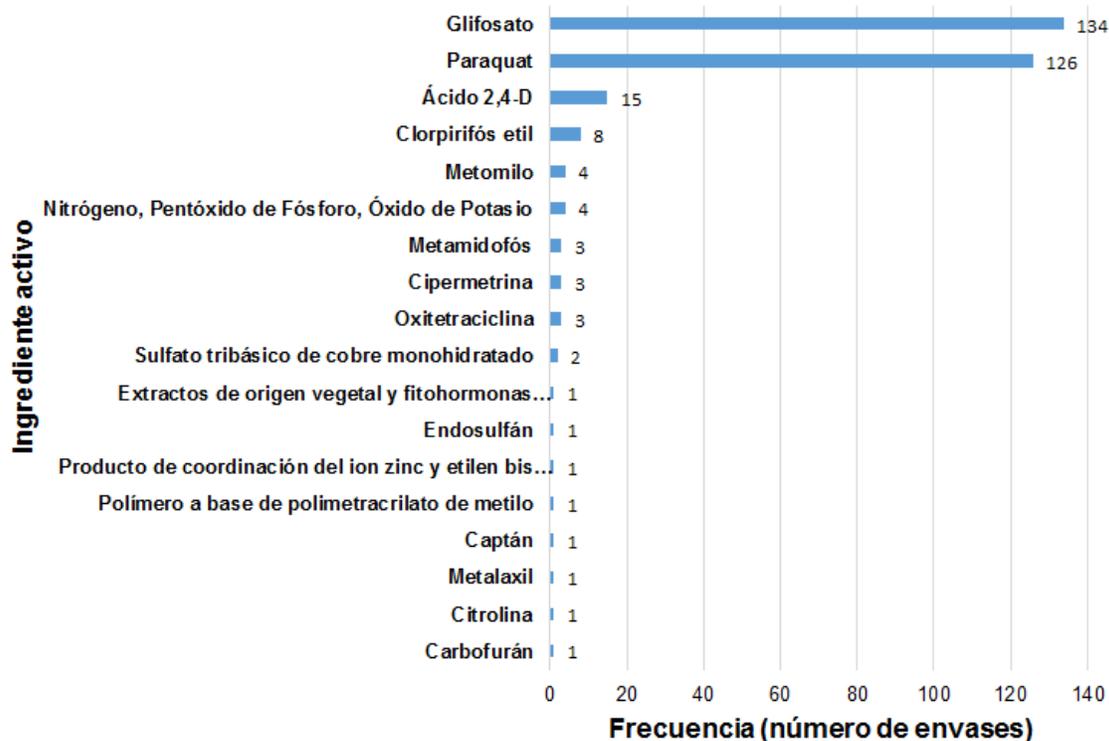


Figura 25. Frecuencia de envases dispuestos a cielo abierto en 5 parcelas de Maní, Yucatán. Clasificados por ingrediente activo principal (envases con etiqueta legible)

Resulta conveniente clasificar las sustancias de acuerdo con el grupo químico al que pertenece el ingrediente activo, ya que usualmente cada grupo está relacionado con el tipo de organismo que ataca. Los amino-fosforados, fue el grupo químico más frecuente y se usan como herbicidas. Le siguieron en frecuencia los bupiridilos y los fenoxiacéticos, que también se usan como herbicidas. Los organofosforados fue el cuarto grupo más frecuente y estos son usados como insecticidas. El quinto grupo más frecuente fue el de los inorgánicos, que en realidad no atacan a algún organismo, ya que son fertilizantes (sin embargo, se clasifican como agroquímicos). En menor medida también se localizaron carbamatos (insecticidas), piretroides (insecticidas) y tetraciclina (bactericidas y antibióticos).

Del total de envases localizados, el 88% eran herbicidas, el 8% eran insecticidas, el 2% eran fertilizantes, el 1% eran bactericidas y el 1% restante eran fungicidas. Este comportamiento es el esperado porque las parcelas muestreadas se dedican al cultivo de frutos y el principal interés es el control de las hierbas.

En la Figura 26 se muestra la distribución de envases con etiqueta legible clasificados por el grupo químico al que pertenece el ingrediente activo principal.

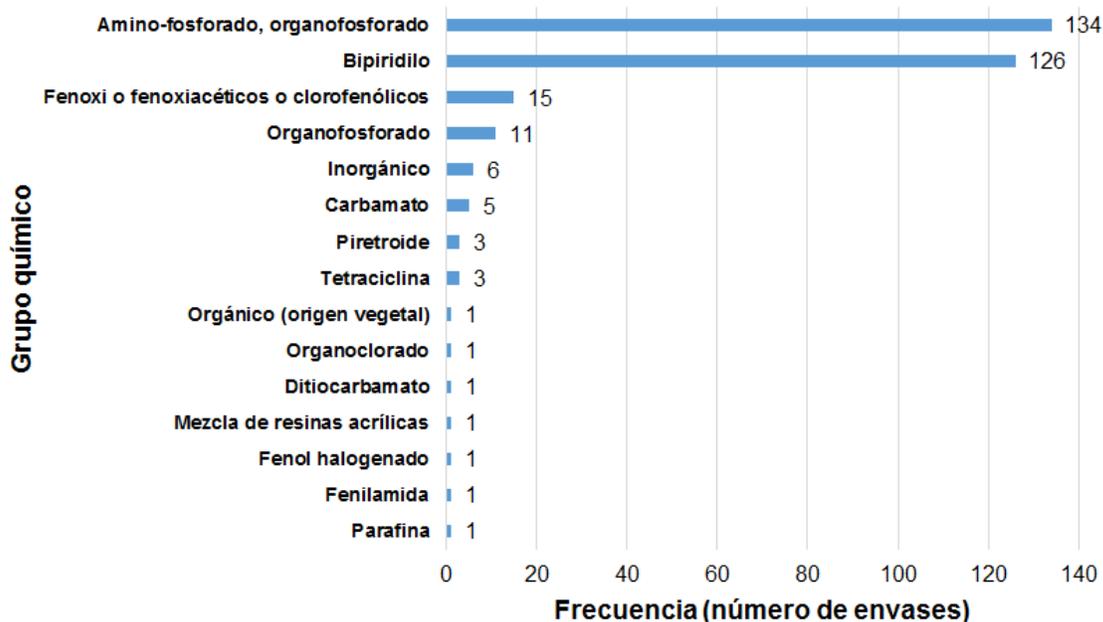


Figura 26. Frecuencia de envases dispuestos a cielo abierto en 5 parcelas de Maní, Yucatán clasificados por grupo químico

También se clasificaron los envases por marca comercial. En la Figura 27 se muestra la frecuencia de envases encontrados para aquellos cuya etiqueta era legible. El plaguicida con mayor frecuencia fue Velfosto de la marca VELSIMEX®, el cual es un herbicida agrícola y es un líquido soluble que se adquiere en presentación de 1 L; el ingrediente activo es el glifosato (sal isopropilamina de N-(fosfonometil)-glicina), con un porcentaje en peso del 41% (equivalente a 360 g de I.A. /L).

El segundo plaguicida más frecuente fue Paraquat 200 de la marca GOWAN®, el cual es un herbicida, se vende en solución acuosa; el ingrediente activo es el paraquat (dicloruro del ión 1,1'-dimetil- 4,4' bupiridilo) con un porcentaje del 25.6% del ingrediente activo (equivalente a 200 g de I.A. /L).

El tercer plaguicida con mayor frecuencia fue Antorcha de la marca DRAGÓN®, el cual es un herbicida agrícola cuyo ingrediente activo se vende en solución acuosa en presentación de 0.9 L; el ingrediente activo es el paraquat (dicloruro del ión 1,1'-dimetil-4,4' bupiridilo), con un porcentaje del 25% del ingrediente activo.

El cuarto plaguicida más frecuente es Glifopaak de la marca DRAGÓN®, es un herbicida y el ingrediente activo es el glifosato. Se vende comercialmente en presentación de 970 mL con un porcentaje del 41% de ingrediente activo (equivalente 360 g de I.A. /L).

Y en menor frecuencia también se encontró Helfosat (glifosato), Rondo Super (glifosato), Dasurquat 200 (paraquat), Fito Amina 40 (ácido 2,4-D), Amina 2,4-D (ácido 2,4-D) y Herbipol (paraquat); los demás productos se muestran el Figura 27.

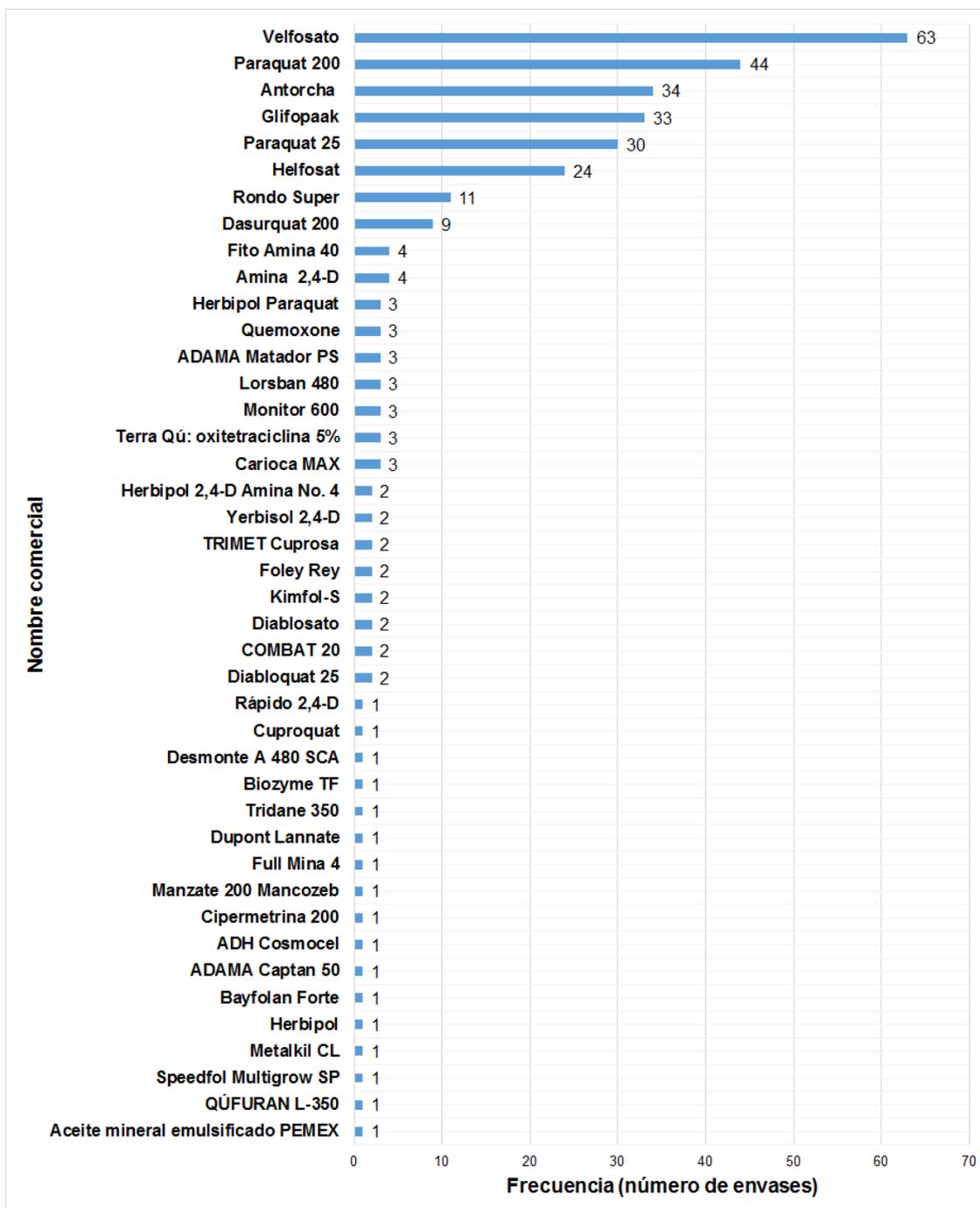


Figura 27. Frecuencia de envases dispuestos a cielo abierto en las 5 parcelas de Maní, clasificados por nombre comercial

En la figura anterior se observa que en total se encontraron 42 agroquímicos diferentes. Lo cual muestra la gran diversidad de productos que están disponibles en el mercado para el manejo de cultivos en zonas agrícolas.

3.1.3. Clasificación de envases por características físicas

Además de la clasificación de los envases por el ingrediente activo del contenido líquido que almacenaban, se consideraron otras características: la distribución de los envases o particularidades físicas de los envases como el material con que estos están hechos, el estado del envase (roto o completo), si tenían tapa o si contenían líquido dentro de los recipientes al momento del conteo. A continuación, se presentan estos resultados.

Envases por su distribución espacial

El 95% de los envases localizados en las parcelas se encontraban junto a otros envases. El 5% de los envases restantes se encontraban dispuestos de forma aislada respecto a otros envases. Esto indica que los agricultores hacen pequeños sitios de disposición, lo que podría representar focos de contaminación localizados, pero también puede facilitar la limpieza de las parcelas cuando se desee coleccionar los envases para llevarlos a los CAT. Se observó que en general los agricultores preparan las soluciones de agroquímicos en sitios específicos (bajo árboles frondosos que les dan sombra, por ejemplo, ver Figura 28) y podría esperarse que estos pequeños tiraderos se encuentren cercanos a estas “estaciones de trabajo” improvisadas. Puesto que se encontraron varios de estos tiraderos en una parcela, podría pensarse que las estaciones de trabajo no son fijas. Durante el muestreo no se tuvo tiempo de hacer observaciones para documentar este tipo acciones y no se preguntaron directamente durante las entrevistas realizadas para no sesgar las respuestas los agricultores.



Figura 28. Preparación de las soluciones de agroquímicos por los agricultores

Envases por su grado de integridad, grado de contenido y tipo de material

El 84% de los envases estaban enteros, el 14% eran envases rotos o incompletos. El 2% restante corresponde a envolturas de agroquímicos sólidos.

El 51% de los envases aún conservaba la tapa, el 48% de los envases no tenían tapa, el 1% restante corresponde a las envolturas de agroquímicos sólidos.

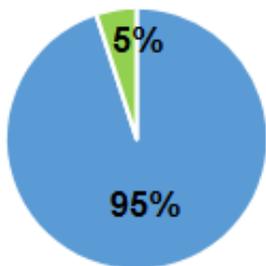
El 87% de los envases localizados no contenían residuo, el 13% aún conservaba líquido, que en la mayoría de los casos correspondía a plaguicida residual.

El grado de deterioro encontrado en algunos envases denota un largo tiempo de intemperismo, lo cual aunado al hecho de que casi la mitad de los envases no tenían tapa y otro porcentaje estaba roto, indica que el programa PNREVAA (Plan Nacional de Recolección de Envases Vacíos de Agroquímicos y Afines) no está siendo llevado a cabo de manera adecuada en esta región. Esto también se evidencia porque se encontraron 13% de envases con líquido residual y ninguno estaba perforado ni tenían la tapa separada, es decir, los agricultores desconocen la práctica del triple lavado.

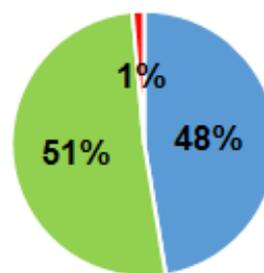
El alto porcentaje de envases contabilizados que no tenían etiqueta, permite hacer la suposición que fueron dispuestos en un periodo de tiempo considerable, o que la exposición a las condiciones ambientales como la luz solar o lluvia aceleraron el proceso de degradación de la etiqueta. Seguramente el plaguicida residual en el envase ya ha sufrido algún proceso de desvanecimiento en el medio, sin embargo, es importante mencionar que la mayoría de envases que se encontraron estaban enteros.

Es por ello que la estimación del plaguicida residual se vuelve una tarea compleja pues depende de diversos factores como las condiciones ambientales o la forma en que el envase fue dispuesto en la parcela.

El PET-1 es el principal material con que los envases fueron hechos, en 96% de los envases localizados. En el resto, el HDPE es el material de los envases con 3% del total, mientras que el 1% restante son las envolturas de los agroquímicos sólidos.



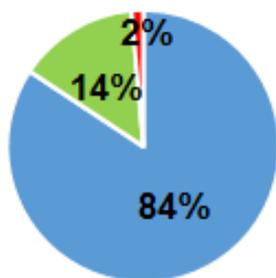
■ Conjunto de envases ■ Envase aislado



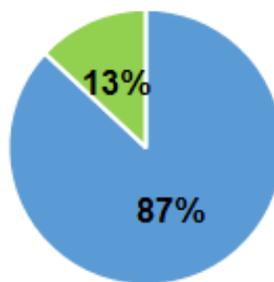
■ Con tapa ■ Sin tapa ■ No aplica

Figura 29. Distribución de envases

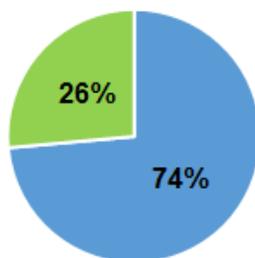
Figura 30. Características de los envases: con tapa o sin tapa



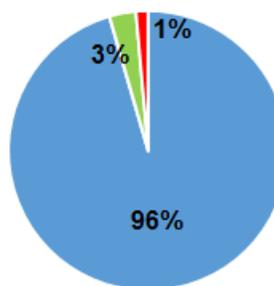
■ Enteros ■ Rotos ■ No aplica
 Figura 31. Características de los envases: enteros o rotos



■ Sin residuo ■ Con residuo
 Figura 32. Características de los envases: sin residuo o con residuo



■ Sin etiqueta ■ Con etiqueta
 Figura 33. Características de los envases: sin etiqueta o con etiqueta



■ 1 PET ■ 2 HDPE ■ No aplica
 Figura 34. Material de los envases

Respecto al volumen total de envases encontrados, 806 envases (71%) corresponden a envases de 970 mL de capacidad, 119 envases (10%) eran envases de 900 mL, 90 envases (8%) corresponde a envases de 1000 mL. Las demás capacidades se muestran en la Figura 35. Cabe mencionar que, dada la baja frecuencia de algunos volúmenes de envases contabilizados, estos se agruparon en la categoría de "volúmenes varios", dicho grupo representa el 6% del total. En dicha categoría el envase de menor capacidad encontrado fue de 100 mL, mientras que el de mayor volumen fue de 5000 mL.



Figura 35. Clasificación por volumen de los envases encontrados

Como se mencionó anteriormente, los resultados corresponden a la suma del conteo de las cinco parcelas que se seleccionaron, cada una delimitada a 1 ha (10,000 m²). En la siguiente tabla se muestra la distribución de la cantidad de envases de agroquímicos encontrados por ha.

Tabla 27. Cantidad de envases de agroquímicos por hectárea

Parcela	Envases /ha
1	134
2	221
3	204
4	165
5	415
Cantidad total	1,139

3.2. Aportación de plaguicidas al medio

3.2.1. Curva de calibración para la determinación de paraquat

Como se mencionó en la metodología, fue necesario implementar la técnica colorimétrica propuesta por Colin-Segundo (2014) para la determinación de paraquat. En la Figura 36 se muestra la curva de calibración obtenida para el paraquat con el método antes mencionado, con una longitud de onda de 394 nm para 8 niveles de concentración y con tres replicas cada uno de ellos.

Usando la ecuación lineal de la curva de calibración del paraquat se obtiene la ecuación que relaciona la absorbancia con la concentración, se representa de la siguiente manera:

$$\text{Absorbancia} = 0.1513 \text{ Concentración} + 0.0431 \quad (34)$$

La ecuación para conocer la concentración a partir de la absorbancia es la siguiente:

$$\text{Concentración} \left(\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right) = \frac{\text{Absorbancia} - 0.0431}{0.1513} \quad (35)$$

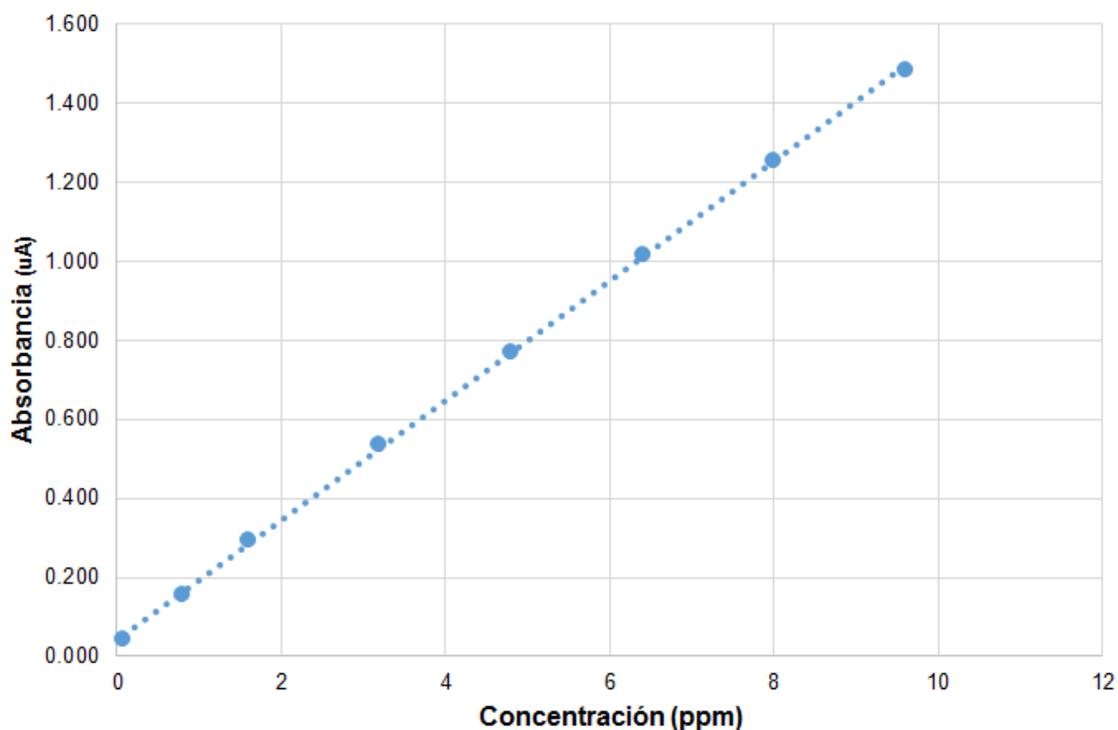


Figura 36. Curva de calibración de paraquat obtenida por el método propuesto por Colín Segundo (2014)

La absorbancia es el promedio de los triplicados realizados.

En la siguiente tabla se muestran los parámetros de regresión obtenidos en la curva de calibración.

Tabla 28. Parámetros de regresión obtenidos en la curva de calibración

Parámetro	Valor
Intervalo lineal	0.08-9.60 ppm
Pendiente (m)	0.1513
Ordenada al origen (b)	0.0431
Coefficiente de determinación (r ²)	0.9997
Coefficiente de correlación (r)	0.9998

3.2.2. Resultados del triplicado del envase sin lavado previo (SL)

A continuación, se presenta la tabla de los valores obtenidos para las 25 muestras en la simulación de 1 año para un envase de plaguicida sin lavado previo (SL) utilizando la cámara de lixiviación acelerada (Tabla 29). Los resultados mostrados corresponden al promedio del triplicado de ensayos realizados.

Tabla 29. Lecturas de las muestras obtenidas en la simulación experimental para un envase sin lavado

Muestra	Dilución	Absorbancia (A)	Concentración leída (ppm)	Concentración derivado (ppm)	Concentración paraquat (ppm)
1	1/1000	0.487	3.193	3192.774	6385.547
2	1/1000	0.334	1.157	1157.083	2314.166
3	1/1000	0.615	1.479	344.768	689.535
4	1/1000	0.419	1.003	257.524	515.047
5	1/100	0.339	2.520	251.972	503.944
6	1/100	0.384	2.251	225.094	450.187
7	1/100	0.218	1.564	156.356	312.712
8	1/100	0.179	1.085	108.548	217.096
9	1/10	0.530	3.186	31.862	63.723
10	No	2.467	13.666	13.666	27.333
11	No	1.022	7.647	7.647	15.295
12	No	0.688	5.595	5.595	11.191
13	No	0.430	4.985	4.985	9.970
14	No	0.334	2.968	2.968	5.936
15	No	0.464	2.807	2.807	5.614
16	No	0.273	1.897	1.897	3.795
18	No	0.293	2.270	2.270	4.539
19	No	0.182	0.997	0.997	1.995
20	No	0.186	0.729	0.729	1.457
21	No	0.139	0.569	0.569	1.138
22	No	0.116	0.422	0.422	0.845
23	No	0.097	0.306	0.306	0.611
24	No	0.089	0.181	0.181	0.362
25	No	0.105	0.254	0.254	0.508

Dado el intervalo lineal de lectura del método espectrofotométrico utilizado, fue necesario realizar diluciones para realizar la lectura de la muestra. Para las primeras 4 muestras la dilución fue 1/1000; de las muestras 5 a la muestra 8, la dilución fue de 1/100; para realizar la lectura de la muestra 9 se realizó una dilución 1/10. Las demás muestras no requirieron dilución. Posterior al ajuste de concentración leída, se obtuvo el valor de la concentración del derivado de paraquat.

El derivado corresponde a la mezcla de reacción de 4 mL de muestra con el plaguicida más 2 mL de la disolución de cloruro de amonio más 2 mL de la disolución de ditionito de sodio. Por lo que para conocer el valor real de paraquat, se realizaron los cálculos adecuados, que se muestran en la última columna de la Tabla 29.

Asimismo, se observa la disminución de la concentración para cada muestra tomada. La concentración para la primera muestra fue de 6385.54 ppm, que fue tomada a los 3 minutos de comenzar con la experimentación, mientras que la concentración de la última muestra fue de 0.508 ppm, que se tomó al concluir 18.7 h. Como se observa en Tabla 14 del capítulo 2.4, cada muestra fue tomada a un tiempo, equivalente a un volumen determinado. Sin embargo, con el fin de corroborar el volumen teórico y real, se midió el volumen de cada muestra, una vez que había sido tomada.

Tabla 30. Volumen y masa de paraquat para cada día de simulación de un envase sin lavado (triplicado)

Muestra	Volumen teórico por muestra (L)	Volumen real por muestra (L)	Diferencia valor absoluto (mL)	Porcentaje error de los volúmenes (%)	Tiempo de simulación a partir del volumen real (días)	Masa de paraquat por día (mg)
1	0.17	0.16	0.01	5.9	1	1053.696
2	0.17	0.18	0.01	5.9	2	384.899
3	0.17	0.17	0.00	0.0	2.9	113.653
4	0.17	0.17	0.00	0.0	3.8	84.884
5	0.17	0.18	0.01	5.9	4.8	82.982
6	0.17	0.17	0.00	0.0	5.8	74.523
7	0.17	0.18	0.01	5.9	6.7	51.603
8	2.36	2.45	0.09	3.8	21.3	35.767
9	3.54	3.79	0.25	7.1	43.6	10.544
10	3.54	3.76	0.22	6.2	65.3	4.533
11	3.54	3.64	0.10	2.8	86.4	2.534
12	3.54	3.69	0.15	4.2	107.5	1.854
13	3.54	3.65	0.11	3.1	128.6	1.636
14	3.54	3.60	0.06	1.7	149.4	0.98
15	3.54	3.62	0.08	2.3	170.4	0.932
16	3.54	3.61	0.07	2.0	191.2	0.628
17	3.54	3.47	0.07	2.0	212.5	4.182
18	3.54	3.46	0.08	2.3	233.1	0.755
19	3.54	3.47	0.07	2.0	253.9	0.33
20	3.54	3.42	0.12	3.4	275.6	0.243
21	3.54	3.1	0.44	12.4	295.9	0.188
22	3.54	3.79	0.25	7.1	316.9	0.14
23	3.54	3.35	0.19	5.4	337	0.102
24	3.54	3.40	0.14	4.0	357.9	0.06
25	1.35	1.01	0.34	25.2	365	0.084
Volumen total (L)	61.56	61.44	-	-	-	-

En la Tabla 30 se muestran los resultados para el volumen y masa de paraquat por día de simulación para un envase sin lavado previo. La simulación se realizó por triplicado (promedio de los tres ensayos).

El porcentaje de error promedio del volumen teórico y real de las 25 muestras fue de 4.8%. Conociendo la concentración y volumen de cada muestra se puede determinar la masa. El valor se reporta en la última columna de la tabla anterior. Asimismo, es posible observar la disminución de masa de paraquat en cada muestra tomada.

En la Figura 37 se muestra el porcentaje de paraquat lixiviado por día de simulación para un envase de producto (se muestra el promedio del triplicado de la simulación). Se puede ver que desde el primer día en que el envase tiene contacto con la precipitación pluvial, el 55.46% de plaguicida residual es “lavado”, para el segundo día se ha liberado el 75.16%, el tercer día alcanza el 81.01%. Una semana después (7 días) se ha lavado el 96.53% del paraquat residual. Transcurridos 310 días, el porcentaje de paraquat “lavado” es de 99.99%, al finalizar los 365 días se ha liberado al ambiente prácticamente todo el plaguicida que permanecía en el envase.

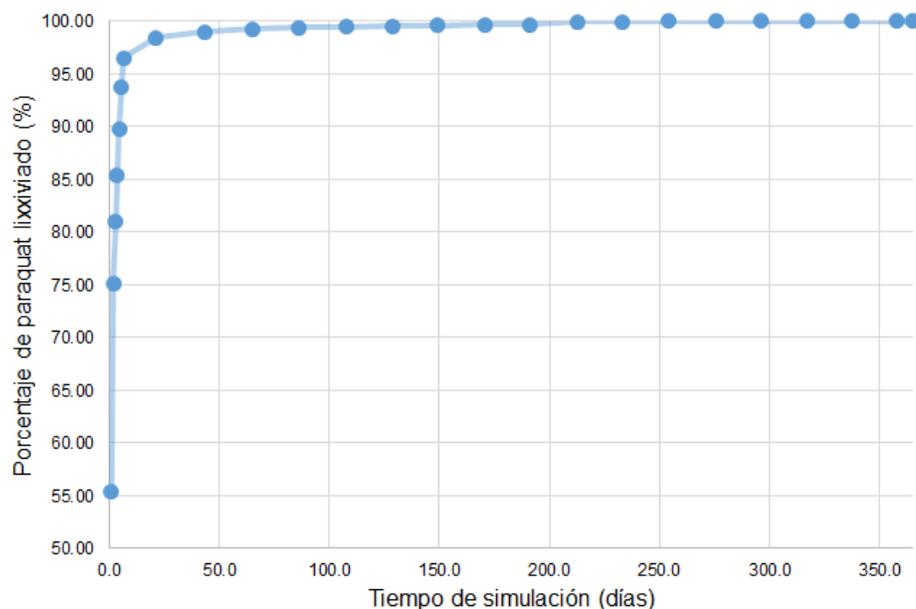


Figura 37. Porcentaje de paraquat lixiviado de un envase sin lavado

Los resultados antes mostrados reflejan cuál sería la aportación de plaguicida residual que queda en el envase cuando éste es sometido a condiciones de contacto directo. Ya que para realizar la experimentación fue necesario cortar el envase en pequeños pedazos para posteriormente realizar la simulación en la cámara. Esta es una aproximación bajo condiciones extremas de exposición, ya que en la realidad los envases no están tan fragmentados y además están muy intemperizados (en este caso se evaluó el producto fresco).

En la realidad, estimar la aportación de plaguicida residual en el envase es un proceso mucho más complejo ya que intervienen diversas variables; el envase de plaguicida bien

pudo ser dispuesto con tapa o sin ella, pudo haber recibido algún tipo de lavado, pudo haber sido dispuesto bajo sombra o tener una alta exposición a la luz solar o a la lluvia. Por las diversas posibilidades antes mencionadas, en este trabajo solamente se expone un caso con ciertas condiciones ambientales antes definidas.

3.2.3. Resultados del triplicado del envase con un lavado (CL)

En la tabla 31 se presentan los resultados del muestreo al realizar la experimentación en la cámara de lixiviación para el envase que recibió el lavado previo (CL). Los resultados mostrados corresponden al promedio del triplicado de ensayos realizados.

Tabla 31. Lecturas de las muestras obtenidas de un envase con lavado

Muestra	Dilución	Absorbancia (A)	Concentración leída (ppm)	Concentración derivado (ppm)	Concentración paraquat promedio (ppm)
1	1/10	0.390	2.293	22.928	45.856
2	No	0.985	6.223	6.223	12.446
3	No	0.541	3.292	3.292	6.584
4	No	0.366	2.134	2.134	4.268
5	No	0.307	1.745	1.745	3.491
6	No	0.223	1.191	1.191	2.382
7	No	0.179	0.900	0.900	1.801
8	No	0.121	0.513	0.513	1.025
9	No	0.065	0.146	0.146	0.292
10	No	0.048	0.029	0.029	0.058
11	No	0.045	0.010	0.010	0.021
12	No	0.037	<LDD	<LDD	<LDD
13	No	0.046	0.017	0.017	0.034
14	No	0.040	<LDD	<LDD	<LDD
15	No	0.042	<LDD	<LDD	<LDD
16	No	0.039	<LDD	<LDD	<LDD
17	No	0.038	<LDD	<LDD	<LDD
18	No	0.048	0.031	0.031	0.063
19	No	0.039	<LDD	<LDD	<LDD
20	No	0.053	0.064	0.064	0.129
21	No	0.034	<LDD	<LDD	<LDD
22	No	0.035	<LDD	<LDD	<LDD
23	No	0.032	<LDD	<LDD	<LDD
24	No	0.042	<LDD	<LDD	<LDD
25	No	0.046	0.018	0.018	0.036

<LDD = menor que el límite de detección del método analítico empleado.

La primera muestra, que corresponde a un día de simulación tiene una concentración de 45.856 ppm, al siguiente día de simulación (muestra 2) la concentración es de 12.446 ppm; para el tercer día la concentración es de 6.584 ppm; al concluir una semana de

simulación (muestra 7), la concentración es de 1.801 ppm. A partir de la muestra 12, la presencia de paraquat en la muestra ya no es cuantificable debido a que es menor del límite de detección de la metodología empleada. Sin embargo, fue posible la detección del compuesto en algunas muestras posteriores a la muestra 12. En la Tabla 32 se muestra el volumen teórico, volumen real, el tiempo de simulación y la masa de paraquat obtenida por día de simulación. El porcentaje de error promedio de las 25 muestras fue de 7.3%. Los resultados se muestran en la siguiente tabla.

Tabla 32. Volumen teórico, real y masa de paraquat para cada día de simulación de un envase con lavado (triplicado)

Muestra	Volumen teórico por muestra (L)	Volumen real por muestra (L)	Diferencia valor absoluto (mL)	Porcentaje error de los volúmenes (%)	Tiempo de simulación a partir del volumen real (días)	Masa de paraquat por día (mg)
1	0.17	0.17	0.00	0.0	1	7.429
2	0.17	0.18	0.01	5.9	2.1	1.999
3	0.17	0.19	0.02	11.8	3.3	1.063
4	0.17	0.19	0.02	11.8	4.5	0.688
5	0.17	0.19	0.02	11.8	5.7	0.559
6	0.17	0.18	0.01	5.9	6.8	0.383
7	0.17	0.19	0.02	11.8	12.3	0.290
8	2.36	2.38	0.02	0.8	29.9	0.166
9	3.54	3.42	0.12	3.4	51.2	0.048
10	3.54	3.3	0.24	6.8	71.8	0.010
11	3.54	3.46	0.08	2.3	93.4	0.003
12	3.54	3.14	0.4	11.3	113.0	<LDD
13	3.54	3.28	0.26	7.3	133.4	0.005
14	3.54	3.34	0.20	5.6	154.2	<LDD
15	3.54	3.40	0.14	4.0	175.4	<LDD
16	3.54	3.40	0.14	4.0	196.6	<LDD
17	3.54	3.20	0.34	9.6	216.5	<LDD
18	3.54	3.09	0.45	12.7	235.9	0.011
19	3.54	3.28	0.26	7.3	256.3	<LDD
20	3.54	3.22	0.32	9.0	276.3	0.022
21	3.54	3.26	0.28	7.9	296.6	<LDD
22	3.54	3.26	0.28	7.9	316.9	<LDD
23	3.54	3.23	0.31	8.8	337	<LDD
24	3.54	3.23	0.31	8.8	357.2	<LDD
25	1.35	1.26	0.09	6.7	365.0	0.006
Volumen total (L)	61.56	58.6	-	-	-	-

En la figura 38 se muestra el porcentaje de paraquat lixiviado por día de simulación. En el primer día se “lava” el 58.3% del plaguicida remanente, el segundo día el 74.7%, el tercer día el 83.2%. Al término del día 12 se habrá lavado el 98.9%, por lo que para el día 20 se habrá lavado prácticamente el 100% del plaguicida residual.

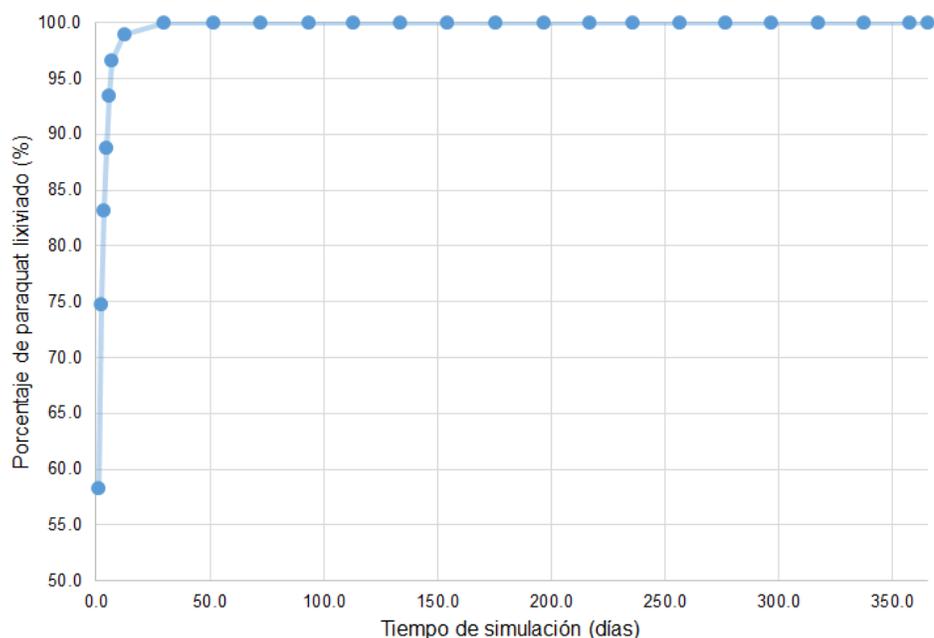


Figura 38. Porcentaje de paraquat lixiviado en un envase con lavado

3.2.4. Aportación de masa de plaguicida al medio

De los 1,139 envases localizados en las 5 parcelas (una hectárea cada una) el 72% no tenía etiqueta (829 envases), el resto (310 envases) sí tenían etiqueta. De los 310 envases con etiqueta, el 41% eran de paraquat. Para realizar la estimación potencial de la masa de paraquat aportada al medio, se consideró que el total de envases sigue el comportamiento de los envases etiquetados.

En promedio por parcela hay 228 envases totales. Si se supone que 41% son de paraquat, entonces se tienen 93 envases que son de paraquat por parcela (cada parcela está delimitada a una hectárea).

El 17% de los envases localizados de paraquat tenían residuo. Esto significa que por hectárea (10,000 m²), había 16 envases de paraquat con residuo.

La masa total de plaguicida que aporta cada envase sin lavado es de 2,641 mg. Esto significa que la masa total de paraquat promedio por hectárea es de 42.259 g.

Ahora bien, si se supone que todos los envases de paraquat tenían residuo cuando fueron dispuestos al ambiente, la aportación de masa de paraquat por hectárea por año sería de 245.63 g.

Considerando el segundo caso experimental, donde los envases recibieron un lavado previo antes de ser dispuestos al medio, la masa total de paraquat que aporta cada envase con lavado es de 0.0183 g. Si se toma en cuenta al 17% de envases de paraquat con residuo, entonces la aportación de la masa total de paraquat por hectárea es de 0.293 g.

Si se estima que todos los envases de paraquat tenían residuo cuando fueron dispuestos al ambiente, la aportación de masa de paraquat por hectárea por año sería de 1.706 g.

Resulta importante mencionar que solamente se está tomando en consideración la aportación del plaguicida paraquat, por lo que el impacto ambiental que implica la presencia de otros tipos de plaguicidas es mayor. Sobre todo, en el caso del glifosato, que es el plaguicida más usado en la zona y está catalogado como muy tóxico para las abejas y otros grupos de biota sensibles que son básicos para el equilibrio ecológico. COFEPRIS menciona que el glifosato es ligeramente tóxico a aves y ligeramente persistente (14 a 22 días). Además, existen estudios (Salazar, 2011) donde se demuestra la presencia de residuos de glifosato después de su aplicación en alimentos tales como fresas, arándanos, cereales, etc.

3.3. Estimación de la concentración potencial de plaguicida en suelo y agua

En la sección anterior se estimó la masa de paraquat que potencialmente se libera al ambiente a partir de envases de producto expuestos a la precipitación de 1 año y esta masa se estimó a partir de la concentración que se tendría de paraquat en el agua de lluvia, pero antes de ingresar al sistema suelo-agua subterránea. Desde el punto de vista ambiental, es más significativo estimar la concentración que esa masa puede alcanzar en el medio que afecta (suelo, agua), ya que las normatividades están realizadas con base en concentraciones máximas permisibles de los contaminantes en los diferentes medios. Aquí se presentan los resultados de concentración en suelo y agua subterránea obtenidos con el programa VLEACH. Como se explicó en la metodología, se simuló la migración de la masa de paraquat al ser percolado por la lluvia a través de la capa superficial (0.3 m) de suelo (cambisol), seguido del paso de contaminante por la capa de caliza (3.7 m) antes de llegar al nivel freático (total = 4 m de material antes de llegar al nivel freático).

En la metodología se explicó que el programa VLEACH estima las concentraciones en las partículas de suelo y el agua de solución por celdas superpuestas una sobre otra hasta llegar al nivel freático. Cada celda en este trabajo se estimó de 1 m² de superficie y 0.3 m de espesor (ver Figura 21).

3.3.1. Concentración estimada en suelo y agua: Envases sin lavado previo (SL)

En la Tabla 33 se indican los parámetros iniciales de las condiciones de frontera que se usaron para hacer las corridas en el programa VLEACH para el día 1 de lixiviación de los envases (es la condición más crítica, ya que es la concentración más alta que se obtiene del producto residual de los envases). Como ya se explicó, se dividió la modelación en dos segmentos: el primero fue para estimar la distribución de paraquat en el agua y suelo de la celda 1, que simula el estrato de 30 cm de cambisol (ver Figura 21). Los parámetros de salida (concentración de suelo y agua) de esta celda de cambisol, sirvieron como parámetros de entrada para la primera celda del estrato de caliza (celda 2 de la Figura 21). En este segundo estrato, VLEACH estimó las concentraciones en agua y suelo para las demás celdas. Las concentraciones de suelo y agua de la última celda (celda 13), serían el mejor estimado de la concentración del agua y suelo (material granular) del acuífero.

Tabla 33. Parámetros iniciales de las condiciones de frontera usadas para hacer las corridas con el programa VLEACH para el estrato de cambisol-caliza, envases sin lavado (SL)

Parámetro	Celda 1 (cambisol)	Celda 2 (primera celda del estrato de caliza)
Concentración del agua de recarga (mg/l)	6,385 (a)	0.294 (b)
Tasa de recarga (pies/año)	0.46 (c)	0.46 (c)
Concentración inicial del suelo (µg/kg)	0 (d)	0 (e)
Tiempo de simulación	1 año	1 año

- (a) Concentración de paraquat del lixiviado del día 1 de simulación de lluvia en la cámara de lixiviación acelerada para el envase sin lavado SL.
- (b) Concentración de salida del agua vadosa de la celda 1 de la simulación hecha para el cambisol que entra al estrato de caliza (del modelo VLEACH).
- (c) 17% del agua de precipitación promedio anual (Gondwe *et al.*, 2010; Vuilleumier *et al.*, 2013) (17% de 821.66 mm/año).
- (d) Se considera que la concentración de paraquat en el suelo es cero, porque lo que se desea evaluar es la aportación del plaguicida residual de los envases.
- (e) Concentración de salida en el suelo de la celda 1, en contacto con el estrato de caliza (del modelo VLEACH). El valor es cero al considerar que en el suelo no hay presencia de plaguicida previo al realizar la simulación.

En la Tabla 34 se presentan las concentraciones de salida para suelo, agua y gas estimadas por VLEACH para el estrato de cambisol y caliza (celdas 1 a 13 de la Figura 19).

Tabla 34. Concentración de paraquat estimadas por VLEACH en agua vadosa, suelo y gas (tiempo =1 año, envases sin lavado, SL)

Profundidad (m)	Celda	Tipo de suelo	C gas (g/ft ³)	C gas (mg/L)	C líquido (g/ft ³)	C líquido (mg/L)	C suelo (g/g)
-0.30	1	Cambisol	8.25E-13	2.9E-11	8.32E-03	2.94E-01	3.28E-03
-0.60	2	Caliza	7.83E-17	2.8E-15	2.69E-06	9.51E-05	6.28E-08
-0.90	3	Caliza	1.02E-17	3.6E-16	3.50E-07	1.24E-05	8.17E-09
-1.19	4	Caliza	1.33E-18	4.7E-17	4.56E-08	1.61E-06	1.06E-09
-1.49	5	Caliza	1.73E-19	6.1E-18	5.94E-09	2.10E-07	1.38E-10
-1.79	6	Caliza	2.25E-20	7.9E-19	7.73E-10	2.73E-08	1.80E-11
-2.09	7	Caliza	2.93E-21	1.0E-19	1.01E-10	3.55E-09	2.35E-12
-2.39	8	Caliza	3.81E-22	1.3E-20	1.31E-11	4.63E-10	3.05E-13
-2.69	9	Caliza	4.96E-23	1.8E-21	1.71E-12	6.02E-11	3.97E-14
-2.99	10	Caliza	6.46E-24	2.3E-22	2.22E-13	7.84E-12	5.17E-15
-3.29	11	Caliza	8.41E-25	3.0E-23	2.89E-14	1.02E-12	6.73E-16
-3.58	12	Caliza	1.09E-25	3.9E-24	3.76E-15	1.33E-13	8.77E-17
-3.88	13	Caliza	1.42E-26	5.0E-25	4.90E-16	1.73E-14	1.14E-17

Nota: Se presentan las concentraciones para gas y líquido en mg/l y en g/ft³ ya que estas últimas son las unidades que reporta VLEACH.

Los resultados de la tabla anterior se obtuvieron al realizar la simulación utilizando la mayor concentración de agua de recarga (6385 ppm) correspondiente al primer día de lixiviación en un año (primera muestra experimental de la cámara de lixiviación para un envase sin lavado SL).

Las bajas concentraciones de paraquat en gas, líquido y suelo que se muestran desde los primeros 30 cm del perfil del suelo, muestran la fuerte interacción que tiene la molécula del plaguicida con el suelo y con el agua intersticial del paquete de material. Asimismo, se observa que la concentración de paraquat en fase gas es menor comparada con la concentración en suelo y agua, por lo que puede decirse que no volatiliza.

Se observa que en la celda 13 (que es la celda que limita con el acuífero), la concentración estimada en gas, líquido y suelo es despreciable (5.0E-25 mg/L, 1.73E-14 mg/L y 1.14E-17 g/g, respectivamente). No existen normas de regulación de paraquat para agua y suelo en México y en normas internacionales sólo se encontró un valor que reporta el National Health and Medical Research Council de Australia, el cual es de 0.02 mg/L para agua potable (NHMRC, 2011). Suponiendo que la concentración del acuífero siguiera el comportamiento del agua vadosa de la celda 13 (1.73E-14 mg/L), que es el estimado más aproximado que da el modelo, se tiene que la concentración en el acuífero por lixiviación de paraquat residual en un envase de producto sería 1.157E+12 veces inferior al valor máximo permitido en Australia, por lo que el riesgo para la población sería muy bajo. Solamente la concentración de paraquat en agua en los primeros 30 cm (0.294 mg/L) rebasa el valor permitido por la norma australiana.

Para mostrar que la mayor cantidad de plaguicida aplicado queda retenido en el suelo en los primeros centímetros del perfil de suelo, se muestra la siguiente tabla.

Tabla 35. Porcentaje (%) de paraquat retenido en el suelo para la concentración del agua de recarga de 6385 ppm, sin lavado SL

Profundidad (m)	Porcentaje de plaguicida retenido (%)
-0.30	96.69
-0.60	4.1E-03
-0.90	5.3E-04
-1.19	7.0E-05
-1.49	9.1E-06
-1.79	1.2E-06
-2.09	1.5E-07
-2.39	2.0E-08
-2.69	2.6E-09
-2.99	3.4E-10
-3.29	4.4E-11
-3.58	5.7E-12
-3.88	7.5E-13

En el caso simulado, más del 96% del plaguicida aplicado queda retenido en los primeros 30 cm de suelo (suelo tipo cambisol), mientras que para los siguientes 30 cm (que ya corresponden a caliza), el porcentaje de plaguicida retenido apenas alcanza el 4.1E-3 % del total aplicado.

Esto muestra que prácticamente todo el paraquat residual que llega a tener contacto con el suelo, queda retenido en los primeros centímetros de suelo, por lo que la posibilidad de que el plaguicida migre hacia mayores profundidades es baja. Aproximadamente el 3% restante se encuentra en solución, a esto se debe que la concentración estimada en agua sea tan baja, como ya se vio en párrafos anteriores.

Después de realizar la simulación para conocer el perfil de concentración para la mayor concentración de agua de recarga para un año, se realizó la simulación para comparar el comportamiento del paraquat para diferentes tiempos (años) de simulación (Figura 39).

La simulación representa la tasa de recarga como si se hubiese realizado la recarga en tiempo continuo. Por ejemplo, para el perfil de 5 años, significa que durante todo ese periodo de tiempo se realizó la recarga de plaguicida. Se trabajó con la concentración mayor obtenida en la simulación para el envase sin lavado (6,385 ppm).

En la Figura 39 se muestra que, al realizar la recarga por un año, la concentración alcanzada a una profundidad de 3.88 m es de $1.14\text{E-}17$ g/g suelo. En 5 años a la misma profundidad, la concentración de plaguicida es de $2.99\text{E-}16$ g/g suelo. En 10 años la concentración es de $1.27\text{E-}15$ y para 100 años la concentración es de $2.98\text{E-}13$ g/g suelo.

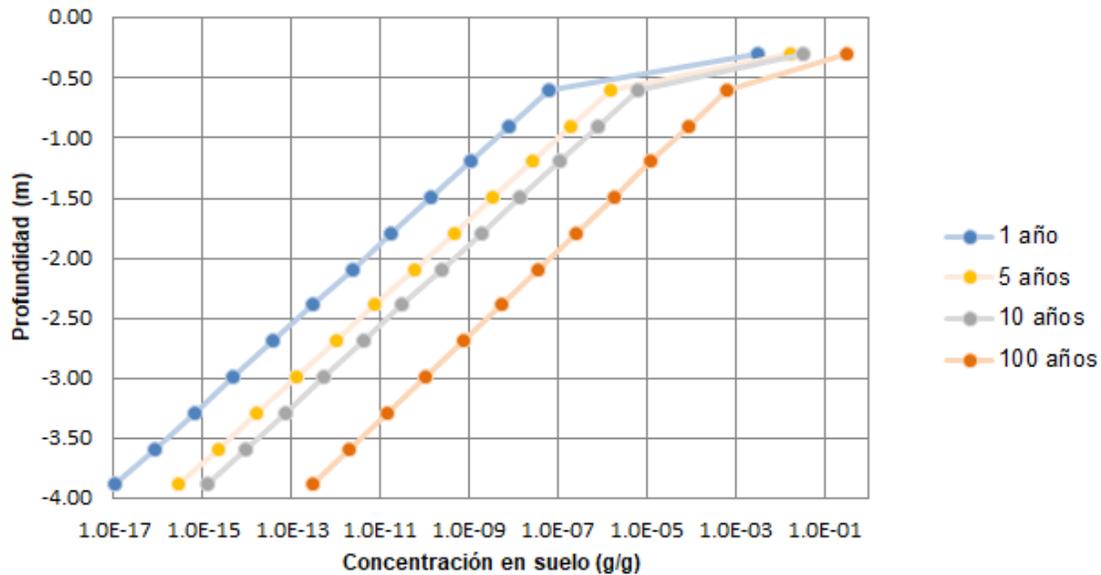


Figura 39. Perfil de concentración en el suelo para diferentes años (misma concentración de agua de recarga = 6385 ppm), envases sin lavado (SL)

La escala del eje coordenado X (concentración en suelo) es logarítmica base 10, para permitir la visualización de todos los perfiles de concentración.

De la misma forma se realizó el análisis del comportamiento de recarga para diferentes años tanto para el agua vadosa como para el plaguicida en fase gaseosa (Figuras 40 y 41).

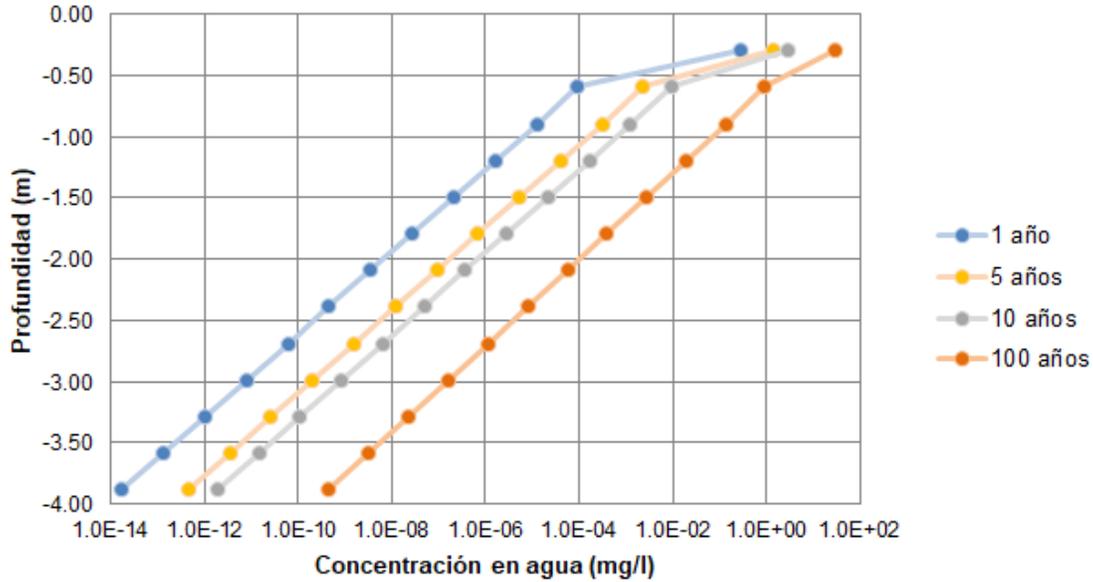


Figura 40. Perfil de concentración en agua para diferentes años (misma concentración de aguade recarga = 6385 ppm), envases sin lavado (SL)

La escala del eje coordenado X (concentración en agua) es logarítmica base 10, para permitir la visualización de todos los perfiles de concentración.

Los resultados para la concentración de plaguicida en agua muestran que, a 30 cm de profundidad, en un año de simulación la concentración es de 0.294 mg/L, en 5 años es de 1.47 mg/L, para 10 años la concentración es de 2.94 mg/L, mientras que para 100 años de simulación la concentración es de 29.31 mg/L.

En cambio, a 3.88 m de profundidad la concentración en un año es de 1.73E-14 mg/L, en 5 años es de 4.53E-13 mg/L, en 10 años la concentración es de 1.92E-12 y en 100 años de simulación la concentración es de 4.51E-10 mg/L.

Los 3.88 m (\approx 4.0 m) corresponde a la profundidad del nivel freático. Esto significa que a esa profundidad la presencia de paraquat es prácticamente inexistente dadas las bajas concentraciones que de acuerdo con el programa VLEACH se tendrían a esas profundidades.

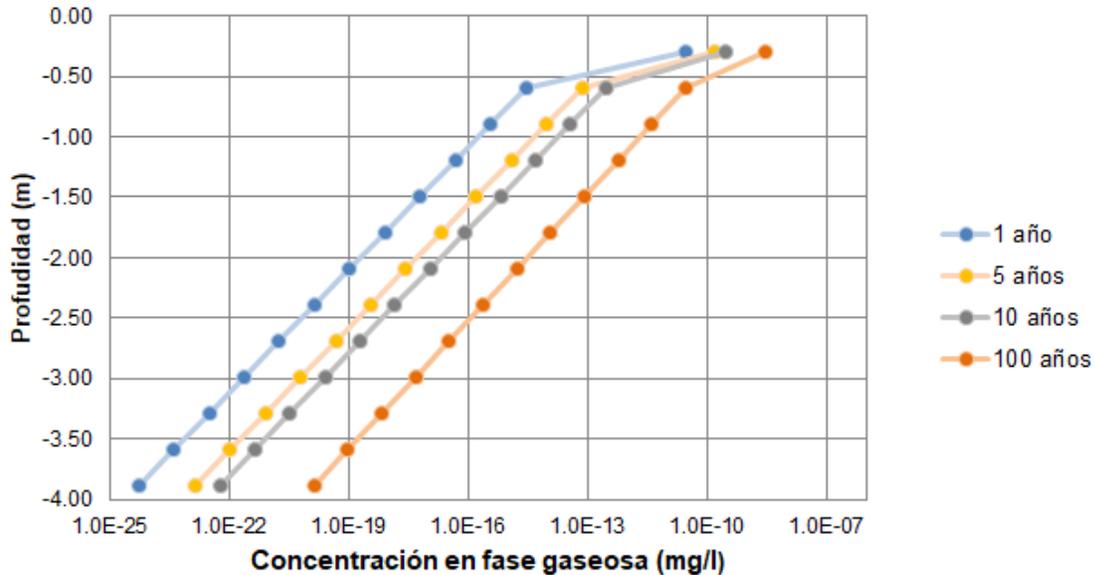


Figura 41. Perfil de concentración en fase gaseosa para diferentes años (misma concentración de aguade recarga = 6385 ppm), envases sin lavado (SL)

La escala del eje coordenado X (concentración en fase gaseosa) es logarítmica base 10, para permitir la visualización de todos los perfiles de concentración.

Para el paraquat que se encuentra en fase gaseosa, como ya se discutió anteriormente, en mucho menor comparándolo con la concentración en suelo y en agua. De esta forma, se muestra que, a una profundidad de 30 cm, en un año de simulación la concentración es de $8.25E-13$ mg/L, en 5 años es de $4.12E-12$ mg/L, en 10 años es de $8.24E-12$ y en 100 años la concentración es de $8.22E-11$ mg/L. A una profundidad de 3.88 m las concentraciones de todos los perfiles van de $1E-25$ a $1E-19$ mg/L.

3.3.2. Concentración estimada en suelo y agua: Envases con un lavado previo (CL)

En la Tabla 36 se indican los parámetros iniciales de las condiciones de frontera que se usaron para hacer las corridas en el programa VLEACH para el día 1 de lixiviación de los envases sometidos a un lavado previo antes del proceso de lixiviación (es la condición más crítica, ya que es la concentración más alta que se obtiene del producto residual de los envases). Como ya se explicó, se dividió la modelación en dos segmentos: el primero fue para estimar la distribución de paraquat en el agua y suelo de la celda 1, que simula el estrato de 30 cm de cambisol (ver Figura 21). Los parámetros de salida (concentración de suelo y agua) de esta celda de cambisol, sirvieron como parámetros de entrada para la primera celda del estrato de caliza (celda 2 de la Figura 21).

En este segundo estrato, VLEACH estimó las concentraciones en agua y suelo para las demás celdas. Las concentraciones de suelo y agua de la última celda (celda 13), serían el mejor estimado de la concentración del agua y suelo (material granular) del acuífero.

Tabla 36. Parámetros iniciales de las condiciones de frontera que se usaron para hacer las corridas en el programa VLEACH para el estrato de cambisol-caliza, envases con lavado previo (CL)

Parámetro	Celda 1 (cambisol)	Celda 2 (primera celda del estrato de caliza)
Concentración del agua de recarga (mg/l)	45.885 (a)	2.11E-3 (b)
Tasa de recarga (pies/año)	0.46	0.46
Concentración inicial del suelo (µg/kg)	0	0
Tiempo de simulación	1 año	1 año

(a) Concentración de paraquat del lixiviado del día 1 de simulación de lluvia en la cámara de lixiviación acelerada para un envase con lavado CL.

(b) Concentración de salida del agua vadosa de la celda 1.

En la Tabla 37 se presentan las concentraciones de salida para suelo, agua y gas estimadas por VLEACH para el estrato de cambisol-caliza (celdas 1 a 13 de la Figura 21), considerando la lixiviación de envases con un lavado previo (CL).

Tabla 37. Concentraciones de paraquat estimadas por el programa VLEACH en agua vadosa, suelo y gas (tiempo = 1 año, envases con lavado, CL)

Profundidad (m)	Celda	Tipo de suelo	C gas (g/ft ³)	C gas (mg/L)	C líquido (g/ft ³)	C líquido (mg/L)	C suelo (g/g)
-0.30	1	Cambisol	5.92E-15	2.09E-13	5.98E-05	2.11E-03	2.36E-05
-0.60	2	Caliza	5.63E-19	1.99E-17	1.93E-08	6.83E-07	4.51E-10
-0.90	3	Caliza	7.32E-20	2.59E-18	2.52E-09	8.89E-08	5.87E-11
-1.19	4	Caliza	9.53E-21	3.37E-19	3.28E-10	1.16E-08	7.64E-12
-1.49	5	Caliza	1.24E-21	4.38E-20	4.26E-11	1.51E-09	9.94E-13
-1.79	6	Caliza	1.62E-22	5.70E-21	5.55E-12	1.96E-10	1.29E-13
-2.09	7	Caliza	2.10E-23	7.43E-22	7.23E-13	2.55E-11	1.68E-14
-2.39	8	Caliza	2.74E-24	9.67E-23	9.41E-14	3.32E-12	2.19E-15
-2.69	9	Caliza	3.56E-25	1.26E-23	1.22E-14	4.32E-13	2.85E-16
-2.99	10	Caliza	4.64E-26	1.64E-24	1.59E-15	5.63E-14	3.72E-17
-3.29	11	Caliza	6.04E-27	2.13E-25	2.07E-16	7.33E-15	4.84E-18
-3.58	12	Caliza	7.86E-28	2.78E-26	2.70E-17	9.54E-16	6.30E-19
-3.88	13	Caliza	1.02E-28	3.61E-27	3.52E-18	1.24E-16	8.20E-20

Nota: Se presentan las concentraciones para gas y líquido en mg/L y en g/ft³ ya que estas últimas son las unidades que reporta VLEACH.

Los resultados para la mayor concentración del agua de recarga (45.855 ppm) de un envase con lavado previo (CL), muestran que la concentración de plaguicida en los

primeros 30 cm de suelo es de $2.36E-05$ g/g suelo, a los 60 cm de profundidad la concentración es de $4.51E-10$ g/g suelo, a los 90 cm de profundidad la concentración es de $5.87E-11$ g/g suelo. Para una profundidad de 3.88 m, la concentración del plaguicida es de $8.20E-20$ g/g suelo.

Como era de esperarse, en los envases con un lavado previo (CL), la aportación estimada para agua y suelo es aún menos significativa que la que se estimó para los envases sin lavado (SL); suponiendo que la concentración del acuífero siguiera el comportamiento del agua vadosa de la celda 13 ($1.24E-16$ mg/L), se tiene que la concentración en el acuífero por lixiviación de paraquat residual en un envase de producto sometido a un proceso de lavado (1 lavado) sería 139 veces inferior al estimado para un envase sin lavado y $1.61+E14$ veces inferior al valor máximo permitido por el estándar australiano ya mencionado.

Respecto a la fase gaseosa, la concentración en los primeros 30 cm de suelo es de $2.09E-13$ g/L, resultando ser menor comparándola con la concentración de suelo y agua en el mismo nivel del suelo.

A continuación, se muestra el porcentaje de plaguicida retenido respecto al aplicado para la concentración de agua de recarga de 45.85 ppm. Se puede observar que más del 98% de plaguicida aplicado queda retenido en los primeros 30 cm de suelo; al llegar a los 60 cm, el porcentaje de plaguicida retenido es de $4.1 E-03$ % respecto al aplicado, los porcentajes para las demás profundidades se muestran en la Tabla 38. De nueva cuenta se observa que el paraquat permanece retenido prácticamente en su totalidad en los primeros centímetros de suelo.

Tabla 38. Porcentaje (%) de paraquat retenido en el suelo para la concentración del agua de recarga de 45.85 ppm, envases CL

Profundidad (m)	% de paraquat retenido
-0.30	98.47
-0.60	$4.2E-03$
-0.90	$5.4E-04$
-1.19	$7.1E-05$
-1.49	$9.2E-06$
-1.79	$1.2E-06$
-2.09	$1.6E-07$
-2.39	$2.0E-08$
-2.69	$2.6E-09$
-2.99	$3.4E-10$
-3.29	$4.5E-11$
-3.58	$5.8E-12$
-3.88	$7.6E-13$

Es importante mencionar que el análisis realizado solamente considera la aportación de la concentración de recarga de un solo envase, asimismo no toma en cuenta la

presencia de plaguicida previo a la simulación. Por lo que el impacto real es mayor, pues en la zona de estudio se ha hecho uso de los plaguicidas por más de dos décadas.

En las Figuras 42, 43 y 44 se muestra el perfil de concentración para suelo, agua y fase gas para una concentración de agua de recarga de 45.885 ppm para diferentes periodos de tiempo de simulación. Las escalas de los ejes horizontales de las figuras que a continuación se muestran, son logarítmicos base 10.

En la Figura 42 se muestra en perfil en suelo de concentración de paraquat. En los primeros 30 cm en el primer año de simulación, la concentración es de $2.36E-05$ g/g; en 5 años la concentración es de $1.18E-04$ g/g; en 10 años la concentración es de $2.36E-04$ g/g y para 100 años es de $2.35E-03$ g/g.

Mientras que a la profundidad de 3.88 m, en el primer año es de $8.20E-20$ g/g; en 5 años es de $2.15E-18$ g/g; en 10 años la concentración es de $9.08E-18$ g/g; para 100 años la concentración es de $2.14E-15$ g/g.

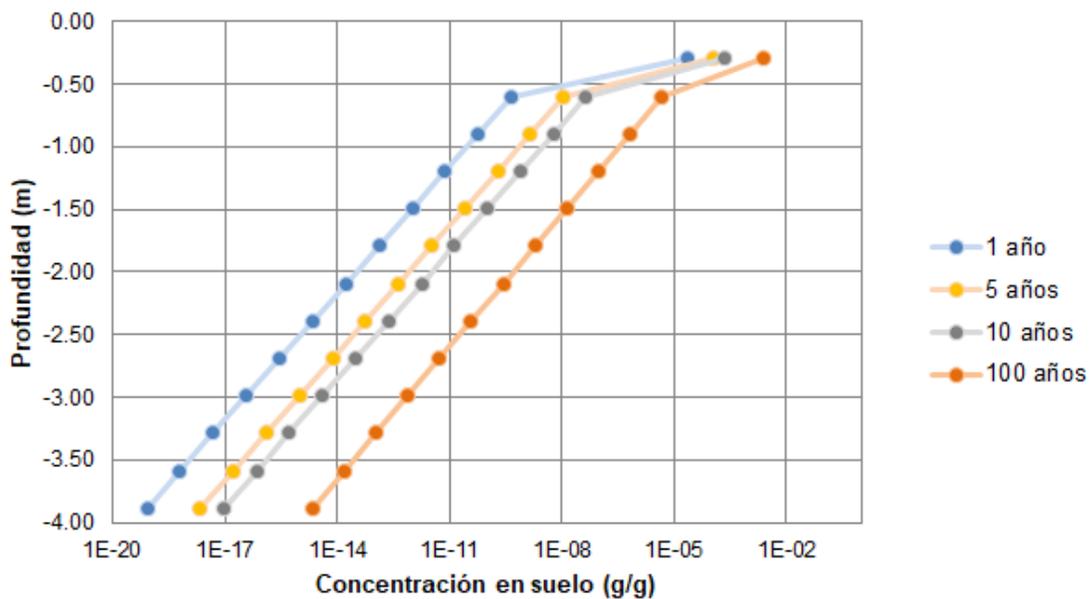


Figura 42. Perfil de concentración en el suelo para diferentes años (misma concentración de agua de recarga = 45.85 ppm), envases con lavado (CL)

En la figura 43 se muestra el perfil de concentración de paraquat en agua. En los primeros 30 cm, la concentración para un año de simulación es de $2.11E-03$ mg/L; para 5 años es de $1.05E-02$ mg/L; en 10 años la concentración es de $2.11E-02$ y en 100 años la concentración es de $2.11E-01$ mg/L.

En 3.88 m la concentración de paraquat en agua para un año de simulación es de $1.24E-16$; en 5 años la concentración es de $3.24E-15$ mg/L; en 10 años es de $1.38E-14$ mg/L y para 100 años es de $3.24E-12$ mg/L.

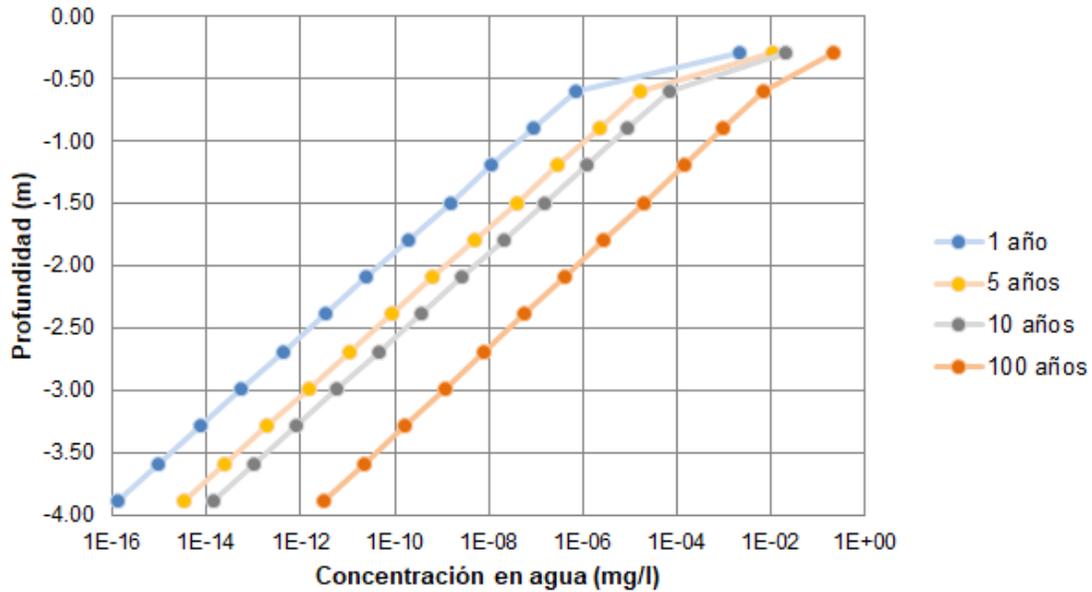


Figura 43. Perfil de concentración en agua para diferentes años (misma concentración de agua de recarga = 45.85 ppm), envases con lavado (CL)

En la figura 44 se muestra el perfil de concentración de plaguicida en fase gas para diferentes años. Para los 30 primeros centímetros, en un año la concentración es de $2.09E-13$ mg/L; en 5 años es de $1.05E-12$ mg/L; en 10 años es de $2.09E-12$ mg/L y en 100 años es de $2.09E-11$ mg/L.

En 3.88 m de profundidad, la concentración para un año de simulación es de $3.61E-27$ mg/L; en 5 años es de $9.46E-27$ mg/L; en 10 años la concentración es de $4.00E-25$ mg/L y para 100 años la concentración es de $9.42E-23$ mg/L.

Con los resultados anteriores, de nueva cuenta se muestra que la concentración de paraquat en la fase gas es sumamente menor que la concentración en el suelo y el agua.

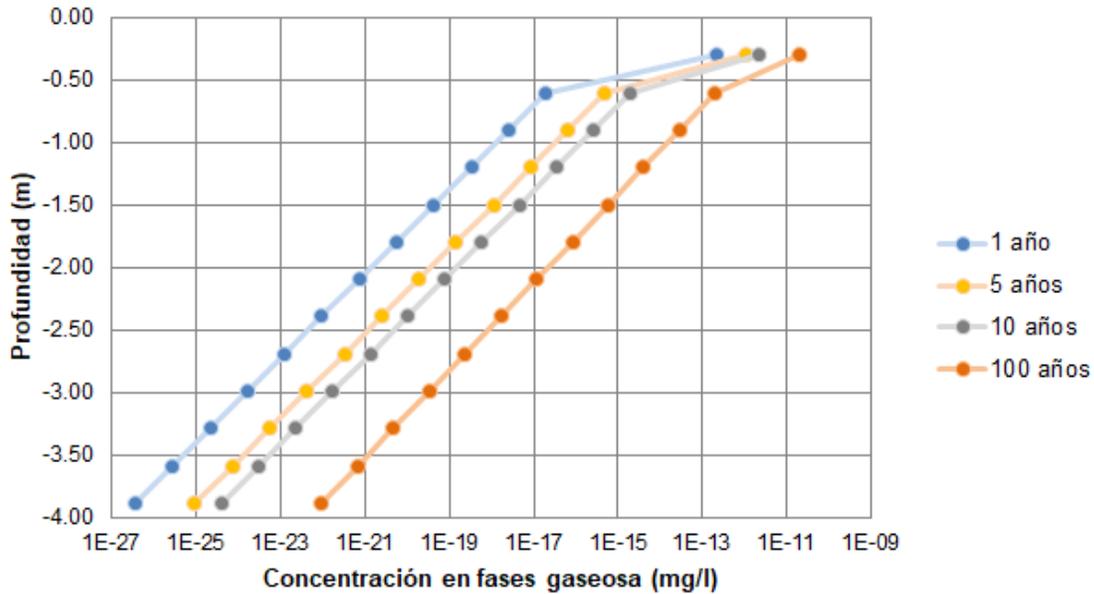


Figura 44. Perfil de concentración en fase gas para diferentes años (misma concentración de agua de recarga = 45.85 ppm), envases con lavado (CL)

3.4. Evaluación de la exposición de los agricultores por uso de plaguicidas y otros agroquímicos

Se realizaron entrevistas a 7 agricultores correspondientes a 7 parcelas (13% de las parcelas) para conocer la técnica de aplicación de los agroquímicos, tiempo de aplicación y medidas de seguridad que llevan a cabo al momento y después de la aplicación de los agroquímicos. También se preguntaron -como información complementaria- datos referentes a tipos de cultivo, tiempos de cosecha y métodos alternativos de fertilización y control de plagas. Los resultados se muestran a continuación. Cabe mencionar que se optó por un método de respuesta libre, sin que se tuvieran opciones preestablecidas de posibles respuestas (opción múltiple). Esto se hizo así para evitar que los agricultores respondieran de manera sesgada.

3.3.3. Tipos de cultivos, ciclos de cosecha y aplicación de agroquímicos

Tipos de cultivos

La zona sur del estado de Yucatán es conocida por ser productora de cítricos. Sin embargo, resulta importante preguntar a los agricultores de Maní de viva voz, cuáles son los productos que cosechan, así como los periodos de recolecta de la fruta y las técnicas que aplican para mantener la parcela en buenas condiciones.

El limón y la mandarina verde son las frutas más comúnmente cultivadas, seguidas por el aguacate, la toronja y la naranja. En menor medida también se cultiva plátano, naranja agria, pepino, achiote, coco, maíz, lima, mamey, tomate, calabaza yucateca, chile y mandarina roja. Puede decirse que en la mayoría de los casos la producción mayoritaria es de frutas, en especial de los cítricos. En la Figura 45 se muestran el número de agricultores que reportaron cultivar los diferentes frutos y hortalizas registrados para el sitio de estudio.

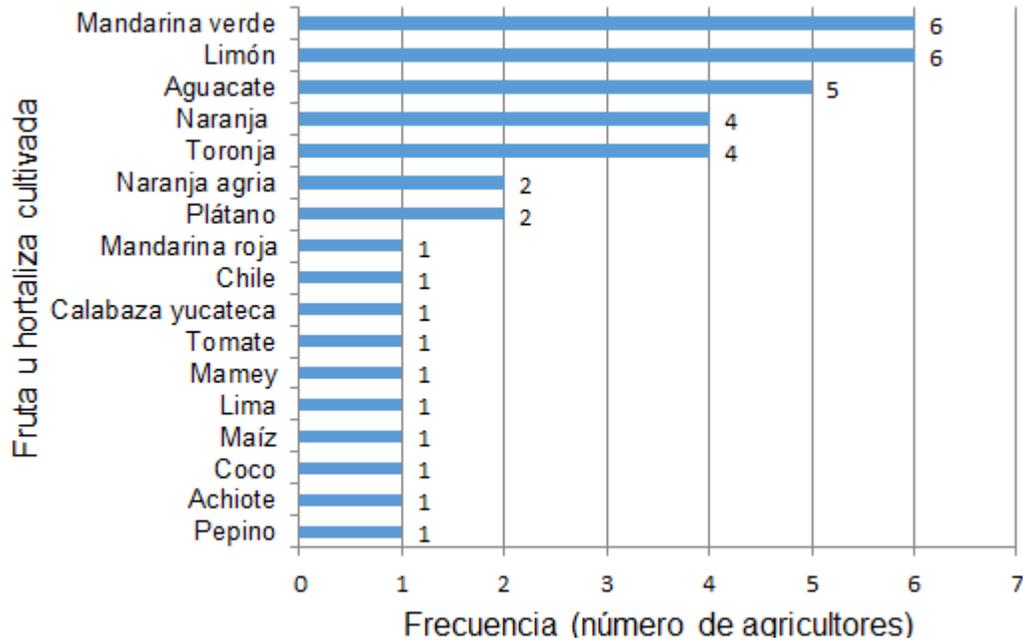


Figura 45. Tipo de cultivo en la Unidad de riego No. 1 en Maní, Yucatán

Respecto al ciclo de cosecha, cinco de los siete agricultores entrevistados recoge la producción de frutas dos veces al año. Dos de los agricultores respondieron que solamente una vez al año (Figura 46).

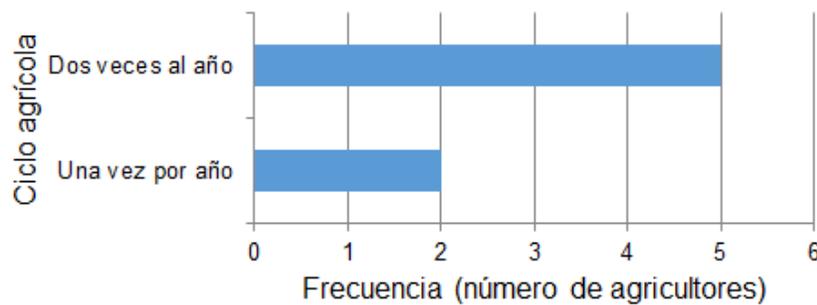


Figura 46. Ciclo agrícola reportado por 7 agricultores de la Unidad de riesgo No. 1, Maní, Yucatán.

Uso de fertilizantes

Se sabe que, para aumentar los nutrientes del suelo, y por ende la producción, los fertilizantes resultan ser la mejor herramienta para lograrlo. De los siete agricultores entrevistados, cinco agricultores entrevistados respondieron que usan fertilizantes. De los agricultores que usan fertilizantes, dos de los agricultores solamente usan gallinaza, dos aplican fertilizantes de origen sintético y uno de los agricultores respondió que hace uso de ambos (Figura 47).

La gallinaza es el estiércol de gallina que se acumula durante la etapa de producción de huevo o bien durante periodos de desarrollo de este tipo de aves, mezclado con desperdicios de alimento y plumas (INTAGRI, 2018). La gallinaza es una fuente que aporta nutrientes como son el nitrógeno (N), fósforo (P) y potasio (K).

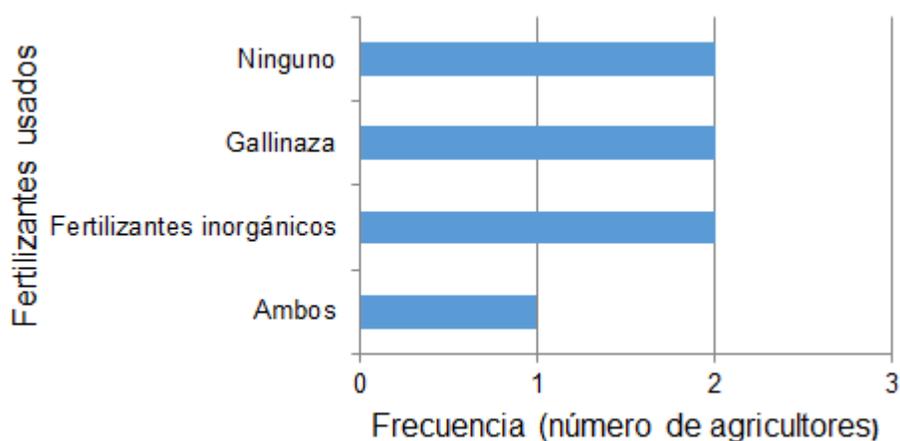


Figura 47. Fertilizantes usados

Los agricultores que usan gallinaza regularmente aplican de 1 a 5 kg del producto en cada planta. La aplicación se realiza una vez al año o dos dependiendo de las condiciones para volver a sembrar.

La aplicación del fertilizante químico se lleva de diversas maneras, dependiendo del agricultor. Algunos utilizan 1 kg de fertilizante por planta una vez al año. Mientras que otros aplican cuatro puños de fertilizante tres veces al año.

Los fertilizantes químicos que usan son: Triple 17® (nitrógeno, fósforo, potasio) y Ultrasol® 18-18-18 (nitrógeno, fósforo, potasio).

De los agricultores que respondieron que aplican fertilizantes, lo han aplicado aproximadamente desde hace 5 años. Uno de ellos comenzó a aplicar hace apenas un año. Los demás no respondieron.

Respecto a las bolsas vacías de los fertilizantes, dos de los agricultores entrevistados colocan las bolsas en el suelo de la parcela pues les dijeron que son biodegradables. Uno de ellos quema las bolsas, el resto de los agricultores no respondieron.

Además de estimular el crecimiento de la planta frutal es necesario el control de maleza no deseada. Los siete agricultores entrevistados respondieron que hacen uso de plaguicidas para dicho fin. Uno de los agricultores mencionó que intenta rotar el uso de plaguicidas y la técnica de chapeo, la cual consiste en eliminar la planta no deseada usando machetes, cuchillos, cortadoras de pasto u otras herramientas.

Uso de plaguicidas

Al preguntarles por el tiempo que llevan usando plaguicidas, 5 de los agricultores mencionaron que lo hacen desde hace más de 15 años (todo el tiempo que han estado cultivando las parcelas), uno de los agricultores mencionó que desde hace un año y lo hizo inmediatamente que retomó a cultivar la parcela, pues tuvo que ausentarse y dejó el plantío inactivo por varios años. Uno de los agricultores no recuerda desde hace cuánto hace uso de los plaguicidas (Figura 48).

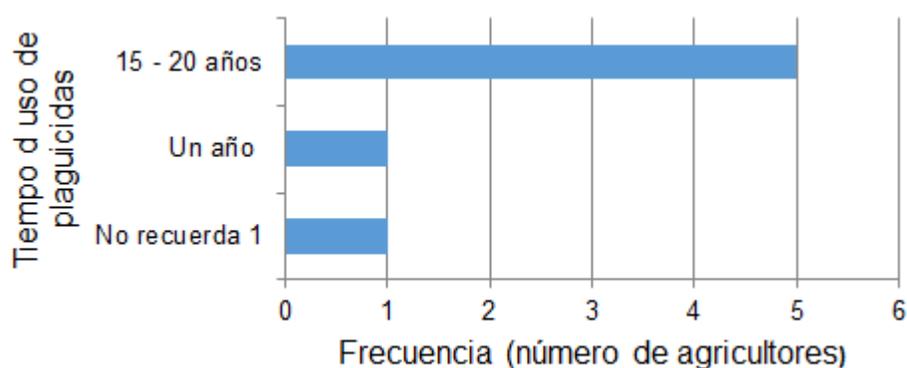


Figura 48. Tiempo de aplicación de plaguicidas

En relación con el ciclo de aplicación de plaguicidas, la información proporcionada fue diversa. Dos de los agricultores dijeron que aplican el producto al menos una vez por mes, mientras que los demás agricultores dijeron que lo aplican cada tres, cuatro y seis meses; uno de ellos respondió que lo aplica una vez al año (Figura 49).

Sin embargo, esto es poco verosímil, pues cuando se visitó las parcelas siempre se encontraron evidencias de que habían aplicado recientemente el plaguicida.

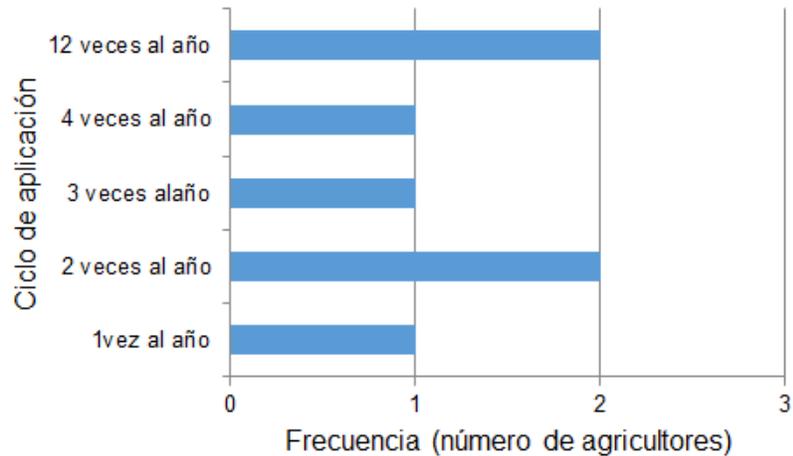


Figura 49. Ciclo de aplicación de plaguicidas (número de aplicaciones por año).

En cuanto a los plaguicidas que más usan, los dos mayoritariamente mencionados fueron paraquat y glifosato (herbicidas) (5 agricultores). Si se compara con la Figura 22 del conteo que se hizo en la zona de estudio, se observa que existe similitud con las respuestas de los agricultores. Asimismo, dicen usar metamidofos, malatión y diazinón (insecticidas), además tres de los agricultores dicen usar cierto plaguicida que no recuerdan el nombre (Figura 50). Pero también se observa que los agricultores en realidad aplican mayor variedad de tipos de plaguicidas (de acuerdo con lo que se contabilizó en campo) y sólo recuerdan un número limitado de estos. Es decir, la percepción que tienen los agricultores de la variedad de plaguicidas que usan está un poco distorsionada y, además, se evidencia que no llevan una bitácora de productos aplicados y dosis.

Respecto al método de aplicación, los 7 agricultores entrevistados utilizan bomba de dispersión para irrigar el producto.

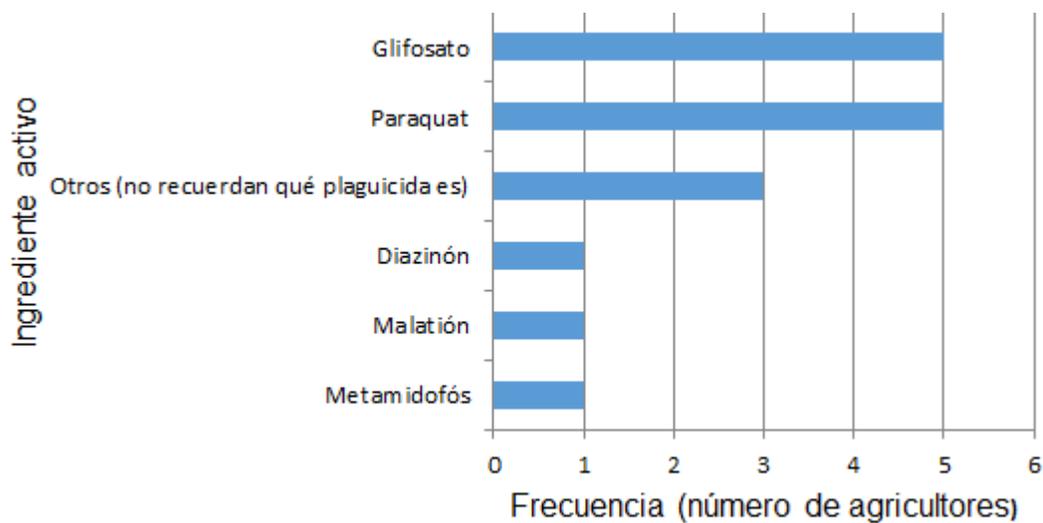


Figura 50. Plaguicidas más comunes que dicen usar los agricultores

Respecto al equipo que utilizan para irrigar el plaguicida, ninguno de los entrevistados dijo usar ropa especial de protección. Solamente usan algunos elementos como cubrirse la nariz y boca con pañuelo (un agricultor), botas de hule (dos agricultores), pantalones largos (tres agricultores), mangas largas (un agricultor); tres de los agricultores no respondieron a la pregunta (Tabla 39).

Tabla 39. Equipo de protección que usan los agricultores

Agricultor	Ropa especial de protección	Mangas largas	Pantalones largos	Botas de hule	Cubre nariz y boca (pañuelo)
1					
2					
3					
4					
5					
6					
7					

Nota: Las celdas sombreadas indican las actividades realizadas para cada uno de los agricultores mencionados en la primera columna.

También se les preguntó sobre las actividades de higiene personal que llevan a cabo después de la aplicación de plaguicida. Dos de los agricultores se cambian la ropa de trabajo antes de llegar a sus casas, el resto lo hace después. Cinco de los agricultores dijeron lavar la ropa de trabajo separada de la de su familia, dos no respondieron. Tres de los agricultores se bañan al terminar la jornada de trabajo.

Solamente un agricultor se lava las manos después de aplicar el plaguicida en el sitio y posteriormente al llegar a su casa. Un agricultor evitó responder cualquier pregunta relacionada con el aseo personal (Tabla 40).

Tabla 40. Actividades realizadas después de la aplicación de plaguicidas

Agricultor	Se cambia la ropa in situ	Se lava las manos in situ	Se cambia la ropa en su casa	Lava su ropa separada	Se baña en casa	Se lava cara y manos en casa
1						
2						
3						
4						
5						
6						
7						

Nota: Las celdas sombreadas indican las actividades realizadas para cada uno de los agricultores mencionados en la primera columna.

Respecto al manejo de envases de plaguicidas, cuatro de los agricultores respondieron que una vez que se termina el producto cierran el envase y lo tiran en el suelo de la parcela; uno de los agricultores los deja en el suelo y los quema cuando considera que son suficientes aproximadamente una vez al mes, otro agricultor los quema una vez al año; un agricultor no respondió (Tabla 41). Cabe destacar que ninguno mencionó el triple lavado y además no se encontraron evidencias de que se esté llevando a cabo (no hubo envases sin producto y con perforaciones).

Tabla 41. Manejo de los envases vacíos de plaguicidas

Agricultor	Cierra el envase y los tira en el suelo de la parcela	Los deja en el suelo y los quema una vez al mes	Los deja en el suelo y los quema una vez al año
1			
2			
3			
4			
5			
6			
7			

Nota: Las celdas sombreadas indican las actividades realizadas para cada uno de los agricultores mencionados en la primera columna.

Es evidente que la percepción que tienen los agricultores de Maní sobre el riesgo que implica el uso de agroquímicos es bajo, ya que no toman las medidas adecuadas para protegerse al momento de la aplicación, mucho menos en las actividades de higiene para después de que lo han aplicado. Tampoco tienen un periodo establecido para la aplicación del producto, lo que implica que la concentración del plaguicida que queda retenido en el suelo varíe de un punto a otro en la misma parcela.

Los problemas antes mencionados son consecuencia del desconocimiento que tienen los agricultores para el uso de estos productos. Tampoco se ha incentivado la difusión de los diversos programas para hacer un manejo adecuado de plaguicidas, ni mucho menos se tiene conocimiento sobre el programa de disposición final de envases vacíos de plaguicidas.

Es importante mencionar que en nuestro país muchos empresarios y productores agrícolas advierten que el precio de los alimentos podría aumentar si las restricciones de uso de paraquat se vuelven más rigurosas o en su defecto se llega a prohibir. Por lo que a primera instancia parecería que el valor monetario tiene mayor peso frente a las consecuencias ambientales y de salud que implica el uso de paraquat. A corto plazo no hay intención por parte de las instituciones en prohibir la distribución o uso de paraquat, por lo que se debe intensificar la difusión sobre las buenas prácticas agrícolas entre los usuarios con el fin de disminuir cualquier peligro que traiga consigo el uso del herbicida.

4. Conclusiones y recomendaciones

4.1. Conclusiones

- Los tres plaguicidas más comunes registrados en las parcelas agrícolas de Maní, Yucatán son glifosato, paraquat y ácido 2,4-D, los cuales son herbicidas, mientras que los insecticidas más comunes son el clorpirifós etil y metomilo.
- El triple lavado y otras buenas prácticas en el manejo de plaguicidas no son aplicadas por los agricultores de la Unidad de Riego No. 1 en Maní, Yucatán, ya que se encontraron 1,139 envases “vacíos” dispuestos en el suelo de las 5 parcelas agrícolas muestreadas, 13% de los cuales aún tenían producto en su interior.
- La masa potencial promedio de paraquat liberada al ambiente por año de precipitación, por cada envase de plaguicida (de 0.9 L de capacidad) no lavado que se dispone al ambiente en condiciones extremas de exposición: producto fresco (no intemperizado) y exposición de todo el interior del envase, es de 2,641 mg.
- El lavado de los envases con un enjuague reduce la aportación de masa de paraquat al ambiente en un 99.33% (en este trabajo se estimó que la aportación promedio de plaguicida de un envase sin lavado es de 2,641 mg, mientras que un envase que ha recibido un lavado aporta al medio sólo 18.3 mg). Si los agricultores realizaran el enjuague, la cantidad residual puede ser aprovechada para la eliminación de maleza y no estar disponible al medio.
- La masa residual de paraquat presente en envases usados sí contamina el suelo de parcelas agrícolas en Maní, Yucatán, pero el riesgo de contaminación del acuífero es bajo, ya que de acuerdo con los resultados del modelo VLEACH, el 95% del producto se infiltra en el sistema suelo-agua subterránea queda retenido en los primeros 30 cm de suelo, y el resto se adsorbe prácticamente en los siguientes 30 cm del subsuelo. Además, la concentración estimada en el agua vadosa en contacto con el acuífero para la condición más crítica (envases sin lavar) es del orden de $1.73\text{E}-14$ mg/L ($1.157\text{E}+12$ veces inferior al estándar para agua de Australia, que es de 0.02 mg). Considerando que el tiempo de vida media de paraquat en suelo es de 3 a 7 años (dependiendo de las condiciones del medio), y que la aplicación de plaguicida es continua, podemos esperar que el suelo tenga presencia de paraquat (entre otros plaguicidas aplicados).
- Los agricultores entrevistados del sitio de estudio no realizan medidas de seguridad e higiene durante y después de la aplicación de agroquímicos en las parcelas, en particular cuando se trata de plaguicidas, por lo que el riesgo de padecer efectos adversos en su salud por el manejo de estos productos es alto.

4.2. Recomendaciones

- Disminuir la tasa de aplicación de plaguicidas en la zona de estudio, ya que debe considerarse que la capacidad de adsorción de los suelos no es infinita y la capa de suelo con capacidad de adsorción en esta zona del país es poco profunda.
- En este trabajo se cuantificó la aportación del herbicida paraquat, que es el segundo plaguicida más frecuente en la zona de estudio. Resultaría conveniente realizar la misma prueba experimental, pero probar algunos otros plaguicidas, como el glifosato (el plaguicida más frecuente en la zona de estudio) o algún otro plaguicida que no sea herbicida, por ejemplo, el clorpirifós etil (insecticida más usado en la zona). Para así poder estudiar las sinergias que puedan producirse entre ellos, sobre todo por las irregularidades y fracturas que son características de zonas karst, como es el caso de gran parte de la región de Yucatán.
- Se recomienda mejorar el sistema de irrigación de la cámara de lixiviación acelerada de tal forma que el agua irrigada se distribuya más eficientemente sobre la superficie del ejemplar de prueba con el fin de que ya no sea necesario cortar el envase en pedazos.
- Debe fomentarse en los agricultores de todo el país el programa BUMA y es necesario que los gobiernos locales apliquen realmente el Programa Nacional de Recolección de Envases Vacíos de Agroquímicos, ya que ningún agricultor de los entrevistados en este estudio conoce las prácticas adecuadas para el manejo de agroquímicos.
- Se recomienda hacer un estudio de evaluación de riesgo para la salud de los agricultores por exposición a los plaguicidas durante el proceso de aplicación del producto, ya que en las encuestas aplicadas se observó que casi no utilizan medidas de protección personal.
- Se recomienda hacer un estudio de evaluación de riesgo para la salud de los agricultores por exposición a los vapores de plaguicidas durante el proceso de quema que realizan en sus parcelas, ya que el 29% de los agricultores entrevistados mencionó esa práctica para el manejo de los envases vacíos en sus parcelas.
- Se recomienda hacer un estudio de evaluación de riesgo ecológico para organismos terrestres por exposición a los plaguicidas residuales en el suelo, frutos y agua de las parcelas agrícolas, resultantes de la aplicación rutinaria de plaguicidas por el control de plagas. Se necesitan estudios encaminados a estudiar la saturación de la capacidad de adsorción de suelo para los plaguicidas más usados.

5. Bibliografía

- Alatorre, E., Gallága, S., Conde, M., & Rosales, C. (2016). Catálogo de plaguicidas. *COFEPRIS (Comisión Federal para la Protección contra Riesgos Sanitarios)*, 11-32.
- Albert, L. (2005). Panorama de los plaguicidas en México. *7° Congreso de actualización en Toxicología Clínica*, Obtenido de: www.sertox.com.ar/retel/default.htm.
- Alcocer, D., Lugo, V., Sánchez, R., & Escobar, B. (1997). Contaminación del agua subterránea en la península de Yucatán, México. *Proyecto de Conservación y Mejoramiento del Ambiente, UIICSE. UNAM.*, 51-57.
- Alvarado-Mejía, J., González Navarrete, R., & Cobos Gasca, V. (1997). Plaguicidas agrícolas, efectos indeseables. *Ciencia y desarrollo - CONACYT México*, 51-57.
- AMIFAC, A. (2012). *AMIFAC*. Obtenido de: http://arteym.com/amifac_primera/nosotros.html
- Amocali (2017). *Recolección de envases vacíos*. Obtenido de: <http://campolimpo.org.mx/estadisticas/centros-de-acopio#recolección>
- Andreau, V., Picó, Y. (2004). Determination of pesticides and their degradation products in soil: critical review and comparison of methods. *Trends in Analytical Chemistry, Vol. 23, No. 10-11*, 773.
- Arteaga, S. (2017). *Bioconcentración de plaguicidas en peces de la costa de Yucatán y peligrosidad en aves piscívoras* (1ª edición). Ciudad de México: Tesis para obtener el título de Licenciado en Ciencias de la Tierra, Universidad Nacional Autónoma de México UNAM.
- Avilés J., C. (2017). *Evaluación de la adsorción y movilidad de paraquat en dos suelos agrícolas de la subcuenca del río Atoyac, Veracruz* (IV-V ed.). Ciudad de México: Tesis para obtener el grado de Maestra en Ciencias de la Tierra. Universidad Nacional Autónoma de México, UNAM.
- Baquadano, G. (1996). Determinación de las características fisicoquímicas del agua de lluvia caída en la ciudad de Mérida, Yucatán. *Tesis para obtener el título de Químico Biólogo Bromatólogo*, 11- 46.
- Barquin, V. (2008). *Modelling shallow groundwater table contribution to soil water retention in the unsaturated zone of a calcareous soil of South Florida*. Florida: A thesis presented to the Graduate School of the University of Florida for the degree of Master of Science.
- Batllore, S. (2016). Condiciones actuales del agua subterránea en la Península de Yucatán. *Secretaría de Desarrollo Urbano y Medio Ambiente. Gobierno del estado de Yucatán*, 201-226.
- Bautista, F., Maldonado, D., Zink, A. (2012). La clasificación maya de los suelos. *Ciencia y desarrollo, versión internet Julio*, 5.

- Bautista, F., Palma, D., Huchin, W. (2005). Actualización de la clasificación de los suelos del estado de Yucatán. *Caracterización y manejo de los suelos de la Península de Yucatán: implicaciones agropecuarias, forestales y ambientales*, ISBN 968-5722-13-7(Universidad Autónoma de Campeche), 282.
- Bedmar, F. (2011). *Informe especial sobre plaguicidas agrícolas*. Mar del Plata, Argentina: Facultad de Ciencias Agrarias. Universidad Nacional de Mar del Plata. Volumen 21, número 122.
- Bedmar, F., Costa, L., Giménez, P. (2013). Comparación de dos métodos de obtención de índices para la estimación del riesgo de lixiviación de plaguicidas en dos perfiles de suelo. *Agriscientia, Facultad de Ciencias Agrarias. Universidad Nacional de Mar de Plata*, 30(2), 69-78.
- Bejarano, G. (2017). *Los plaguicidas altamente peligrosos en México*. Ciudad de México: Red de Acción sobre Plaguicidas y Alternativas en México, A. C. (RAPAM).
- Beltrán, J., Hernández, F., Morell, I. (1995). Estudio de la adsorción de plaguicidas en suelos mediante experiencias en batch. *Avances de Investigación en Zona no Saturada*, 257-268.
- Benbrook, C. (2016). Trends in glyphosate herbicide use in the United States and globally. *Environmental Sciences Europe Bridging Science and Regulation at the Regional and European Level*, 28(3) 1-15.
- Bonavía, R., Sáenz, V., López C., Rodón, J., Trilla, V., Antonín, J. (1991). Intoxicación por paraquat: revisión. *Clínica veterinaria de pequeños animales, Volumen 11, Núm. 3*, 139-144.
- Borges-Gómez, L., Moo-Kauil, C., Ruíz-Novelo, J., Osalde-Balam, M., González-Valencia, C., Yam-Chimal, C., Can-Puc, F. (2014). Suelos destinados a la producción de chile habanero en Yucatán: características físicas y químicas predominantes. *Agrociencia* 48, 347-359.
- Bravo, H., Saavedra, M., Sánchez, P., Torres, R., Granada, L. (2000). Chemical Composition of Precipitation in a Mexican Maya Region. *Atmospheric Environment*, 34(B), 1197-1204.
- Bus, J., Aust, S., Gibson, J. (1976). Paraquat toxicity: proposed mechanism of action involving lipid peroxidation. *Environmental health perspectives, Vol. 16*, 139-146.
- Calva Olvera, J. (2016). *Discusión de fenómenos de transporte de atrazina y paraquat en el suelo*. Ciudad de México: Tesis de licenciatura. Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México. UNAM.
- Castelli, G. (2003). *Ensayo comparativo entre el triple lavado de envases de productos fitosanitarios y el enjuague con boquillas hidrolavadoras*. Buenos Aires: Trabajo de intensificación para obtener el grado de Ingeniero Agrónomo otorgado por la Universidad de Buenos Aires, Facultad de Agronomía.

- Cerón, R., Cerón, J., Córdova, A., Zavala, J., Muriel, M. (2005). Chemical composition of precipitation at coastal and marine sampling sites in Mexico. *Global NEST Journal*, Vol. 7, No. 2, 212-221.
- Cerón, R., Cerón, J., Muriel, M., Cárdenas, B. (2008). Identification of ion sources in rainwater of a coastal site impacted by the gas and oil industry in the southeast of Mexico. *Global NEST Journal*, Vol 10, No 1, 92-100.
- Cerón, R., Padilla, H., Belmont, R., Torres, M., García, R., Baéz, A. (2002). Rainwater Chemical Composition at the End of the Mid-Summer Drought in the Caribbean Shore of the Yucatan Peninsula. *Atmospheric Environment*, 36, 2367-2374.
- CES, C. (2018). *Environmental Information System, Centre for Ecological Sciences*. Obtenido de Indian Institute of Sciences: <http://wgbis.ces.iisc.ernet.in/energy/HC270799/HDL/ENV/envsp/Vol339.htm>
- Ché, I., Reyes, J., Tezozómoc, P., Corvo, F. (2013). Uso de una cámara de ensayos acelerados para el estudio de la degradación de materiales pétreos. *Patrimonio Cultural y Natural. Experiencias mexicanas en torno a su protección y su manejo. Red Patrimonio, Revista Digital de Estudios en Patrimonio Cultural. Nueva Época. Volumen I, Número 1. Universidad Autónoma de Campeche, México.*
- Chelala, C. (2004). Un reto constante: los plaguicidas y su efecto sobre la salud y el medio. *Organización Panamericana de la Salud. Área de Desarrollo Sostenible y Salud Ambiental*, 46.
- Cobos, G., Barrientos, M., Navarro, A., Rendón von Osten, J. (2014). Plaguicidas organoclorados: contaminantes persistentes en cenotes de Yucatán. *Bioagrocencias. Departamento de Ecología, Universidad Autónoma de Yucatán UADY*, 7(1), 24-27.
- CODEX ALIMENTARIUS, F. (2017). *Normas internacionales de los alimentos - FAO*. Obtenido de http://www.fao.org/fao-who-codexalimentarius/standards/pestres/pesticide-detail/es/?p_id=57
- COFEPRIS, C. S. (2017). *Consulta de registros sanitarios de plaguicidas y nutrientes vegetales, México*. Recuperado el 18 de mayo de 2017, de <http://189.254.115.252/Resoluciones/Consultas/ConWebRegPlaguicida.asp>
- Colín Segundo, A. (2017). *Desarrollo y validación de un método analítico para la preconcentración y cuantificación de paraquat en muestras de agua epicontinental*. Ciudad de México: Tesis para obtener el grado de Maestría en Ciencias del Mar y Limnología. Universidad Nacional Autónoma de México.
- Colín Segundo, A., Zamora, M., Rodríguez, V. (2014). Determinación espectrofotométrica de paraquat en muestras acuosas ambientales. *Memoria in extenso del XXVII Congreso Nacional de Química Analítica AMQA*, 1 (ISBN 978-607-9158-86-6-525-530), 1-10.
- CONAGUA, C. (1994). Resúmenes Anuales de Datos Meteorológicos. México. *Informe de Evaluación Ambiental (IEA)*. Proyecto de Modernización del Servicio Meteorológico Nacional.

- CONAGUA, C. (2016). Disposiciones aplicables en materia de aguas nacionales. *Ley Federal de Derechos, Capítulo VIII*. Obtenido de: http://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/106634/Ley_Federal_de_Derechos_2016.pdf), Art. 224.
- Cortés Genchi, P., Villegas Arrizón, A., Aguilar Madrid, G., Paz Román, M., Maruris Reducindo, M., Juárez Pérez, C. (2008). Síntomas ocasionados por plaguicidas en trabajadores. *Revista Médica del Instituto Mexicano del Seguro Social*, 1(46), 145-152.
- Cortinas Nava, C. (2004). Situación en México de las existencias de plaguicidas sujetos al Convenio de Estocolmo. *Proyecto para habilitar a México a formular el Plan Nacional de Implementaciones PNI para dar cumplimiento al Convenio de Estocolmo*, 1(1), 1-24.
- Damanakis, M., Drennan, D., Fryer, J., Holly, K. (1970). The adsorption and mobility of paraquat on different soils and soil constituents. *Weed Research*, 264-77.
- DOF, D. (1999). Norma Oficial Mexicana NOM-010-STPS-1999. *Condiciones de seguridad e higiene en los centros de trabajo donde se manejan, transportan, procesan o almacenan sustancias químicas capaces de generar contaminación en el medio ambiente laboral*, Secretaría de Trabajo y Previsión Social (Obtenido de: <http://www.stps.gob.mx/bp/secciones/dgsst/normatividad/normas/Nom-010.pdf>).
- DOF, D. (2000). *NOM-021-SEMARNAT-2000- Norma Oficial Mexicana (NOM) NOM-021-RECNAT-2000, que establece las especificaciones de fertilidad, salinidad y clasificación de suelos. Estudio, muestreo y análisis*. Ciudad de México.
- DOF, D. (2006). LGPGIR, Ley General para la Prevención y Gestión Integral de los Residuos. *DOF*, 1(1), 1.
- DOF, D. (2009). Norma Oficial Mexicana NOM-232-SSA1-2009. *Plaguicidas: que establece los requisitos del envase, embalaje y etiquetado de productos grado técnico y para uso agrícola, forestal, pecuario, jardinería, industrial y doméstico*, 1.
- DOF, D. (2013). Capítulo XII: Plaguicidas, nutrientes vegetales y substancias tóxicas o peligrosas. Art. 278. *Ley General de Salud* (Obtenido de: <http://www.salud.gob.mx/unidades/cdi/legis/lgs/index-t12.htm>).
- Durán-Nah, J.J., Collí-Quintanal, J. (1999). Intoxicación aguda por plaguicidas. *Salud Pública de México*, Vol. 42, No. 1, 53-55.
- ECFR US, E. (2017). *Code of Federal Regulations*. Obtenido de: <https://www.ecfr.gov/cgi-bin/text-idx?c=ecfr&tpl=/index.tpl>
- Escudero, G. (2015). *Regeneración de aguas contaminadas por plaguicidas (sustancias prioritarias y preferentes) con elevado potencial de lixiviación, mediante fotocatalisis solar heterogénea* (1 ed.). Murcia, España: Tesis doctoral, Universidad de Murcia, España.

- Espinosa, N. (2017). *Análisis de pesticidas organofosforados en muestras biológicas por microextracción en fase líquida (HF-LPME) y cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC-MS)*. Ciudad de México: Universidad Nacional Autónoma de México. Facultad de Química. Tesis para obtener el título de Químico.
- Estrada, M., H., Graham, R., Allen, M., Turtle, W., Jiménez-Osorio, J. (2010). *Importance of subsurface soil pockets for plant growth in a karst environment*. Brisbane, Australia: 19th World Congress of Soil Science, Soil solutions for a changing world 1-6.
- European Commission, E. (2017). *EU Pesticides database*. Obtenido de <http://ec.europa.eu/food/plant/pesticides/eu-pesticides-database/public/?event=activesubstance.detail&language=EN&selectedID=1669>
- FAO, F. (2008). *Specifications and evaluations for paraquat dichloride*. Obtenido de http://www.fao.org/fileadmin/templates/agphome/documents/Pests_Pesticides/Specs/Paraquat08.pdf
- FAO, F. (07 de diciembre de 2016). *Plaguicidas, en cuanto contaminantes del agua*. Obtenido de <http://www.fao.org/docrep/W2598S/w2598s06.htm>
- FAO, F. (2017). *Estadísticas de uso de agroquímicos en México 2000-2014*. Obtenido de, de <http://www.fao.org/faostat/en/#data/RP>
- FAO/WHO, (2008). *Código internacional de conducta sobre la distribución y utilización de plaguicidas: directrices sobre opciones de manejo de envases vacíos de plaguicidas*. ISBN 978-92-5-206832-8: Programa Inter-Organizaciones para el Manejo Seguro de Productos Químicos (IOMC).
- Fernández, F., López, I., Ortiz, B., Alfonso, A., López, C., Martín C.R., Yruela, M. (2015). *Aplicación de plaguicidas, nivel cualificado* (2 ed., Vol. 1). Sevilla: Consejería de Agricultura, Pesca y Desarrollo Rural. Instituto de Investigación y Formación Agraria y Pesquera.
- Flores, J., Espejel, C. (1994). *Tipos de vegetación en la Península de Yucatán*. Mérida: Fasc. 3, Etnoflora Yucateca. Universidad Autónoma de Yucatán.
- Fryer, J., Hance, R., Ludwig, J. (1975). Long-term persistence of paraquat in a sandy loam soil. *Weed Research*, 189-194.
- Gagneten, A. (2002). Efectos del herbicida paraquat sobre el zooplancton. *Iheringia. Série Zoologia*, 92 (3), 47-56.
- García, B., Valdespino, C., & Rendon, V. (2015). Comparison of organochlorine pesticides and PBC among hawksbill (*Eretmochelys imbricata*) and Green (*Chenolia mydas*) turtles in the Yucatan Peninsula and their maternal transfer. *Marine Pollution Bulletin*, 1(91), 139-148.
- García, H., Leyva, M., Martínez, R., Hernández, H., Aldana, M., Rojas, G., Betancourt, L., Pérez, H., Perera, R. (2018). Estado actual de la investigación sobre

- plaguicidas en México. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 34, 29-60.
- Gehman, H. (1962). Organic matter in limestines. *Geochim Cosmochim Acta* v.26, no. 8, 885-897.
- Gijón, G., Pacheco, J., Eúan, J., Rosela, Y. (2009). Análisis espacial de la vulnerabilidad y riesgo del agua subterránea a la contaminación en el estado de Yucatán, Mérida. *Universidad Autónoma de Yucatán*, 1(1), 01-22.
- Gómez, A., Martínez, V., Carbajal, L. (2013). Riesgo genotípico por la exposición ocupacional a plaguicidas en America Latina. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 1(29), 159-180.
- Gondwe, B. (2010). *Exploration, modelling and management of groundwater-dependent ecosystems in karsts, the Sian Ka'an case study, Yucatan, México*. Denmark: PhD. Thesis, Technical University of Denmark.
- González, H., Sánchez y Pinto, I., Gamboa-Vargas, J. (2002). Groundwater-flow modelling in the Yucatan karstic aquifer, Mexico. *Hydrogeology Journal* 10, 539-552.
- González, H., Rodríguez, C., Coronado, P. (2007). Atenuación natural en el acuífero yucateco. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 1(23), 6-12.
- González, M. (2015). *Análisis toxicológico de embriones de pez cebra (danio rerio) expuestos al plaguicida neonicotinoide poncho (clotianidin)*. Ciudad de México: Universidad Nacional Autónoma de México, UNAM.
- GoogleEarth. (2018). Mapa de Maní, Yucatán. Google Earth: <https://earth.google.es/>.
- GSI, G. (2018). GSI Environmental Software, RBCA Tool Kit for Chemical Releases v2.6. Estados Unidos.
- Gustafson, D. (1989). Groundwater ubiquity score: A simple method for assenssing pesticide leaching. *Environmental Toxicology and Chemistry* 8, 339-357.
- Henning, J., Mercker, D. (2009). Conducting a simple timber inventory. Department of Forestry, Wildlife and Fisheries. Institute of Agriculture, University of Tennessee, 2-28
- Hernández, A., Hansen, A. (2011). Uso de plaguicidas en dos zonas agrícolas en México y evaluación de la contaminación de agua y sedimentos. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, 3(26), 587-599.
- Herrera, S. (2006). Lagunas costeras de Yucatán (SE, México): investigación, diagnóstico y manejo. *Ecotrópicos: Sociedad V. de Ecología CINVESTAV-IPN Unidad Mérida*, 19 (2), 94-108.
- Hornsby, A., Wauchope, G., Herner, A. (1996). *Pesticide Properties in the Environment*. New York: Springer Verlang.

- INAFED, I. (2017). *INAFED estado de Yucatán*. Obtenido de <http://www.inafed.gob.mx/work/enciclopedia/EMM31yucatan/municipios/31047a.html>
- INE, I. N. (2000). *Características de peligrosidad ambiental de plaguicidas*. México, D.F.: Primera edición: noviembre 2000, ISBN 968-817-456-4.
- INECC, I. (2018). *Datos de identificación de los plaguicidas del Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático*. Obtenido de INECC: <http://www2.inecc.gob.mx/sistemas/plaguicidas/pdf/paraquat.pdf>
- INEGI, I. (1984). Conjunto de datos vectorial edafológica escala 1: 250 000 Serie I Mérida F16-10. Obtenido de: http://www.inegi.org.mx/geo/contenidos/reclnat/edafologia/vectorial_seriei.aspx, México.
- INEGI, I. (2011). Encuesta Mensual de la Industria Manufacturera EMIM: SCIAN 2007. *INEGI Resumen anual enero-junio 2010*, 1(1), 618.
- INEGI, I. (2013). Boletín de información oportuna del sector alimentario INEGI. 1(1), 106.
- INEGI, I. N. (2016). Anuario estadístico y geográfico en Yucatán 2016. *Instituto Nacional de Estadística y Geografía México*, ISBN 978-607-739-969-8(1), 704.
- INEGI, I. N. (2017). Agropecuario. Volumen de producción de fertilizantes, insecticidas y plaguicidas por tipo de producto. *INEGI*, 1.
- INFOSIAP, S. (2015). *Anuario Estadístico de la Producción Agrícola*. Obtenido de http://infosiap.siap.gob.mx/aagricola_siap_gb/icultivo/index.jsp
- INFOSIAP, S. (2017). *Anuario Estadístico de la Producción Agrícola*. Obtenido de http://nube.siap.gob.mx/cierre_agricola/
- INTAGRI, S. (2018). *INTAGRI, nutrición vegetal*. Obtenido de www.intagri.com/articulos/nutricion-vegetal/gallinaza-como-fertilizante
- IRIS, I. (2015). Chemical Assessment Summary. *US, Environmental Protection Agency - National Center for Environmental Assessment*, 1.
- Isenring, R. (2006). Paraquat: riesgos inaceptables para la salud de los usuarios. *Pesticide Action Network; declaración de Berne*, 64.
- Lehmann, P., Ariens, E., & Simonis, A. (1997). *Introducción a la Toxicología General 1* (124). Ciudad de México: Diana.
- Lorenzo, F., Giácoman, V., Ponce, C., & Ghozeisi, H. (2016). Adsorption of organophosphorus pesticides in tropical soils: the case of karst landscape of northwestern Yucatan. *Chemosphere Journal*, 1(166), 292-299.
- Márquez, O. (2015). Alternativas de aprovechamiento y/o valorización de los envases vacíos de agroquímicos en México. Ciudad de México: Programa Único de Especializaciones de Ingeniería. Universidad Nacional Autónoma de México.

- Maya, F., Estela, J., Cerda, M. (2011). Improved spectrophotometric determination of paraquat in drinking waters exploiting a multisyringe liquid core waveguide system. *Department of Chemistry, University of Talanta, Balearic Islands*, 1(85), 588-595.
- Méndez, N., Pacheco, A., Castillo, B., Cabrera, S., Vázquez, B., Cabañas, V. (2015). Calidad microbiológica de pozos de abastecimiento de agua potable en Yucatán, México. *Revista Académica de la Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma de Yucatán*, 19(1), ISSN 1665-529-x.
- Meneses, M. (2001). *Contaminación de suelos por el uso de plaguicidas*. Cuautitlán Izcalli: Tesis para obtener el título de ingeniero agrícola. Universidad Nacional Autónoma de México.
- Moctezuma, E., Zamarripa, H., Leyva, E. (2003). Degradación fotocatalítica de soluciones de alta concentración de paraquat. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 3(19), 117-125.
- Montelongo, B. (1995). La regulación jurídica de los plaguicidas en México. *Alegatos, Universidad Autónoma Metropolitana*, 1(31), 509-516.
- NCBI, N. (2018). *PubChem*. Obtenido de The PubChem Project: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>
- Neumeiter, L., Isering, R. (2007). Paraquat, riesgos inaceptables para la salud de los usuarios. *Declaración de Brena (DB), Red de Acción de Plaguicidas UK (PAN UK), PAN Asia y Pacífico (PANAP)*, 1(3), 93.
- NHMRC, N. (2011). Australian Drinking Water Guidelines (ADWG). *National Health and Medical Research Council*, 9-10.
- OCDE/FAO, (2016). *OCDE/FAO: Perspectivas agrícolas 2016-2025*. Obtenido de http://dx.doi.org/10.1787/agr_outlook-2016-es
- Parungo, F., Nagamoto, C., Hoyt, S., & Bravo, H. (1990). The investigation of air quality and acid rain over the Gulf of Mexico. *Atmospheric Environment A24 (1)*, 109-123.
- Pérez, H., Alvarado, M., Castillo, B., González N.R., Quintanilla, V. (2012). Efectos reproductivos en agricultores expuestos a plaguicidas en Muna, Yucatán. *Género, ambiente y contaminación por sustancias químicas. SEMARNAT*, ISBN: 978-607-8246-13-7(1), 79.
- Pérez, M., Navarro, H., Miranda, E. (2013). Residuos de plaguicidas en hortalizas: problemática y riesgo en México. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 29(1), 45-64.
- PLAFEST. (2004), Reglamento en Materia de Registro, Autorizaciones de Importación y Exportación y Certificados de Exportación de Plaguicidas, Nutrientes Vegetales y Sustancias y Materiales Tóxicos o Peligrosos. *Diario Oficial de la Federación*, 1(1), 12-28.

- PLAGBOL, C. (2008). Manual de diagnóstico y prevención de intoxicaciones agudas por plaguicidas. La Paz: Fundación PLAGBOL.
- PLAMEVAA. (2007). Plan de Manejo de Envases Vacíos de Agroquímicos y Afines. *Asociación Mexicana de la Industria Fitosanitaria A.C.*, 1. Obtenido de: <http://www.semarnat.gob.mx/archivosanteriores/temas/gestionambiental/Materiales%20y%20Actividades%20Riesgosas/residuos peligrosos/planes/PLAMEVA Apublico.pdf>, 06-58.
- PLAMREVP. (2012). Plan de Manejo y Recolección de Envases Vacíos de Plaguicidas. *Comité Estatal de Sanidad Vegetal de Querétaro. Secretaría de Agricultura, Ganadería, Desarrollo Rural, Pesca y Alimentación de México*, 1 (Obtenido de: <http://www.cesaveq.org.mx/cesa3/page/dctos/inocuidad/plamrevp.pdf>), 05-46.
- PMINAEV. (2007). Plan de Manejo de la Industria Nacional de Agroquímicos para Envases Vacíos. *Asociación Latinoamericana de la Industria Nacional de Agroquímicos. Instituto Nacional de Ecología*, 1, 14-28.
- PNREVAA. (2016). Programa Nacional de Recolección de Envases Vacíos de Agroquímicos "Conservemos un campo limpio". *Servicio Nacional de Sanidad, Inocuidad y Calidad Agroalimentaria, SENASICA*, 1, 106.
- Polanco, R., Batllori, S., Ortega, C. (2012). Atlas de Riesgo por Contaminantes Orgánicos Persistentes (COPs) y su relación a cánceres en Yucatán, México. *Universidad Autónoma de Yucatán UADY, CONACYT*, 1(1), 4.
- Polanco, R., Navarro, A., Solorio, S. (2014). Contamination by organochlorine pesticides in the aquifer of the Ring of Cenotes in Yucatan. *Water Environ. Journal*, 21(ISSN: 1080-7039), 1960-1979.
- Polanco, R., Riba, L., DelValls, T., Casillas, Q., Álvarez, C., Solorio, S., Navarro, A. (2015). Risk perception and chronic exposure to organochlorine pesticides in maya communities of Mexico. *Human and Ecological Risk Assessment*, 21(i), 1080-7039.
- PROCCYT, P. (2016). *Informe Anual 2016*. Obtenido de, de http://procct.org.mx/pdf/PCT_InformeAnual_pages.pdf
- RAPAM. (2017). *Red de Acción sobre Plaguicidas y Alternativas en México*. Obtenido de <http://www.rapam.org/identidad/>
- Rendón, V., González, J., Memije, C., Dzul, M., Mercado, R. (2015). Residuos de plaguicidas en aguas costeras de la Península de Yucatán. Las huellas de plaguicidas en México. *Instituto de Ecología, Pesquerías y Oceanografía (EPOMEX), Universidad Autónoma de Campeche*, 1(1), 25.
- Rentería, M. (2009). *Diagnóstico de plaguicidas y fenoles como parte de la estrategia para la restauración del Río Magdalena*. Ciudad de México: Tesis para obtener el título de Químico Farmacéutico Biólogo, Universidad Nacional Autónoma de México.

- Rey, C. (2013). Diagnóstico general del uso de plaguicidas y análisis de un proceso de registro en México. *Trabajo monográfico de actualización, Universidad Nacional Autónoma de México*, 1(1), 4-26.
- Reyes-Velázquez, A. (2009). *Del cielo no cayó agua: estudio de los procesos cársticos y su relación con las inundaciones en la región sur de Yucatán*. Ciudad de México: Tesis para obtener el grado de Licenciado en Geografía, Facultad de Filosofía y Letras, Universidad Nacional Autónoma de México UNAM.
- Ripa, R., Larral, P., Montenegro, J. (2011). Manejo de plagas en paltos y cítricos. Santiago de Chile: Colección libros INIA No. 23.
- Rivas, A., Zermeño, J. (2003). *Toxicología de plaguicidas*. San Salvador, El Salvador: Universidad de El Salvador, Facultad de Ciencias Agronómicas, Diplomado de protección de plantas.
- Roberts, T., Dyson, J., Lane, C. (2002). Deactivation of the biological activity of paraquat in the soil environment: a review of long-term environmental fate. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 3623-3631.
- Ruepert, C., Castillo, L., Bravo, V. (2005). *Vulnerabilidad de las aguas subterráneas a la contaminación por plaguicidas en Costa Rica*. San José: Instituto Regional de Estudios en Sustancias Tóxicas (IRET).
- Ruíz, B. (2004). Efecto de la lluvia ácida en el material pétreo constituyente en los monumentos de la zona arqueológica de Tajín, Veracruz, México. *Tesis para obtener el título de ingeniero civil, Universidad Nacional Autónoma de México*, 22-23.
- SAGARPA, S. (2015). *Recolecta Campo Limpio más de 1100 toneladas de envases vacíos de agroquímicos en 2014*. Obtenido de <http://www.sagarpa.gob.mx/saladeprensa/2012/Paginas/2015B306.aspx>
- Salazar, L., Aldana, M. (2011). *Herbicida glifosato: usos, toxicidad y regulación*. Revista de Ciencias Biológicas y de la Salud. Volumen XIII, Número 3. Universidad de Sonora.
- Sánchez, R. (2002). *Mesa Redonda: Sanidad Ambiental. Plaguicidas y fitosanitarios*. Granada: XIII Congreso Nacional Farmacéutico, 15-18 de octubre.
- SEMARNAT, S. (2017). *Superficie agrícola en México. Indicadores básicos del desempeño ambiental*. 23 (2), 122.
- Seoáñez, C., Chacón, A., Gutiérrez, O., Ángulo, A. (1998). *Contaminación del suelo: estudios, tratamiento y gestión* (2a ed.). Ciudad de México: Ediciones Mundiprensa.
- SIAP, S. (2015). Infografía agroalimentaria de Yucatán 2015. *SIAP*, 1. Obtenido de: http://nube.siap.gob.mx/publicaciones_siap/pag/2015/Yucatan-Infografia-Agroalimentaria-2015#, 2-32.
- SIAP, S. (2017). Infografía agroalimentaria de Yucatán 2016. *SIAP*, 1. Obtenido de: <http://pubhtml5.com/slhh/zybo>, 25-30.

- SINTOX, P. (2017). *DEGESCH de México*. Obtenido de <http://degeschmexico.com/medidas-de-seguridad/sintox/>
- SMN, S. (2016). Servicio Meteorológico Nacional, Comisión Nacional del Agua (CONAGUA): datos de precipitación pluvial, <http://smn.cna.gob.mx/es/>. Ciudad de México.
- Soto, A. (1999). Efecto de la lluvia ácida sobre el material constituyente de los monumentos mayas mexicanos. *Tesis para obtener el grado de Doctor en Ingeniería Ambiental. Universidad Nacional Autónoma de México*, 32-66.
- SUIVE/ DGE, S. N. (2017). *Dirección General de Epidemiología. Anuario de morbilidad 1984-2015. Secretaría de Salud*. Obtenido de <http://187.191.75.115/anuario/html/anuarios.html>
- Torres, G. (2008). *Envases de agroquímicos: la punta del iceberg*. Buenos Aires: Fundación Argentina.
- Uh Chay, A. (2004). Relación entre la exposición a plaguicidas y sus efectos en la salud reproductiva en trabajadores agrícolas y sus familias en Muna, Yucatán. *Universidad Autónoma de Yucatán, Facultad de Medicina*, 1(1), 42-47.
- USEPA, E. (2017). *Paraquat Dichloride; Pesticide Tolerance. Regulations.gov*. Obtenido de <https://www.regulations.gov/document?D=EPA-HQ-OPP-2006-0664-0001>
- USEPA, U. (1994). Protéjase de los pesticidas. Guía para los que manejan pesticidas. EPA 735-B-95-001.
- USEPA, U. (2013). Recognition and Management of Pesticides Poisonings. En E. US (Ed.). Chapter 12: paraquat and diquat.
- Vázquez, F., Alvarado, M., González, N. (1998). Plaguicidas de uso común durante 1998 en la región noreste del estado de Yucatán. *Departamento de investigación de la Facultad de Medicina, Universidad Autónoma de Yucatán UADY*, 1(1), 42-78.
- Vesper, D., Loop, C., White, W. (2003). Contaminant transport in karst aquifers. *Speleogenesis and Evolution of Karst Aquifers*, 1-7.
- Vidal, Z. (2005). Las regiones climáticas de México. Península de Yucatán: situación geográfica y orográfica. *Instituto de Geografía, UNAM. Colección, temas selectos de geografía de México*, 1(ISBN: 970-32-2394), 213.
- Villada, C. (2006). *Estimación del riesgo de contaminar mantos freáticos por infiltración de herbicida atrazina en distritos de riego en México*. Ciudad de México: Tesis para optar por el grado de Maestro en Ingeniería (Ambiental-Agua). Universidad Nacional Autónoma de México (p. 19).
- VLeach v 2.2. (1997). Vadose Zone Leaching (VLEACH) USEPA, software. Estados Unidos.
- Volke, S., Velasco, T. (2012). Tecnologías para la remediación de suelos contaminados. *Instituto Nacional de Ecología /INE SEMARNAT*, 1(1), 64.

- Vuilleumier, C., Borghi, A., Renard, P., Ottowitz, D., Schiller, A., Supper, R., Cornaton, F. (2013). A method for the stochastic modelling of karstic systems accounting for geophysical data: an example of application in the region of Tulum, Yucatan Peninsula (Mexico). *Hydrogeology Journal*, 21, 529-544.
- WHO, W. (2009). The WHO recommended classification of pesticides by hazard and guidelines to classification. *WHO/PCS Geneve*, 1(1), 234.
- Zhang, W., Jiang, F., Ou, J. (2011). Global pesticide consumption and pollution: with China as a focus. *Proceedings of the International Academy of Ecology and Environmental Sciences*, 125-144.

6. Anexos

6.1. Hoja de datos de seguridad de GRAMOXONE (plaguicida comercial de paraquat)



HOJA DE DATOS DE SEGURIDAD (HDS)

GRAMOXONE

SECCION I. DATOS GENERALES

SYNGENTA AGRO, S.A. DE C.V.
San Lorenzo No. 1009 Interior 1
Col. Del Valle
Mexico, D.F. C.P. 03100
En caso de emergencia comunicarse al
telefono:
01 444 137 – 1639
01 444 137 – 1640
SINTOX: Servicio gratuito las 24 h
(55) 55 98 66 59/ (55) 5611 2634
01 800 00 928 00

Planta San Luis
Eje 130 # 125
Zona Industrial del Potosi
San Luis Potosi, S.L.P.
C.P. 78090

Fecha de actualización: 15.06.2009

SECCION II. DATOS DE LA SUSTANCIA

II.1 NOMBRE QUIMICO O CODIGO: Sal dicloruro del ion 1,1'-dimetil-4,4' bipiridinio "Con un contenido del ion bipiridinio no menor de 72.4%"

II.2 NOMBRE COMERCIAL: GRAMOXONE

II.3 FAMILIA QUÍMICA: Bipiridilo

II.4 SINONIMOS: paraquat

II.5 OTROS DATOS RELAVANTES:

-Herbicida agrícola.

-Identificación de riesgos: Puede ser corrosivo a metales. Nocivo si se ingiere. Tóxico al contacto con la piel. Causa irritación a la piel. Causa serios daños a los ojos. Mortal si se inhala. Puede causar irritación al tracto respiratorio. Causa daños a órganos por exposición prolongada o repetida. Muy toxico a la vida acuática con efecto a largo plazo.

SECCION III. IDENTIFICACION DE LA SUSTANCIA

III.1 IDENTIFICACION

Ingrediente activo: paraquat (25.0%); Equivalente a 200 g de i.a./L

1) CAS No.: 1910-42-5

2) ONU(UN): 2922

3.1) LMPE-PPT	3.2) LMPE-CT	3.3) LMPE-P	4) IPVS (IDHL)
0.08 mg/m ³ 8 h polvo respirable 5 mg/m ³ 8 h	ND	ND	ND

III.2 CLASIFICACION DE LOS GRADOS DE RIESGO



a) SALUD	b) INFLAMABILIDAD	c) REACTIVIDAD	d) ESPECIAL
4	0	0	ND

III.3 COMPONENTES RIESGOSOS

paraquat (25.0%)

SECCION IV. PROPIEDADES FISICAS Y QUIMICAS

IV.1 TEMPERATURA DE EBULLICION:	Aproximadamente 100 °C en solución acuosa
IV.2 TEMPERATURA DE FUSION:	NA
IV.3 TEMPERATURA DE INFLAMACION (°C):	ND
IV.4 TEMPERATURA DE AUTOIGNICION (°C):	ND
IV.5 DENSIDAD:	1.08 g/cm ³ a 20 °C
IV.6 pH:	6.5-7.5
IV.7 PESO MOLECULAR:	ND
IV.8 ESTADO FISICO COLOR Y OLOR:	Líquido (solución acuosa), color azul verdoso oscuro, olor característico
IV.9 VELOCIDAD DE EVAPORACION:	ND
IV.10 SOLUBILIDAD EN AGUA:	820g/L@20°C
IV.11 PRESION DE VAPOR mmHg 20°:	23.7 mmHg@ 25°C
IV.12 PORCENTAJE DE VOLATILIDAD:	ND
IV.13 LIMITES DE INFLAMABILIDAD O EXPLOSIVIDAD	INFERIOR: <u>NA</u> SUPERIOR: <u>NA</u>
IV.14 OTROS DATOS:	No explosivo; No oxidante

SECCION V. RIESGOS DE FUEGO O EXPLOSION

V.1 MEDIO DE EXTINCION

NIEBLA DE AGUA: X ESPUMA: X CO₂: X POLVO QUÍMICO SECO: X

OTROS ESPECIFICAR: Espuma resistente al alcohol.

V.2 EQUIPO DE PROTECCION PERSONAL

Usar ropa protectora completa y equipo de respiración autónomo

V.3 PROCEDIMIENTO Y PRECAUCIONES ESPECIALES EN EL COMBATE DE INCENDIOS

Evacue del área a todo el personal no indispensable para prevenir su exposición al fuego, humo, vapores o productos de combustión. Evite el uso del área y equipo contaminado hasta que sea descontaminado.

No permitir el escurrimiento del medio de extinción hacia el drenaje o fuentes de agua.

Para enfriar los envases del producto cerrados expuestos al fuego, usar niebla de agua.

En incendios pequeños use: Niebla de agua, espuma resistente al alcohol, polvo seco o dióxido de carbono.

En incendios grandes use: Niebla de agua y espuma resistente al alcohol.

V.4 CONDICIONES QUE CONDUCEN A OTRO RIESGO ESPECIAL

Para control de un incendio no usar agua en chorro, ya que puede conducir a una dispersión y extensión del fuego.

V.5 PRODUCTOS DE COMBUSTION QUE SEAN NOCIVOS PARA LA SALUD

Ya que el producto contiene componentes orgánicos combustibles, el fuego producirá humo denso negro conteniendo productos de combustión peligrosos. La exposición a los productos de descomposición puede ser riesgosa a la salud.

2/7

SECCION VI. DATOS DE REACTIVIDAD

VI.1a CONDICIONES DE ESTABILIDAD

Estable bajo condiciones normales de uso y almacenamiento. Estable en solución ácida o neutra. Física y químicamente estable durante al menos 2 años cuando es almacenado en el envase comercial original sin abrir a temperatura ambiente.

VI.1b CONDICIONES DE INESTABILIDAD

Descompone en un álcali en presencia de luz ultravioleta.

VI.2 INCOMPATIBILIDAD (SUSTANCIAS A EVITAR)

Aluminio, acero suave y hierro. Corrosivo en contacto con metales.

VI.3 PRODUCTOS PELIGROSOS DE LA DESCOMPOSICION

La combustión o descomposición térmica desprende vapores tóxicos e irritantes. Productos de descomposición de material seco: Dióxido de carbono, monóxido de carbono, cloruro, cloruro de hidrogeno, posibles trazas de fosgeno, oxido de nitrógeno, amoniaco y otros humos nocivos.

VI.4 POLIMERIZACIÓN ESPONTÁNEA

PUEDE OCURRIR : NO PUEDE OCURRIR:

VI.5 CONDICIONES A EVITAR

El compuesto se desactiva por adsorción en arcillas inertes.

SECCION VII. RIESGOS A LA SALUD Y PRIMEROS AUXILIOS

VII.1 SEGÚN LA VIA DE INGRESO AL ORGANISMO

- | | |
|---------------------------|--|
| a) INGESTIÓN: | Puede ser mortal si es ingerido. Inflamación en la boca, garganta y esófago. Mal estar gastrointestinal y diarrea. |
| b) INHALACIÓN: | Irritante al sistema respiratorio. Sangrado de la nariz y dolor de garganta pueden resultar del rocío de la aspersión o polvo atrapado en las mucosas nasales. |
| c) CONTACTO CON LA PIEL: | Irritante a la piel por contacto prolongado. Dañino si es absorbido a través de la piel. |
| d) CONTACTO CON LOS OJOS: | Irritante a los ojos. Causa heridas temporales en lo ojos pero substanciales. |

VII.2 SUSTANCIA QUÍMICA CONSIDERADA COMO

CANCERIGENA: NO MUTAGENICA: NO TERATOGENICA: NO

VII.3 INFORMACIÓN COMPLEMENTARIA (DL₅₀, CL₅₀)

DL ₅₀ Oral Aguda en rata macho, 707 mg/kg	GHS – Clasificación: Categoría 4
DL ₅₀ Oral Aguda en rata hembra, 612 mg/kg	
DL ₅₀ Dérmica Aguda en rata macho, 590 mg/kg	GHS – Clasificación: Categoría 3
DL ₅₀ Dérmica Aguda en rata hembra, 735 mg/kg	



Toxicidad inhalatoria aguda: Irritante al sistema respiratorio. Sangrado de la nariz y dolor de garganta pueden resultar del rocío de la aspersión o polvo atrapado en las mucosas nasales.

GHS – Clasificación: Categoría 3

Irritación en piel en conejo: Altamente irritante.

GHS – Clasificación: Categoría 2

Irritación en ojos en conejo: Moderadamente irritante.

GHS – Clasificación: Categoría 1

Sensibilización en cobayo: No es sensibilizador de la piel en animales de prueba.

GHS – Clasificación: Ninguna

Toxicidad a largo plazo:

- Se ha reportado efecto ocular (cataratas) siguiendo la exposición a largo plazo en animales de prueba.

VII.4 EMERGENCIA Y PRIMEROS AUXILIOS

VII.4.1 MEDIDAS PRECAUTORIAS EN CASO DE

- a) **INGESTIÓN:** LA RAPIDEZ ES ESENCIAL. Se requiere atención médica inmediata. Si esta disponible, administrar un adsorbente tales como carbón activado, bentonita y tierra de fuller.
- b) **INHALACION:** Mover a la víctima hacia el aire fresco. Si la respiración es irregular o cesa, administrar respiración artificial. Mantener al paciente en reposo y abrigado. Consiga atención médica de inmediato.
- c) **CONTACTO CON LA PIEL:** Quite inmediatamente toda la ropa contaminada. Lavar inmediatamente el área afectada con suficiente agua. Si la irritación de la piel persiste, llame al médico. Lave la ropa contaminada antes de re-usar.
- d) **CONTACTO CON LOS OJOS:** Enjuagar los ojos inmediatamente por lo menos 15 minutos con suficiente agua, también debajo de los párpados. Retire lentes de contacto. Se requiere atención médica inmediata.

VII.4.2 OTROS RIESGOS O EFECTOS A LA SALUD

Cuando llame a los números de emergencia de Syngenta, centros de emergencia (SINTOX) o al médico, tener a la mano el envase, etiqueta u hoja de seguridad del producto.

VII.4.3 ANTÍDOTOS

No existe antídoto específico, proporcionar tratamiento sintomático. Consultar el folleto "Envenenamiento por Paraquat. Una guía práctica para el diagnóstico, primeros auxilios y tratamiento hospitalario" (www.syngenta.com/pqmedguide/). Administrar carbón activado (100g por adulto o 2g/kg peso corporal en niños) o tierra de fuller (solución al 15%; 1 litro para adultos o 15 ml/kg peso corporal en niños).

VII.4.4 OTRA INFORMACION IMPORTANTE PARA LA ATENCION MÉDICA PRIMARIA

El uso de lavado gástrico sin administración de un adsorbente no mostrara beneficios clínicos. No utilice oxígeno suplementario. Ojos salpicados por material concentrado deben ser tratados por un oftalmólogo después del tratamiento inicial. Con la posible aparición tardía de la úlcera corneal se aconseja que los pacientes con daño en los ojos por paraquat primero sean revisados por un especialista.

SECCION VIII. INDICACIONES EN CASO DE FUGA O DERRAME



VIII.1 PROCEDIMIENTO Y PRECAUCIONES INMEDIATAS

Use lentes de seguridad químicos y una mascarilla de protección, guantes resistentes a químicos, botas de hule, camisa de manga larga, pantalones largos, gorra y un respirador contra plaguicidas aprobados por NIOSH con cartuchos de vapor orgánico o respirador incluido. Contenga el derrame y después cubra con material absorbente no combustible como (e.j. arena, tierra diatomea, vermiculita) y colóquelo en un contenedor para disposición de acuerdo a la regulación local.

VIII.2 METODO DE MITIGACION

No permita que el agua de lavado de la fuga o derrame entre en contacto con fuentes de agua o sistema de alcantarillado. Si el producto contaminara ríos, lagos o drenaje informe inmediatamente a las autoridades correspondientes.

SECCION IX. PROTECCIÓN ESPECIAL ESPECIFICA PARA SITUACIONES DE EMERGENCIA

IX.1 EQUIPO DE PROTECCIÓN PERSONAL ESPECÍFICO

Medidas de protección.- El uso de aplicación de las medidas técnicas deberían tener siempre prioridad sobre el uso del equipo de protección personal y cuando se selecciona este último vigilar que sea el adecuado y certificado bajo un estándar apropiado.

Protección respiratoria.- Un respirador con filtro particulado puede ser necesario hasta que las medidas técnicas sean instaladas. La protección proporcionada por respiradores purificadores de aire es limitada. Utilice un equipo autónomo de respiración en caso de derrames de emergencia, cuando los niveles de exposición son desconocidos o bajo alguna circunstancia donde los respiradores purificadores de aire pueden no proporcionar una adecuada protección.

Protección de manos.- Usar guantes resistentes a químicos. Los guantes deben de ser certificados bajo un estándar apropiado. Los guantes deben de tener un tiempo mínimo de protección el cual esta de acuerdo a la duración de la exposición. Este tiempo varía de acuerdo al grosor, material y fabricante. Los guantes deben de ser cambiados cuando se sospecha que el tiempo de uso venció.

Material adecuado: nitrilo.

Protección de ojos.- Si hay posibilidades de contacto, use lentes de seguridad químicos ajustados.

Protección del cuerpo.-Evaluar la exposición y seleccionar ropa resistente a químicos basado en el potencial de contacto y la penetración/ características de penetración del material de la ropa. Lavarse con jabón y agua después de quitarse la ropa de protección. Descontamine la ropa de protección antes de reusarla ó use equipo desechable (traje, botas, delantal etc.). Utilizar cuando se requiera: traje de protección impermeable.

SECCION X. INFORMACIÓN SOBRE TRANSPORTACION

Transporte terrestre ADR/RID

No. de la ONU: UN2922

Clase: 8

Etiquetado: 8, 6.1

Grupo de embalaje: III

Denominación para embarque: Líquido corrosivo tóxico, n.e.o.m. (DICLORURO DE PARAQUAT)

Riesgo ambiental: Ambientalmente peligroso.

Transporte marítimo IMDG

No. de la ONU: UN2922

Clase: 8

Etiquetado: 8, 6.1

Sub-riesgo: 6.1

Grupo de embalaje: III

Denominación para embarque: Líquido corrosivo tóxico, n.e.o.m (DICLORURO DE PARAQUAT)

Contaminante marino: Contaminante marino

Transporte aéreo IATA-DGR

5/7

No. de la ONU: UN2922
 Clase: 8
 Etiquetado: 8, 0, 1
 Sub-riesgo: 0, 1
 Grupo de embalaje: III
 Denominación para embarque: Líquido corrosivo tóxico, n.e.o.m (DICLORURO DE PARAQUAT)

SECCION XI. INFORMACIÓN SOBRE ECOLOGÍA

Estabilidad en agua: Dicloruro de paraquat, vida media de degradación: >30 d, paraquat es persistente en agua.

Estabilidad en suelo: Dicloruro de paraquat, vida media de degradación: ca. 20, paraquat es persistente en suelo.

Movilidad: Paraquat es inmóvil en suelo.

Bioacumulación: Paraquat no es bioacumulable.

EFFECTOS ECOTOXICOS:

Toxicidad a peces: CL₅₀ Trucha arcoíris (*Oncorhynchus mykiss*): 8.3 mg/L, 96 h
 Clasificación GHS: Categoría 2

Toxicidad a dafnidos y otros invertebrados acuáticos: CE₅₀ *Daphnia magna* (mosca de agua): 6 mg/L, 48 h
 Clasificación GHS: Categoría 2

Toxicidad a algas: CE₅₀ Alga verde (*Pseudokirchneriella subcapitata*): 0.11 mg/L, 72 h
 CE_{B50} Alga verde (*Pseudokirchneriella subcapitata*): 0.34 mg/L, 72 h
 Clasificación GHS: Categoría 1

SECCION XI. PRECAUCIONES ESPECIALES

XII.1 PARA SU MANEJO, TRANSPORTE Y ALMACENAMIENTO

Almacene en su envase herméticamente cerrado, en un lugar seco y bien ventilado. Mantenga lejos del alcance de niños y animales domésticos. No se almacene junto con alimentos, bebidas o forrajes.

XII.2 OTRAS PRECAUCIONES

Envases vacíos:

No contaminar los estanques, ríos o canales con producto químico o envases vacíos.

No reusen los envases vacíos. Realizar triple lavado

Los envases vacíos deben de ser llevados a un sitio autorizado para la manipulación de residuos para su reciclado o eliminación.

Mientras sea posible, de preferencia reciclar los envases que su eliminación o incineración.

Si no es posible el reciclado, los envases vacíos deben de ser dispuestos de acuerdo a las leyes locales.

GHS: SISTEMA GLOBAL ARMONIZADO DE CLASIFICACIÓN Y ETIQUETADO DE QUIMICOS

Pictograma





Señalización escrita:	Atención	
Leyendas de riesgos:	H290	Puede ser corrosiva para los metales.
	H302	Nocivo en caso de ingestión.
	H311	Tóxico en contacto con la piel.
	H315	Provoca irritación cutánea.
	H318	Provoca lesiones oculares graves.
	H330	Mortal si se inhala.
	H335	Puede irritar las vías respiratorias.
Leyendas de precaución:	H372	Provoca daños en los órganos tras exposiciones prolongadas o repetidas.
	H410	Muy tóxico para los organismos acuáticos, con efectos nocivos duraderos.
	P102	Mantener fuera del alcance de los niños.
	P261	Evitar respirar polvos/humos/gases/nieblas/vapores/aerosoles.
	P270	No comer, beber o fumar mientras se manipula este producto.
	P273	No dispersar en el medio ambiente.
	P280	Usar guantes/ropa de protección/ equipo de protección para los ojos/la cara.
	P302+P352	EN CASO DE CONTACTO CON LA PIEL: Lavar con abundante agua y jabón.
	P304+P340	EN CASO DE INHALACION: Transporte la víctima al aire libre y mantenerla en reposo en una posición que le facilite la respiración.
	P305+P351+P338	EN CASO DE CONTACTO CON LOS OJOS: Enjuagar con agua cuidadosamente durante varios minutos. Quitar las lentes de contacto cuando estén presentes y pueda hacerse con facilidad. Proseguir con el lavado.
P314	Consultar a un médico si la persona se encuentra mal.	
P390	Absorber el vertido para prevenir daños materiales.	
P391	Recoger los vertidos.	
P501	Eliminar el contenido/recipiente...	

Observaciones: Se señalan las clases y categorías de riesgos de GHS. Donde GHS tenía opciones, se eligieron las más conservadoras. La implementación de GHS a nivel regional o nacional puede no aplicar a todas las clases y categorías de riesgo.

Notas:

ND: No Disponible.

NA: No Aplica.

Hoja de Datos de Seguridad elaborada conforme la Norma Oficial Mexicana: NOM-018-STPS-2000.

6.2. Precipitación promedio anual

La precipitación promedio anual de la zona de estudio (municipio de Maní) se obtuvo de la interpolación de los valores existentes para las estaciones meteorológicas más cercanas, que fueron: Oxxutzcab, Tantakin y Mérida (UADY). En la Tabla 42 se presentan los datos generales de estas estaciones.

Para obtener un conjunto de datos actualizados, se eligió el periodo de tiempo de 2007 a 2015.

Tabla 42. Estaciones meteorológicas más cercanas a Maní, Yucatán

Nombre	Latitud N	Longitud W	Altitud (m)	Distancia respecto a Maní
OXXUTZCAB	20°17'28"	089°23'40.9"	28	11.9 km (21 minutos)
TANTAKIN	20°01'49"	089°02'50"	30	75.3 km (55 minutos)
MÉRIDA UADY	20°56'48"	89°39'7"	11 m	93.8 km (1 hora 15 minutos)

SMN (2016)

Se consultó la base de datos que proporciona CONAGUA (SMN, 2016) y se recopilaron los datos disponibles de temperatura y precipitación para los meses requeridos de tres estaciones meteorológicas (Tantakin, Oxxutzcab y Mérida). Asimismo, se consultó la página del Centro meteorológico de la Universidad Autónoma de Yucatán, la cual recopila información meteorológica de los años más recientes cuya estación meteorológica es Mérida UADY. La precipitación promedio anual es el promedio de las precipitaciones totales registradas para todos los años del periodo considerado, y a su vez, las precipitaciones totales anuales son la suma de las precipitaciones registradas para cada mes de cada año.

Sin embargo, al tabular la información recopilada, había una gran ausencia de datos. Los datos que se desconocían para cada estación eran:

Tantakin

- 2007: No hay ausencia de datos.
- 2008: Enero, marzo, mayo, junio, julio, septiembre, octubre, noviembre.
- 2009: Abril, diciembre.
- 2010: Enero, febrero, marzo, abril, mayo, junio, julio, agosto, septiembre, octubre.
- 2011: Octubre, noviembre.
- 2012: No hay ausencia de datos.
- 2013: Noviembre.
- 2014: No hay ausencia de datos.
- 2015: noviembre, diciembre.

Oxkutzcab

- 2007: Enero, febrero, marzo, abril, mayo, junio, julio, agosto, septiembre, octubre, noviembre, diciembre.
- 2008: Enero, febrero, marzo, mayo, junio, julio, septiembre, octubre, noviembre
- 2009: No hay ausencia de datos.
- 2010: No hay ausencia de datos.
- 2011: Enero, abril, mayo, junio, agosto, septiembre, octubre, noviembre, diciembre.
- 2012: Enero, febrero, marzo, abril, mayo, junio, julio, agosto, septiembre, octubre, noviembre, diciembre.
- 2013: Abril, mayo, junio, julio, agosto, septiembre, octubre.
- 2014: Enero.
- 2015: Noviembre, diciembre.

Mérida

En la ciudad de Mérida existen 2 estaciones meteorológicas. En el caso de la estación de la UADY, los datos estaban completos; por lo que se decidió utilizar los datos de ésta estación y no considerar al otro centro de monitoreo pluvial.

Metodología para la interpolación de datos

La opción más accesible para encontrar una aproximación a los datos faltantes fue realizar una interpolación lineal utilizando una programación previamente configurada en Matlab® v 5.2.

Dicha programación consiste en realizar interpolaciones lineales con los datos que se tengan hasta complementar con la serie de datos.

Cabe mencionar que en dos casos en la estación de Oxkutzcab, al realizar la ecuación de cada serie de datos, se obtuvieron resultados de precipitación negativos, por lo que en dichos casos se consideró con valor de cero.

A continuación, se presentan los resultados obtenidos para cada estación meteorológica. Los números que se encuentran en **negrita** son interpolados, las demás cifras corresponden a los datos que pudieron ser consultados en la base de datos.

Tabla 43. Datos de precipitación para la estación Tantakín

Precipitación (en mm) : Tantakin, SMN (2016)													
	Ene.	Feb.	Mar	Abr.	May.	Jun.	Jul.	Ago.	Sep	Oct.	Nov.	Dic.	Anual
2007	59.0	125.3	16.4	14.6	3.7	1.7	0.7	199.1	110.7	327.6	40.3	17.5	917.0
2008	81.8	34.2	12.2	58.8	29.8	77.4	94.8	66.9	86.4	183.4	36.5	58.0	820.6
2009	45.7	18.0	9.8	49.6	30.2	112.7	149.7	109.6	61.3	30.9	45.7	23.5	687.0
2010	69.4	42.6	9.5	46.1	44.3	85.7	98.1	122.2	103.4	137.6	13.6	0.0	773.1
2011	148.5	30.1	8.5	0.7	19.7	165.1	189.0	84.8	18.7	115.5	22.2	0.0	803.3
2012	83.7	18.2	0.7	210.6	167.9	160.3	110.5	140.1	127.6	12.5	10.3	21.3	1064.3
2013	8.5	7.2	7.2	32.4	30.1	143.9	178.5	188.9	287.3	73.7	10.9	51.1	1020.2
2014	75.0	105	0.0	1.2	137.2	58.2	54.2	52.4	110.4	82.6	10.8	6.0	599.0
2015	12.6	9.3	8.6	2.0	0.5	109.4	64.3	106.8	100.8	69.4	0.7	28.7	513.6
Promedio	64.9	32.8	8.1	46.2	51.5	101.6	104.4	119.0	111.8	114.8	21.2	22.9	835.6

Tabla 44. Datos de precipitación para la estación Mérida UADY

Precipitación (en mm) : Mérida UADY, SMN (2016)													
	Ene.	Feb.	Mar	Abr.	May.	Jun.	Jul.	Ago.	Sep	Oct.	Nov.	Dic.	Anual
2007	21.1	47.4	26.2	2.8	41.1	80.3	138.4	361.0	356.6	160.8	13.7	23.6	1273.0
2008	21.4	105.9	26.2	2.8	31.5	168.6	213.2	61.4	248.7	21.3	3.8	5.6	910.4
2009	11.1	1.1	0.8	1.4	15.4	151.1	146.3	75.3	96.4	37.6	136.2	42.8	715.5
2010	22.9	17.3	11.5	67.1	74.6	253.9	261.1	272.7	194.9	25.1	12.9	16.0	1230.0
2011	6.1	17.2	1.5	0.0	0.3	163.5	100.7	256.2	226.1	54.2	30.2	26.4	882.4
2012	66.7	4.8	0.5	46.2	35.0	60.2	82.3	119.3	142.0	113.3	11.9	0.0	682.2
2013	68.0	0.8	3.8	48.7	82.9	146.0	86.4	218.1	245.3	113.5	77.2	86.6	1177.3
2014	111.7	85.3	3.5	37.8	128.2	60.4	154.1	136.8	176.3	194.0	40.8	27.8	1156.7
2015	18.2	24.5	12.6	0.0	10.9	110.5	69.0	126.8	104.3	59.8	63.8	9.8	610.5
Promedio	38.5	33.8	9.6	22.9	46.6	132.7	139.0	180.8	198.9	86.6	43.3	26.5	959.8

Tabla 45. Datos de precipitación para la estación Oxkutzcab

Precipitación (en mm) : Oxkutzcab, SMN (2016)													
	Ene.	Feb.	Mar	Abr.	May.	Jun.	Jul.	Ago.	Sep	Oct.	Nov.	Dic.	Anual
2007	17.0	0.0	75.6	10.3	46.5	90.3	137.0	146.6	149.6	29.6	92.4	45.4	840.9
2008	19.0	0.0	76.6	9.2	46.7	88.7	121.9	77.0	142.2	31.4	87.8	13.6	714.4
2009	36.2	0.6	111.6	4.6	8.8	44.0	114.6	147.0	142.8	42.2	126.8	91.8	871.0
2010	15.8	17.2	11.4	11.2	83.4	141.6	138.8	178.6	105.8	13.2	7.0	0.0	724.0
2011	24.6	0.0	0.0	5.6	47.4	84.1	0.0	118.1	120.4	37.0	74.0	28.3	539.9
2012	26.6	17.2	31.7	4.2	47.6	82.6	61.4	110.9	113.3	38.9	69.4	24.0	628.2
2013	0.0	0.0	0.0	3.0	47.8	81.1	46.3	103.7	105.9	40.8	134.4	40.4	603.8
2014	30.4	7.6	24.6	0.0	96.4	60.6	55.4	179.2	162.0	100.6	19.0	0.0	735.8
2015	52.6	68.8	33.8	1.6	2.0	84.8	13.6	1.4	42.4	0.2	55.6	11.2	368.0
Promedio	24.7	12.3	40.6	5.5	47.4	84.2	76.5	118.0	120.5	37.1	74.0	28.3	669.5

SMN (2016)

6.3. Temperatura anual promedio

En las Tablas 46 a 48 se presentan los valores de temperatura anual promedio de las tres estaciones meteorológicas más cercanas al municipio de Maní, Yucatán (valores máximo, medio y mínimo). La temperatura anual promedio es la media de las temperaturas registradas para todos los años considerados en el periodo, y la temperatura media de cada año es el promedio de temperatura de los 12 meses de cada año.

Tabla 46. Datos de temperatura para la estación Tantakín

Temperatura (°C) : Tantakin 2008-2015													
Temperatura normal	Ene.	Feb.	Mar	Abr.	May.	Jun.	Jul.	Ago.	Sep	Oct.	Nov.	Dic.	Anual
Máxima	30.4	31.6	33	34.2	34.8	34.1	33.1	33.2	32.9	32.4	31.1	30.3	32.6
Media	23.7	24.6	25.7	26.9	27.7	27.7	26.9	26.9	26.8	26.3	24.9	24.1	26.0
Mínima	17.1	17.6	18.4	19.6	20.6	21.3	20.7	20.7	20.8	20.3	18.6	18	19.5

SMN (2016)

Tabla 47. Datos de temperatura para la estación Mérida

Temperatura (°C) : Mérida 2008-2015													
Temperatura normal	Ene.	Feb.	Mar	Abr.	May.	Jun.	Jul.	Ago.	Sep	Oct.	Nov.	Dic.	Anual
Máxima	32.7	33.8	34.8	35.6	36	35.3	35.1	34.8	34.4	33.6	32.8	31.7	34.2
Media	24.3	25.1	25.8	27	28.2	27.7	27.5	27.3	27.2	26.4	25.3	23.8	26.3
Mínima	15.8	16.4	16.8	18.4	20.4	20.1	19.9	19.8	20.1	19.3	17.8	15.9	18.4

SMN (2016)

Tabla 48. Datos de temperatura para la estación Oxkutzcab

Temperatura (°C) : Oxkutzcab 2008-2015													
Temperatura normal	Ene.	Feb.	Mar	Abr.	May.	Jun.	Jul.	Ago.	Sep	Oct.	Nov.	Dic.	Anual
Máxima	29.7	31.3	33.7	35.7	37.2	35.6	34.9	34.9	34.4	32.4	31	29.5	33.4
Media	22.2	23.4	25.2	27.4	29.1	28.7	28	28.1	27.8	26.2	24.4	22.7	26.1
Mínima	14.8	15.4	16.8	19.1	21	21.8	21.1	21.3	21.3	20.1	17.8	15.8	18.9

SMN (2016)

6.4. Composición química del agua de lluvia

Para simular la composición química del agua de lluvia de la zona se seleccionaron diversas referencias bibliográficas cuyos datos reportados correspondieran a sitios cercanos a Maní, o en su defecto a la Península de Yucatán.

Los sitios seleccionados fueron: Puerto Morelos, Quintana Roo (Soto, 1999), (Bravo *et al.*, 2000); Tajín, Veracruz (Ruíz, 2004); San Antonio, Campeche (Cerón *et al.*, 2008); Península de Yucatán (Cerón *et al.*, 2002); Golfo de México (Bravo, 2000); Mérida, Yucatán (Baquedano, 1995).

En la Figura 51 se muestran la información recopilada.

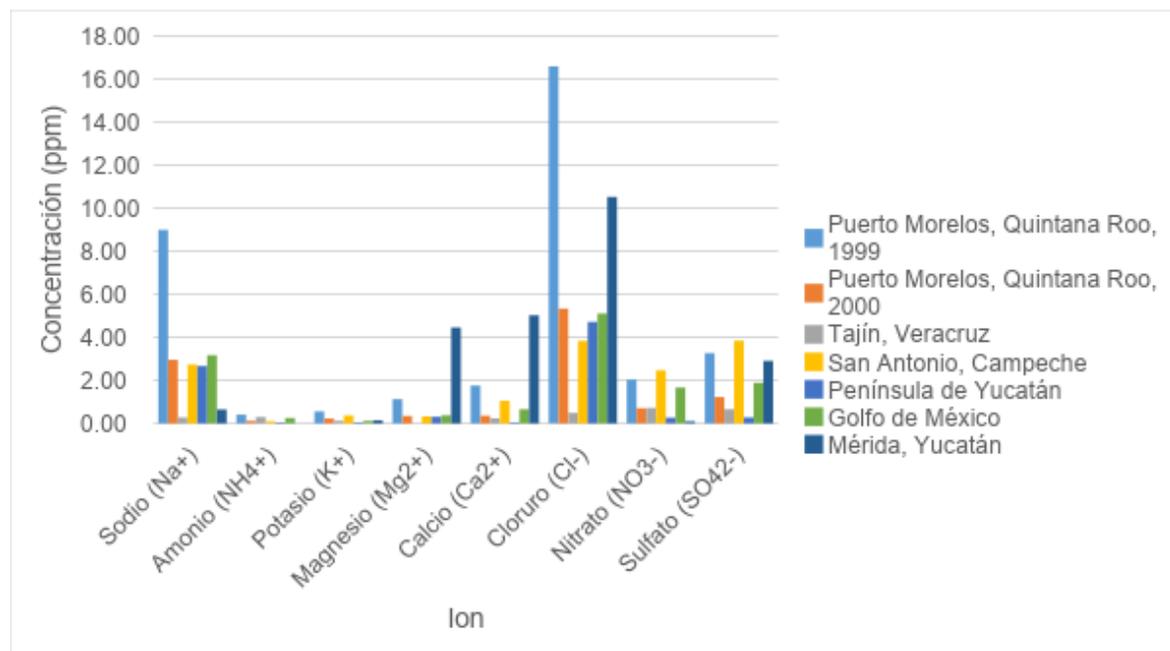


Figura 51. Composición química de lluvia de diversas zonas geográficas en la costa del pacífico mexicano

Una vez que los datos habían sido recopilados, se compararon las diversas concentraciones para cada uno de los iones reportados para determinar si existían diferencias de concentración significativas entre las diversas fuentes. Debido a que se trataba de diferentes zonas geográficas y diferentes años no fue posible tomar como válido un promedio para realizar las disoluciones que fueron empleadas en la experimentación. De esta manera se prefirió trabajar con los datos reportados para Mérida (Baquedano, 1995), pues es el sitio más cercano a la zona de simulación.

Tabla 49. Composición química de lluvia de Mérida, Yucatán

Ion	Concentración (ppm)
Sodio (Na ⁺)	0.65
Amonio (NH ₄ ⁺)	0
Potasio (K ⁺)	0.15
Magnesio (Mg ²⁺)	4.46
Calcio (Ca ²⁺)	5.03
Cloruro (Cl ⁻)	10.53
Nitrato (NO ₃ ⁻)	0.09
Sulfato (SO ₄ ²⁻)	2.91

Baquedano (1995)

Los valores de pH corresponden a 7.0 (en el 69.17% de las muestras); sin embargo, existen eventos cuyos pH tienden a ser ácidos con un pH entre 5.6 y 6.9 (10.83%) y básicos con un pH >7 (20%) (Baquedano, 1995).

Para este trabajo se consideró un pH neutro.

6.5. Cálculos de la composición del agua de lluvia

A partir de la referencia Mérida, Yucatán (Baquedano, 1993)

Tabla 50. Masa de sales utilizadas para preparar el agua de lluvia

Fórmula	Nombre	Masa de sal por litro de disolución (mg)
KNO₃	Nitrato de potasio	0.388
CaCl₂*2H₂O	Cloruro de calcio di hidratado	18.483
NaCl	Cloruro de sodio	1.652
MgSO₄*7H₂O	Sulfato de magnesio hepta hidratado	45.217

Cálculos

Todas las masas calculadas son por litro de disolución

$$\left(0.15 \frac{\text{mg K}^+}{\text{L}}\right) \left(\frac{1 \text{ g}}{1000 \text{ mg}}\right) \left(\frac{1 \text{ mol K}^+}{39 \text{ g K}^+}\right) \left(\frac{1 \text{ mol KNO}_3}{1 \text{ mol K}^+}\right) \left(\frac{101.1 \text{ g}}{1 \text{ mol KNO}_3}\right) \left(\frac{1000 \text{ mg}}{1 \text{ g}}\right) = \frac{0.3880 \text{ mg KNO}_3}{\text{L}}$$

$$\left(5.03 \frac{\text{mg Ca}^{2+}}{\text{L}}\right) \left(\frac{1 \text{ g}}{1000 \text{ mg}}\right) \left(\frac{1 \text{ mol Ca}^{2+}}{40 \text{ g Ca}^{2+}}\right) \left(\frac{1 \text{ mol CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Ca}^{2+}}\right) \left(\frac{146.98 \text{ g}}{1 \text{ mol}}\right) \left(\frac{1000 \text{ mg}}{1 \text{ g}}\right) = \frac{18.483 \text{ mg CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}{\text{L}}$$

$$\left(4.46 \frac{\text{mg Mg}^{2+}}{\text{L}}\right) \left(\frac{1 \text{ g}}{1000 \text{ mg}}\right) \left(\frac{1 \text{ mol Mg}^{2+}}{24.3 \text{ g Mg}^{2+}}\right) \left(\frac{1 \text{ mol MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Mg}^{2+}}\right) \left(\frac{246.48 \text{ g}}{1 \text{ mol MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}}\right) \left(\frac{1000 \text{ mg}}{1 \text{ g}}\right) = \frac{45.217 \text{ mg MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}}{\text{L}}$$

$$\left(0.65 \frac{\text{mg Na}^+}{\text{L}}\right) \left(\frac{1 \text{ g}}{1000 \text{ mg}}\right) \left(\frac{1 \text{ mol Na}^+}{23 \text{ g Na}^+}\right) \left(\frac{1 \text{ mol NaCl}}{1 \text{ mol Na}^+}\right) \left(\frac{58.45 \text{ g}}{1 \text{ mol NaCl}}\right) \left(\frac{1000 \text{ mg}}{1 \text{ g}}\right) = \frac{1.652 \text{ mg NaCl}}{\text{L}}$$

Como podrá observarse se hicieron los cálculos para determinar la masa de cada sal a partir de la concentración de cationes.

En la siguiente tabla se muestra la comparación después de realizar los mismos cálculos, pero para los aniones Cl⁻, NO₃⁻.

Tabla 51. Comparación de la concentración teórica y la concentración calculada

Ion	Concentración teórica (ppm)	Concentración real (ppm) para la preparación
Sodio	0.650	0.650
Amonio	0.000	0.000
Potasio	0.150	0.150
Magnesio	4.460	4.460
Calcio	5.030	5.030
Cloruro	10.530	9.932
Nitrato	0.090	0.238
Sulfato	2.910	17.630

Cálculos

$$\frac{18.483 \text{ mg CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}{L} \left(\frac{1 \text{ g}}{1000 \text{ mg}}\right) \left(\frac{1 \text{ mol CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}{146.98 \text{ g}}\right) \left(\frac{2 \text{ mol Cl}^-}{1 \text{ mol CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}\right) \left(\frac{35.5 \text{ g Cl}^-}{1 \text{ mol Cl}^-}\right) \left(\frac{1000 \text{ mg}}{1 \text{ g}}\right) = \frac{8.928 \text{ mg Cl}^-}{L}$$

$$\frac{1.652 \text{ mg NaCl}}{L} \left(\frac{1 \text{ g}}{1000 \text{ mg}}\right) \left(\frac{1 \text{ mol NaCl}}{58.45 \text{ g}}\right) \left(\frac{1 \text{ mol Cl}^-}{1 \text{ mol NaCl}}\right) \left(\frac{35.5 \text{ g Cl}^-}{1 \text{ mol Cl}^-}\right) \left(\frac{1000 \text{ mg}}{1 \text{ g}}\right) = \frac{1.003 \text{ mg Cl}^-}{L}$$

$$\frac{0.388 \text{ mg KNO}_3}{L} \left(\frac{1 \text{ g}}{1000 \text{ mg}}\right) \left(\frac{1 \text{ mol KNO}_3}{101 \text{ g}}\right) \left(\frac{1 \text{ mol NO}_3^-}{1 \text{ mol KNO}_3}\right) \left(\frac{62 \text{ g NO}_3^-}{1 \text{ mol NO}_3^-}\right) \left(\frac{1000 \text{ mg}}{1 \text{ g}}\right) = \frac{0.238 \text{ mg NO}_3^-}{L}$$

$$\left(\frac{45.217 \text{ mg MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}}{L}\right) \left(\frac{1 \text{ g}}{1000 \text{ mg}}\right) \left(\frac{1 \text{ mol MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}}{246.36 \text{ g}}\right) \left(\frac{1 \text{ mol SO}_4^{2-}}{1 \text{ mol MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}}\right) \left(\frac{96.0 \text{ g SO}_4^{2-}}{1 \text{ mol SO}_4^{2-}}\right) \left(\frac{1000 \text{ mg}}{1 \text{ g}}\right) = \frac{17.63 \text{ MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}}{L}$$

6.6. Hojas de campo

Cédula de registro de envases de agroquímicos que se encuentran ubicados en las parcelas del municipio de Mani en Yucatán



Generales

1. Fecha de llenado: _____ 2. Nombre del encuestador: _____

Características del agroquímico

3. Nombre comercial: _____

4. Fórmula química: _____

A) _____ Porcentaje: _____

B) _____ Porcentaje: _____

C) _____ Porcentaje: _____

D) _____ Porcentaje: _____

5. Clasificación: (organofosforado, clorado, etc.): _____

Datos de localización del envase:

6. Municipio y Localidad: _____ 7. C.P.: _____

8. Identificación de punto de ubicación GPS (Coordenadas UTM): _____

9. Superficie de la parcela (m2): _____

10. Uso de suelo (habitacional, agrícola, comercial, reserva), Indicar giro: _____

DATOS DEL ENVASE	DESCRIPCIÓN
11. Capacidad del envase (L)	
12. Tipo del polímero (plástico) del envase (polímero de alta densidad, PVC, vidrio, lata, etc.)	
13. Características generales del envase (completo, roto, con tapa, sin tapa, sin etiqueta descriptiva, etc.)	
14. Notas adicionales (indique cualquier información adicional que crea que pueda ayudar a descripción del envase y a la zona en que fue encontrada: envases aislados, en un montón, bajo sombra)	
15. Croquis de ubicación	
16. Número de fotografía: Anote el(los) número(s) de fotografía(s) que le corresponde(n) y una breve descripción de lo que se ve en la(s) fotografía(s)	

La información aquí registrada se considera de carácter privado y solo se utilizará para efectos de estadística y estudios que permitan abordar la descripción de los agroquímicos utilizados en las parcelas.

V1, 18 octubre 2016

1/1

Figura 52. Cédula de registro de agroquímicos

Cédula de registro de Uso de agroquímicos que se encuentran ubicados en las parcelas del municipio de Maní en Yucatán



1. Fecha de llenado: _____ 2. Nombre del encuestador: _____
 Dirección del entrevistado:
 3. Calle: _____ 4. Número: _____
 5. Entre (calle 1): _____ 6. Entre (calle 2): _____
 7. Colonia: _____ 8. C.P.: _____ 9. Municipio: _____
 10. Coordenadas UTM| X: _____ Y: _____
 11. Instrucciones para llegar: _____

DATOS DEL TERRENO (PARCELA)	DESCRIPCIÓN
12. Nombre del dueño, poseedor o capataz del terreno	
13. Superficie del terreno (hectáreas o m2)	
14. Coordenadas UTM del terreno (X, Y) e instrucciones para llegar	
15. Uso de suelo (agrícola extensivo, pecuario extensivo, agropecuario extensivo, huerto familiar, crianza de animales en patios familiares, urbano, forestal).	
16. Tipo de cultivo o ganado (cultivo de cítricos, cultivo de sorgo, cultivo de hortalizas, crianza de ganado vacuno, crianza de ganado caprino, etc.). INDICAR ESPECIE (naranja, chile Xcatic, etc.)	
17. Ciclo de cultivo (indicar en qué meses se barbecha, siembra, cosecha, periodos de aplicación de fertilizantes) ¿Hay rotación de cultivos?	
18. Nombre del o los fertilizantes usados (indicar nombre comercial y componentes; SOLICITAR AL ENTREVISTADO SI ES POSIBLE VER LOS FRÁSCOS)	
19. Modo de preparación de la solución que aplica (indicando volumen de producto, volumen de agua y de algún otro ingrediente)	
20. ¿Qué hace con el envase vacío de plaguicida? (Lo tira, lo quema, lo lleva a un depósito. Indicar en dónde, cómo y con qué periodicidad)	
21. ¿Desde hace cuánto tiempo aplica este fertilizante? ¿Recuerda el nombre del o los anteriores fertilizantes?	

1/2

Figura 53. Cédula de cuestionario para los agricultores 1/2

22. Ciclo de aplicación de plaguicidas (indicar en qué meses o semanas se aplica el plaguicida)	
23. Nombre del o los plaguicidas que se usan actualmente (indicar nombre comercial y componentes; SOLICITAR AL ENTREVISTADO SI ES POSIBLE VER LOS FRASCOS)	
24. ¿Desde hace cuánto tiempo se aplica(n) el o los plaguicidas usados actualmente? ¿Recuerda el nombre del o los anteriores plaguicidas y en qué época los usó?	
25. ¿Usted aplica el plaguicida?	
26. ¿En qué forma aplica el plaguicida? (boleo, bomba, otro) y en qué horario (primeras horas de la mañana, mediodía, al atardecer, etc.)	
27. ¿Ocupa alguna protección al momento de aplicar el plaguicida? (mascarilla, pañuelo, guantes, lentes)	
28. ¿Cuándo llega a su casa después de aplicar el plaguicida se cambia de ropa? ¿Junta su ropa con la del resto de la familia?	
29. ¿Qué otros métodos de control de plagas aplican?	
30. Número de las fotografías tomadas	

La información aquí registrada se considera de carácter privado y solo se utilizará para efectos de estadística y estudios que permitan abordar los problemas ambientales del uso de plaguicidas en Yucatán.

V1, 18 de octubre de 2016

Figura 54. Cédula de cuestionario para los agricultores 2/2

6.7. Resultados del conteo por parcela

En las siguientes tablas se muestran, los resultados para cada una de las cinco parcelas visitadas, se distinguen como: P1 (parcela 1), P2 (parcela 2), P3 (parcela 3), P4 (parcela 4), P5 (parcela 5).

Tabla 52. Clasificación de los envases por nombre comercial en cada parcela

	P1	P2	P3	P4	P5	Total
Aceite mineral emulsificado PEMEX		1				1
QÚFURAN L-350		1				1
Speedfol Multigrow SP			1			1
Metalkil CL			1			1
Herbipol			1			1
Bayfolan Forte				1		1
ADAMA Captan 50				1		1
ADH bCosmocel				1		1
Cipermetrina 200				1		1
Manzate 200 Mancozeb					1	1
Full Mina 4					1	1
Dupont Lannate					1	1
Tridane 350					1	1
Biozyme TF					1	1
Desmonte A 480 SCA					1	1
Cuproquat					1	1
Rápido 2,4-D	1					1
Diabloquat 25	1				1	2
COMBAT 20		1			1	2
Diablosato		1	1			2
Kimfol-S			1		1	2
Foley Rey				1	1	2
TRIMET Cuprosa				2		2
Yerbisol 2,4-D					2	2
Herbipol 2,4-D Amina No. 4					2	2
Carioca MAX		2		1		3

Terra Qú: oxitetraciclina 5%		1		2		3
Monitor 600			1		2	3
Lorsban 480			1	2		3
ADAMA Matador PS					3	3
Quemoxone					3	3
Herbipol Paraquat					3	3
Amina 2,4-D		1			3	4
Fito Amina 40		2			2	4
Dasurquat 200					9	9
Rondo Super			7	4		11
Helfosat		2	10	6	6	24
Paraquat 25	3	1	3	3	20	30
Glifopaak	8	13	1		11	33
Antorcha	13	5	2	1	13	34
Paraquat 200		6	13	10	15	44
Velfosato	4	5	21	13	20	63
Desconocido	104	179	140	116	290	829
SUMA	134	221	204	165	415	1139

Tabla 53. Clasificación de los envases por ingrediente activo en cada parcela

	P1	P2	P3	P4	P5	Total
Carbofurán		1				1
Citrolina		1				1
Metalaxil			1			1
Captán				1		1
Polímero a base de polimetacrilato de metilo				1		1
Producto de coordinación del ion zinc y etilen bis ditiocarbamato de manganeso					1	1
Endosulfán					1	1
Extractos de origen vegetal y fitohormonas biologicamente activas					1	1
Sulfato tribásico de cobre monohidratado				2		2
Oxitetraciclina		1		2		3
Cipermetrina		1		1	1	3
Metamidofós			1		2	3
Nitrógeno, Pentóxido de Fósforo, Óxido de Potasio			2	1	1	4
Metomilo					4	4
Clorpirifós etil		2	1	4	1	8

Ácido 2,4-D	1	3			11	15
Paraquat	17	12	18	14	65	126
Glifosato	12	21	41	23	37	134
Desconocido	104	179	140	116	290	829
SUMA	134	221	204	165	415	1139

Tabla 54. Clasificación de los envases por grupo químico en cada parcela

	P1	P2	P3	P4	P5	Total
Parafina		1				1
Fenilamida			1			1
Fenol halogenado				1		1
Mezcla de resinas acrílicas				1		1
Ditiocarbamato					1	1
Organoclorado					1	1
Orgánico (origen vegetal)					1	1
Tetraciclina		1		2		3
Piretroide		1		1	1	3
Carbamato		1			4	5
Inorgánico			2	3	1	6
Organofosforado		2	2	4	3	11
Fenoxi o fenoxiacéticos o clorofenólicos	1	3			11	15
Bipiridilo	17	12	18	14	65	126
Amino-fosforado, organofosforado	12	21	41	23	37	134
Desconocido	104	179	140	116	290	829
SUMA	134	221	204	165	415	1139

Tabla 55. Clasificación de los envases por distribución en cada parcela

	P1	P2	P3	P4	P5	Total
Conjunto de envases	120	214	191	149	407	1081
Envase aislado	14	6	13	16	8	57
No aplica	0	1	0	0	0	1
SUMA	134	221	204	165	415	1139

Tabla 56. Clasificación de los envases que tenían tapa en cada parcela

	P1	P2	P3	P4	P5	Total
Con tapa	92	50	61	62	275	540
Sin tapa	42	170	139	98	134	583
No aplica	0	1	4	5	6	16
SUMA	134	221	204	165	415	1139

Tabla 57. Clasificación de los envases enteros o rotos en cada parcela

	P1	P2	P3	P4	P5	Total
Entero	88	190	178	132	372	960
Roto	46	30	22	28	37	163
No aplica	0	1	4	5	6	16
SUMA	134	221	204	165	415	1139

Tabla 58. Clasificación de los envases que tenía residuo en cada parcela

	P1	P2	P3	P4	P5	Total
Con residuo	10	11	19	6	103	149
Sin residuo	124	210	185	159	312	990
No aplica	0	0	0	0	0	0
SUMA	134	221	204	165	415	1139

Tabla 59. Clasificación de los envases con etiqueta en cada parcela

	P1	P2	P3	P4	P5	Total
Con etiqueta	30	32	61	51	127	301
Sin etiqueta	104	189	143	114	288	838
SUMA	134	221	204	165	415	1139

Tabla 60. Clasificación de los envases de acuerdo con el material que estaban hechos

	P1	P2	P3	P4	P5	Total
1 PET	132	219	194	149	394	1088
2 HDPE	2	1	6	11	15	35
Otro	0	1	4	5	6	16
SUMA	134	221	204	165	415	1139

Tabla 61. Clasificación de los envases de acuerdo con su capacidad

	P1	P2	P3	P4	P5	Total
5000 ml				1	1	2
4000 ml	2		2			4
1000 ml	3	6	27	22	32	90
970 ml	113	189	132	103	269	806
960 ml	2					2
950 ml	1	2	1	2	8	14
900 ml	13	18	17	10	61	119
700 ml					1	1
500 ml			6	8	14	28
350 ml					2	2
300 ml				1	3	4
250 ml		1	8	1		10
240 ml		2		9	16	27
225 ml					1	1
200 ml			3	1		4
100 ml		2	4	2	1	9
No aplica		1	4	5	6	16
SUMA	134	221	204	165	415	1139