



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

TESIS

**PROPUESTA DE UN PROTOCOLO DE MUESTREO DE SUELO PARA EL
ANÁLISIS DE HERBICIDAS**

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUIMICO

PRESENTA

JOSÉ NEGRETE HERNÁNDEZ



CD MX. JULIO DE 2019



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: **Profesor:** **Marcos Francisco Villanueva Hernández**

VOCAL: **Profesora:** **Norma Ruth López Santiago**

SECRETARIO: **Profesora:** **Silvia Citlalli Gama González**

1er SUPLENTE: **Profesora:** **Erika Ivonne Villagrana Macías**

2° SUPLENTE: **Profesora:** **Joaquín Preza de la Vega**

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

LABORATORIO DE BIOGEOQUÍMICA AMBIENTAL, FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM

ASESOR DEL TEMA:

NORMA RUTH LÓPEZ SANTIAGO

SUSTENTANTE:

JOSÉ NEGRETE HERNÁNDEZ

Agradecimientos

A la M. en C. Norma Ruth López Santiago por su constante apoyo, orientación y dirección a lo largo de la tesis

A la Q. Leiny Karla López Hernández por todo su apoyo y constante capacitación en el área de muestreo y cromatografía, requeridas en este proyecto.

A la Dra. Margarita Gutiérrez Ruiz por permitirme utilizar sus instalaciones para el desarrollo de este proyecto

A la M. en I. Zoila Isabel Fernández García por toda su capacitación en los procedimientos establecidos en el laboratorio y en el manejo de documentación interna del laboratorio.

Q.F.B Reyna Roldan Armas por su apoyo en la facilitación y explicación de diferentes normas y procesos del laboratorio.

A la Dirección General de Asuntos del Personal Académico (DGAPA) de la UNAM por la beca otorgado para la realización de este trabajo a través del proyecto PE201618 "Enseñanza de la validación de métodos analíticos".

Contenido

Listado de Tabla	vi
Listado de Figuras	vii
Resumen	viii
Introducción	ix
Objetivos	xi
Objetivos particulares	xi
I. Marco teórico.....	1
1 Plaguicidas	1
2 Los herbicidas	5
2.1 Efectos a la salud.....	5
2.2 Propiedades fisicoquímicas.....	5
2.3 Movilidad.....	7
2.4 Procesos de degradación	8
2.5 Herbicidas en México.....	10
3 Generalidades del muestreo	12
II. Investigación	14
4 Estado de arte del muestreo de herbicidas	14
5 Identificación de los puntos críticos y los riesgos del muestreo de suelo y el análisis de herbicidas	22
5.1 Puntos críticos	22
5.2 Análisis de riesgos	26
6 Estructura del plan de muestreo de suelos contaminado con herbicidas	29
7 Cadena de custodia de las muestras	31
8 Establecimiento del programa de control de calidad del muestreo	32
8.1 Incertidumbre del muestreo.....	34
8.2 Validación del muestreo y controles de calidad en el muestreo	41
9 Muestreadores	42
10 Protocolo final	44

11	Informe de resultados	45
	III. Conclusiones	46
12	Trabajos citados	48
	Anexo 1. Glifosato	54
	Anexo 2. Estimación del tiempo de retención de las muestras de suelo para determinación de glifosato	58
	Anexo 3. Análisis de riesgos	61
	Anexo 4. Plan de muestreo	65
	Anexo 5. Protocolo para la toma de muestras de suelo para el análisis de herbicidas	70
	Anexo 6. Informe de muestreo	80

Listado de Tabla

Tabla 1 Estados con mayor incidencia de intoxicación por plaguicidas	3
Tabla 2. Propiedades fisicoquímicas de los herbicidas	6
Tabla 3. Factores que alteran la degradación del plaguicida.....	8
Tabla 4. Tipos de muestreo más comunes en suelo	13
Tabla 5. Tipos de muestreo comunes en muestreo.....	13
Tabla 6. Puntos críticos del muestreo	23
Tabla 7. Características de las muestras empleadas	25
Tabla 8. Análisis FODA del muestreo de herbicidas.....	27
Tabla 9. Análisis de Riesgos del muestreo de herbicidas.....	28
Tabla 10. Contribuciones para la estimación de la incertidumbre (Método empírico)	36
Tabla 11. Métodos aplicables para la estimación de la incertidumbre	36
Tabla 12. Controles de calidad durante el muestreo	42
Tabla 13. Aptitudes sugeridas para los muestreadores.....	43

Listado de Figuras

Figura 1. Consumo de plaguicidas en México a través de los años.....	2
Figura 2. Clasificaciones comunes de los plaguicidas.....	4
Figura 3. Movimiento del flujo de agua en el perfil de suelo	7
Figura 4. Movilidad de los plaguicidas en el ambiente.....	9
Figura 5. Tendencias interanuales en los costos de las ventas de plaguicidas en México .	11
Figura 6. Línea del tiempo sobre el muestreo de suelos	21
Figura 7. Degradación del glifosato a través del tiempo	26
Figura 8. Contenido general del plan de muestreo	30
Figura 9. Cadena de custodia	33
Figura 10. Identificación de las fuentes de incertidumbre del muestreo.....	35
Figura 11. Fuentes de incertidumbre por el método del modelado	40

Resumen

En este trabajo se presenta la propuesta de un protocolo de muestreo de suelos para el análisis de herbicidas, se hizo una investigación del estado del arte de los documentos existentes en este tema. Se identificaron los puntos críticos del muestreo, entre ellos se encuentran las propiedades intrínsecas del suelo, las propiedades fisicoquímicas del herbicida y la interacción entre ellos, la temperatura de almacenamiento y transporte y los contenedores.

Se realizó un análisis de riesgos, se identificaron las fortalezas y debilidades del laboratorio en el área de muestreo y las amenazas y oportunidades de mejora debido a factores externos en campo. El estudio arrojó que los factores de riesgo en muestreo son atribuidos a la naturaleza intrínseca del suelo y herbicida; y en menor proporción a las actividades realizadas a lo largo del muestreo por lo que siempre habrá un error considerable en el muestreo por efectos de la matriz.

El aseguramiento de calidad incluye la validación del muestreo, las evaluaciones para los muestreadores y controles de calidad necesarios para asegurar la idoneidad de la muestra hasta su análisis como: blancos de lavado, blanco de viaje entre otros. También se sugieren dos formas de estimar la incertidumbre del muestreo: el método empírico y el método modelado. En el método empírico el cálculo de la incertidumbre se realiza a partir de un análisis de varianza (ANOVA) de los resultados analíticos de la determinación del herbicida, de la muestra tomada en forma replicada. Se encontró que la principal fuente de incertidumbre es la heterogeneidad del suelo, así un incremento en el número de réplicas de muestras tomadas disminuye la incertidumbre en el resultado de medición.

Se estructuró un protocolo de muestreo, el cual incluye las características que debe llevar los documentos comúnmente usados en muestreo como el plan de muestreo, cadena de custodia, y los cuidados durante el mismo.

Introducción

En los últimos tiempos, con el aumento de la población, hubo una mayor demanda de suelos fértiles para la agricultura y los pastizales para ganadería, que paso de o de un 35.8% a 44.4%, a la par se dio el crecimiento de las diversas plagas y por ende de su control o erradicación a través de la aplicación de plaguicidas (SEMARNAT, 2013). En el caso de México hubo un aumento en el consumo de estos productos a partir de 1980, se estima que en nuestro país el 11.5% de las exposiciones tóxicas a plaguicidas son mortales. A pesar de que en México existen leyes que regulan a los plaguicidas, creadas después de las regulaciones de EUA, aún no se han implementado mecanismos para asegurar su cumplimiento (Rivero, Rizo, Ponciano, & Oláiz, 2001).

Debido a sus propiedades tóxicas, y en muchos casos a malas prácticas en su uso, la utilización de plaguicidas representa un riesgo tanto a la población en general, como para la vida silvestre y los ecosistemas, como consecuencia directa de los residuos de plaguicidas que pudieran estar en los alimentos (Jerez B. & Mejiás B., 2006; Ortiz, Ávila, & Torres, 2013). En las últimas décadas, el incremento de la contaminación provocada por el uso exagerado e inadecuado, de distintas clases de plaguicidas, ha afectado tanto al medio ambiente como a la salud pública. Bajo esta situación es evidente la necesidad de estudiar constantemente su presencia en las diversas matrices ambientales, para la detección y evaluación de la contaminación, para conocer su destino ambiental y, para estudiar los efectos sobre los organismos (Jerez B. & Mejiás B., 2006; INTA, 2013).

La determinación de la concentración de plaguicidas en diferentes matrices ambientales demanda tanto del uso de métodos analíticos confiables como de una toma de muestra representativa. La gran variabilidad espacial de las concentraciones de los plaguicidas en el medio, hacen que los resultados obtenidos en un muestreo sean solo una aproximación de la realidad, y depende en gran medida de la recolección de la muestra y de la preservación de éstas a través de una buena planificación del muestreo. Para obtener datos representativos, la planificación de un muestreo debe considerar la aplicación de un apropiado plan de muestreo el cual

generará información sobre el mínimo número de muestras con un nivel de confianza y un margen de error técnicamente aceptable; el uso de materiales y equipos apropiados para asegurar la preservación del plaguicida en la muestra y consecuentemente la representatividad de los resultados obtenidos de la concentración del plaguicida en el ambiente (Jerez B. & Mejiás B., 2006).

En este trabajo se plantea revisar los aspectos prácticos del muestreo de suelo y proponer una metodología para el muestreo de herbicidas.

Objetivos

Proponer un protocolo para el muestreo de suelo para el análisis de herbicidas.

Objetivos particulares

- a. Documentar el estado del arte del muestreo de herbicidas
- b. Identificar los puntos críticos y los riesgos del muestreo de suelo y el análisis de herbicidas.
- c. Generar un protocolo para el muestreo de herbicidas.
- d. Establecer el programa de control de calidad del muestreo de herbicidas en general.

I. Marco teórico

1 Plaguicidas

Un factor decisivo de la Revolución Verde ha sido el desarrollo y aplicación de plaguicidas para combatir una gran variedad de plagas insectívoras y herbáceas, de lo contrario, disminuirían el volumen y calidad de la producción alimentaria. De acuerdo con la Comisión Federal para la Protección contra Riesgos Sanitarios (COFEPRIS) Un plaguicida es una sustancia o mezcla de sustancias, que ayuda a controlar o erradicar cualquier plaga, incluidos vectores que transmiten las enfermedades humanas y de cualquier especie que afecte la producción agropecuaria y forestal” (COFEPRIS, 2016).

El uso de plaguicidas coincide con la "era química", que ha transformado a la sociedad desde el decenio de 1950. En lugares donde se practica el monocultivo intensivo, los plaguicidas constituyen el método habitual de lucha contra las plagas. Por desgracia, los beneficios aportados, por la química, se acompañan de una serie de perjuicios, algunos tan graves que ahora representan una amenaza para la supervivencia a largo plazo de los ecosistemas, como consecuencia de la perturbación de las relaciones depredador-presa y la pérdida de biodiversidad. Además, los plaguicidas pueden tener importantes consecuencias en la salud humana. El uso agrícola de plaguicidas es un subconjunto del espectro más amplio de productos químicos industriales utilizados en la sociedad moderna. Según la base de datos de la American Chemical Society, en 1993 se habían identificado más de 13 millones de productos químicos, a los que se sumaban cada año unos 500 000 nuevos compuestos (Ongley, 1997). Un problema concreto en los países en desarrollo ha sido encontrar el modo de tratar los plaguicidas y los residuos de plaguicidas obsoletos debido a los costos que comporta su correcta eliminación (FAO, 2006).

México proporciona un buen ejemplo de algunos de los problemas relacionados con el uso extenso de los plaguicidas en el tercer mundo. El mercado de los plaguicidas en este país creció notablemente a partir de 1980: en 1960 se vendieron 14000 ton;

en 1972, 22000 ton; en 1983, 34000 ton, y en 1986, cerca de 60000 ton. Se estima que en México 11.5% de las exposiciones tóxicas a los plaguicidas son mortales. A pesar de las leyes existentes en el área de herbicidas y el constante trabajo en su regulación y buena aplicación, estos últimos puntos aún no han podido asegurar su cumplimiento (Rivero, Rizo, Ponciano, & Oláiz, 2010)

El consumo aparente de plaguicidas se calcula normalmente como la producción más la importación menos la exportación (Ortíz, Ávila, & Torres, 2013). La Organización Nacional de las Naciones Unidas (ONU), incluye el consumo de plaguicidas entre sus Indicadores de Desarrollo Sustentable; aunque lo ubica dentro del tema Suelos-Agricultura, hace referencia a su importancia en el tema de la calidad del agua. En la Figura 1, se presenta el consumo aparente de plaguicidas en México documentado por SEMARNAT (SEMARNAT, 2016).

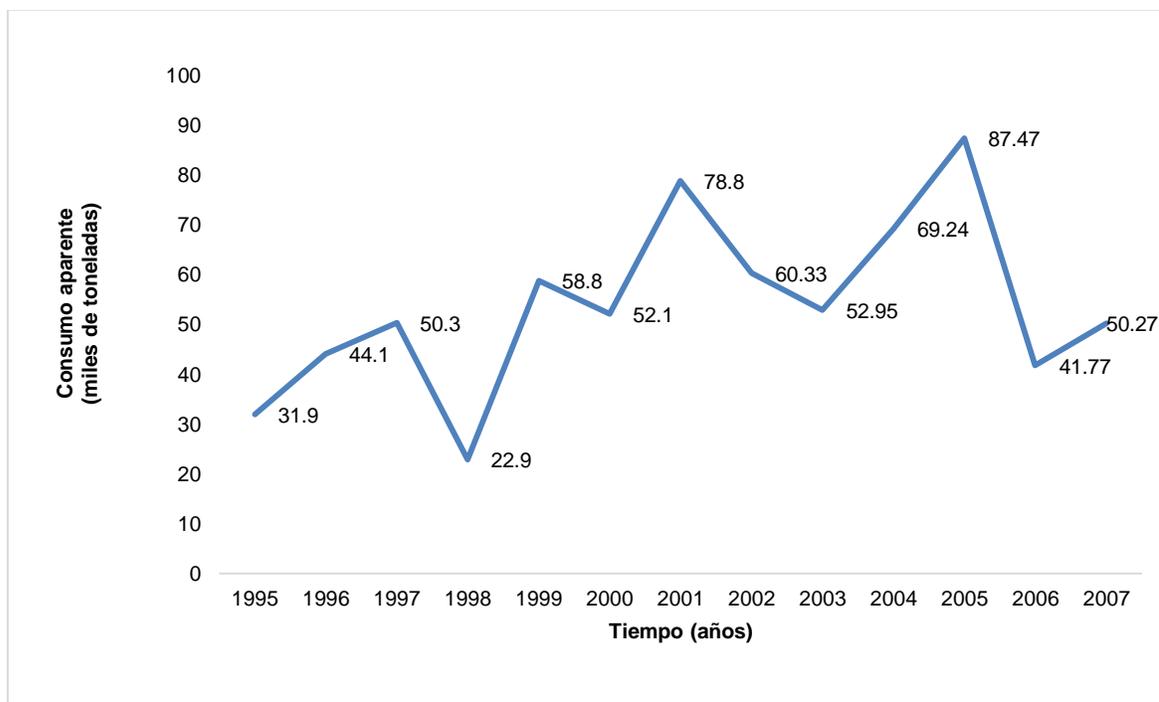


Figura 1. Consumo de plaguicidas en México a través de los años

Fuente: (SEMARNAT, 2016)

En nuestro país durante el periodo de 1990 y 1993, se determinó que el índice por intoxicación por plaguicida fue de 2 casos por cada 10 mil habitantes, mientras que en el año de 1994 se elevaron a 9 casos cada 10 mil habitantes. A partir de entonces

y hasta 2000 se mantuvo una tendencia a la reducción y del año 2000 a 2010 se ha mantenido constante, un promedio de 3 casos por cada 10 mil habitantes (CENAVECE, 2011). En México los casos de daños agudos por intoxicación con plaguicidas se encuentran documentados a través del Centro Nacional de Vigilancia Epidemiológica y Control de Enfermedades (CENAVECE, 2011), este organismo realiza un inventario de datos de mortalidad. Los estados en el país con mayor número de accidentes en 2008 por plaguicidas se muestran en el Tabla 1: Para 2012 el Servicio de Información Toxicológica indico que los estados con mayor incidencia de intoxicación por plaguicida fueron: Jalisco, estado de México, Michoacán, Veracruz, Morelos, Puebla, Chiapas, Sinaloa y Guanajuato (Ortiz, Avila, & Torres, 2014).

Tabla 1 Estados con mayor incidencia de intoxicación por plaguicidas

Estado	Índice de morbilidad (casos por 10,000 habitantes)
Michoacán	3.42
Oaxaca	3.77
Hidalgo	4.15
Baja Calificación Sur	4.35
Zacatecas	4.78
Morelos	5.90
Sinaloa	6.50
Chiapas	6.73
Guerrero	6.77
Jalisco	9.63
Colima	15.17
Nayarit	16.13

Fuentes: (CENAVECE, 2012; Ortiz, Avila, & Torres, 2014)

La Organización Mundial de la Salud (OMS) estima que aproximadamente 37,000 casos de cáncer anuales son debido a la mala aplicación y manejo de plaguicidas. Sin embargo, a pesar de que existen numerosos estudios relacionando algunos tipos de cáncer y la exposición a plaguicidas se ha concluido que la relación no es realmente clara, aunque si se han determinado diferentes afectaciones a la salud como diabetes, disminución de la calidad del semen, alteraciones en el desarrollo

neurológico de los infantes, así como en embarazos mal logrados (Ortiz, Avila, & Torres, 2014).

Los plaguicidas se pueden clasificar de diferentes maneras, en el área de investigación la clasificación más común es por composición química, en la Figura 2, se muestran ejemplos de su clasificación.

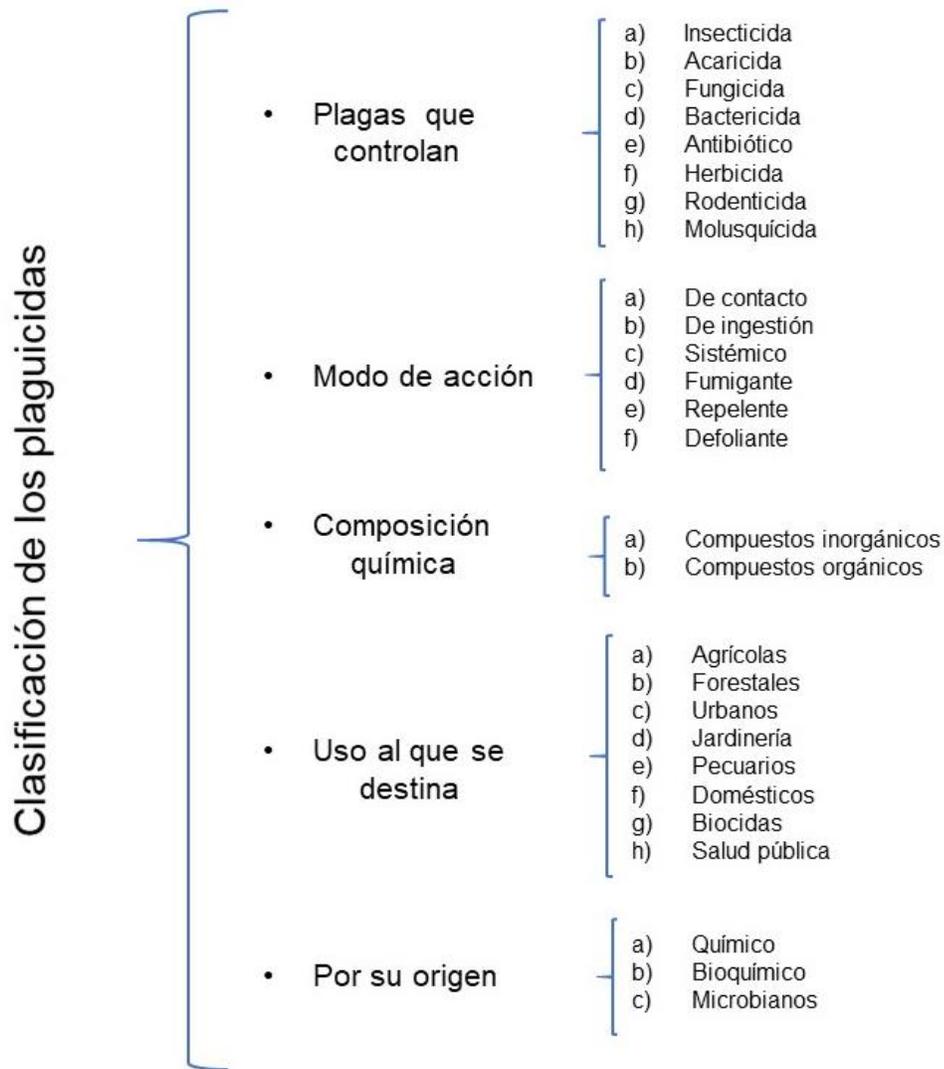


Figura 2. Clasificaciones comunes de los plaguicidas
Fuente: (Jerez B. & Mejías B., 2006)

2 Los herbicidas

Un herbicida es un producto genérico capaz de alterar la fisiología de las plantas durante un periodo suficientemente largo como para impedir su desarrollo normal o causar su muerte (CIAT, 1982).

2.1 Efectos a la salud

Las tres principales vías por las cuales un herbicida puede introducirse en el organismo son: contacto con la piel, inhalación o ingestión (Fait, 2004). Los trabajadores agrícolas están sometidos especialmente a riesgos asociados a la inhalación y contacto a través de la piel durante la preparación y aplicación de estos a los cultivos. No obstante, para la mayoría de la población, un vehículo importante es la ingestión de alimentos contaminados con estos compuestos (Ongley, 1997).

Cuando la exposición a los herbicidas es crónica y ocurre a altas concentraciones se presentan daños agudos, debido a la afectación de órganos vitales como el hígado y riñón (SNVE, 2007), este tipo de exposición se da principalmente en áreas agrícolas y ganaderas debido a un mal manejo, principalmente a que no utilizan equipos de protección adecuados durante el proceso de aplicación y un menor porcentaje se da por la ingesta voluntaria en suicidios (Ortiz, Avila, & Torres, 2014).

2.2 Propiedades fisicoquímicas

Los herbicidas son sustancias sintetizadas por el hombre con el fin de aumentar los rendimientos productivos por medio de la reducción de plagas. Las propiedades fisicoquímicas intrínsecas de cada uno condicionan la dirección e intensidad de los procesos de disipación que ocurren en el suelo, son indicativos de su potencialidad en el ambiente. Las principales propiedades que hay que tener en cuenta se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2. Propiedades fisicoquímicas de los herbicidas

Propiedad	Definición	Importancia
Solubilidad en agua	Se refiere a la masa del soluto soluble en un volumen de solución acuosa	Es uno de los parámetros a tomar en cuenta para evaluar el potencial de disipación del herbicida disuelto en agua ya sea por lixiviación o escurrimiento.
Lipofilicidad	Es el balance entre la afinidad de un compuesto por la fase acuosa y la fase lipídica, se estima con el coeficiente de partición 1-octanol/agua (K_{ow})	K_{ow} es un indicador del potencial toxicológico que tiene un compuesto para adsorberse a suelos y sedimentos y a los tejidos grasos de los organismos vivos.
Volatilización	Representa la tendencia de un compuesto a pasar al estado gaseoso, se mide a través de la constante de Henry (H)	Un valor alto de H, indica que un herbicida tiene un potencial elevado para volatilizarse desde el suelo a la atmósfera.
Presión de vapor	Es la presión de equilibrio entre la fase gaseosa o vapor de un sólido o un líquido sobre la fase líquida, a temperatura determinada.	Es indicativo de la volatilidad de un compuesto en estado puro y es determinante de la velocidad de volatilización al aire desde el suelo, es decir, del potencial de disipación hacia la atmósfera.
Persistencia	Es la capacidad de un compuesto de conservar sus características físicas y químicas en el suelo, durante un período limitado de tiempo, luego de ser aplicado. Se mide en función del tiempo de vida media ($t_{1/2}$).	Está fuertemente ligada a procesos como la fotodescomposición, hidrólisis, degradación microbiana y oxidoreducción. Los herbicidas con mayor tiempo de vida medio son más persistentes en el ambiente y tienen mayor potencial de lixiviación o de erosión hídrica
Coeficiente de distribución	Es el cociente entre la concentración del herbicida en la fase acuosa y la concentración del herbicida que adsorbido en el suelo.	Los coeficientes K_{oc} , K_d , el $t_{1/2}$ y la solubilidad, son utilizados en la construcción de indicadores de potencial de disipación de los contaminantes por flujo de agua.
Constante de adsorción al carbono orgánico	Los K_d pueden ser normalizados en base al contenido de materia orgánica del suelo o sedimento $K_{oc} = K_d / f_{oc}$ y se obtiene la constante de adsorción al carbono orgánico K_{oc} , aplicable a todo tipo de suelo. Ambos se expresan en unidades de volumen por masa.	Valores de K_d más bajos están relacionados a mayor potencial de pérdida por lixiviación o disuelto en el escurrimiento. El potencial de pérdidas por erosión del suelo se asocia a valores altos de K_d . El K_{oc} es especialmente útil para en el caso de los herbicidas no ionizables, que se adsorben directamente sobre la materia orgánica del suelo.
Constante de acidez (pKa)	Es una medida de la capacidad de una sustancia para ionizarse en función del pH.	Esta medida se encuentra directamente relacionada con el pH del suelo, mientras más próximo sea el pH del suelo al pK_a del herbicida, éste se encontrará más protonado y presentará mayor capacidad de adsorción al suelo.

Fuentes consultadas: (Aparicio, y otros, 2015; Cardona-Gallo, 2007)

2.3 Movilidad

Las características del suelo como la granulometría son factores importantes para el movimiento del agua, de solutos y del aire que por estos circula. El movimiento de moléculas, como las de los herbicidas, a través de la zona insaturada (vadosa), es particularmente importante en lo referente a la contaminación ambiental y agronómica. El mecanismo más simple de movimiento de solutos en el suelo es el *transporte convectivo*, en el cual las moléculas de soluto siguen al movimiento del flujo del agua (Costa, Knighton, & Prunty, 1994), sin embargo, los mecanismos de *difusión* y *dispersión*, también poseen un rol importante en el transporte de solutos. Por su parte, la *difusión*, descrita por la primera Ley de Fick, puede ocurrir cuando existen gradientes de concentración de los solutos en el suelo. Mientras que la *dispersión*, ocurre en la dirección del movimiento del agua debido a las diferentes velocidades de flujo dentro de los poros. La capacidad del agua para transportar las moléculas de plaguicidas depende del tamaño y continuidad de los poros presentes en el perfil del suelo (Aparicio, y otros, 2015).

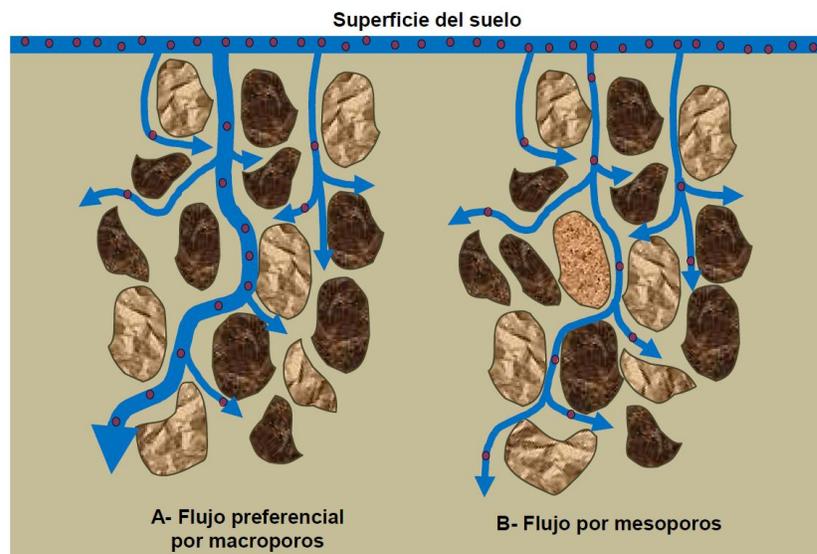


Figura 3. Movimiento del flujo de agua en el perfil de suelo
Tomada de: (Aparicio, y otros, 2015)

En la Figura 3 se ejemplifica como el agua se mueve a través de los poros del suelo; en el lado izquierdo, se observa que el movimiento del agua y las moléculas de soluto (herbicidas) se realiza principalmente por dispersión hidrodinámica de forma

longitudinal a través de macroporos (flujo Preferencial); en el lado derecho, el movimiento se realiza en forma longitudinal y lateral en igual medida (flujo por mesoporosidad). Este movimiento puede ser longitudinal y/o lateral, generando direcciones de flujo convergente y divergente (Aparicio, y otros, 2015).

2.4 Procesos de degradación

Se entiende por degradación la transformación química de un compuesto, como los herbicidas, que da lugar a compuestos más simples que no necesariamente son menos tóxicos que el original (Guzmán Alcantara, 2007). El proceso de degradación puede llevarse a cabo a partir de procesos abióticos y/o bióticos. Sin embargo, la biodegradación por acción de microorganismos del suelo es considerada la más importante. Los microorganismos rompen las cadenas de carbono y otros elementos de los herbicidas utilizándolos como fuente de energía y nutrientes (Aparicio, y otros, 2015). En cuanto al riesgo de contaminación ambiental a través de la lixiviación de pesticidas desde el suelo hasta los mantos acuíferos, depende de la fuerza con la que este sea adsorbido por el suelo. La descomposición de los plaguicidas puede ser medida a través de la cinética de descomposición del mismo, sin embargo, la descomposición del plaguicida depende de las propiedades e interacciones del suelo con el plaguicida, mostradas en la Tabla 3.

Tabla 3. Factores que alteran la degradación del plaguicida

Factores que alteran la degradación del plaguicida	Importancia
Biodisponibilidad del plaguicida	Las moléculas de plaguicida adsorbidas a las partículas del suelo se encuentran menos biodisponibles para los microorganismos a comparación de las partículas que estén solubles.
Composición y actividad de las comunidades microbianas del suelo	Se refiere a la capacidad de adaptación de los microorganismos al suelo, tal es el caso de las aplicaciones sucesivas, estas constituyen una presión selectiva que favorece la adaptación de una fracción de la biota del suelo que lo degrada rápidamente.
Condiciones ambientales	Entre las condiciones que favorecen la degradación del plaguicida destacan las propiedades del suelo y el clima. Como pH, potencial redox, contenido de materia orgánica etc...

Fuente consultada: (Aparicio, y otros, 2015)

La disminución de la presencia de un herbicida en el suelo se da principalmente por procesos de retención, transporte y degradación; el que un proceso predomine respecto a otro va a depender de las características fisicoquímicas del suelo y del plaguicida (Aparicio, y otros, 2015; Cheng, 1990).

Una vez que el herbicida ingresa al suelo se reparte en tres fases: sólida, líquida y gaseosa. En la fase líquida, el plaguicida esté disponible para ser transformado o degradado química, física o microbiológicamente a otros compuestos o transportado por el agua a horizontes más profundos del suelo y finalmente llegarán a las aguas subterráneas. En la fase sólida es retenido con diferente fuerza en lugares de enlace de los coloides orgánicos (materia orgánica) e inorgánica (arcilla) del suelo. En esta situación los plaguicidas pueden migrar transportados por el agua, en un proceso conocido como erosión hídrica o transportados por el aire, proceso conocido como erosión eólica. Y por último en la fase gaseosa se incorpora a la atmosfera cuando se volatiliza desde el suelo o desde el agua que se encuentra en el suelo, Figura 4 (Aparicio, y otros, 2015).

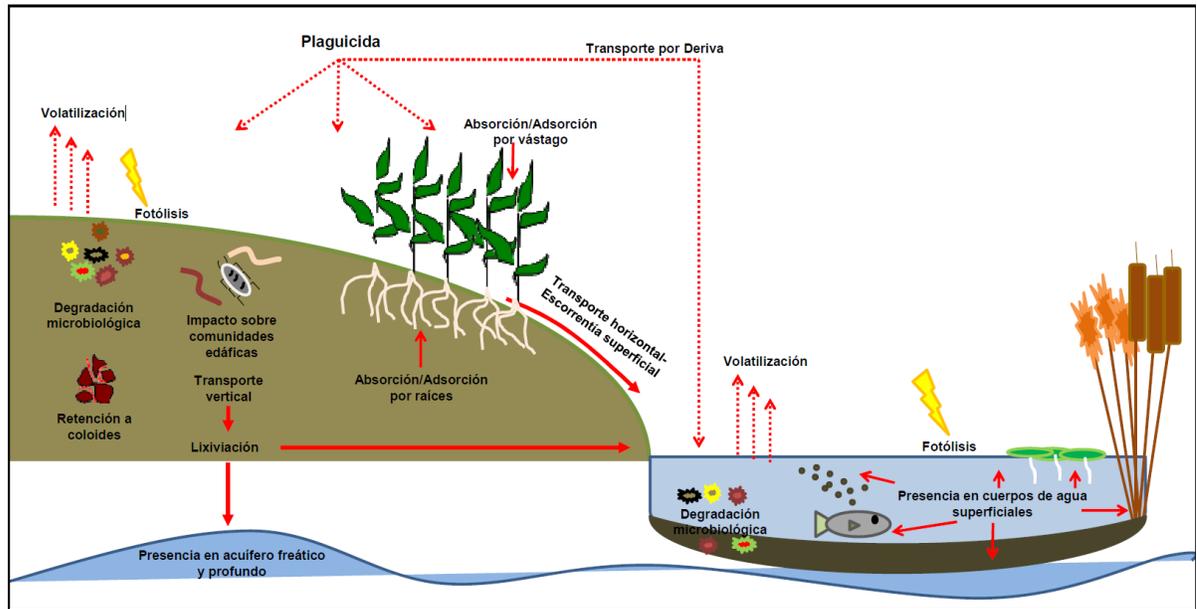


Figura 4. Movilidad de los plaguicidas en el ambiente
Tomado de: (Aparicio, y otros, 2015)

2.5 Herbicidas en México

México tiene 30.2 millones de hectáreas de superficie agrícola, de las cuales se siembran 22.7 millones. Se calcula que 45 por ciento son fertilizadas y en la mitad se utilizan herbicidas, pero ello depende de la capacidad de compra de los productores (La Jornada, 2010).

El incremento en el uso de los plaguicidas en México se dio a partir de 1980, siendo las regiones del sureste de México las mayores consumidoras de herbicidas en el país; más del 58% de pobladores de esas regiones se dedicaban a la agricultura (Ortega, Espinosa, & López, 1994). Debido a las condiciones tropicales de estas regiones, existía una gran variedad de plantas e insectos, los cuales representaban serios daños para las cosechas. De acuerdo a una encuesta realizada por el INEGI en 1988 más del 72% de los agricultores ejidales y de comunidades aledañas a esta zona incorporaron los herbicidas dentro de su producción representando un incremento del 20% más que el promedio nacional (INEGI, 1990). El uso intensivo de agroquímicos en esta área comenzó en la mitad de los años 70, con un programa de desarrollo del gobierno federal mexicano llevado a cabo por la Secretaría de Agricultura y Recursos Hidráulicos (SARH). En cooperación con algunos bancos la SARH participo en una campaña alrededor de toda la república mexicana promoviendo el uso de agroquímicos, principalmente los herbicidas, además de ofrecer a los agricultores asistencia técnica y créditos bancarios para la compra e implementación correcta de estos productos (Rivero, Rizo, Ponciano, & Oláiz, 2001).

En el artículo “Tendencias históricas del uso de plaguicidas en la producción agrícola de México”, los autores utilizan valores reportados por la FAO para estudiar el consumo de tres tipos de plaguicidas de uso común (insecticidas, herbicidas y fungicidas) en un periodo comprendido entre 2000 y 2014. Este estudio se comparó a las importaciones y exportaciones de los plaguicidas, para conocer el estatus de México como un consumidor de plaguicidas. México resultó un consumidor de plaguicidas, porque sus importaciones superaron a sus exportaciones. Los plaguicidas más costosos fueron los fungicidas/bactericidas y los más baratos, fueron los insecticidas/herbicidas (Garza & Cervantes, 2015). Estos últimos tuvieron una

presencia relevante en las importaciones/exportaciones. En la literatura disponible, se detectó entre los agricultores mexicanos un mayor número de casos por intoxicación con insecticidas. Este problema se consideró en relación con el incremento en la comercialización de los insecticidas/herbicidas debido a su bajo costo (Garza & Cervantes, 2015). En La Figura 5 se muestran las tendencias interanuales en los costos de ventas para los principales grupos de plaguicidas en México, insecticidas (azul claro) herbicidas (azul medio) y fungicidas/ bactericidas (azul oscuro):

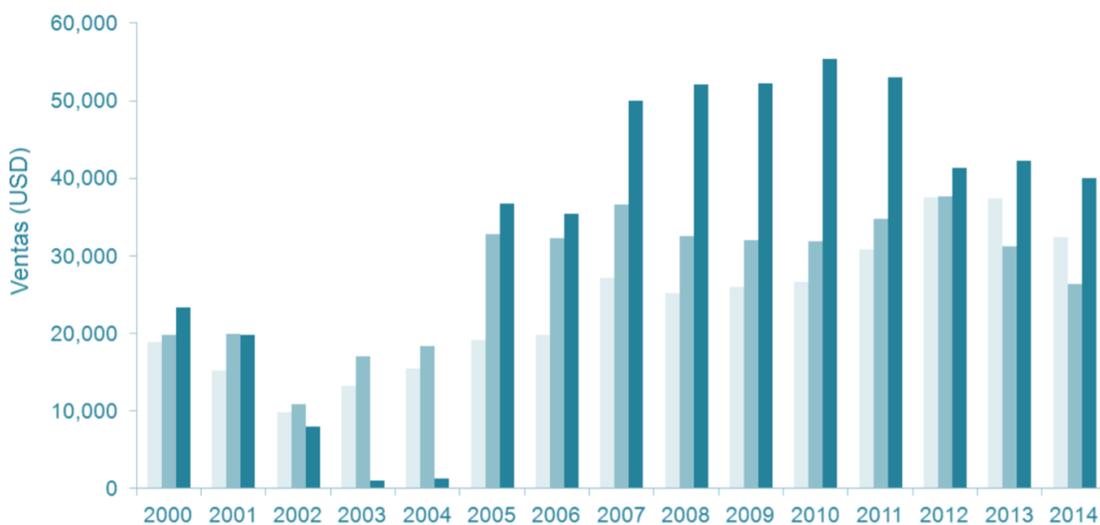


Figura 5. Tendencias interanuales en los costos de las ventas de plaguicidas en México Tomado de (Garza & Cervantes, 2015)

Uno de los herbicidas más usados en México es el glifosato comercializado bajo los nombres de Aquamaster, Faena, Mamba, Sankill, Glyfos, Roundup, Ramroden, Glifosato técnico, Líder, Glifosato 96%, Glifopaak, Assadon Técnico, New Cap, etc..., en diferentes presentaciones (concentrado soluble, gránulo soluble, líquido soluble, polvo soluble, solución concentrada etc...) (COFEPRIS, 2016), se expende en concentraciones de 350-720 g de ingrediente activo por litro o kilogramo de producto.

Debido al alto consumo de glifosato en nuestro país, en este trabajo las pruebas experimentales se realizaron con este herbicida. En el Anexo 1 se describe con mayor detalle el glifosato y su comportamiento en el suelo.

3 Generalidades del muestreo

El muestreo, es un procedimiento por el que se infieren los valores verdaderos de una población, a través de la información obtenida con una muestra de esta (Cordero, Cabrera, Caraballo, & Manso, 2015). El uso de muestras para estimar valores de una población ofrece diversas ventajas, en términos generales se puede afirmar que el muestreo permite una reducción considerable de los costos materiales del estudio, una mayor rapidez en la obtención de la información y el logro de resultados con máxima calidad (Cordero, Cabrera, Caraballo, & Manso, 2015).

Para el muestreo, un suelo es un cuerpo independiente en la naturaleza de única morfología y se encuentra en la superficie de la corteza terrestre formando capas, a su vez estas son formadas debido a desgastes bioquímicos a través del tiempo (Tan, 1996). La importancia del muestreo radica en que los suelos son de naturaleza heterogénea, tanto sus características como los contaminantes presentes varían de un sitio a otro. La principal fuente de errores en el análisis de contaminantes en matrices ambientales es el muestreo, en mayor o en menor grado de certeza, la obtención de los datos a partir de las muestras colectadas y su interpretación depende en gran medida de la recolección de la muestra y de la preservación de éstas, así la parte más crítica de un análisis de contaminantes en una matriz ambiental es la obtención de una muestra representativa. (Jerez B. & Mejiás B., 2006).

Existen varios tipos de muestreo, la elección de alguno de ellos dependerá de las características de cada muestra y su finalidad. En el caso de muestreo de suelos contaminados con herbicidas los tipos de muestreo más frecuentes se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4. Tipos de muestreo más comunes en suelo

Tipo de muestreo	Objetivo del muestreo
Muestreo exploratorio	Obtener muestras de suelo representativas para establecer la presencia de contaminación y, en su caso, la distribución horizontal de la misma y valorar su posible migración vertical. Este muestreo se lleva a cabo en dos fases, en la primera fase se toman muestras de suelo superficial y en la segunda fase se toman muestras de suelo verticales.
Muestreo de detalle	Determinar el volumen de suelo contaminado de acuerdo a las concentraciones objetivo-establecidas en las normas oficiales mexicanas aplicables.
Muestreo de fondo	Obtener muestras representativas de los suelos contiguos al área de estudio, que permitan medir las concentraciones de los contaminantes en suelos no modificados por el ser humano. Con ello se definirán los niveles de fondo locales que sirvan de referencia y representación del suelo natural no afectado.
Muestreo final comprobatorio	Demostrar que un suelo que se determinó contaminado y que ha sido sometido a remediación ha alcanzado concentraciones menores o iguales a los valores establecidos como concentraciones objetivo.

Fuentes consultada: (Jerez B. & Mejías B., 2006; Secretaría de Economía, 2016)

Una vez seleccionado el tipo de muestreo y el número de puntos de muestreo, estos últimos se deben distribuir en la superficie a muestrear a través de alguno de los métodos mostrados en la Tabla 5.

Tabla 5. Tipos de distribución de los puntos de muestreo

Tipos de distribución de los puntos	Uso en general
Aleatorio simple	Diseño de muestreo más simple y fundamental basado en probabilidad. Se usa una tabla de números aleatorios para establecer los puntos de muestreo. El muestreo aleatorio simple de n muestras se define como muestras seleccionadas al azar de una población de muestras, de manera que otras n muestras de la misma población tienen la misma oportunidad de ser elegidas.
Dirigido	La selección de la localización de los puntos de muestreo se basa sólo en el conocimiento de la causa de la contaminación y su posible evolución, sin ninguna aleatoriedad. Este muestreo también es conocido como juicio de experto, ya que el jefe de muestreo determinara bajo su criterio los puntos de muestreo, los cuales tendrán que ser justificados.
Sistemático	Se basa en un patrón geométrico específico donde las muestras son tomadas a intervalos regulares a lo largo de ese patrón. Útil para cubrir en forma fácil y uniforme un sitio, de forma que toda la población de muestras está representada en la muestra
Estratificado o zonificado	Es un método en el que se utiliza la información previa de la población de muestras para determinar grupos (denominados estratos) que son muestreados independientemente. Lo más común es la determinación de estratos geográficos

Fuente consultada: (Secretaría de Economía, 2016)

II. Investigación

4 Estado de arte del muestreo de herbicidas

En el caso del muestreo de suelos contaminados con herbicidas es de vital importancia ya que un problema en los países en desarrollo ha sido encontrar el modo de tratar no solo a los herbicidas sino todos los plaguicidas y los residuos de estos debido a los costos que conlleva su correcto manejo (Galmés, 2011). La mala aplicación de estos al suelo o su sobre explotación en suelos de cultivo, ha provocado que parte de los residuos de estos contaminantes se hayan encontrado en alimentos e incluso en animales, ya que estos comen los productos generados en los campos de cultivo. Estas afectaciones generan enfermedades a los humanos de diferente índole incluso cáncer (Galmés, 2011).

El muestreo del suelo tiene un largo e importante historial de contribución a la mejora de la productividad agrícola a nivel mundial. A fines del siglo XIX, los científicos agrícolas y los agricultores comenzaron a probar nutrientes clave de las plantas en los suelos. A principios de la década de 1900, las universidades de Land Grant estaban llevando a cabo una investigación que sustentó los programas de muestreo y análisis de suelos actualmente en uso. Para 1940, su investigación había dado paso a una era de muestreo y análisis del suelo con base científica que proporcionaba a los agricultores las herramientas para complementar la fertilidad a partir de la medición de los nutrientes disponibles en el suelo (Falcon Soil Technologies, 2014).

El muestreo de plaguicidas en México comenzó en 1988 con la NOM-AA-105-1988 “Plaguicidas determinación de residuos en suelo-Método de toma de muestras”, este documento solo abarca el protocolo de toma de muestra y su conservación hasta ser entregado al laboratorio. Esta norma establece como limitante el área de muestreo 5 ha, y considera que por punto de muestreo se tiene que obtener un mínimo de 2 kg de suelo, que debe colocarse en bolsas de plástico nuevas con capacidad de 2.5 kg, pero no menciona ningún detalle del muestreo; no menciona ningún tipo de muestreo recomendado.

En 1992 la EPA presentó el documento “Preparation of soil sampling protocols: Sampling Techniques and strategies” un documento más completo, en el cual ofrece técnicas más específicas de muestreo, reducción de errores en el muestro de suelo, colección, excepciones, etc.

Por su lado la Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura (más conocida como FAO) desarrollo guías para la conservación y aplicación de plaguicidas como: “Manual sobre el almacenamiento y control de existencias de plaguicidas” (1996); “Métodos de muestreo recomendados para la determinación de residuos de plaguicidas a efectos del cumplimiento de los límites máximos de residuos (LMR)” (1999); “Guías sobre Buenas Prácticas para la Aplicación Terrestre de Plaguicidas” (2002), “Código internacional de conducta para la Distribución y Utilización de Plaguicidas” (2002). Posteriormente en el manual *Evaluación de la contaminación del suelo*, propuso una técnica de toma de muestra, almacenamiento y traslado de suelo. En el 2001 la EPA creo un documento muy similar, en el que se proporcionan recomendaciones para el muestreo de sedimentos, el propósito del muestreo, el diseño de un plan de muestreo, y metodologías de muestreo, entre otros.

El documento: “Evaluación de la contaminación del suelo” propuesto por la FAO especifica cómo obtener muestras de suelo mediante un método uniforme y de alta calidad. Propone tres tipos de muestra según su extracción:

- a) **Muestras inalteradas de suelo**, son aquellas que se obtiene mediante materiales de extracción cerrados, esto es que la muestra no entra en contacto con la superficie ni con el aire del lugar. Este tipo de muestra es recomendado para muestras que contengan compuestos volátiles.
- b) **Muestras semialteradas de suelo**, se pueden obtener virutas inalteradas de taladrado mediante el uso de gubias o saca-muestras de pistón. Se puede quitar con una espátula la capa superficial de las virutas que queda al descubierto colocando inmediatamente la parte interior de las virutas en un envase para la muestra.

- c) **Muestras alteradas**, obtenidas mediante el uso de barrenas edelman y de barrenas de varilla maciza se alterarán ligeramente durante las actividades de taladrado, pero en la mayoría de los casos se pueden usar con fines de análisis químico. Se puede quitar con una espátula la capa superficial de las virutas que queda al descubierto, guardando la parte interior de las virutas en un tarro de muestras. Cabe señalar que se podrían obtener muestras de alta calidad de suelos poco profundos cavando hoyos de contorno y usando una espátula para tomar directamente las muestras de las paredes del hoyo.

Establece un procedimiento general para el muestreador como medidas de seguridad, tipo de material y equipo a utilizar, la toma de muestra de cada suelo diferente etc. y el protocolo que se debe seguir en la toma de muestra para compuestos volátiles y no volátiles:

Compuestos volátiles

- a. Las muestras deben tomarse directamente y sin demora del dispositivo de perforación, y almacenarse en un lugar refrigerado a fin de evitar pérdidas de contaminantes debido a la volatilización.
- b. Los contenedores de muestras deben mantenerse cerrados en la mayor medida posible entre las fases de relleno.
- c. Cada contenedor debe llenarse en su totalidad, limpiar el hilo de rosca y el tapón, y cerrar bien para reducir la probabilidad de evaporación de los contaminantes.

Compuestos no volátiles

- a. Hay que tomar muestras del dispositivo de perforación a 50 cm de profundidad y colocarlas de manera ordenada sobre una lámina de plástico.
- b. Las muestras de suelo tomadas con sacamuestras de pistón deben colocarse en una lámina o en una zanja recubierta de cloruro de polivinilo en una sola franja larga. Para medir la profundidad de la perforación, coloque una cinta métrica al lado de la franja de suelo.

Menciona instrucciones para llenar el contenedor, propone que la muestra en su almacenamiento como durante su traslado debe encontrarse a una temperatura menor a los 4°C. Y especifica que el tiempo de retención de las muestras de suelo

es limitado debido a la volatilización y a la biodegradación. En el caso de los plaguicidas proponen un tiempo de retención de 7 días.

En 2014 la EPA publicaría una “actualización” del muestro de suelos y de sedimentos con los títulos: “Soil Sampling” y “Sediment Sampling”, complementando los documentos de 1992 y 2001, agregando tópicos como: precauciones generales, consideraciones especiales en el muestreo y métodos de muestreo. Y en 2016 emitió el documento “Sediment sampling” en el cual trata de forma más precisa la conservación, contaminantes, manejo y almacenamiento de la muestra de sedimentos. Considera también las interferencias y los problemas potenciales que se podrían generar a través del muestreo, su preparación y el uso de dos equipos diferentes para la toma de muestra.

Por su parte los países latinoamericanos debido a los problemas que tienen con el tratamiento y mala aplicación de los plaguicidas, diseñaron guías para la toma de muestras de suelos, sedimentos y agua contaminados con residuos de plaguicidas.

En Chile, el Ministerio de Agricultura, el Servicio Agrícola y Ganadero y el Instituto de Investigaciones Agropecuarias generaron una guía en el año 2006 llamado “Guía para la toma de muestras de residuos de plaguicidas. Agua, Sedimento y Suelo”, es un manual especializado en la contaminación de matrices ambientales con plaguicidas, en este documento se establece los principios básicos del muestreo. Abarca la selección de sitio, tipo de muestreo (muestreo aleatorio simple, sistemático y dirigido), numero de muestras a coleccionar, materiales, equipos recomendados para la toma de muestra y su posterior traslado. Toma en cuenta la química de los plaguicidas, y sobre sus propiedades fisicoquímicas determina cuales serían los materiales más adecuados para toma de muestra y su traslado al laboratorio, este documento sugiere que la muestra sea recolectada en frasco de ámbar y tapa de teflón para evitar que los residuos de los plaguicidas en el suelo se descompongan por efecto de la luz solar, además toma en cuenta que a final de cuentas un plaguicida es un compuesto orgánico de alta volatilidad y debido a esto sugiere que el traslado de la muestra esta se conserve a una temperatura menor a 4°C. Propone que el material utilizado para la recolección de la muestra sea lavado con acetona

como: disolvente para arrastrar en los lavados los residuos de plaguicidas que se pudieron haber quedado en la superficie de los materiales antes de utilizarse en otro punto de muestro. En el caso de los plaguicidas, una forma de seguir la contaminación del suelo es a través de muestreos a diferentes tiempos en los mismos puntos de muestreo, esto para ver que tanto ha bajado la concentración del plaguicida con efecto de los microorganismos del suelo, esto propuesto en esta guía. Además, sugiere una técnica de toma de muestra en zig-zag o transecto fijo, teniendo bien ubicado los puntos de extracción. Por último, hace recomendaciones generales como observar y registrar características relevantes en el área de muestro como: tipo de suelo, color, textura, olor si existe algún tipo de vegetación y de qué tipo. Propone tomar fotografías del lugar (Jerez B. & Mejiás B., 2006).

Por su parte en Perú el Ministerio del Ambiente en 2014 generó la “Guía para muestro de suelos”, en este documento solo se contempla el muestro de suelo desde una perspectiva general, después da especificaciones para cada uno de los tipos de contaminantes de suelo, de estos destacan plaguicidas, metales pesados, hidrocarburos, compuestos volátiles etc. Presenta el diseño de los campos básicos que debe contener un plan de muestro por mencionar algunos: información básica del suelo a analizar, resultados de estudios previos de suelo, determinación de áreas de potencial interés, personal involucrado y sus responsabilidades, estrategia y procedimiento a seguir, determinación de parámetros etc. En él se proponen las técnicas de muestro (MINAM, 2014):

- **Muestro de identificación.** En este tipo de muestro tiene como objetivo obtener muestras representativas y analizarlas para determinar si el suelo contiene el contaminante de estudio y si este supera los límites permisibles según las normas establecida por cada país.
- **Muestro de detalle.** Tiene como objetivo obtener muestras representativas de suelo para determinar el área y el volumen del suelo contaminado de interés determinado a partir del muestro de identificación.
- **Muestro de nivel de fondo.** Determina la concentración del contaminante de suelo en sitios contiguos al área contaminada.

- **Muestreo de comprobación de la remediación.** Es el último muestreo que se realiza después de haberle dado un tratamiento al suelo para reducir la concentración del contaminante del suelo y si este ya se encuentra bajo las concentraciones establecidas por la norma.

En el área de muestreo se propone consideraciones generales dependiendo si la muestra a recolectar es de tipo superficial o en profundidad. Y en caso de que se requiera ver que tan dañado está el suelo se propone un muestreo vertical, considerando el lugar que se va a muestrear y dependiendo a este, se determina el intervalo de profundidad de extracción de la muestra (MINAM, 2014).

Ya entrando en el área del cuidado de la muestra dependiendo el contaminante a determinar. El manual contiene un apartado de manejo de muestras, en el que hace referencia a los materiales compatibles para contener y preservar la muestra, además de los datos necesarios para etiquetar el contenedor de la muestra. Esta información en el área de plaguicidas propone un recipiente de frasco de vidrio de boca ancha, con tapa y sello de teflón, con una temperatura de preservación de 4°C y un tiempo máximo de conservación de 14 días. Un inconveniente de esta guía es que no propone una cantidad mínima de suelo a recolectar por cada punto de muestreo. Propone la información indispensable que debe contener la cadena de custodia y las condiciones de seguridad que se deben de llevar a cabo durante todo el proceso de muestreo, desde la toma de muestra, su traslado y entrega al laboratorio para su posterior análisis (MINAM, 2014).

Ecuador ha llegado un poco más lejos en esta rama y genero la norma técnica “Plaguicidas. Muestreo”. En este documento define los términos que se usarán a lo largo del muestreo, como realizar la toma de muestra, los equipos a utilizar, acta de muestreo, condiciones de transporte, etc. Fue emitida por el instituto de ecuatoriano de normalización en el año 2013 (INEN, 2013).

Se establece las definiciones para entrar en contexto a la aplicación de la norma; expresa reglas que deben cumplir los muestreadores antes de realizar el muestreo, como: conocer el lugar, conocer el compuesto, recomendaciones para los

contenedores de las muestras, da recomendaciones sobre el tipo de ropa y el cuidado que debe antes, durante y después del muestreo (INEN, 2013).

Indica procedimientos básicos necesarios para la toma de muestra, sin embargo, en este documento maneja una relación de la capacidad del envase y dependiendo esta capacidad son el número de muestras elementales que se podrán obtener por cada contenedor. Establece que el tamaño de la muestra global será mínimo de 300 g o ml, esta se tomará al azar del lote (INEN, 2013).

Deja a consideración si se analizaran muestras simples o muestras complejas, permite hacer un cuarteo manual o mecánico, sin embargo, no especifica cómo realizar el cuarteo (INEN, 2013).

Propone algunas especificaciones mínimas necesarias que debe contener el acta de muestreo para llevar un control de todo lo realizado durante el muestreo.

Propone material para el almacenamiento de la muestra como polímeros (teflón, polietileno, goma de silicona etc.), vidrios (cuarzo o borosilicato) y metales (papel de aluminio, platino, titanio) (INEN, 2013).

A diferencia de las otras guías esta norma maneja un apartado sobre errores de muestreo por:

- a.** Contaminación: Polvo y contaminantes volátiles del aire
- b.** En la operación de muestro: Material del equipo de muestreo y conservantes o estabilizantes adicionales a las muestras
- c.** Personal encargado de toma de muestra: Sudor, cosméticos, contacto con la piel.

En la Figura 6 se presenta una línea del tiempo del muestro de suelos.

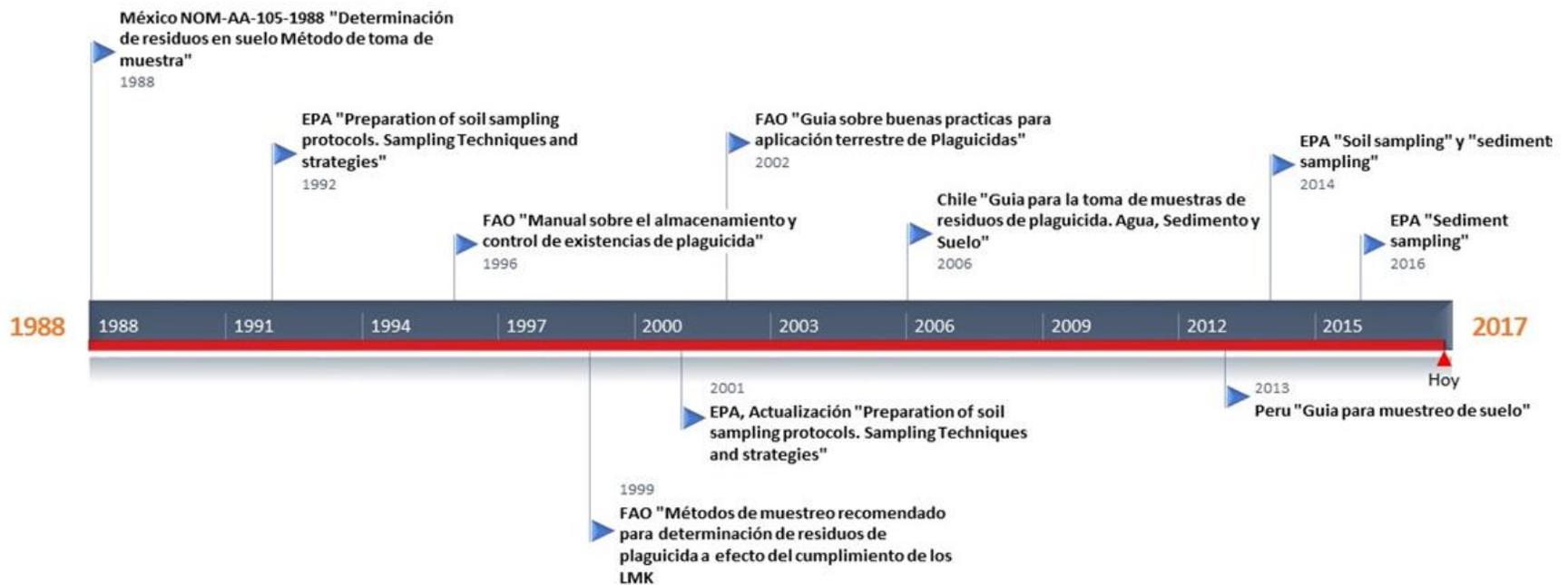


Figura 6. Línea del tiempo sobre el muestreo de suelos

5 Identificación de los puntos críticos y los riesgos del muestreo de suelo y el análisis de herbicidas

La gran mayoría de los protocolos y normas sobre muestreo de suelos contaminados con plaguicidas proponen materiales y condiciones similares para la obtención y preservación de las muestras. Tomando en consideración lo mencionado en la literatura se identificaron puntos pueden ser considerados críticos debido a la afectación que tienen con el objetivo del muestreo en caso de no cumplirse, Tabla 6.

5.1 Puntos críticos

A. Temperatura de conservación

Sí bien la principal aplicación de estos compuestos es controlar y erradicar las malezas, los herbicidas son considerados y almacenados como un compuesto orgánico. Al ser aplicados al suelo, una gran parte de estos compuestos se adsorbe en el suelo y en las plantas, pero otra pequeña concentración es liberada en forma de gas al ambiente, es por esto que existe un periodo de tiempo entre la aplicación del herbicida y el acceso al área de aplicación, este valor es especificado por el productor del mismo. Debido a esto y para asegurar que la muestra no sufra pérdida del contaminante debido al transporte, se recomienda mantener la muestra de suelo a una temperatura menor a 4°C, ya que, si se mantiene a una temperatura mayor, la muestra de suelo puede perder contaminante (MINAM, 2014).

B. Tiempo de conservación de la muestra

Por lo general los plaguicidas se concentran en el horizonte O del suelo, esto tiene un alto contenido de materia orgánica en descomposición, así como microorganismos y bacterias que podrían favorecer la descomposición del herbicida. Según lo establecido en el Tabla 6, los tiempos máximos de extracción del analito de la matriz es entre 3 y 7 días, esto dependerá de las propiedades fisicoquímicas de cada compuesto. Este tiempo es diferente al tiempo que debe pasar entre la extracción del contaminante del suelo y su análisis químico.

Tabla 6. Puntos críticos del muestreo

País y dependencia que emite	México, Centro de calidad ambiental	Chile, Gobierno de Chile	Perú, Ministerio del Ambiente	Ecuador, INEN (Instituto Ecuatoriano de Normalización)	FAO
Nombre del documento o documentos	NOM-AA-105-1988	Guía para la toma de muestra de plaguicida	Guía para muestreo de suelos	<i>Norma técnica ecuatoriana "Plaguicidas. Muestreo"</i>	Métodos de muestreo recomendados para la determinación de residuos de plaguicidas a efecto del cumplimiento de los LMR
Año de emisión	1988	2006	2014	2013	1999
Contenedor de muestra	Bolsa común de plástico	Envase de vidrio ámbar con tapa de teflón	Frasco de vidrio de boca ancha, con tapa y sello de teflón	Material adecuado para conservar muestra	Tarros, dependiendo el contaminante
Límite de área de muestreo	5 ha	No especificado	No especificado	No especificado	No especificado
Técnica de recolección	Puntos de recolección en longitud menor a 25m	Zig-Zag o transecto fijo	Zig-zag	No especificado	No especificado
Profundidad de extracción	25 cm y de 25 cm a 5 m	10 cm	Dependiendo el tipo de suelo es la profundidad	No especificado	Dependiendo el tipo de contaminante
Cantidad de muestra final	2 kg	No especificado	No especificado	300 g	No especificado
Empacado para transporte	Bolsa común de plástico	Bolsa de plástico para evitar derrames	Bolsa de plástico para evitar derrames	Bolsa de plástico para evitar derrames	Bolsa de plástico para evitar derrames
Temperatura de traslado	No especificado	Temperatura menor a 4 °C	Temperatura menor a 4 °C	Temperatura menor a 4 °C	Temperatura menor a 4 °C
Tiempo máximo de retención	No especificado	No especificado	3 días	No especificada	7 días

C. Cantidad de muestra

La cantidad mínima a tomar de la muestra se considera un punto crítico debido a varios factores, uno de los más importantes es el alcance del laboratorio para poder trasladar las muestras de diferente tamaño y el riesgo que implica el transportar contenedores con muestras de suelos contaminadas con herbicidas, para determinar este punto crítico se considera prudente por el alcance del laboratorio extraer muestras de no más de 300g de suelo/base húmeda (INEN, 2013).

D. Tipo de muestra

En el caso de muestreo superficial, se recomienda que la muestra de suelo sea una muestra simple, ya que este tipo de muestra nos da información sobre el contaminante o la concentración del analito de interés. Por otro lado, una muestra compuesta arroja información sobre la concentración promedio del contaminante en el lugar a muestrear. Adicionalmente las muestras simples permiten monitorear la concentración del analito por periodos de tiempo o pretratamientos aplicados (Jerez B. & Mejjás B., 2006).

Para muestras verticales o a profundidad se consideran necesarias tres tipos de muestras: inalteradas, semialteradas y alteras. Las especificaciones de estos tipos de muestreo se encuentran explicadas en el apartado 4.

E. Preparación de la muestra: secado, homogeneización, molido y tamizado y homogeneizado

Si bien el secado se lleva a cabo a temperatura ambiente, según la literatura las muestras contaminadas con plaguicidas se conservan a T menos a 4°C para evitar la pérdida del contaminante. Se realizará la prueba para determinar la variación de un método y otro (MINAM, 2014). Inherente a homogeneizar y moler y tamizar las muestras de suelo, es que los herbicidas pueden volatilizarse y adherirse a las diferentes superficies de contacto, por lo que no es recomendable que la muestra se manipule por mucho tiempo (Jerez B. & Mejjás B., 2006).

F. Contenido de materia orgánica en suelo

La importancia en la determinación de materia orgánica en el suelo radica en los diferentes procesos biológicos y fisicoquímicos que se llevan a cabo con la fracción

mineral del suelo o fracción inorgánica. Se conocer que, a mayor contenido de materia orgánica en el suelo, habrá una mayor reserva de nutrientes, intercambio iónico, almacenamiento de agua útil, aireación y la capacidad de degradar contaminantes como los herbicidas.

Ejemplo práctico

Para ilustrar como estimar el tiempo máximo de retención de una muestra almacenada en un contenedor de vidrio se hizo un seguimiento de la concentración de glifosato por cromatografía de líquidos de alta resolución (el método analítico fue previamente validado y sólo el analista cumplió con algunas pruebas de aptitud), a lo largo de un periodo de tiempo en tres diferentes muestras de suelo a temperatura ambiente, los detalles de las muestras se presentan en el Tabla 7 (detalles experimentales Anexo 2).

Tabla 7. Características de las muestras empleadas

Muestra	Origen	% Materia orgánica (%)
684-18	Nueva Rosita, Coahuila	4.9
689-18	Nueva Rosita, Coahuila	4.8
1012-15	Molango, Hidalgo	0.8

En la Figura 7 se muestra un gráfico donde se puede apreciar que en las tres muestras existe un decaimiento de la concentración de glifosato conforme transcurren los días.

Para la muestra 689-18 (con 4.9% de materia orgánica), el decaimiento importante ocurre en los 1eros 3 días, mientras que para la muestra 1012-15 con 0.8% de materia orgánica el decaimiento importante de la concentración de glifosato ocurre a 5 días. Los suelos de Nueva Rosita degradan más rápido el herbicida a comparación del suelo de Molango, esto debido al contenido de materia orgánica en ellos, ya que la principal fuente de degradación de este herbicida es a través de acción microbiológica. En el caso de suelos con alto contenido de materia orgánica se recomienda extraer el glifosato de la matriz antes de 3 días, para así asegurar la

integridad de la muestra y la concentración de este sea lo más próximo a la realidad del día que se obtuvo la muestra.

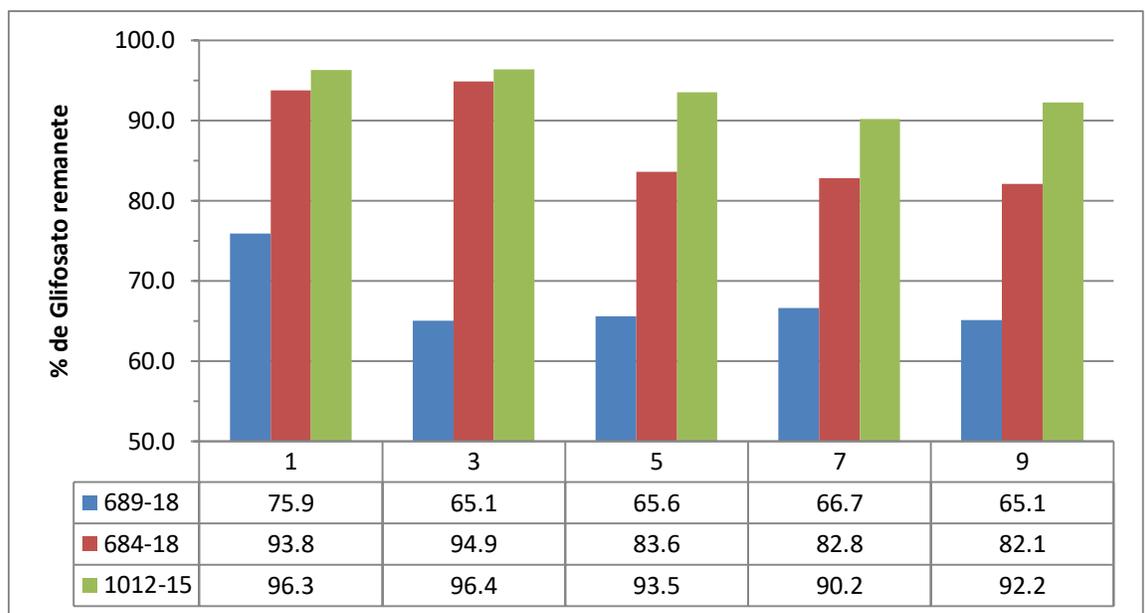


Figura 7. Degradación del glifosato a través del tiempo

Por otra parte, estos resultados obtenidos a temperatura ambiente (en la Ciudad de México ~25 °C), sugieren que a 4 °C la degradación del glifosato será menor, que asegura tiempo de retención de la muestra previas a la extracción de los analitos entre 3-7 días, acorde con los reportado en la literatura (ver Tabla 7).

5.2 Análisis de riesgos

La ISO 9000:2015 define Riesgo como la “*Desviación positiva o negativa de lo esperado*”, y se caracteriza a menudo por referencia a los eventos potenciales y consecuencias, o una combinación de estos, y se expresa a menudo en términos de una combinación de las consecuencias de un evento (incluidos los cambios en las circunstancias) y la probabilidad asociada de ocurrencia (ISO, 2015).

Para efectuar el análisis de riesgo se llevó primero el análisis de Fortalezas, Oportunidades, Debilidades y Amenazas, FODA, Tabla 8, y posteriormente se construyó la matriz de Riesgos, Tabla 9. Los detalles del análisis FODA y de riesgos se presentan en el Anexo 3.

Tabla 8. Análisis FODA del muestreo de herbicidas

ANÁLISIS EXTERNO		ANÁLISIS INTERNO	
Oportunidades		Fortalezas	
N.	Descripción	N.	Descripción
1	Procedimientos de muestreo de suelos para el análisis de plaguicidas normalizados	1	Información técnica sólida
2	Poca capacidad de almacenamiento	2	Material necesario para muestreo
3	Personal con experiencia limitada en muestreo de suelos para el análisis de plaguicidas	3	Experiencia en muestreo de suelos
4	Instalaciones poco óptimas para el resguardo de suelos contaminados	4	Controles de calidad para herbicidas
		5	Muestreadores capacitados
		6	Contar con plan muestreo
Amenazas		Debilidades	
N.	Descripción	N.	Descripción
1	Cambios abruptos del estado de tiempo	1	Acceso limitado a los puntos de muestreo
2	Área de estudio se encuentre en una frontera	2	Inadecuado control de la temperatura durante el traslado
3	Propiedades intrínsecas del suelo		Traslado poco efectivo
4	Movilidad del contaminante	2	Acceso poco viable al sitio de contaminación
5	Heterogeneidad del suelo		
6	Descomposición del contaminante por efecto de matriz		
7	Descomposición del contaminante por efecto de la temperatura		

Tabla 9. Análisis de Riesgos del muestreo de herbicidas

ORIGEN	TIPO (R/O)	DESCRIPCIÓN	VALORACIÓN Y EVALUACIÓN			ACCIONES DE CONTROL	
			P	I	Riesgo*	ACCIÓN	DESCRIPCIÓN
Debilidad	R	Acceso limitado a los puntos de muestreo	4	1	4	Tomar una muestra cercana al punto de muestreo en un sitio accesible	Se selecciona un punto nuevo y se hacen los registros del cambio en el plan de muestreo y explicar por qué fue remplazado el punto inicial
Amenaza	R	Suelo heterogéneo	5	5	25	Aumentar el número de muestras	Se tendrán que tomar cuatro muestras colocadas de un punto de muestreo
Amenaza	R	Cambios del estado del tiempo continuos	3	2	6	En caso de lluvia cancelar el muestreo	Esta modificación durante el muestreo tendrá que ser reportado en el informe de muestreo del porque fue cancelado la actividad del da
Debilidad	R	Fronteras entre matrices	2	1	2	Modificar el punto de muestreo	Tomar una muestra lo suficientemente alejada de la frontera, registrar en bitácora
Amenaza	R	Propiedades intrínsecas del suelo	5	5	25	Determinar color, textura y tipo de suelo	Se realizara la determinación de color a través de tablas munsell y se determinará el tipo de suelo
Amenaza	R	Movilidad del contaminante	4	5	20	muestra vertical	Una muestra vertical nos permite identificar hasta que profundidad se desplazó el herbicida
Amenaza	R	Descomposición del contaminante por efecto de matriz	4	4	16	Extracción del analito de la matriz	El proceso de preparación de muestra se tendrá que hacer en los primeros días en los que llega la muestra al laboratorio al igual que su análisis
Debilidad	R	Mal lavado del material durante el muestreo	2	5	10	Se analizará la fidelidad de los resultados	En el caso de contaminación cruzada, se analizarán los retenidos originales de los puntos de muestreo
Debilidad	R	Contaminación cruzada durante el traslado	1	5	5	Depositar las muestras en contenedores separados	Las muestras tendrán que ser empacadas en nuevos contenedores
Amenaza	R	Descomposición del contaminante por actividad microbológica	3	5	15	Extracción del analito de la matriz	El proceso de preparación de muestra se tendrá que hacer en los primeros días en los que llega la muestra al laboratorio al igual que su análisis
Debilidad	R	Control de temperatura durante el traslado	5	2	10	Mantener la temperatura menor a 4°C	Para reducir la descomposición del herbicida por efecto de matriz se mantendrá una temperatura de traslado menor a 4°C
Debilidad	R	Tratamiento de la muestra incorrecto	1	5	5	repetir preparación de muestra	Se tendrá que tomar suelo del retenido original y realizar de nuevo la preparación y análisis de muestra

*≤ 5 Riesgo tolerable (Aceptar riesgo), 6-10 Riesgo moderado (Aceptar riesgo con controles), 9-14 Riesgo importante (no deseable), =>15 Riesgo Crítico

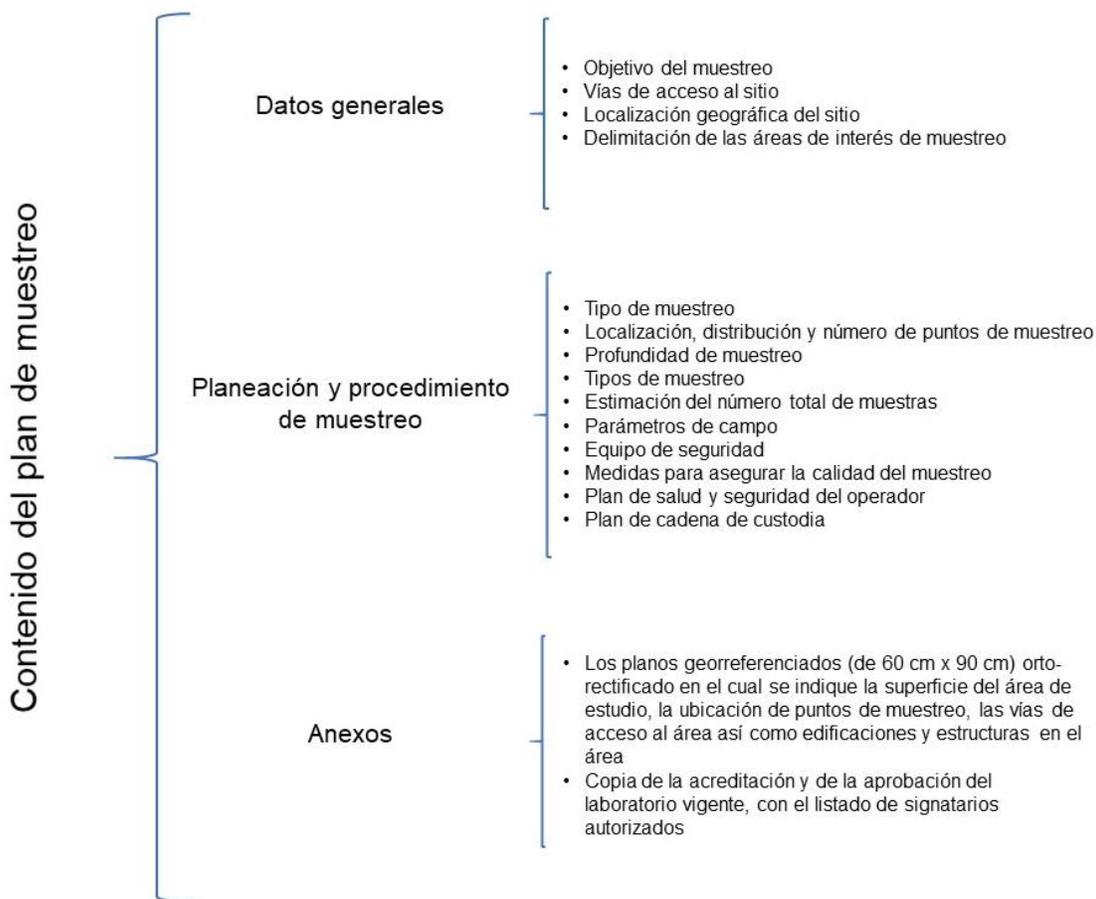
El análisis de riesgos muestra que los principales riesgos que tiene el muestreo de suelos contaminados con herbicidas son las propiedades intrínsecas del suelo, del plaguicida y su interacción entre ellas. Según lo observado, se encuentran con una ponderación mayor a 15 (riesgo crítico). En este caso si se llegara a presentar cualquiera de estos factores y debido a que estas propiedades no pueden ser controladas, generará un error importante en el resultado del muestreo, al grado de poder invalidarlo. Por otro lado, los factores de menor riesgo (color amarillo) están relacionados con la obtención de la muestra, su traslado, temperatura, acceso al área etc. La ventaja de estos factores es que pueden ser mitigados por el laboratorio, con los adecuados controles de calidad y de desempeño. En el caso de contaminación cruzada durante el traslado por un mal empaquetado puede afectar de manera considerable el objetivo del muestreo, sin embargo, se consideran riesgos tolerables ya que la probabilidad que ocurra es muy baja.

Comparando los resultados obtenidos en el análisis de riesgo con los puntos críticos del muestreo se llega a la conclusión que los factores relevantes para el muestreo son los procesos a lo largo de la obtención, resguardo y traslado de la muestra. Sin embargo, los puntos críticos del muestreo nunca contemplan las propiedades intrínsecas del suelo debido a que estas propiedades son únicas de cada suelo y cada herbicida.

6 Estructura del plan de muestreo de suelos contaminado con herbicidas

El plan de muestreo surge con la necesidad de estructurar y controlar las actividades a realizar durante el muestreo, este contiene los datos generales de la organización o entidad que solicito el muestreo, el tipo de muestreo y toma de muestra, periodos de tiempo y detalles de las condiciones en que se realizara. Debe contener información de cada muestra a extraer, este debe de incluir un mapa mostrando los puntos de muestreo georreferenciados y su clave de campo, el tipo de contenedor en el que se depositará etc.; buscando siempre normalizar en lo posible los procedimientos para evitar algún tipo de error a lo largo del muestreo. En la planeación del muestreo de los sitios contaminados, se deben tener en cuenta los

resultados del levantamiento técnico del sitio, el número mínimo de puntos de toma de muestra, la representatividad de las muestras a tomar, que permita garantizar que se proporcione la información suficiente del sitio en evaluación que permita su caracterización con la menor incertidumbre posible (AMBIENTE, 2013). Es decir, para obtener datos representativos, la planificación de un muestreo debe considerar la aplicación de un apropiado diseño estadístico el cual generará información sobre el mínimo número de muestras con un nivel de confianza y un margen de error técnicamente aceptable (Jerez B. & Mejiás B., 2006). En la Figura 8 se muestra la documentación básica que debe llevar un plan de muestreo:



*Figura 8. Contenido general del plan de muestreo
Elaboración propia*

La importancia del muestreo radica en que es una técnica para darle un seguimiento correcto del proceso de contaminación o concentración del contaminante en el suelo,

para así determinar si la concentración del contaminante en el suelo se encuentra dentro de los límites permitidos por alguna norma. Además de poder delimitar el área de mayor contaminación del suelo y así implementar medidas de seguridad principalmente para las personas que tienen un fácil acceso a estas zonas contaminadas (Jerez B. & Mejiás B., 2006). En el Anexo 4 se ejemplifica un plan de muestreo propuesto para suelos contaminados con herbicida, el ejemplo proporcionado es un muestreo de tipo exploratorio y la selección de puntos de muestreo se realizó de forma aleatoria.

7 Cadena de custodia de las muestras

La cadena de custodia es el documento donde el responsable de muestreo o responsables, registran la información sobre la obtención de muestras, su transporte y entrega de estas al laboratorio para la realización de pruebas o de mediciones analíticas, según se desee (Secretaría de Economía, 2016).

El que un número determinado de muestras se encuentre en custodia significa que hay un responsable de la posesión física de las mismas, esta responsabilidad se termina en cuanto las muestras son entregadas al laboratorio, y tiene como finalidad garantizar la integridad de las muestras.

Los rubros que debe contener la cadena de custodia son:

- El folio de la hoja de la custodia proporcionada por el laboratorio
- El nombre del solicitante del muestreo
- Los datos de identificación del sitio (coordenadas UTM)
- La fecha y hora del muestreo
- Las claves de campo de las muestras
- Nombre del laboratorio que recibe las muestras
- El número de envases
- Observaciones

Cada uno de estos datos tiene como propósito asegurar la integridad de las muestras desde el momento en que se empaqueta hasta su entrega en el laboratorio. Los

datos solicitados en la misma nos permiten tener perfectamente identificada cada muestra por separado y en conjunto, esto a través del número de cadena de custodia y las coordenadas de cada muestra, su clave de campo etc. La cadena de custodia puede considerarse como un documento de trazabilidad para así asegurar la integridad de las muestras.

La cadena de custodia en original y dos copias debe acompañar a las muestras desde su obtención, durante su traslado y hasta el ingreso al laboratorio. El laboratorio debe incluir una copia de esta cadena con los resultados del análisis, la copia debe estar firmada por todos los participantes en el proceso de muestreo y por la persona del laboratorio que recibe las muestras para su análisis. Hasta su entrega al laboratorio de análisis, las muestras deben permanecer selladas a una temperatura menor o igual a 4°C si se almacenan hasta por 5 días. Para ser almacenadas más días, deben mantenerse a una temperatura menor a -10°C.

En la Figura 9, se presenta un ejemplo de la Cadena de custodia propuesta.

8 Establecimiento del programa de control de calidad del muestreo

La teoría del muestreo se ha desarrollado en gran medida independientemente de la química analítica y metrología química. La calidad del muestreo se ha abordado generalmente en la teoría del muestreo por selección de un protocolo de muestreo "correcto", validación apropiada y capacitación de los muestreadores para garantizar que este protocolo se aplica correctamente. En este punto se asume que las muestras serán representativas y no sesgadas, y la varianza será la predicha por el modelo (Ramsey & Ellison, 2007).

Datos del laboratorio (Nombre, imagen o logo, dirección, etc.)							Ensayos		HOJA 1 DE 1										
ORDEN DE TRABAJO/CADENA DE CUSTODIA EXTERNA							1 Muestreo y manejo de muestra				Rev 01								
DIRIJIR EL INFORME A:							2 Análisis de plaguicidas por CLAR				Fecha:								
Razón Social: N/A				FACTURAR A: (Solo si es diferente a quien se dirige el informe)			Otros análisis:				N. de cotización								
RFC: N/A				RFC:							N/A								
Dirección:				Dirección:							Prioridad								
C.P.:				C.P.:							1 Urgente								
Atención:				Atención:			No. Orden de trabajo		N/A		2 Normal								
Teléfono:				Teléfono:			No. Orden de muestreo		N/A										
e-mail:				e-mail:			Nombre y Firma del cliente*												
Proyecto																			
Identificación del sitio																			
No	Iniciales muestreador	Identificación de la muestra	Muestreo		Matriz	Cantidad(aprox) recibida	Clave LABQA	ENSAYOS						Tipo de Contenedores*					
			Fecha	Hora				1	2	3	4	5	6	V	P	B	O		
1																			
2																			
3																			
4																			
5																			
6																			
7																			
8																			
9																			
10																			
11																			
12																			
13																			
14																			
15																			
16																			
17																			
Responsable de muestreo (Nombre y firma)							Observaciones:												
Muestreadores (Nombre e iniciales):																			
Empresa:																			
Temperatura de las muestras al recibirlas:																			
Preservación adecuada de las muestras: (Si) (No) (NA)																			
Registro de cadena de custodia de las muestras																			
Recibe 1	Entrega 1	Nombre:	Fecha:	Empresa:	Entrega 2	Nombre:	Fecha:	Empresa:	Entrega 3	Nombre:	Fecha:	Empresa:	*V. vidrio						
	Recibe 2	Nombre:	Fecha:	Empresa:	Recibe 3	Nombre:	Fecha:	Empresa:	Original: Informe de pruebas										
												Copia 1: Laboratorio; Copia 2: Cliente							

NOTA: *CON SU FIRMA EL CLIENTE ACEPTA ESTAR DE ACUERDO CON EL ALCANCE DE LA ORDEN DE TRABAJO
Ninguna parte de este documento puede ser reproducida o transmitida de forma alguna o mediante algún sistema, sin el consentimiento previo y expreso del LABQA de la facultad de Química, UNAM.

Figura 9. Cadena de custodia

8.1 Incertidumbre del muestreo

La incertidumbre del muestreo surge con la necesidad de conocer la idoneidad de un tipo de muestreo para un propósito particular. El foco de interés es casi exclusivamente el aspecto de precisión, es decir a la dispersión de los valores obtenidos de medidas repetidas de una magnitud (Grøn, y otros, 2006). Es bien sabido que las diferentes muestras tomadas de un material a granel a menudo mostrarán una variación real en el valor, lo que se desprende de la medición repetida. También se sabe que el muestreo puede estar sesgado, por ejemplo, mediante la eliminación diferencial de materiales, la sincronización inadecuada del

muestreo donde ocurren las fluctuaciones temporales o las restricciones de acceso. Estos efectos influirán en la relación entre el valor del mensurando y el resultado que se observa. Si bien las buenas prácticas en el muestreo tienen la intención de reducir estos efectos a tal grado de ser despreciables respecto a la incertidumbre, una evaluación cuidadosa de la incertidumbre siempre considera la posibilidad de efectos sistemáticos residuales (Ramsey & Ellison, 2007). La incertidumbre es definida como:

“Parámetro asociado con el resultado de una medición, caracteriza la dispersión de los valores que podrían atribuirse razonablemente al mensurando” (Ramsey & Ellison, 2007).

La guía “Eurachem Uncertainty Guide” identificó las fuentes más probables de incertidumbre durante el muestreo y la preparación de muestras, las cuales se muestran en el Figura 10.

De los factores antes mencionados, el grado de heterogeneidad del suelo es el factor determinante del error del muestreo. Por lo tanto, este factor es un buen indicador de la importancia de la heterogeneidad en el muestreo. Existen otras fuentes de error e incertidumbre en la operación en general del muestreo, por ejemplo, contaminación cruzada y poca estabilidad de las muestras etc. (Costa, Knighton, & Prunty, 1994).

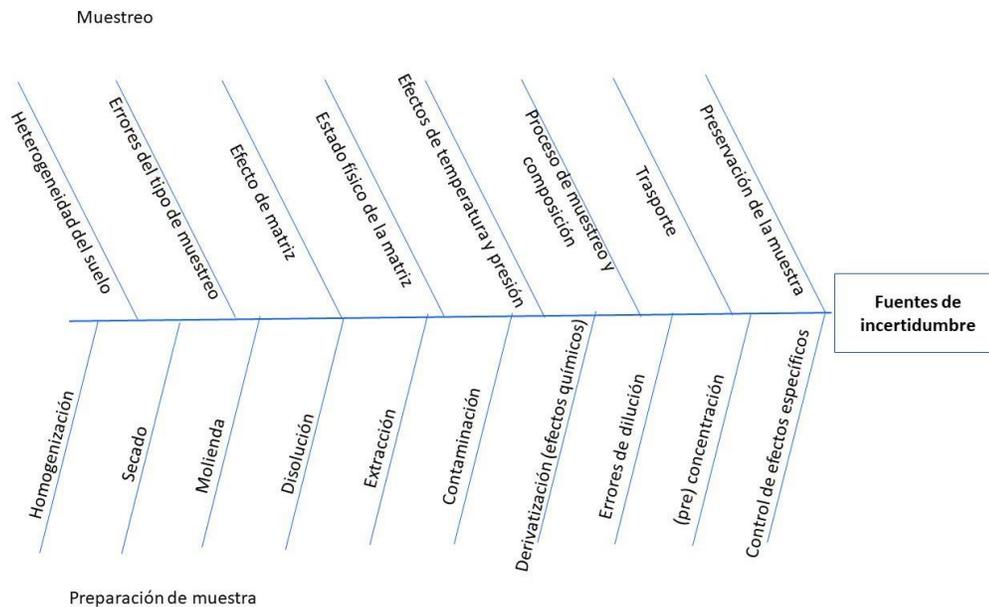


Figura 10. Identificación de las fuentes de incertidumbre del muestreo
Fuente consultada: (Ramsey & Ellison, 2007)

Existen dos aproximaciones para estimar la incertidumbre del muestreo: empírica y la modelada (Ramsey & Ellison, 2007).

Estimación empírica de la incertidumbre

El enfoque empírico está destinado a obtener una estimación confiable de la incertidumbre, sin conocer necesariamente ninguna de las fuentes individualmente. Se basa en estimaciones generales de reproducibilidad de ensayos de medición internos o entre organizaciones. Es posible describir el tipo general de la fuente, como efectos aleatorios o sistemáticos, y subdividirlos como aquellos que surgen del proceso de muestreo o del proceso analítico. La estimación de la magnitud de cada uno de estos efectos se puede hacer por separado de las propiedades de los métodos de medición, tales como la precisión del muestreo (para efectos aleatorios derivados del muestreo) o sesgo analítico (para efectos sistemáticos derivados del análisis químico). Estas estimaciones pueden combinarse para producir una estimación de la incertidumbre en la medición. La estimación empírica usa algún nivel de replicación de todo el procedimiento de medición para dar una estimación directa de la incertidumbre para el resultado final de la medición. El método empírico puede ser adaptado para estimar las contribuciones de la incertidumbre de uno o más

efectos o clases de efectos (Ramsey & Ellison, 2007). En el Tabla 10 se muestran las contribuciones para la estimación de la incertidumbre por el método empírico.

Tabla 10. Contribuciones para la estimación de la incertidumbre (Método empírico)

Contribuciones para la estimación de la incertidumbre (Método empírico)		
Proceso	Clases de efecto	
	Aleatorio (precisión)	Sistemático (sesgo)
Análisis	Análisis duplicados	Materiales de referencia certificados
Muestreo	Muestras duplicadas	Objetivo de muestreo de referencia, ensayo de muestreo interorganizacional

Fuente consultada: (Ramsey & Argyraki, 1997)

Existen cuatro tipos de métodos aplicables para la estimación de la incertidumbre usando el enfoque empírico. El método principal es el método duplicado, el segundo método es aplicable cuando cualquier sesgo entre los protocolos puede ser detectado si varios muestreadores aplican el mismo protocolo. En el tercer método, es equivalente a un ensayo colaborativo en muestreo (ECM) utiliza varios protocolos de muestreo, el cuarto, cualquier sesgo entre los protocolos que pueda fungir como prueba de aptitud en muestreo (PAM). En la Tabla 11 se muestra los componentes estimados por cada método (Ramsey M. H., 1998)

Tabla 11. Métodos aplicables para la estimación de la incertidumbre

Método	Descripción del método	Muestreadores	Protocolos	Componente estimado			
				Muestreo		Análisis	
				Precisión	Sesgo	Precisión	Sesgo
1	Duplicado	Individual	Individual	Sí	No	Sí	No
2	Protocolos	Individual	Múltiple	Entre protocolos		Sí	No
3	ECM	Múltiple	Individual	Entre muestreadores		Sí	No
4	PAM	Múltiple	Múltiple	Entre protocolos + Entre muestreadores		Sí	No

Fuente consultada: (Ellison, Roesslein, & Williams, 2000) (ISO, 1993)

Modelo estadístico para la estimación de la incertidumbre empírica

Para la estimación de la incertidumbre es necesario tener un modelo estadístico que describa la relación entre la medición y un valor verdadero de concentración del analito (Ramsey & Ellison, 2007). Este modelo de efectos aleatorios considera una medición de la concentración de analito (x) en una muestra (compuesto o simple) de un objetivo particular de muestreo a través de la siguiente ecuación:

Ecuación 1

$$x = X_{\text{verdadero}} + \varepsilon_{\text{muestreo}} + \varepsilon_{\text{análisis}}$$

Donde $X_{\text{verdadero}}$ es el valor verdadero de la concentración del analito en el objetivo de muestreo y ε de muestreo y análisis representan el error total de cada uno de ellos.

En una investigación de un solo objetivo de muestreo, si las fuentes de variación son independientes, la varianza de medición σ^2 viene dada por:

Ecuación 2

$$\sigma_{\text{medida}} = \sigma_{\text{muestreo}}^2 + \sigma_{\text{Análisis}}^2$$

Donde $\sigma_{\text{muestreo}}^2$ es la varianza entre muestras en un objetivo (en gran parte debido a la heterogeneidad del analito) y $\sigma_{\text{Análisis}}^2$ es la varianza entre análisis en una muestra.

Si la estimación estadística de la varianza (s^2) se utiliza para aproximar estos parámetros, se obtiene:

Ecuación 3

$$s_{\text{medida}}^2 = s_{\text{muestreo}}^2 + s_{\text{Análisis}}^2$$

La incertidumbre estándar (u) se puede estimar utilizando s medida, por lo tanto, está dado por:

Ecuación 4

$$u = s_{\text{medida}} = \sqrt{s_{\text{muestreo}}^2 + s_{\text{análisis}}^2}$$

La varianza causada por la preparación física de la muestra se puede incluir en la varianza muestral, o ser expresado como un término separado si es requerido.

En una encuesta a través de varios objetivos de muestreo, se recomienda para la estimación de incertidumbre de muestreo, que el modelo debe extenderse a:

Ecuación 5

$$x = X_{\text{verdadero}} + \varepsilon_{\text{objetivo}} + \varepsilon_{\text{muestreo}} + \varepsilon_{\text{análisis}}$$

Donde el término adicional $\varepsilon_{\text{objetivo}}$ representa la variación de concentración entre los objetivos y la varianza $\varepsilon_{\text{entre objetivos}}^2$. un análisis de varianza (ANOVA) apropiado genera estimaciones de las variaciones entre $\sigma_{\text{entre objetivos}}^2$, $\sigma_{\text{muestreo}}^2$ y $\sigma_{\text{análisis}}^2$, y la incertidumbre es estimada utilizando la ecuación 4.

La varianza total está dada por

Ecuación 6

$$\sigma_{\text{total}}^2 = \sigma_{\text{entre objetivos}}^2 + \sigma_{\text{muestreo}}^2 + \sigma_{\text{análisis}}^2$$

Además de ser un parámetro útil en la evaluación de la aptitud para el propósito.

Calculo de la incertidumbre y sus componentes

Los componentes aleatorios de la incertidumbre pueden ser estimados aplicando el análisis de varianza ANOVA o el cálculo del rango a las medidas de concentración en las muestras duplicadas.

Los valores de S_{muestreo} y de $S_{\text{análisis}}$ de la ANOVA son estimaciones de precisión en el muestreo y precisión en el análisis respectivamente. El componente aleatorio de la incertidumbre de la medida es calculado mediante la combinación de estas dos estimaciones. La incertidumbre expandida con una confiabilidad del 95% requiere que se multiplique el valor obtenido a través de la ecuación 4 por 2. La incertidumbre expandida es calculada usando la siguiente formula:

Ecuación 7

$$U = 2s_{medición}$$

Esta misma incertidumbre puede ser expresada en forma relativa, expresando el valor en términos de porcentaje

Ecuación 8

$$U' = 100 \frac{2s_{medición}}{x} \%$$

La incertidumbre relativa es más ampliamente usada que la incertidumbre estándar, ya que no cambia apreciablemente en función de la concentración a valores por encima de la determinación analítica límite (>10 veces). La incertidumbre relativa expandida para el muestreo o para el análisis individualmente puede ser expresada de la siguiente manera:

Ecuación 9

$$U'_{sam} = 100 \frac{2s_{muestreo}}{x} \%$$

Ecuación 10

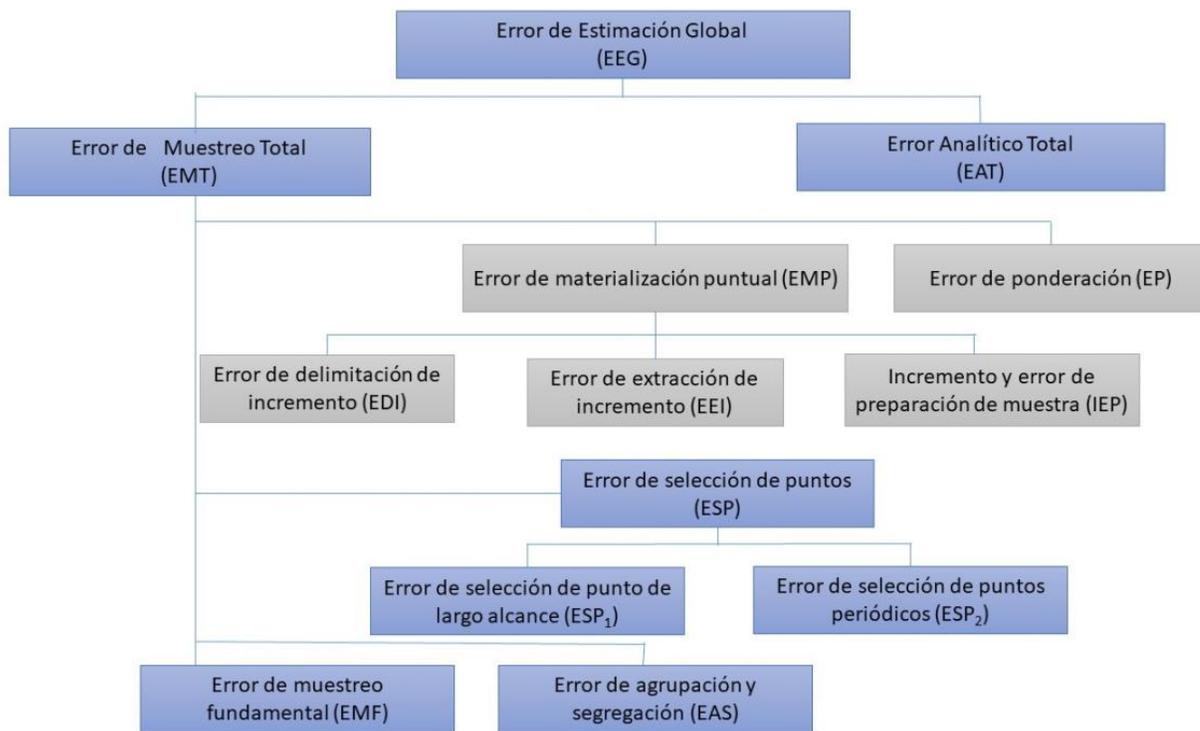
$$U'_{sam} = 100 \frac{2s_{análisis}}{x} \%$$

Debido a que la incertidumbre de muchos sistemas de medición es dominado por la heterogeneidad, dentro del objetivo de muestreo, el uso del método duplicado más simple a menudo da una estimación de la incertidumbre razonablemente confiable. Los estudios de sistemas ambientales han demostrado que los efectos entre operadores y entre protocolos son a menudo mucho menores que aquellos causados por la heterogeneidad (Ramsey & Argyraki, 1997).

Enfoque modelado

Este método puede ser utilizado para cualquier metodología aplicada a mediciones analíticas (Ellison, Roesslein, & Williams, 2000). A diferencia del método empírico el cual calcula la incertidumbre total, el enfoque modelado tiene como finalidad

identificar todas las fuentes de incertidumbre y su contribución a la misma para dar una estimación de la incertidumbre estándar combinada. Al identificar todas las fuentes de incertidumbre se presenta un fenómeno conocido como causa y efecto o diagrama de pescado (Ellison, M., & William, 1995), Figura 11.



$$EGG = EMT + EAT$$

$$EMT = (ESP + EMF + EAS) + (EID + EEI + IEP) + EP$$

Los errores de muestreo incorrectos se indican con recuadros sombreados y se excluyen de la estimación de la incertidumbre

Figura 11. Fuentes de incertidumbre por el método del modelado
Fuente consultada: (Ramsey & Ellison, 2007)

Este enfoque como se mencionó al principio está bien analizado para mediciones analíticas, sin embargo, también puede ser aplicado en el muestreo para identificar siete tipos de error en el mismo. Entre los más importantes se encuentra el conocer a detalle el tamaño de las partículas recolectadas. Uno de los modelos teóricos más utilizados se encuentra el propuesto por Gy. Pierre Gy quien desarrollo a teoría completa sobre el muestreo (Pitard, 2001).

Los errores más importantes a excepción de los errores por preparación son debidos a la heterogeneidad de la matriz, estos pueden ser divididos en dos clases 1)

constitución heterogénea y 2) heterogeneidad de distribución, ambas heterogeneidades pueden ser descritas matemáticamente y estimadas experimentalmente. La heterogeneidad en la constitución se refiere a los diversos tipos de partícula que contiene la matriz (molécula, iones, granos). Por otro lado, la distribución es heterogénea si las partículas no se distribuyen aleatoriamente en el objetivo de muestreo (o lote) a investigar.

8.2 Validación del muestreo y controles de calidad en el muestreo

Una vez obtenida la incertidumbre del muestreo y corroborar que ajuste al propósito del muestro se deben contemplar dos parámetros más: la validación del muestreo y sus controles de calidad (Ramsey & Ellison, 2007). La validación comprende una estimación única de los componentes de incertidumbre determinados en las condiciones que se espera encontrar en el uso rutinario de los procedimientos (Grøn, y otros, 2006). La validación se puede realizar de forma genérica para el método de muestreo (validación inicial) o específicamente para el método utilizado "en el sitio" para el objetivo seleccionado (validación en el sitio). La validación inicial se usa cuando el muestreo se realiza como una campaña única (muestreo por muestreo, por ejemplo, investigación del sitio contaminado) y la validación en el sitio se repite a intervalos (se repite). En resumen, la validación demuestra lo que se puede lograr y, si cumple con el requisito de aptitud para el propósito, los procedimientos se consideran adecuados para el uso rutinario. Las condiciones específicas de la rutina o del sitio pueden diferir de las que prevalecen durante la validación, ya sea de manera sistemática u ocasional (Grøn, y otros, 2006).

8.3 Programa de control de Calidad

El programa de control de calidad está basado directamente con los objetivos del muestreo: a) Obtener muestras representativas y b) Conservación de la muestra durante la extracción, envasado y conservación de la misma.

Las pruebas que proponemos como parte del programa de control de calidad basándonos en la información se muestran en la Tabla 12.

Tabla 12. Controles de calidad durante el muestreo

Experimento	Metodología	Finalidad
Réplicas de campo	Se obtiene una muestra de un punto de muestreo, esta es homogeneizada y posteriormente es dividida en dos muestras y contenida en frascos diferentes. A partir de este punto se considera que las muestras son diferentes	Se utiliza para evaluar el error asociado con la heterogeneidad de la muestra, la metodología y los procedimientos analíticos
Muestras colocadas	Las muestras colocadas son muestras que se recolectan junto a un punto de muestreo con una distancia aproximada de medio metro de cuatro puntos diferentes	Evaluar la variabilidad local del suelo y la contaminación del mismo
Blanco de lavado	Los blancos de lavado son muestras obtenidas al lavar el material considerado limpio deslizando sobre el equipo de muestro agua destilada o desionizada	Se utiliza para evaluar la contaminación cruzada provocada por un mal protocolo de lavado de material
Blanco de campo	Son muestras preparadas en campo con arena o suelo limpio certificado, luego son enviados al laboratorio para su análisis	Un blanco de campo es usado para evaluar el error por contaminación asociado con la metodología del muestreo y los procedimientos de laboratorio
Blancos de viaje	Son muestras preparadas antes de entrar a campo. Los blancos de viaje son suelos o arena con certificado de limpieza. Estas son manejadas, trasportadas, y contenidas junto con las muestras de suelo contaminado, posteriormente son analizadas como todas las muestras	Son usadas para saber si se introdujo algún tipo de contaminación a la muestra durante el muestreo, el traslado o durante la preparación de la muestra
Muestra de fondo o blanco de suelo	Son muestras de suelo obtenidas de lugares alejados a las zonas de contaminación, se busca que el lugar de donde se extraiga la muestra no tenga ningún tipo de alteraciones, por lo tanto, se busca lugares alejados de la población	A través de estas muestras se determina la composición natural del suelo
Muestras de evaluación de rendimiento o pruebas de aptitud	Son muestras de una matriz idéntica a la matriz que se va a analizar, la cual previamente fue analizada y cuenta con un certificado donde especifica la concentración del analito de estudio	Con estas muestras se analiza el sesgo general del laboratorio y detecta cualquier error en el método analítico

Fuente consultada: (IAEA, 2004)

9 Muestreadores

Los muestreadores tienen que estar capacitados para realizar el muestreo. Estos tienen que demostrar su capacidad técnica a través de diferentes aptitudes en campo, se sugieren en los rubros mostrados en la Tabla 13.

Tabla 13. Aptitudes sugeridas para los muestreadores

Actividad	Evaluación			
	Excelente 4 puntos	Satisfactorio 3 puntos	Puede Mejorar 2 puntos	Insuficiente 1 punto
Conocimiento teórico recomendado y experiencia				
Conocimiento total de la norma y protocolo a seguir	Se evidencia manejo total del protocolo y norma	Se evidencia manejo parcial del protocolo y norma	Tiene conflicto con algunos rubros de la norma y protocolo	No tiene conocimiento sobre la norma y el protocolo
Experiencia en el muestreo a través de pruebas comprobatorias	Demuestra su amplia capacidad como técnico muestreador	Demuestra su capacidad como técnico muestreador	Tiene poco conocimiento en el área de muestreo	No tiene experiencia en el área de muestreo
Conocimiento practico				
Identifica el material de muestreo y su uso	Identifica y maneja el material a la perfección	Identifica todo el material, pero algunos de ellos no sabe usarlos	Identifica solo algunos materiales y no sabe usarlos	No identifica el material y no lo sabe usar.
Conoce y ejecuta correctamente los procedimientos de lavado	Conoce y Ejecuta correctamente todo el procedimiento	Conoce y Ejecuta parcialmente el procedimiento	Conoce, pero no ejecuta correctamente el procedimiento	No conoce y no ejecuta el procedimiento
Conoce y ejecuta los procedimientos para identificar el tipo de suelo, color y textura	Conoce y Ejecuta correctamente todo el procedimiento	Conoce y Ejecuta parcialmente el procedimiento	Conoce, pero no ejecuta correctamente el procedimiento	No conoce y no ejecuta el procedimiento
Correcta obtención de la muestra, empaquetado y etiquetado	Conoce y Ejecuta correctamente todo el procedimiento	Conoce y Ejecuta parcialmente el procedimiento	Conoce, pero no ejecuta correctamente el procedimiento	No conoce y no ejecuta el procedimiento
Manejo adecuado del GPS	Utiliza de manera correcta el GPS y encuentra los puntos de muestreo	Utiliza de manera correcta el GPS, pero le cuesta trabajo identificar los puntos de muestreo	Utiliza de manera correcta el GPS, pero no identifica los puntos de muestreo	No sabe utilizar el GPS
Dominio de los registros a lo largo del muestreo	Dominio total en el llenado de bitácora, etiquetas de identificación y cadena de custodia	Dominio parcial del llenado de bitácora, etiquetas de identificación y cadena de custodia	Desconoce el llenado de algunos de los documentos a lo largo del muestreo	Desconoce el llenado de todos los documentos necesarios a lo largo del muestreo

10 Protocolo final

El protocolo final del muestreo se elaboró a partir de cumplir con los objetivos de este: **Obtener una muestra representativa y su posterior conservación hasta el análisis.**

En el Anexo 5 se muestra el protocolo final propuesto para efectuar el muestreo de suelos para el análisis de herbicidas.

En cual contiene la siguiente información:

- **Introducción.** Contiene las especificaciones de aplicación del muestreo y su objetivo.
- **Definiciones.** Hace referencia a términos técnicos utilizados a lo largo del muestreo y definiciones de algunos materiales.
- **Plan de muestreo.** Contiene toda la información del cliente, datos del laboratorio y las características del muestreo (tipo de muestreo, número de muestras).
- **Medidas de seguridad.** Se refiere a las medidas de seguridad que hay que contemplar dependiendo el área de muestreo y el equipo necesario para cuidar en todo momento la integridad de los muestreadores.
- **Aseguramiento y control de calidad.** Se refiere a las muestras duplicadas en el caso y la verificación del GPS como control y aseguramiento de calidad.
- **Manejo y control de muestras.** Hace referencia a los formatos de llenado de la cadena de custodia, bitácora, etiquetado de muestra, envasado y sellado de las muestras, además de los reactivos necesarios durante el muestreo.
- **Preparación de muestras.** Se refiere al proceso de recepción de muestra en el laboratorio además de recomendaciones para la preparación de muestras (homogenizado y cuarteado).
- **Informe.** Este apartado contiene los tópicos que debe contener el informe para ser emitido al cliente.

- **Anexos.** Contiene las especificaciones de cada tipo de muestreo.

11 Informe de resultados

El documento final es el informe de muestreo, el cual debe tener los siguientes rubros:

- Datos del solicitante
- Recepción de las muestras
- Información del muestreo
- Descripción de las muestras
- Resultados del muestreo
- Liberación del informe

En el Anexo 6 se muestra un ejemplo de informe de muestreo propuesto para efectuar el muestreo de suelos para el análisis de herbicidas.

III. Conclusiones

El muestreo de suelos contaminados con herbicidas representa un conocimiento multidisciplinario en el área geoquímica ambiental.

Los puntos críticos son indispensables para la correcta realización del muestreo, la determinación y profundidad del estudio de estos es clave para poder cumplir con los objetivos del muestreo (representatividad de las muestras, extracción correcta, empaquetado y traslado).

En cuanto a las técnicas de recolección la mayoría de las guías proponen el método de zig-zag este método en plaguicida es el más común. Sin embargo, no es obligatorio utilizarlo, todo depende de los objetivos del muestreo. Es importante cuidar al obtener muestras que estas no estén cerca de alguna frontera ambiental ya que este factor si puede alterar drásticamente los resultados del muestreo.

Después de obtener la muestra, el periodo máximo registrado para extraer el analito es de 7 días. Sin embargo, esto dependerá del herbicida a estudiar, por lo que se tendrán que hacer pruebas experimentales para cada uno y determinar el tiempo óptimo.

Respecto al herbicida que se estudió se comprobó que la degradación del glifosato depende principalmente de la cantidad de materia orgánica que contiene los suelos, por ende, para este herbicida se recomienda usar contenedores de vidrio traslucido y trasportarlos a una temperatura menor a 4°C para disminuir la acción microbiana, además de extraer en un periodo menor a 7 días el herbicida del suelo.

Las fortalezas detectadas en el análisis de riesgo y en el análisis FODA es que tiene la información suficiente sobre el comportamiento general de los herbicidas en el suelo, las técnicas adecuadas de extracción, transporte y almacenado, además de contar con muestreadores capacitados para realizar esta tarea, sin embargo las debilidades y amenazas que se encontraron como de riesgo son debidas a las propiedades intrínsecas del suelo, el plaguicida y su interacción entre ellos, por lo que el mayor error al muestreo será atribuido a los efectos de matriz y en menor

proporción a factores relacionados con las actividades realizadas durante el muestreo.

La incertidumbre del muestreo es necesaria calcularla para identificar que tan dispersos están los valores obtenidos, principalmente por la heterogeneidad del suelo. Tanto la precisión como la exactitud están determinadas por el número de submuestras tomadas en el campo por lo tanto para reducir la incertidumbre será necesario un número mayor de muestras.

Se diseñaron documentos básicos en el muestreo como el protocolo de este, este documento nos permite estandarizar todos los protocolos y documentos necesarios durante el muestreo como el plan de muestreo, la cadena de custodia etc. El plan de muestreo establece las características del muestreo, el tipo, los puntos de muestreo, las características de empaquetado, lavado etc., por otro lado, la cadena de custodia nos permite identificar la muestra a partir que es extraída sirviendo este documento como trazador de las muestras hasta su entrada al laboratorio; estos documentos son necesarios para poder validar el muestreo y poderlo aplicar en un laboratorio de esta rama.

12 Trabajos citados

- Allegrini, M., Zabaloy, M., & Gomez, d. V. (2015). Ecotoxicological assessment of soil microbial community tolerance to glyphosate . *Science of the Total Environment*, 60-68.
- Aparicio, V., De Gerónimo, E., Marino, D., Primost, J. C., & Costa, J. (2013). Environmental fate of glyphosate and aminomethylphosphonic acid in surface waters and soil of agricultural basins. *Chemosphere*, 1866-1873.
- Aparicio, V., De Gorónimo, E., Guijarro, H. K., Pérez, D., Portocarrero, R., & Vidal, C. (2015). *Los plaguicidas agregados al suelo y su destino en el ambiente*. Buenos Aires: INTA.
- Borggaard, O., & Gimsing, A. (2008). Fate of Glyphosate in Soil and the Possibility of Leaching to Ground and Surface Waters: A Review. *Pest Management Science*, 441-456. .
- Cardona-Gallo, S. A. (2007). Obtención del coeficiente de carbono orgánico para diesel a través de isotermas de adsorción. *Dyna ISSN 0012-7353*, 74(153), 159-165.
- Casabe, N., Piola, L., Fuchs, J., Oneto, M., Pamparato, L., Basack, S., . . . Kesten, E. (2007). Ecotoxicological assessment of the effects of glyphosate and chlorpyrifos in an Argentine soya field. *Journal of soils and sediment*, 1-8.
- CENAVECE. (2011). *Centro Nacional de Vigilancia Epidemiológica y Control de Enfermedades*. Obtenido de Centro Nacional de Vigilancia Epidemiológica y Control de Enfermedades: <http://www.cenavece.salud.gob.mx>
- CENAVECE. (01 de Agosto de 2012). *Centro Nacional de Vigilancia Epidemiológica y Control de Enfermedades*. Obtenido de Centro Nacional de Vigilancia Epidemiológica y Control de Enfermedades: <http://www.cenavece.salud.gob.m>
- Cheng, H.-Y. (1990). Status of the rule in Kaon Decay. *International Journal of Modern Physics*, 495-582.
- CIAT. (1982). *Los Herbicidas: modo de acuar y síntomas de toxicidad*. Cali, Colombia: CIAT.
- COFEPRIS. (2016). *Catálogo de plaguicidas*. México.
- COFEPRIS. (2016). *COFEPRIS*. Obtenido de <http://www.cofepris.gob.mx/AZ/Paginas/Plaguicidas%20y%20Fertilizantes/CatalogoPlaguicidas.aspx>

- Cordero, M. J., Cabrera, P. N., Caraballo, C. I., & Manso, S. G. (2015). El muestreo estadístico, herramienta para proteger la objetividad e independencia de los auditores internos en las empresas cooperativas. *Revista Cooperativismo y Desarrollo*, 3(2).
- Costa, J., Knighton, R., & Prunty, L. (1994). Model comparison of unsaturated steady-state solute transport in a field plot. *Soil Science Society of America Journal*, 1277-1287.
- De Liñán, C. (2015). Vademécum de Productos Fitoranitarios y Nutricionales. En C. De Liñán, *Vademécum de Productos Fitoranitarios y Nutricionales* (págs. 198-199). Madrid: Ediciones Agrotécnicas, S.L.
- Di Fiori, E., Pizarro, H., Dos Santos, A. M., & Cataldo, D. (2012). Impact of the invasive mussel *Limnoperna fortunei* on glyphosate concentration in water. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 106-113.
- Ellison, S. L., M., R., & William, A. (1995). *Eurachem Guide: Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement*. Eurachem.
- Ellison, S. L., Roeslein, M., & Williams, A. (2000). *Eurachem/CITAC Guide: Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement*. Londres: Eurachem.
- Fait, A. (2004). *Organización Mundial de la Salud*. Obtenido de http://www.who.int/occupational_health/publications/es/pwh1sp.pdf
- Falcon Soil Technologies. (2014). *Falcon Soil Technologies*. Obtenido de Falcon Soil Technologies: <http://falconsoil.com/history-and-future-of-soil-sampling-probe/>
- FAO. (2006). *Código Internacional de Conducta para la Distribución y Utilización de Plaguicidas*. Roma: FAO FIAT PANIS. Obtenido de <http://www.fao.org/docrep/015/i2763s/i2763s17.pdf>
- Galmés, M. (20 de Junio de 2011). *FAO*. Obtenido de FAO: http://www.fao.org/fileadmin/templates/ess/ess_test_folder/Workshops_Events/Workshop_Montevideo/Metodos_de_muestroMG_2.pdf
- Garza, G. B., & Cervantes, H. P. (2015). Tendencia histórica del uso de plaguicidas. *Ciencia y Mar*, 67-74.
- Gaupp, B. M., Hofer, M., & Rewald, B. (2015). Glyphosate-based herbicides reduce the activity and reproduction of earthworms and lead to increased soil nutrient concentrations. *Scientific Reports*, 5.
- Giaccio, G., Lattera, P., Aparicio, V., & Costa, J. (2016). Glyphosate retention in grassland riparian areas is reduced by the invasion of exotic trees. *Phyton International Journal of Experimental Botany*, 85, 108-116.

- Gimsing, A., Borggaard, O., Jacobsen, O., Aamans, J., & Sorenses, J. (2004). Chemical and microbiological soil characteristics controlling glyphosate mineralisation in Danish surface soils. *Applied Soil Ecology*, 27(3), 233-242.
- Grøn, C., Hansen, J. B., Magnusson, B., Nordbotten, A., Krysell, M., Andersen, K. J., & Lund, U. (2006). *Uncertainty from sampling A Nordtest Handbook for Sampling Planners on Sampling Quality Assurance and Uncertainty Estimation*. Nordic Innovation Centre.
- Guzmán Alcantara, M. C. (2007). *La contaminación de suelos y aguas. su prevención con nuevas sustancias naturales*. Sevilla: Universidad de Sevilla.
- IAEA. (2004). *Soil sampling for environmental contaminants*. Austrea: NOTE.
- INEGI. (1990). *Chiapas, X Censo General de Población y Vivienda*. Distrito Federal: INEGI.
- INEGI. (Mayo de 2016). *Instituto Nacional de Estadística y Geografía*. Obtenido de Instituto Nacional de Estadística y Geografía: <https://www.inegi.org.mx/sistemas/bie/>
- INEN. (2013). *Plaguicidas. Muestreo*. Quito: Instituto Ecuatoriano de Normalización.
- INTA. (2013). Los plaguicidas agregados al suelo y su destino en el ambiente. *Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria*, 74.
- Islas, G. G. (2013). Determinación de glifosato y ácido aminometilfosfónico en suelos mediante hplc con derivatización pre-columna. (*Tesis de maestría*). Universidad Autónoma Del Estado de Hidalgo, Hidalgo.
- ISO. (1993). *Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement (GUM)*. Ginebra: ISO.
- ISO. (2015). *ISO 9000 Quality management systems -- Fundamentals and vocabulary*. International Organization for Standardization.
- Jerez B., J., & Mejiás B., J. (2006). *Guía para la toma de muestras de residuos de plaguicidas agua sedimento y suelo*. Recuperado el 24 de Julio de 2017, de <http://www.sag.cl/sites/default/files/GUIA%2520TOMA%2520MUESTRAS%2520PLAGUICIDAS.pdf>
- Johal, G., & Huber, D. (2009). Glyphosate effects on diseases of plants. *European Journal of Agronomy*, 144-152.
- La Jornada. (17 de Julio de 2010). Fertilizantes y herbicidas: cuestión de presupuesto. *La Jornada*.
- Martínez Poblete, X. V. (2013). *APLICACIÓN PRÁCTICA DE QUALITY RISK MANAGEMENT (Tesis de maestría)*. UNIVERSIDAD DE CHILE, Santiago, Chile.

- Martínez, P. K., López, S. N., Gutiérrez, R. M., & Morales, Z. E. (2017). Validación de un método para la determinación de glifosato, AMPA y glufosinato en suelos por CLAR con derivatización pre-columna. *Tendencia e Investigación en Química, I(3)*, QA146-QA-153.
- MINAM. (2014). *Ministerio del Ambiente*. Obtenido de Ministerio del Ambiente: www.minam.gob.pe/wp-content/.../04/GUIA-MUESTREO-SUELO_MINAM1.pdf
- Octavio, R., Pedro, R., Guadalupe, P., & Gustavo, O. (s.f.). Daños a la salud por plaguicida. En R. Octavio, R. Pedro, P. Guadalupe, & O. Gustavo, *Rivero Octavio; Rizo Pedro; Ponciano Guadalupe; Oláiz Gustavo*. Manual Moderno.
- Okada, E., Costa, J., & Bedmar, F. (2016). Adsorption and mobility of glyphosate in different soils under no-till and conventional. *Geoderma*, 78-85.
- Ongley, E. (1997). Lucha Contra la Contaminación Agrícola de los Recursos Hídricos. (Estudio FAO Riego y Drenaje-55). En E. Ongley, *Lucha Contra la Contaminación Agrícola de los Recursos Hídricos. (Estudio FAO Riego y Drenaje-55)*. Roma: FAO. Obtenido de Capítulo 4- Los plaguicidas, en cuanto contaminantes del agua.
- Ortega, C. J., Espinosa, T. F., & López, C. I. (1994). El control de los riesgos para la salud generados por los plaguicidas organofosforados en México: retos ante el tratado de libre comercio . *Salud Pública de México* , 624-632.
- Ortíz, I., Ávila, C. M., & Torres, L. (2013). Plaguicidas en México: usos, riesgos y marco regulatorio. *Revista Latinoamericana de Biotecnología Ambiental y Algal, Vol. 4 (1)*, 26-46.
- Ortiz, I., Avila, C. M., & Torres, L. G. (2014). Plaguicidas en México: usos, riesgos y marco regulatorio. *Revista Latinoamericana de Biotecnología Ambiental y Algal, 4(1)*, 26-46.
- Peruzzo, P., Porta, A., & Ronco, A. (2008). Levels of glyphosate in surface waters, sediments and soils associated with direct sowing soybean cultivation in north pampasic region of Argentina. *Environmental Pollution*, 61-66.
- Pitard, P. L. (2001). *A Primer for Sampling Solids, Liquids and Gases – Based on the Seven Sampling Errors of Pierre*. USA: ASA SIAM.
- Ramírez Rojas, J. L. (2009). Procedimiento para la elaboración de un análisis FODA como una herramienta de planeación estratégica en las empresas. *Revista Ciencia Administrativa*, 54-61.
- Ramsey, M. H. (1998). Sampling as a source of measurement uncertainty: techniques for quantification and comparison with analytical sources. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 97-104.

- Ramsey, M. H., & Argyraki, A. (1997). Estimation of measurement uncertainty from field sampling: implications for the classification of contaminated land. *Science of the Total Environment*, 243-257.
- Ramsey, M. H., & Ellison, S. L. (2007). *Guide: Measurement uncertainty arising from sampling: a guide to methods and approaches* Eurachem. Eurachem/EUROLAB/CITAC/Nordtest/AMC.
- Ratcliff, A., Busse, M., & Shestak, C. (2006). Changes in microbial community structure following herbicide (glyphosate) additions to forest soils. *Applied Soil Ecology*, 34, 114-124.
- Riquelme Leiva, M. (Diciembre de 2016). *FODA: Matriz o Análisis FODA – Una herramienta esencial para el estudio de la empresa*. Obtenido de FODA: Matriz o Análisis FODA – Una herramienta esencial para el estudio de la empresa: <http://www.analisisfoda.com/>
- Rivero, O., Rizo, P., Ponciano, G., & Oláiz, G. (2001). Daños a la salud por plaguicida. En O. Rivero, P. Rizo, G. Ponciano, & G. Oláiz, *Daños a la salud por plaguicida*. Manual Moderno.
- Rivero, O., Rizo, P., Ponciano, G., & Oláiz, G. (2010). *Daños a la salud por plaguicida*. Manual Moderno.
- S.L., E. a. (2018). *Terralia Información actualizada del sector*. Obtenido de Terralia Información actualizada del sector: https://www.terralia.com/agroquimicos_de_mexico/view_composition?book_id=3&composition_id=12675
- Salazar, L. N., & Aldana, M. M. (2011). Herbicida Glifosato: Usos, toxicidad y regulación. *Revista de Ciencias Biológicas y de la Salud*, 23-28.
- Sasal, M., Andriulo, A., Wilson, M., & Portela, S. (2010). Pérdidas de glifosato por drenaje y escurrimiento en Molisoles bajo siembra directa. *Información Tecnológica*, 135-142.
- Sasal, M., Demonte, L., Cislighi, A., Gabioud, E., Oszust, J., Wilson, M., . . . Repetti, M. (2015). Glyphosate loss by runoff and its relationship with phosphorus fertilization. *Journal of Agricultural and Food*, 4444-4448.
- Secretaría de Economía. (2016). NMX-AA-132-SCFI-2016. Muestreo de suelos para la identificación y cuantificación de metales y metaloides, y manejo de muestra. México.
- SEMARNAT. (2013). *Informe de la Situación del Medio Ambiente en México. Compendio de Estadísticas Ambientales. Indicadores Clave y de Desempeño Ambiental*.

- SEMARNAT. (2016). *Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales*. Obtenido de Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales: https://apps1.semarnat.gob.mx:445/dgeia/indicadores17/conjuntob/indicador/02_agua/2_2_5.html
- SIGWEB. (2011). *Matriz de Riesgos, Evaluación y Gestión de Riesgos*. Obtenido de SIGWEB: <http://www.sigweb.cl/wp-content/uploads/biblioteca/MatrizdeRiesgo.pdf>
- SNVE. (2007). Secuelas de la intoxicación por plaguicidas (mutaciones genéticas, esterilidad, neurotoxicidad, cancer). *Epidemiología: Sistema único de información*, 1-4.
- Soil Association. (2015). *Soil Association*. Obtenido de Soil Association: <https://www.soilassociation.org/media/7229/glyphosate-and-soil-health-a-summary1docx.pdf>
- Tan, K. H. (1996). *soil sampling, preparation and analysis*. Georgia: marcel Dekker, Inc.
- UNINET. (1988). NOM-AA-105-1988. Plaguicidas determinación de residuos en suelo. México.
- Zabaloy, M., & Gómez, M. (2005). Diversity of rhizobia isolated from an agricultural soil in Argentina based on carbon utilization and effects of herbicides on growth. *Biology Fertility Soils*, 83-88.

Anexo 1. Glifosato

El glifosato es la sal isopropilamina de N-(fosfometil)glicina, con un peso molecular de 228.18 g/mol, es un herbicida no selectivo, sistémico de acción foliar, es decir, ingresa a la planta a través de las hojas para después migrar a otras partes del tejido vegetal donde será mínimamente metabolizado (COFEPRIS, 2016). Está clasificado como herbicida, creado para el uso agrícola. Su uso global se ha multiplicado por 15 desde 1996, cuando se introdujeron los cultivos “Roundup Ready” tolerantes al glifosato genéticamente modificados (Soil Association, 2015).

En 2015 el glifosato fue clasificado como probablemente carcinogénico para los humanos por la Agencia Internacional para la Investigación sobre el cáncer a través de una revisión de la evidencia existente de estudios de humanos y animales expuestos a este plaguicida. Sin embargo, el conocimiento existente sobre el glifosato no es suficiente para establecer los riesgos a la salud y al medio ambiente (Soil Association, 2015). En el ámbito regulatorio la Agencia de Protección ambiental de los Estados Unidos de América (EPA), consideran al glifosato como de toxicidad clase II, toxicidad aguda dérmica y oral relativamente baja. En nuestro país la COFEPRIS, consideran al glifosato como un herbicida de la clasificación fosfometilglicina grado IV de toxicidad (ligeramente toxico) (COFEPRIS, 2016).

Se cree que es exclusivo de las plantas y algunos microorganismos incluidas bacterias, algas, hongos etc. Sin embargo, se han encontrado mecanismos que demuestran que los herbicidas a base de glifosato tienen afectaciones biológicas en los mamíferos y alteraciones ecológicas de invertebrados acuáticos y además tiene un impacto negativo en larvas de anfibios y lombrices de tierra (Gaupp, Hofer, & Rewald, 2015). En términos de persistencia del glifosato en el medio ambiente, la Comunidad Europea reporta un $t_{1/2}$ de 4 a 180 días.

La principal vía de biodegradación del glifosato se encuentra mediante la ruptura del enlace C-N para producir glioxilato y AMPA que eventualmente se degrada a agua, dióxido de carbono, formaldehído y fosfato. Una segunda ruta que también puede ocurrir es ruptura a través del enlace C-P que da lugar a la formación de fosfato y

glicina. Ambos procesos de degradación se realizan bajo condiciones aerobias y anaerobias, Figura 1A (Islas, 2013).

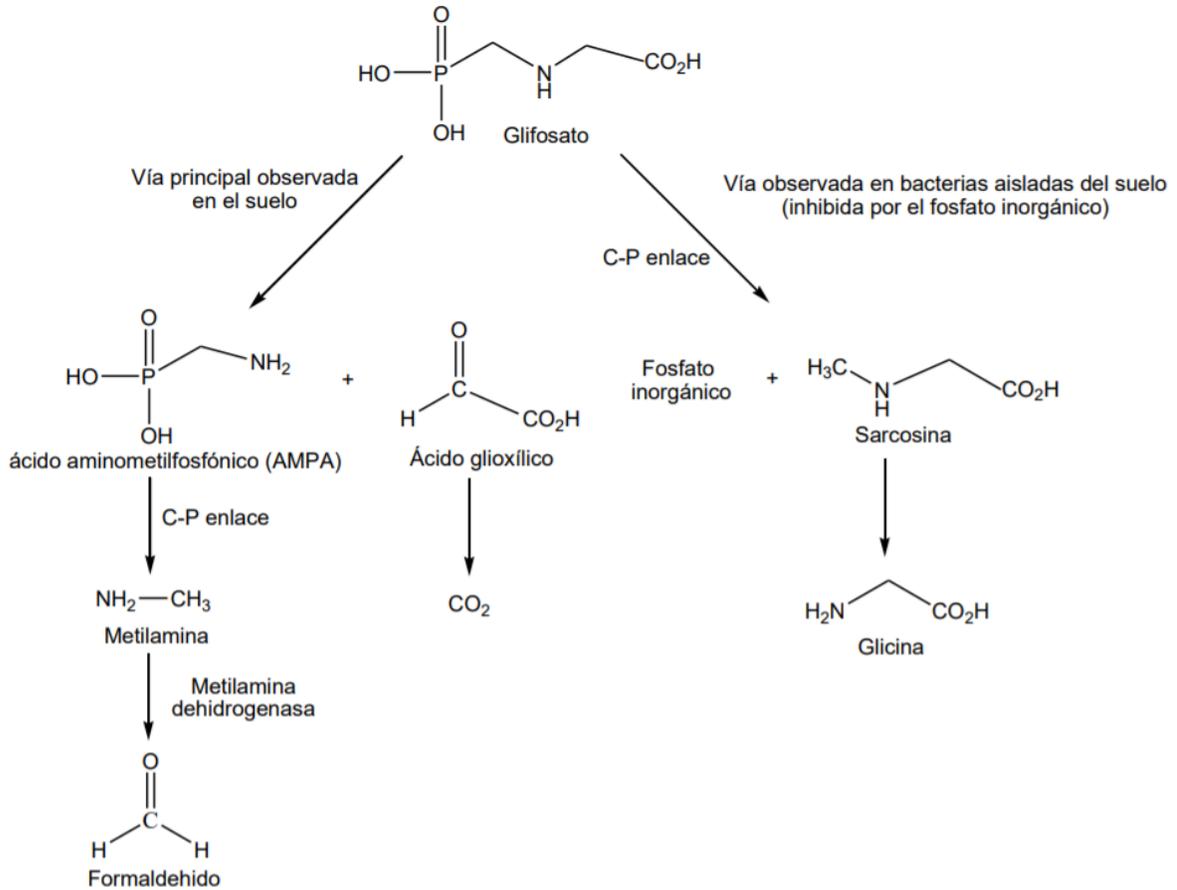


Figura 1A. Vías de degradación del glifosato
Tomado de: (Islas, 2013)

La degradación del glifosato tiene cierta variabilidad debido a una variedad de factores. Existe cierta evidencia de que la tasa de degradación está correlacionada con el tamaño de la población de bacterias en los suelos (Gimsing, Borggaard, Jacobsen, Aamans, & Sorenses, 2004). En general, se cree que la adsorción de glifosato en las partículas del suelo disminuye la degradación, pero el glifosato que se ha adsorbido aún puede ser degradado por los microorganismos. Las tasas variarán con las características topográficas que afectan la disponibilidad de agua, tipos de suelo y aumentarán con la temperatura (Borggaard & Gimsing, 2008)

La movilidad del glifosato en el suelo tiene fuertes características de sorción (proceso mediante el cual una sustancia se adhiere a otra e incluye tanto adsorción como absorción), lo que reduce el riesgo de lixiviación. Sin embargo, bajo ciertas circunstancias el glifosato se filtra hacia capas más profundas de suelo, hasta llegar al agua superficial. El nivel de sorción depende de varias características del suelo como el contenido mineral, pH, condiciones redox del suelo, contenido de fosfatos los cuales pueden entrar en competencia con el glifosato por los sitios de sorción y posiblemente materia orgánica del suelo (Salazar & Aldana, 2011)

Se ha identificado que el uso de glifosato como control de malezas en los sistemas agrícolas ha llevado a una mayor severidad o reaparición de las enfermedades de los cultivos (Johal & Huber, 2009). Actualmente hay evidencia que sugiere que no es solo la interrupción directa de la vía metabólica del ácido shikímico (responsable de las propiedades herbicidas del glifosato). Muchas de las defensas de las plantas dependen de la vía del ácido shikímico, y como el glifosato bloquea esta vía, es concebible que el glifosato haga que las plantas sean más susceptibles a los patógenos (Johal & Huber, 2009)

Respecto a los organismos con potencialidades para degradar el glifosato, en suelos argentinos se identificó una cepa del género *Bradyrhizobium* capaz de crecer en glifosato como única fuente de carbono y energía (Zabaloy & Gómez, 2005). En ambientes acuáticos se probó, en condiciones de laboratorio, la capacidad del mejillón dorado, *Limnoperna fortunei*, para reducir la concentración de glifosato (Di Fiori, Pizarro, Dos Santos, & Cataldo, 2012). Este organismo respondió con la activación de la función filtradora y rápidamente mineralizó el herbicida, debido en parte a los microorganismos presentes en el biofilm de sus valvas. Este resultado preliminar tendría dos implicancias ecológicas importantes: primero, la rápida disipación del glifosato en el agua disminuiría su efecto negativo en organismos sensibles y segundo, la presencia de este mejillón aceleraría la biodisponibilidad de fósforo para ser usado por los organismos autótrofos (Di Fiori, Pizarro, Dos Santos, & Cataldo, 2012).

La evidencia científica sobre el impacto del glifosato en el suelo y la vida del suelo está lejos de ser concluyente. Las investigaciones indican posibles impactos en el aumento de las enfermedades de los cultivos, el cambio en la composición y el funcionamiento de las especies de microorganismos del suelo y los ecosistemas, y estudios recientemente publicados muestran un impacto negativo en las lombrices de tierra. Los científicos que trabajan en este campo están pidiendo que se realicen investigaciones futuras. Esto es urgente dado el uso generalizado y pesado de glifosato en todo el mundo (Soil Association, 2015).

El glifosato tiene la capacidad de translocarse del tejido vegetal (raíz) hacia el suelo e incrementa la persistencia de dos a seis veces en suelos en los que pudiesen existir restos de plantas a los que previamente se les aplicó el herbicida (Salazar & Aldana, 2011). El glifosato una vez en el suelo puede removilizarse por competencia con el fósforo, lo cual podría representar una ruta de transferencia adicional del herbicida hacia plantas no consideradas, esto estará fuertemente influenciado por las características del suelo como potencial de fijación de fósforo, contenido de hierro disponible para la planta, pH, capacidad de intercambio catiónico, contenido de arena y materia orgánica del suelo (Salazar & Aldana, 2011).

Uso actual en México

La COFEPRIS autoriza el uso de glifosato en acciones urbanas, de jardinería y agricultura. En este último para la destrucción de malezas de los cultivos de maíz, frijol, trigo, cítricos, tomate, vid, sorgo y papa, entre otros. Es comercializado diferentes nombres comerciales y en presentaciones de concentrado soluble, gránulo soluble, líquido soluble, polvo soluble, solución concentrada y solución acuosa las cuales se expanden en concentraciones de 350 a 750 gramos de ingrediente activo por litro o por kilogramo (Salazar & Aldana, 2011).

En lo que respecta al medio ambiente, COFEPRIS menciona que el glifosato es ligeramente tóxico a aves y ligeramente persistente (14 a 22 días). Además, en otros se demuestra la presencia de residuos de glifosato después de su aplicación en alimentos tales como fresas, arándanos, cereales, frambuesas, lechugas, zanahorias y cebada (Salazar & Aldana, 2011).

Anexo 2. Estimación del tiempo de retención de las muestras de suelo para determinación de glifosato

A. Determinación de glifosato por Cromatografía de líquidos de alta resolución

La metodología para la determinación de glifosato en suelos fue adaptada de “Validación de un método para la determinación de glifosato, AMPA y glufosinato en suelos por CLAR con derivatización pre-columna” (Martínez, López, Gutiérrez, & Morales, 2017). En la Figura 2A se muestra un diagrama de la experimentación.



Figura 2A. Formación de derivados y análisis por CLAR

Preparación de las muestras de suelo

Se prepararon muestras adicionadas de suelo con glifosato, ya que los suelos utilizados no contenían este contaminante. En la Figura 2B se muestra un diagrama general de cómo se lleva a cabo la extracción de glifosato de las muestras de suelo.



Figura 2B. Preparación de muestra

B. Determinación del contenido de materia orgánica

La metodología fue tomada de la “Norma Oficial Mexicana NOM-021-RECNAT-2000, Que establece las especificaciones de fertilidad, salinidad y clasificación de suelos. Estudios, muestreo y análisis”, a través de la determinación de carbono orgánico en el suelo a través del método de Walkley y Black. Este método se basa en la oxidación de carbono orgánico con dicromato de potasio en medio ácido, posteriormente el dicromato sobrante es titulado con sulfato ferroso usando como indicador difenilamina, en la Figura 2C se muestra el diagrama experimental.

El porcentaje de carbono orgánico se calcula a partir de la siguiente ecuación:

$$\% C \text{ Orgánico} = \left(\frac{B - T}{g} \right) (N)(0.39) mcf$$

Donde:

B = Volumen de sulfato ferroso gastado para valorar el blanco de reactivos (ml)

T = Volumen exacta del sulfato ferroso gastado para valorar la muestra (ml)

N = Normalidad exacta del sulfato ferroso (Valorar por separado al momento de analizar las muestras)

g = Peso de la muestra empleada (g)

mcf = factor de corrección de humedad

El porcentaje de materia orgánica se calcula a partir de la siguiente ecuación:

$$\% \text{ Materia orgánica} = \% \text{ C. Orgánico} * 1.724$$

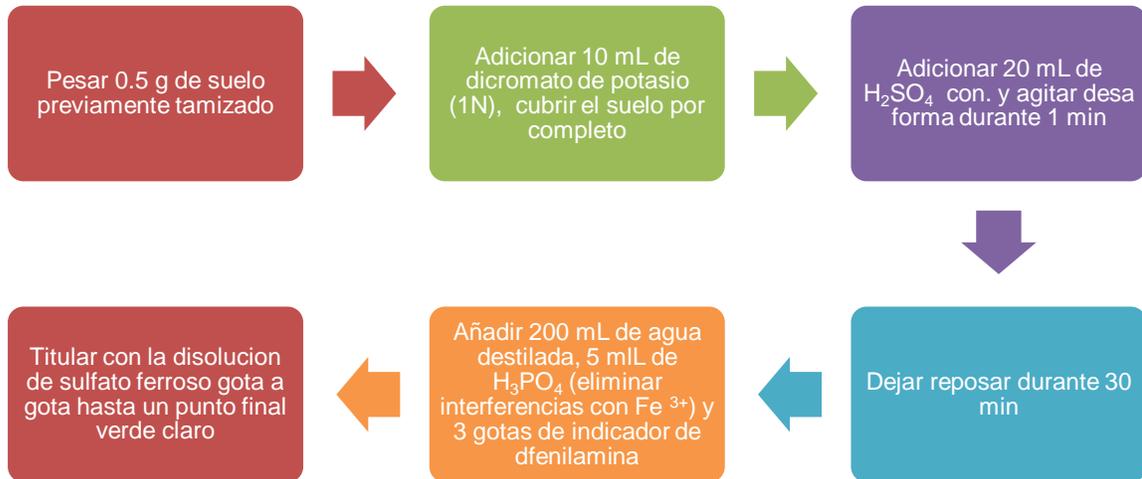


Figura 2C. Determinación de materia orgánica

Anexo 3. Análisis de riesgos

Análisis FODA

El análisis FODA (Fortalezas, Oportunidades, Debilidades y Amenazas), surge con la finalidad de tener en conocimiento del porqué la planificación corporativa, de una organización un mercado o sencillamente de una persona, a largo plazo fracasaba (Riquelme Leiva, 2016). El objetivo primario del análisis FODA consiste en obtener conclusiones sobre la forma en que el objeto estudiado será capaz de afrontar los cambios y las turbulencias en el contexto, (oportunidades y amenazas) a partir de sus fortalezas y debilidades internas (Riquelme Leiva, 2016).

Para llevar a cabo un análisis FODA es conveniente establecer los conceptos de las variables fundamentales que se utilizan, a saber: fortalezas, oportunidades, debilidades y amenazas. Se inicia con los conceptos de las variables internas y luego con las externas, por razón de agrupar los conceptos dentro de su misma categoría (Ramírez Rojas, 2009). Las variables internas son:

- **Fortalezas.** Es algo en lo que la organización es competente, se traduce en aquellos elementos o factores que estando bajo su control, mantiene un alto nivel de desempeño, generando ventajas o beneficios, con posibilidades atractivas en el futuro. Las fortalezas pueden asumir diversas formas como: recursos humanos maduros, capaces y experimentados, habilidades y destrezas importantes para hacer algo, activos físicos valiosos, finanzas sanas, sistemas de trabajo eficientes, costos bajos, productos y servicios competitivos, imagen institucional reconocida, convenios y asociaciones estratégicas con otras organizaciones, etc.
- **Debilidad.** Significa una deficiencia o carencia, algo en lo que la organización tiene bajos niveles de desempeño y por tanto es vulnerable, denota una desventaja ante la competencia, con posibilidades pesimistas o poco atractivas para el futuro. Constituye un obstáculo para la consecución de los objetivos, aun cuando está bajo el control de la organización. Al igual que las

fortalezas éstas pueden manifestarse a través de sus recursos, habilidades, tecnología, organización, productos, imagen, etc.

Las oportunidades y amenazas son variables externas que constituyen los límites determinados por el sector productivo a que pertenece una entidad, y el entorno general que define el ambiente competitivo.

- **Oportunidades.** Son aquellas circunstancias del entorno que son potencialmente favorables para la organización y pueden ser cambios o tendencias que se detectan y que pueden ser utilizado ventajosamente para alcanzar o superar los objetivos. Las oportunidades pueden presentarse en cualquier ámbito, como el político, económico, social, tecnológico, etc., dependiendo de la naturaleza de la organización, pero en general, se relacionan principalmente con el aspecto mercado de una organización. El reconocimiento de oportunidades es un reto para los administradores debido a que no se puede crear ni adaptar una estrategia sin primero identificar y evaluar el potencial de crecimiento y utilidades de cada una de las oportunidades prometedoras o potencialmente importantes.
- **Amenazas.** Son factores del entorno que resultan en circunstancias adversas que ponen en riesgo el alcanzar los objetivos establecidos, pueden ser cambios o tendencias que se presentan repentinamente o de manera paulatina, las cuales crean una condición de incertidumbre e inestabilidad en donde la organización tiene muy poca o nula influencia, las amenazas también, pueden aparecer en cualquier sector como en la tecnología, competencia agresiva, productos nuevos más baratos, restricciones gubernamentales, impuestos, inflación, etc.

Análisis de Riesgos

El análisis del riesgo busca establecer la probabilidad de ocurrencia de los riesgos y las consecuencias de ellos y sus posibles impactos al resultado, calificándolos y evaluándolos para establecer el nivel de riesgo y las acciones que conformarán el plan de tratamiento a implementar. El análisis del riesgo dependerá de la información obtenida en el formato de identificación de riesgos y los aportes en el muestreo de

suelos contaminados con herbicidas. Teniendo en cuenta lo anterior, la responsabilidad del análisis será de todos los colaboradores durante el muestreo.

Se establecieron dos aspectos a tener en cuenta en el momento de evaluar o analizar los riesgos: la Probabilidad y el Impacto. La Probabilidad puede ser medida con criterios de Frecuencia, es decir el número de veces que ha sucedido en un periodo de tiempo, o de Factibilidad teniendo en cuenta la presencia de factores internos y externos que pueden propiciar el riesgo, aunque éste no se haya materializado. El Impacto se mide según el grado en que las consecuencias o efectos pueden perjudicar a la organización si se materializa el riesgo, los criterios para la evaluación de la probabilidad usadas en este trabajo se muestran en la Tabla 3A, y en la Tabla 3B se muestran los criterios para el impacto.

Tabla 3A. Criterios para la evaluación de la probabilidad del análisis de riesgos

Valor de la probabilidad	Nivel de la probabilidad	Descripción	Frecuencia
1	Raro	El evento puede ocurrir solo en circunstancias excepcionales	Bajo
2	Improbable	El evento puede ocurrir en algún momento	Bajo
3	Posible	El evento podría ocurrir en algún momento	Medio
4	Probable	El evento probablemente ocurrirá en la mayoría de las circunstancias	Alto
5	Casi seguro	Se espera que el evento ocurra en la mayoría de las circunstancias	Alto

Tabla 3B. Criterios para la calidad del impacto en análisis de riesgos

Valor del impacto	Nivel de impacto	Descripción
1	Insignificante	Si el hecho llegara a presentarse, tendría consecuencias o efectos mínimos sobre la entidad
2	Menor	Si el hecho llegara a presentarse, tendría bajo impacto o efecto sobre la entidad
3	Moderado	Si el hecho llegara a presentarse, tendría medianas consecuencias o efectos sobre la entidad
4	Mayor	Si el hecho llegara a presentarse, tendría altas consecuencias o efectos sobre la entidad
5	Catastrófico	Si el hecho llegara a presentarse, tendría desastrosas consecuencias o efectos sobre la entidad

Una vez establecidos los valores de impacto para la probabilidad y la calidad se realizará una matriz de riesgos donde se le asignará un valor numérico (del 1 al 5), Tabla 3C.

Tabla 3C. Matriz de calificación, evaluación y respuesta de riesgos

NIVEL DE RIESGO	Escala		Cálculo [ei]*[p]
	D	Riesgo tolerable (Aceptar riesgo)	≤ 5
	C	Riesgo moderado (Aceptar riesgo con controles)	6-1
	B	Riesgo importante (no deseable)	9-14
	A	Riesgo Crítico	≥ 15

Como se ha señalado, el riesgo tiene diferentes impactos dependiendo de la importancia que represente para la actividad que se está desarrollando y también, en la etapa de desarrollo en que se encuentre. Sin embargo, hay que considerar que el riesgo no es una certeza sino más bien una posibilidad.

Anexo 4. Plan de muestreo

Datos del Solicitante

Cliente	LABQA-FQ		
Dirección:	Av. Universidad No. 3000, Universidad Nacional Autónoma de México, C.U.,		
	Ciudad de México, 04510 Del. Coyoacán		
Contacto:	Agatha Ruiz		
Teléfono:	56224336	Correo electrónico:	labqa@yahoo.com

Información del Plan de Muestreo

Fecha de elaboración:	2018-11-09
Lugar de elaboración:	LABQA-Facultad de Química
Responsables de la elaboración (nombre y firma):	José Negrete Hernández Supervisión: M. en C. Norma Ruth López Santiago

Información del Muestreo

Fecha del muestreo:	2018-11-10
Responsable de muestreo:	M. en C. Norma Ruth López Santiago
Muestreador (s):	José Negrete Hernández Supervisión: M. en C. Norma Ruth López Santiago
Tipo de muestreo a desarrollar:	Exploratorio en área urbana, menor a 0.1 ha (primera fase, muestreo superficial)
Norma o método de referencia:	Información previa investigada

Propósito del muestreo

El objetivo del muestreo es obtener muestras representativas del sitio de estudio para determinar la presencia de contaminación por plaguicidas en específico el herbicida glifosato y su posterior conservación y análisis.

Análisis a realizar y métodos de medición correspondientes

Determinación de glifosato por cromatografía de líquidos de alta resolución (CLAR) con derivatización precolumna

Parámetros de campo

No aplica

Características del área de estudio

Zona urbana ubicada entre la Coordinación de la Investigación Científica y el Instituto de Fisiología, dentro de instalaciones de la Universidad Nacional Autónoma de México.



Superficie del área de estudio

Menor a 0.1 ha

Diseño del muestreo

Descripción	En esta etapa se llevará a cabo un muestreo exploratorio en primera fase siguiendo los lineamientos establecidos en la investigación realizada en la tesis Para el muestreo se elaboró un mapa de imagen de satélite con la ubicación georeferenciada (en coordenadas UTM sistema WGS-84) de las muestras de suelos a recolectar. En cada punto de muestreo se registrará la coordenada UTM mediante el uso de un equipo de Sistema de Posicionamiento Global (GPS).
Materiales y equipo:	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Frascos ámbar de boca ancha ▪ Palas de plástico (plástico ABS) o acero inoxidable ▪ Tamiz malla 10 ▪ Cepillo para limpieza del material ▪ Etiquetas plastificadas ▪ Cinta de inviolabilidad ▪ Plumas ▪ Cámara digital ▪ Mapa de la zona de muestreo con la ubicación georeferenciada de cada punto ▪ Tina para lavado de material ▪ Franela
Equipo de seguridad:	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Calzado cerrado ▪ chaleco reflejante ▪ Overol o camiseta ▪ Guantes de nitrilo ▪ Casco
Técnica de muestreo:	El plan de muestreo se propuso de acuerdo a lo establecido en la investigación bibliográfica establecida a lo largo de esta tesis.

	<p>Se tomarán 5 muestras superficiales (0-5 cm a partir de la superficie) simples, de acuerdo a lo establecido en el Procedimiento de Muestro LABQA-PIII-MP-01. Especificaciones para muestreo exploratorio.</p> <p>La distribución de los puntos de muestreo será de acuerdo al método sistemático, utilizando un patrón geométrico.</p> <p>La técnica general para la toma de las muestras consiste en ubicar con equipo GPS (previamente se debe verificar la precisión del GPS, con un punto de referencia) el punto de muestreo y se procede a la toma de la muestra.</p> <p>En la libreta de campo se registra la coordenada en UTM-WGS84 del punto de muestreo y las características del sitio y del suelo. Se genera la memoria fotográfica y se realiza la limpieza del material con el cepillo detergente libre de fosfatos y agua destilada entre muestra y muestra.</p>
Tipo de muestreo y justificación:	Muestreo exploratorio primera fase. La selección del tipo de muestreo radica en obtener las muestras representativas y valorar la posible contaminación por glifosato en el sitio de estudio.
Método de distribución de los puntos de muestreo y su justificación:	Muestras superficiales: se seguirá una distribución sistemática para asegurar que la población está representada en forma total y uniforme dado que no existe información previa.

Información de las muestras

Tipo de envases:	Frasco de vidrio con tapa para sellado hermético
Preservación de las muestras:	Temperatura igual o menor a 4°C
Tiempo máximo de análisis:	5 días
Transporte de las muestras:	Terrestre

Relación de muestras superficiales

ID	CLAVE	X	Y
1	E-exp-01	481359	2137076
2	E-exp-02	481342	2137078
3	E-exp-03	481344	2137068
4	E-exp-04	481386	2137074
5	E-exp-05	481386	2137086
6	E-exp-04 dup	481386	2137074

Control de calidad en el muestreo superficial

Se tomará 1 muestra duplica para el muestreo superficial y que corresponde al 5 % del total de las muestras a tomar. Al ser el primer muestreo de suelos contaminados con glifosato se tomarán las siguientes muestras como parte del control de calidad: 1 muestras colocada, blancos de lavado después de recolectar una muestra, blanco de viaje, muestra de fondo y un duplicado extra depositado en diferentes contenedores.

Mapa ubicación de las muestras superficiales



Figura 2. Plano georreferenciado de ubicación de muestras superficiales.

Punto de verificación GPS

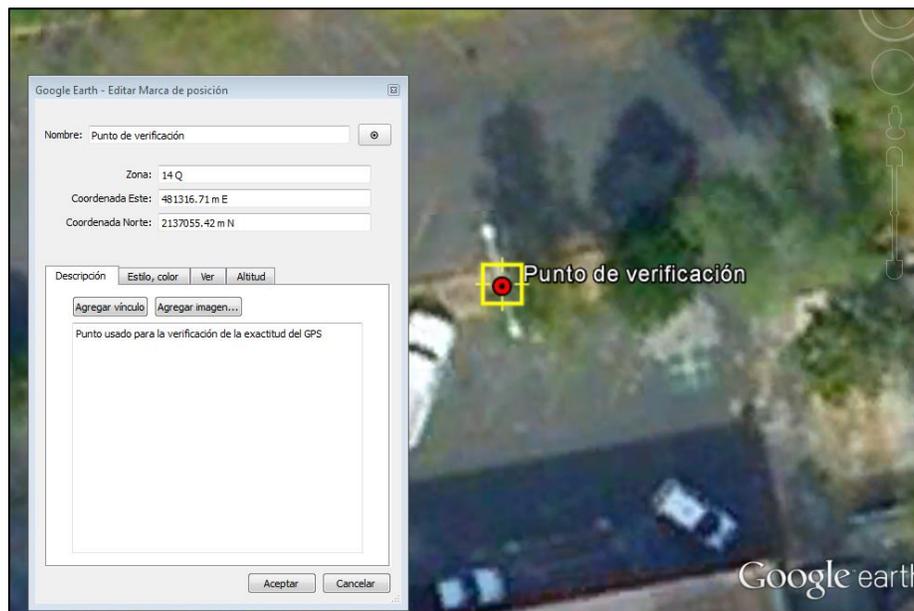


Figura 3. Ubicación de sitio de verificación de GPS, con coordenadas: 481317 E y 2137055 N, UTM WGS84, zona 14Q

Justificación de ubicación y profundidad de los puntos de muestreo

Se trata de la primera fase de un muestreo exploratorio cuyo objetivo es evaluar la posible presencia de contaminación por herbicidas en el área de estudio. Se sugiere establecer una profundidad de muestreo a un intervalo de 0-5 cm a partir de la superficie, adicionalmente señalada que se debe muestrear en parques, jardines públicos, jardines particulares, jardineras, cajetes y/o banquetas y calles con suelos expuestos en áreas urbanas.

Custodia de las muestras

Al momento de recolectar la muestra se garantiza la integridad de la misma al cerrar la bolsa contenedora con cinta de empaque o frasco de vidrio tipo ámbar, sobre cualquiera de estos contenedores se coloca la etiqueta de identificación y cinta de seguridad a fin de garantizar su inviolabilidad y se coloca dentro de una segunda bolsa que se cierra con cinta de empaque.

Al finalizar los trabajos de toma de muestras se procede a elaborar la cadena de custodia de las mismas para su entrega a los laboratorios correspondientes y en el mismo sentido se verifica alguna omisión u error en la toma y/o el registro de cada muestra y de su ubicación.

En campo, los puntos de muestreo podrán ser reubicados debido a situaciones que dificulten la toma de la muestra o para obtener una mejor caracterización de la zona. En estos casos, las razones de la reubicación serán asentadas en la libreta de campo y en el informe de muestreo.

Aseguramiento y control de calidad de las muestras

Duplicado 5 % de muestras.

Llenado de formato aseguramiento de calidad

Análisis de riesgos

Dado que la zona de muestreo se encuentra en una zona urbana de bajo riesgo, el muestreador debe usar el equipo básico de seguridad personal (chaleco reflejante, calzado cerrado). Del mismo modo, en todo momento las cuadrillas tendrán acceso a un botiquín básico.

En caso de lluvia y específicamente tormenta eléctrica el muestreo deberá ser suspendido para garantizar la integridad del personal.

Actividades y tiempos de ejecución

Actividad	Tiempo de ejecución
1. Verificación de GPS	10 min
2. Ubicación y toma de muestras	8 h
3. Llenado de cadena de custodia	30 min
4. Aseguramiento de la calidad del muestreo	10 min

Definición de las responsabilidades del personal involucrado en cada actividad

M. en C. Norma Ruth López Santiago. Responsable de muestreo. Supervisión. Toma de muestra.

Registro en bitácora

José Negrete Hernández. Toma de muestra. Registro en bitácora.

Procedimiento de lavado de equipo

Para cada toma de muestra el material se debe lavar de acuerdo al siguiente procedimiento:

1. Retirar el exceso de suelo adherido en el material de muestreo con agua destilada
2. Lavar el material con detergente libre de fosfatos, asegurando la limpieza total con ayuda de un cepillo.
3. Enjuagar con agua destilada
4. Secar la herramienta de muestreo
5. Antes de la siguiente toma de muestra se debe purgar la herramienta de muestreo

Liberación del Plan de Muestreo

El plan de muestreo se realizó con los métodos y procedimientos aquí asentados.

Anexo 5. Protocolo para la toma de muestras de suelo para el análisis de herbicidas

1. Introducción

Este protocolo de muestreo fue diseñado para suelos contaminados con herbicidas. Contempla generalidades elementales para una buena toma de muestra, su extracción y conservación hasta la entrega en el laboratorio. Este procedimiento es aplicable para la obtención y el manejo de muestras, que permitan la caracterización de suelos del área de estudio, a través de la identificación y cuantificación de herbicidas.

2. Definiciones

- 2.1 **Área de estudio.** Área delimitada por un especialista la cual es contenedora del analito de interés.
- 2.2 **Horizontes.** Capas de suelo formadas por efectos de diferentes procesos de intemperismo y erosión, estos tienen diferentes características fisicoquímicas tangibles a los sentidos.
- 2.3 **Libreta de campo.** También bitácora de muestreo. Cuaderno en el cual se registran los datos y las actividades relacionadas con la toma de muestra.
- 2.4 **Muestra simple.** Material obtenido de un solo punto de muestreo.
- 2.5 **Muestra compuesta.** Es una muestra que se obtiene al mezclar un número determinado de muestras simples.
- 2.6 **Perfil de suelo.** Se refiere a la ordenación vertical de los diferentes horizontes o capas de suelo los cuales presentan características particulares.
- 2.7 **Punto de muestreo.** Lugar específico donde se toma una o varias muestras, ya sean superficiales o verticales.
- 2.8 **Suelo.** Conjunto de materia formados a través de procesos de intemperismo y erosión originados por cambios físicos y químicos del regolito, ya sea de forma natural o antropogénico, compuesto por partículas inorgánicas, material orgánico, agua, aire y organismos.
- 2.9 **Suelo expuesto.** Suelo que no está cubierto por concreto, asfalto o materiales similares no naturales.
- 2.10 **Textura del suelo.** Es la porción relativa de los diferentes tamaños de partículas minerales (grava, arena, limo, arcilla) en un suelo.
- 2.11 **Cadena de custodia.** Procedimiento documentado de la obtención de muestras, su transporte, conservación y entrega de éstas al laboratorio para la realización de pruebas de análisis fisicoquímico, realizado por los muestreadores capacitados.
- 2.12 **Derrame.** Cualquier descarga, liberación, rebose o vertido debido a una práctica inadecuada o hecho accidental de hidrocarburos o líquidos peligrosos en el suelo.
- 2.13 **Envase.** Recipiente de diferente material, forma y tamaño destinado a contener muestras de suelos para su conducción desde el lugar de muestreo hacia el laboratorio, y que reúne características para conservar las propiedades de la muestra a ser analizadas.
- 2.15 **Muestra simple:** Las muestras colectadas en un tiempo y en un lugar particular son llamadas muestras simples. Este tipo de muestras representa las condiciones puntuales de una muestra

de la población en el tiempo que fue colectado. Estas muestras siempre se aplicarán para compuestos orgánicos volátiles.

- 2.16. Geo-referenciación.** Es el procedimiento técnico-científico por el cual se define la localización espacial de un objeto, en un sistema de coordenadas y datum determinado.
- 2.17. GPS.** Sistema de posicionamiento Global o, NAVSTAR GPS (NAVigation System and Ranging - Global Positioning System, sistema de navegación y determinación de alcance, y sistema de posicionamiento mundial') es el sistema que permite determinar la posición geográfica en cualquier parte del mundo de un objeto, persona o nave y funciona mediante una red de satélites en órbita sobre el planeta.
- 2.18. Nivel de fondo:** Concentración en el suelo de los químicos que no fueron generados por la actividad objeto de análisis y que se encuentran en el suelo de manera natural o fueron generados por alguna fuente antropogénica ajena a la actividad bajo análisis.
- 2.19. Plan de muestreo:** Documento que contiene la información y programación relacionada con cada una de las etapas que conforman el muestreo y señala los criterios para la toma de muestras.
- 2.20. Punto de muestreo:** Lugar (punto o área determinada) del suelo donde se toman las muestras, sean éstas superficiales o de profundidad.
- 2.21. Sitio contaminado:** Aquel suelo cuyas características químicas han sido alteradas negativamente por la presencia de sustancias químicas contaminantes depositadas por la actividad humana, en concentraciones tal que en función del uso actual o previsto del sitio y sus alrededores representa un riesgo a la salud humana o el ambiente.
- 2.22. Suelo:** Material no consolidado compuesto por partículas inorgánicas, materia orgánica, agua, aire y organismos, que comprende desde la capa superior de la superficie terrestre hasta diferentes niveles de profundidad.
- 2.23. Suelo contaminado:** Suelo cuyas características químicas, han sido alteradas negativamente por la presencia de sustancias contaminantes depositadas por la actividad humana.
- 2.24. Textura de suelo:** Es la propiedad física derivada de la composición granulométrica, constituida por arena, limo y arcilla, cuyos diámetros están contempladas en la escala de la Sociedad Internacional de la Ciencia del Suelo.

3. Plan de muestreo

3.1. Contenido del plan de muestreo

El plan de muestreo se dividirá en 3 secciones:

- A. Datos generales:** Este apartado contendrá la información del laboratorio, del solicitante y datos generales del muestreo (Objetivo, vías de acceso, localización geográfica del sitio y delimitación de las áreas de interés).
- B. Planeación y procedimientos de muestreo:** En este apartado se dan las especificaciones del muestreo (Tipo de muestreo, localización y número de puntos de muestreo, profundidad del muestreo, tipo de toma de muestra, parámetros de campo, equipo de seguridad, medidas para asegurar la calidad del muestreo, medias de seguridad del operador y la cadena de custodia).
- C. Anexos:** en este apartado se colocan los planos de la superficie de estudio con los puntos de muestreo georreferenciados y escalados y la copia de la acreditación del laboratorio ante alguna institución.

3.2. Tipos de muestreo

3.2.1. Generalidades del tipo de muestreo

El muestreo es la actividad por la que se toman muestras representativas que permiten caracterizar el suelo en estudio, en tanto que la muestra puede ser definida como una parte representativa que presenta las mismas características o propiedades del material que se está estudiando y las muestras que serán enviadas al laboratorio⁴, constituyen las muestras elegidas para ser analizadas de acuerdo a los objetivos establecidos.

La técnica del muestreo a aplicar depende, entre otros, del objetivo del estudio, de las condiciones edáficas, meteorológicas, geológicas e hidrogeológicas en el sitio, la profundidad y accesibilidad de la contaminación en estudio y de los requerimientos analíticos acerca de la cantidad y calidad de las muestras.

3.3. Material y equipo de muestreo

3.3.1. Consideraciones generales para la elección de materiales

El equipo y material de muestreo ésta en función de las siguientes características del muestreo:

- Profundidad máxima a la que se va a tomar la muestra.
- El tipo de textura del suelo.
- El tipo de contaminante (volátil, semivolátil, no volátil) que se presume en el sitio.
- La accesibilidad al punto de muestreo.
- El tamaño de muestra necesaria para los análisis requeridos, con base en la(s) característica(s) o propiedad(es) de interés del contaminante y del sitio, así como las especificaciones de los métodos analíticos.
- Los instrumentos para la colecta de muestras en campo deben ser fáciles de limpiar, resistentes al desgaste y no deberán contener sustancias químicas que puedan contaminar o alterar las muestras.
- En el caso de contaminantes orgánicos, los instrumentos de muestreo y los envases o contenedores para la conservación de la muestra no deberán contener sustancias químicas que puedan producir interferencias al momento de realizar las pruebas analíticas.

3.3.2. Muestras superficiales

Para la toma de muestras superficiales (profundidad máximo 15 cm en área urbana y hasta 25 cm en zona agrícola) se pueden aplicar técnicas manuales. Esta técnica es relativamente fácil, rápido de usar y de bajo costo, siendo poca la cantidad de suelo que se puede extraer con esta técnica. Antes de extraer las muestras superficiales hay que eliminar cualquier tipo de materia ajena a la matriz de estudio ya sea natural o de residuos municipales.

3.3.3. Muestras a profundidad

Este tipo de muestras se utiliza en sitios donde la concentración del analito de estudio o la contaminación es alta o crítica, debido a esto es importante considerar los siguientes puntos:

- La profundidad del muestreo dependerá del tipo de suelo y contaminante a estudiar, y debe ser debidamente justificado, siendo necesario el muestreo a lo largo de la perforación, incluyendo su documentación geológica.
- En casos de perforaciones a diferentes profundidades, las muestras deben ser tomadas por cada metro de profundidad que se perfore, considerando la estratigrafía local. La longitud del núcleo de perforación a muestrear no debe ser mayor a un metro.
- Las muestras del suelo contaminado siempre serán simples (material colectado en un solo punto de muestreo), a menos que se señale otra especificación dependiendo del contaminante.

- En el proceso de perforación para la obtención de muestras de suelo no se debe inducir a la contaminación de acuíferos o cuerpos de agua subterráneas.
- Se elegirá el método y equipo para el muestreo de acuerdo a las condiciones geomorfológicas del sitio, el tipo de contaminante, así como el tipo y profundidad de muestras a tomarse.

3.3.4. Tipos de extracción de muestras

- Muestras inalteradas: Son muestras que se obtienen mediante materiales de extracción cerrada, estas muestras no entran en contacto con la superficie de ni con el agua del lugar. Este tipo de muestra es recomendado para muestras que contengan compuestos volátiles.
- Muestra semialteradas de suelo: Son muestras que se obtiene mediante virutas inalteradas de taladro mediante el uso de gubias o saca muestras de pistón.
- Muestras alteradas: Son muestras que son obtenidas mediante el uso de barrenas Edelman y de barrenas de varilla maciza se alterarán ligeramente durante las actividades de taladrado, pero en la mayoría de los casos se pueden usar con fines de análisis químico.

3.3.5. Materiales y equipos recomendados

- Pica, de preferencia hecha de acero inoxidable.
- Envases de vidrio transparente o ámbar con capacidad para contener al menos 300 g de suelo, con tapa de baquelita.
- Bolígrafos, marcadores indelebles y etiquetas, y pizarrón blanco.
- Cámara fotográfica o dispositivo electrónico para generar memoria fotográfica.
- Libreta de campo o bitácora de muestreo.
- Plano, mapa, dispositivo electrónico georreferenciado o fotografía aérea de la zona de muestreo, con la ubicación tentativa de los puntos de muestreo.
- Instrumento que permita la ubicación de los puntos de muestreo (p.ej GPS).
- Contenedor que asegure la integridad de las muestras durante su transporte.
- Muestreador manual o mecánico
- Hielera o sistemas de enfriamiento

3.3.6. Métodos para la distribución de los puntos de muestreo

Una vez determinado el número de puntos de muestreo de acuerdo al área y tipo de muestreo seleccionado, se debe seleccionar un método para la localización y distribución de los mismos de entre los que se señalan a continuación:

- Localización de puntos de muestreo dirigido
- Localización de puntos de muestreo Estratificado o Zonificado
- Localización de puntos de muestreo Sistemático
- Localización de puntos de muestreo Aleatorio simple

En la Tabla 5A se encuentra una descripción somera de cada uno de los métodos para la distribución de los puntos de muestreo, señalando sus ventajas y desventajas, así como las condiciones para su uso apropiado.

Tabla 5A. Métodos de muestreo

Método	Condiciones para su uso apropiado	Ventajas	Desventajas
<p>Muestreo dirigido La selección de la localización de los puntos de muestreo se basa sólo en el conocimiento de la causa de la contaminación y su posible evolución, sin ninguna aleatoriedad.</p>	<ul style="list-style-type: none"> Se requiere tener conocimientos físicos e históricos seguros del sitio, o generar por métodos indirectos este conocimiento 	<ul style="list-style-type: none"> Para muestreos rápidos y de bajo presupuesto Si se cumplen las condiciones indicadas resulta ser muy eficiente 	<p>Depende del conocimiento y experiencia del experto</p> <ul style="list-style-type: none"> No se pueden determinar estimaciones confiables de variabilidad de los datos La interpretación de datos depende sólo del experto Se utiliza por lo general en áreas menores a 7 hectáreas
<p>Muestreo estratificado o zonificado Es un método en el que se utiliza la información previa de la población de muestras para determinar grupos (denominados estratos) que son muestreados independientemente. Lo más común es la determinación de estratos geográficos</p>	<ul style="list-style-type: none"> Los estratos se deben definir con la ayuda de los datos confiables de otra variable (variable auxiliar) que sea altamente correlacionable con la variable principal Los resultados tendrán mayor representatividad que si no se usan estratos Los estratos deben de ser lo más homogéneos posibles 	<p>Se optimizan los recursos para obtener una mayor precisión, reduciendo el número de muestras, o con las mismas muestras aumentando la precisión</p> <ul style="list-style-type: none"> Se pueden utilizar diferentes métodos de muestreo en cada estrato 	<p>Requiere conocimiento previo de la población de muestras para definir en forma apropiada y efectiva los estratos y la localización de las muestras</p> <ul style="list-style-type: none"> Requiere de una variable auxiliar altamente correlacionable con la de interés Requiere de estratos que tengan similitud física para la facilidad del muestreo
<p>Muestreo sistemático También llamado muestreo regular, se basa en un patrón geométrico específico donde las muestras son tomadas a intervalos regulares a lo largo de ese patrón. Útil para cubrir en forma fácil y uniforme un sitio, de forma que toda la población de muestras está representada en la muestra.</p>	<p>Se usa para estimar con precisión zonas críticas, características estadísticas del sitio, patrones espaciales en dos o tres dimensiones y tendencias.</p> <ul style="list-style-type: none"> Se adapta fácilmente a estudios estadísticos La primera muestra se escoge aleatoriamente, y el resto de acuerdo al patrón asignado La retícula puede tener diferentes formas geométricas 	<p>Asegura que la población de muestras está representada en forma total y uniforme. No requiere de conocimiento previo del sitio o población de muestras</p> <ul style="list-style-type: none"> Ideal para obtener volúmenes de material contaminado Fácil de interpolar y configurar entre muestras 	<p>Asume que hay correlación entre las muestras cercanas</p> <ul style="list-style-type: none"> Hay que asegurar que el patrón de retícula no coincida con el de la contaminación
<p>Muestreo aleatorio simple Diseño de muestreo más simple y fundamental basado en probabilidad. Se usa una tabla de números aleatorios para localizar las muestras. El muestreo aleatorio simple de n muestras se define como muestras seleccionadas al azar de una población de muestras, de manera que otras n muestras de la misma población tienen la misma oportunidad de ser elegidas.</p>	<p>Para poblaciones relativamente pequeñas y homogéneas</p> <p>Útil para los tipos de muestreo de fondo y de comprobación</p> <p>Debe utilizarse sólo en áreas menores a 4 hectáreas</p> <p>El análisis estadístico de los datos es sencillo debido a la característica de aleatoriedad en la localización de las muestras</p>	<p>Protege contra la selección sesgada de la localización de las muestras, garantizando la representatividad de las mismas</p> <p>Fácil de implementar</p>	<p>Una desventaja es que debido a la localización aleatoria de las muestras, éstas por azar se pueden agrupar geográficamente; el aumento del número de muestras disminuye esta posibilidad</p> <p>No toma en cuenta la información propia del sitio ni de la contaminación, ni tampoco el conocimiento profesionalista</p>

Para detalles de cada muestreo se puede seguir lo descrito en la NMX-AA-132-SCFI-2016 (Secretaría de Economía, 2016)

4. Medidas de seguridad

En cada muestreo se debe establecer como parte del plan correspondiente, las medidas de seguridad que garanticen la integridad del personal participante. En todo muestreo se debe considerar un botiquín para primeros auxilios.

4.1 Áreas naturales

Se debe considerar las características del lugar de tal forma que se garantice la integridad del personal de muestreo. De forma general el personal debe utilizar equipo de seguridad como: botas,

camisola de algodón, overol con elementos reflejantes, chaleco o bata, guantes de carnaza, lentes de seguridad, sombrero o gorra. Para áreas específicas se debe considerar el uso de viboreras

5. Aseguramiento y Control de calidad

5.1 Control de calidad en el muestreo

Se tomará el 10% del total de las muestras consideradas en el plan de muestreo. Cuando el número de muestras sea un número fraccionario se aproximará al entero superior. La toma de las muestras duplicadas será de forma aleatoria. Se realizará el análisis de diferencia porcentual relativa (DPR) sobre alguno de los parámetros analizados, el criterio de aceptación será de acuerdo al análisis solicitado.

5.2 Verificación de GPS

En el caso del GPS se verifica el equipo utilizando una referencia física en el sitio de muestreo, la cual se compara con las coordenadas establecidas en la correspondiente cartografía de INEGI/Google Earth. Este dato se registra en la libreta de campo al inicio del muestreo.

6. Manejo y control de muestras

6.1. Consideraciones para la toma de las muestras de suelo

El muestreo se debe realizar con herramienta o equipo que no altere las características de la muestra (acero inoxidable).

6.1.1. Muestras con compuestos volátiles

- Las muestras deben tomarse directamente y sin demora del dispositivo de perforación, y almacenarse en un lugar refrigerado a fin de evitar pérdidas de contaminantes debido a la volatilización.
- Los contenedores de muestras deben mantenerse cerrados en la mayor medida posible entre las fases de relleno.
- Cada contenedor debe llenarse en su totalidad, limpiar el hilo de rosca y el tapón, y cerrar bien para reducir la probabilidad de evaporación de los contaminantes.

6.1.2. Muestras con compuestos volátiles

- Hay que tomar muestras del dispositivo de perforación a 50 cm de profundidad y colocarlas de manera ordenada sobre una lámina de plástico.
- Las muestras de suelo tomadas con saca-muestras de pistón deben colocarse en una lámina o en una zanja recubierta de cloruro de polivinilo en una sola franja larga. Para medir la profundidad de la perforación, coloque una cinta métrica al lado de la franja de suelo.

6.2. Temperatura de conservación

Los herbicidas son considerados y almacenados como un compuesto orgánico. Al ser aplicados al suelo, una gran parte de estos compuestos se adsorbe en el suelo y en las plantas, pero otra pequeña concentración es liberada en forma de gas al ambiente. Debido a esto y para asegurar que la muestra no sufra pérdida del contaminante debido al transporte, se recomienda mantener la muestra de suelo a una temperatura menor a 4°C, ya que, si se mantiene a una temperatura mayor, la muestra de suelo puede perder contaminante.

6.3. Lavado de material.

- Retirar el exceso de suelo adherido en el material de muestreo con agua destilada.
- Lavar el material con detergente libre de fosfatos, asegurando la limpieza total con ayuda de un cepillo.
- Enjuagar con agua destilada.
- Secar la herramienta de muestreo.

6.3.1. Previo a la toma de una muestra, se debe purgar la herramienta de muestreo y retirar los materiales mayores a 2 cm, así como los restos de plantas.

6.3.2. Colectar por lo menos 300 g de suelo.

6.3.3. Tomar fotografías del sitio.

6.3.4. La toma de muestras se debe apegar al plan de muestreo. Las incidencias y desviaciones al mismo se deben justificar y documentar en la libreta de campo.

6.4 Reactivos, estándares y materiales de referencia

Agua destilada o agua potable y detergente libre fosfatos para la limpieza de las herramientas de muestreo.

6.5 Registro y control de muestras

6.5.1. Registro, envasado etiquetado y sellado de las muestras

6.5.2. Al obtener las muestras de suelo, se debe registrar toda la información de muestreo en la libreta de campo o bitácora de muestreo con tinta indeleble

6.5.3. Las muestras deben ser envasadas y etiquetadas conforme a las siguientes especificaciones:

El envase debe ser cerrado de manera hermética que garantice su inviolabilidad hasta su llegada al laboratorio.

El etiquetado y sellado de los recipientes debe realizarse inmediatamente después de recolectar cada una de las muestras.

La etiqueta debe colocarse en un lugar visible y no sobrepasar las dimensiones del recipiente. Además, debe asegurarse que no se verá afectada por las condiciones de humedad de la muestra.

La etiqueta que acompañe a la muestra debe incluir por lo menos; fecha y hora en que se tomó la muestra, lugar del muestreo o proyecto, número o clave de identificación, así como las iniciales de la persona que tomó la muestra.

Nota: Los datos de la etiqueta deben ser llenados con tinta indeleble.

El sello debe colocarse sobre el cuerpo del envase y en la tapa o las tapas en caso de usar tubos de muestreo con el fin de asegurar la inviolabilidad del contenedor.

En caso de usar bolsas de polietileno para contener la muestra, el sello se debe colocar de manera que garantice su inviolabilidad.

En el sello de la muestra se debe escribir la clave, que será igual a la de la etiqueta.

6.5.4. Una vez envasadas, etiquetadas y selladas, las muestras deben ser llevadas al laboratorio en donde serán preparadas conforme a la naturaleza de las sustancias a identificar y cuantificar, y sometidas a los procesos de análisis correspondientes.

6.5.5. El tiempo máximo entre la toma de la muestra y hasta antes de la medición del herbicida es de 3 días.

6.6. Traslado de las muestras y cadena de custodia

6.6.1. Durante el traslado es necesario evitar el efecto de factores externos que puedan cambiar la naturaleza de las muestras por lo que se recomienda mantener las muestras a una temperatura de 4°C o menos.

6.6.2. La cadena de custodia en original debe acompañar a las muestras desde su toma, durante su traslado y hasta el ingreso al laboratorio. El laboratorio debe incluir el original de la cadena en los resultados del análisis. El registro de las muestras se realizará inmediatamente después de haber

sido corroborado el número de muestras tomadas y se registrarán en la cadena de custodia. Los duplicados serán registrados en la cadena de custodia.

6.7. Cadena de custodia debe contener, al menos:

- El nombre de la empresa y responsable del muestreo.
- Los datos de identificación del área de estudio.
- La fecha y hora en que se tomó la muestra y el nombre completo y las iniciales de la persona que las tomó.
- El número o clave única de cada muestra.
- El número de folio único.
- El nombre del laboratorio que recibe las muestras y condiciones en las que las recibe.
- Los métodos de medición requeridos para cada muestra.
- El número de envases consignados.
- Observaciones.
- Tipo de muestra.
- La identificación de las personas que participan en las operaciones de entrega y recepción en cada una de las etapas de transporte, incluyendo fecha, hora y firma de los participantes.

6.8. Libreta de campo o bitácora de muestreo

6.8.1. Toda la información concerniente al muestreo en campo deberá ser anotada con tinta indeleble, en una libreta de campo o bitácora de muestreo foliada. Cuando se trabaja con diferentes brigadas cada una de ellas llevará una libreta de campo o bitácora foliada. Al final del muestreo el responsable se encargará de reunir y numerar las libretas de campo o bitácoras empleadas identificadas con el nombre del proyecto y la numeración “x de y”, donde “x” es el número de libreta de campo o bitácora y “y” es el número total de libretas de campo o bitácoras empleadas.

Los datos que deben anotarse en la libreta de campo, al momento del muestreo, son:

- El nombre de la persona que realizó el muestreo.
- Los datos de ubicación del área de estudio.
- La clave de identificación de cada una de las muestras tomadas y el punto de muestreo correspondiente.
- La ubicación de los puntos de muestreo.
- La fecha y hora de recolección de cada muestra.
- Las observaciones de campo al momento del muestreo, tales como:
 - Características del sitio:
 - Condiciones climáticas.
 - Presencia de vegetación.
 - Uso actual del suelo.
 - Edificaciones e infraestructura.
 - Actividades ajenas al proceso propio de contaminación que pudieran influir en la calidad del muestreo.
- Presencia de residuos o materiales de relleno.
- Características del suelo:
 - Textura.
 - Color.
 - Presencia de humedad.
 - Presencia de hojarasca.
 - Presencia de otros materiales eliminados durante el muestreo.

- Resultados de otras mediciones hechas en campo.
- La superficie estimada del área de estudio.
- La información existente sobre fuentes y contaminantes derramados en el suelo.
- El o los métodos de distribución de los puntos de muestreo (dirigido, estratificado, aleatorio simple, sistemático) y tipo de muestreo (exploratorio, de detalle, de fondo, final comprobatorio).
- Las mediciones solicitadas.
- Observaciones.

7. Preparación de las muestras en el laboratorio

Este apartado aplica únicamente para los casos en que los métodos de medición carezcan de especificaciones para la preparación de la muestra. Tampoco aplica en aquellos casos en que se contravengan los métodos de medición a los que se someterán las muestras.

7.1. Consideraciones generales

7.2. La preparación de las muestras de suelo incluye la recepción, registro, homogenizado y cuarteo para su posterior análisis y finalmente almacenamiento para su conservación.

7.3. Debe evitarse en todo momento la contaminación de las muestras, así como el uso de material metálico en mal estado o deteriorado y el que contiene pintura como protección, dado que puede ser fuente de contaminación.

7.4. Material y equipo recomendado

Charolas de acero inoxidable, polipropileno, teflón, vidrio o aluminio.

Envases de vidrio, polietileno, polipropileno, teflón.

Etiquetas.

Brochas, espátulas de plástico y cucharas de acero inoxidable.

Bitácora de registro

7.5. Procedimiento de preparación de muestras

7.5.1 Recepción y registro

Al llegar las muestras al laboratorio se registran siguiendo la instrucción establecidas en el formato "Recepción de muestras", en la bitácora de registro de muestras con la clave de identificación de campo indicada en la cadena de custodia y la etiqueta y la lista de los análisis señalados en la cadena de custodia. En paralelo se coteja físicamente la cantidad de muestras.

El laboratorio asignará una clave de registro a cada muestra. Este registro tiene que estar correlacionado con la clave de identificación de campo.

Se debe retirar la fracción gruesa como piedras, hierbas secas, basura, etc. (elementos que no se consideren suelo) en caso de que no se haya realizado previamente.

7.5.2. Homogenizado y partición

La homogenización de las muestras tiene que ser muy rápida y con muy poca manipulación para evitar la pérdida de contaminante por volatilización.

La muestra será depositada en una charola de teflón o acero inoxidable, esta será homogeneizada con ayuda de una espátula u algún instrumento similar, posteriormente se agrupará en un círculo plato de no más de 3 cm de grosor y posteriormente esta será particionada en cuadrantes.

Se tomarán los cuadrantes opuestos, a estos se les aplica el mismo procedimiento y los cuadrantes obtenidos de esta segunda partición serán utilizados para el análisis.

7.5.3. Almacenamiento de los finos de la muestra

Una porción de las muestras analizadas debe de almacenarse para posteriores comprobaciones. Para ello pueden ser utilizados los envases originales debidamente cerrados y a una temperatura menor a 4°C con el fin de disminuir los cambios químicos. La porción de la muestra se debe obtener a partir de técnicas de partición.

La muestra almacenada puede sufrir cambios lo cual debe de tenerse en cuenta en usos posteriores.

El tiempo máximo entre la toma de la muestra y hasta antes de la determinación del herbicida será de 7 días.

8. Informe

Se emitirá un informe de muestreo de acuerdo al formato especificado por el laboratorio, el cual deberá incluir los siguientes apartados:

- Título del proyecto.
- Datos del solicitante.
- Objetivos o alcance del muestreo.
- Información del muestreo.
- Relación de muestras tomadas.
- Localización de las muestras tomadas en un mapa o plano apropiado al objetivo del proyecto (se pueden realizar los respectivos mapas en Surfer, ArcGIS, autocad, Google earth, etc.).
- Observaciones generales en campo.
- Análisis por realizar a las muestras.
- Memoria fotográfica.
- Copia de la cadena de custodia.

Referencias normativas

- NMX-AA-132-SCFI-2016. (2016). Muestreo de suelos para la identificación y la cuantificación de metales y metaloides, y manejo de la muestra (cancela a la nmx-aa-132-scfi-2006). México, México.
- NOM-AA-105-1988. (1988). "Plaguicidas determinacion de residuos en suelo. México.
- Jerez B., J., & Mejías B., J. (2006). Guía para la toma de muestras de residuos de plaguicidas agua sedimento y suelo. Recuperado el 24 de Julio de 2017, de <http://www.sag.cl/sites/default/files/GUIA%2520TOMA%2520MUESTRAS%2520PLAGUICIDAS.pdf>
- MINAM. (2014). Ministerio del Ambiente. Obtenido de Ministerio del Ambiente: www.minam.gob.pe/wp-content/.../04/GUIA-MUESTREO-SUELO_MINAM1.pdf

Anexo 6. Informe de muestreo

1. Datos del Solicitante

Cliente	LABQA-FQ		
Dirección:	Av. Universidad No. 3000, Universidad Nacional Autónoma de México, C.U., Ciudad de México, 04510 Del. Coyoacán		
Contacto:	Agatha Ruiz		
Teléfono:	56224336	Correo electrónico:	labqa@yahoo.com

2. Recepción de las muestras:

Fecha:	2018-11-10
Numero de muestras:	5 muestras y un duplicado
Preservación adecuada:	Transportar a una temperatura menor o igual a 4°C
Observaciones:	Las muestras van depositadas en frascos de vidrio ámbar

3. Información del Muestreo

Fecha del muestreo:	2018-11-10
Organismo que realizó el muestreo:	LABQA-FQ
Muestreador (s):	M. en C. Norma Ruth López Santiago, José Negrete Hernández
Plan de Muestreo:	M. en C. Norma Ruth López Santiago, José Negrete Hernández
Procedimiento de Muestreo	Exploratorio en área urbana, menor a 0.1 ha (primera fase, muestreo superficial)
Norma o método de referencia:	Las mencionadas en el protocolo de muestreo
Lugar donde se ejecutan las actividades:	Coordinación de la Investigación Científica y el Instituto de Fisiología, dentro de instalaciones de la Universidad Nacional Autónoma de México.
Adiciones, desviaciones o exclusiones:	N/A
Referencia cruzada al informe de ensayo:	N/A

4. Descripción de las muestras

No.	Clave	Matriz	Tipo de muestra
1	E-exp-01	Suelo	Simple
2	E-exp-02	Suelo	Simple
3	E-exp-03	Suelo	Simple
4	E-exp-04	Suelo	Simple
5	E-exp-05	Suelo	Simple
6	E-exp-04 dup	Suelo	Simple

5. Resultados del muestreo

5.1 Objetivos

El objetivo del muestreo es obtener muestras representativas del sitio de estudio para determinar la presencia de contaminación por plaguicidas en específico el herbicida glifosato y su posterior conservación y análisis.

5.2 Localización de las muestras



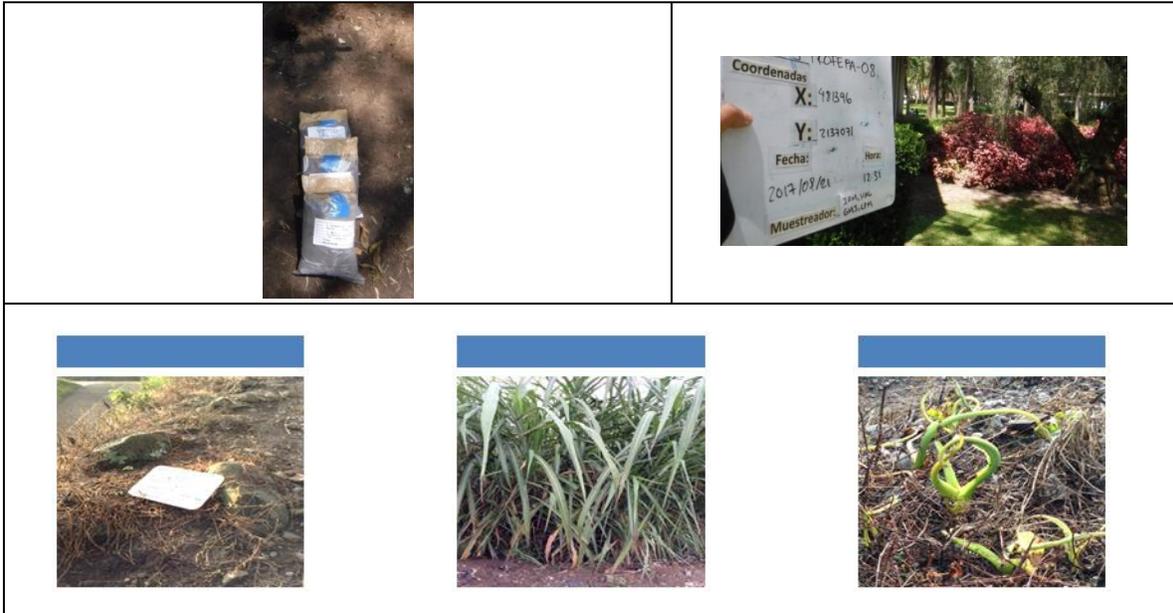
Figura 1. Localización de las muestras

5.3 Observaciones de campo

Área urbana de uso común con pasto y alto contenido de hojarasca, a su alrededor hay depósitos de desechos municipales y edificios altamente concurridos.

Fecha		2018-11-10	2018-11-10	2018-11-10	2018-11-10	2018-11-10
Hora		12:31	12:41	12:51	13:10	13:20
Clave de muestra		E-exp-01	E-exp-02	E-exp-03	E-exp-04	E-exp-05
Coor.	x	481359	481342	481344	481386	481386
	y	2137076	2137078	2137068	2137074	2137086
Condiciones climáticas		Soleado	Soleado	Soleado	Soleado	Soleado
Vegetación		Sí	Sí	Sí	Sí	Sí
Uso actual		Industrial	Industrial	Industrial	Industrial	Industrial
Edificaciones		~ 2 m de edificio	~ 5 m de edificio	~ 3 m de edificio	~ 1 m de edificio	~ 5 m de edificio
Actividades ajenas		No	No	No	No	No
Residuos		No	No	No	No	No
Características del suelo	Textura	Limo arenosa	Limo arenosa	Limo arenosa	Limo arenosa	Limo arenosa
	Color	Café oscuro	Café oscuro	Café oscuro	Café oscuro	Café oscuro
	Humedad	Si	Si	Si	Si	Si
	Hojarasca	No	No	No	No	No
	Material Eliminado	Materia orgánica	Materia orgánica	Materia orgánica	Materia orgánica	Materia orgánica
Muestreador		JNH	JNH	JNH	JNH	JNH
Observaciones		Ninguna	Ninguna	Ninguna	Se tomó muestra duplicada E-exp-04 dup	Ninguna

5.4 Memoria fotográfica



5.5 Cadena de custodia

Laboratorio de Biogeoquímica Ambiental, Facultad de Química, UNAM		Ensayos		HOJA 1 DE 1		LABQA-FTO-SCC														
Av. Universidad 3000, Universidad Nacional Autónoma de México, D.F. 04510 Del. Coyoacán. Tel. 56 22 43 36.		1 Muestreo y manejo de muestra		Rev 01		Fecha: 2018-11-10														
ORDEN DE TRABAJO/CADENA DE CUSTODIA EXTERNA		2 Análisis de plaguicidas por CLAR		N. de cotización		N/A														
DIRIJIR EL INFORME A: LABQA-FQ		FACTURAR A: (Solo si es diferente a quien se dirige el informe)		No. Orden de trabajo		N/A														
Razón Social: N/A		Razón Social:		No. Orden de muestreo		N/A														
RFC: N/A		RFC:		Nombre y Firma del cliente*		1 Urgente X														
Dirección: Av. Universidad No. 3000 Universidad Nacional Autónoma de México, C.U., C.P. N/A		Dirección:		C.P.		2 Normal														
Atención: Apatha Ruiz		Atención:		No. Orden de trabajo		N/A														
Teléfono: 56224336		Teléfono:		No. Orden de muestreo		N/A														
e-mail: labqa@yahoo.com		e-mail:		Nombre y Firma del cliente*																
Proyecto		Identificación del sitio																		
No	Iniciales muestreador	Identificación de la muestra	Muestreo		Matriz	Cantidad (aprox) recibida	Clave LABQA	ENSAYOS						Tipo de Contenedores*						
			Fecha	Hora				1	2	3	4	5	6	V	P	B	O			
1	JNH	E-exp-01	2018-11-10	10:00	Suelo	300g			X							X				
2	INH	F-exp-02	2018-11-10	10:40	Suelo	300g			X							X				
3	JNH	E-exp-03	2018-11-10	11:20	Suelo	300g			X							X				
4	INH	F-exp-04	2018-11-10	12:00	Suelo	300g			X							X				
5	JNH	E-exp-05	2018-11-10	13:00	Suelo	300g			X							X				
6	JNH	E-exp-04 dup	2018-11-10	12:20	Suelo	300g			X							X				
7																				
8																				
9																				
10																				
11																				
12																				
13																				
14																				
15																				
16																				
17																				
Responsable de muestreo (Nombre y firma):		M. en C. Norma Ruth López Santiago		Observaciones:		Las muestras llegaron contenidas en frascos de vidrio tipo ambar de boca ancha con la cinta de inviolabilidad bien colocada al igual que la ficha de registro.														
Muestreadores (Nombre e iniciales):		José Negrote Hernández (JNH)																		
Empresa: LABQA FQ		Temperatura de las muestras al recibirlas: 4 °C																		
Preservación adecuada de las muestras: X (Si) (No) (NA)																				
Registro de cadena de custodia de las muestras																				
Recibe 1	Nombre:	Fecha:	Empresa:	Recibe 2	Nombre:	Fecha:	Empresa:	Recibe 3	Nombre:	Fecha:	Empresa:	*V. vidrio P. Plástico B. Bolsa O. Otro								
	Nombre:	Fecha:	Empresa:	Recibe 2	Nombre:	Fecha:	Empresa:	Recibe 3	Nombre:	Fecha:	Empresa:	Original: Informe de pruebas Copia 1: Laboratorio; Copia 2: Cliente								
NOTA: *CON SU FIRMA EL CLIENTE ACEPTA ESTAR DE ACUERDO CON EL ALCANCE DE LA ORDEN DE TRABAJO																				
Ninguna parte de este documento puede ser reproducida o transmitida de forma alguna o mediante algún sistema, sin el consentimiento previo y expreso del LABQA de la facultad de Química, UNAM.																				