



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

IDENTIFICACION DE ATRAZINA EN MUESTRAS ACUOSAS DEL SISTEMA LAGUNAR MONTEBELLO CHIAPAS, MEDIANTE EXTRACCIÓN POR SORCIÓN EN BARRA DE AGITACIÓN (SBSE) ACOPLADA A HPLC.

TESIS

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

PRESENTA

Eduardo González García



CIUDAD UNIVERSITARIA, CDMX AÑO 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: Luz María Lazcano Arriola
VOCAL: Profesor: José Agustín García Reynoso
SECRETARIO: Profesor: Luis Antonio García Villanueva
1er. SUPLENTE: Profesor: Alejandra Mendoza Campos
2° SUPLENTE: Profesor: David Fragoso Osorio

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

Facultad de Ingeniería (UNAM), División de Ingeniería Civil y Geomántica,
Departamento de Ingeniería Sanitaria y Ambiental.

ASESOR DEL TEMA:

Dr. Luis Antonio García Villanueva

SUSTENTANTE (S):

Eduardo González García

AGRADECIMIENTOS

A la Facultad de Química y a la Universidad Nacional Autónoma de México por la oportunidad y el privilegio de pertenecer a esta gran Institución.

Al Dr. Luis Antonio García Villanueva por darme la oportunidad de desarrollar este trabajo de tesis, por su tiempo para asesorarme y así poder concluir este proceso.

A la **Dirección General de Asuntos del Personal Académico** (DGAPA) a través del proyecto IA108117 del **Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica** (PAPIIT), titulado *Optimización del método “extracción por sorción con barras magnéticas (SBSE)” acoplado a cromatografía (HPLC) para la determinación de atrazina en agua, para su posterior análisis en muestras acuosas del Sistema Lagunar Montebello Chiapas, México*

Al Laboratorio de Cromatografía, Departamento de Ciencias Ambientales y del Suelo, Instituto de Geología – LANGEM, UNAM.

A la Dra. Luz María Lazcano Arriola y al Dr. José Agustín García Reynoso por su revisión y comentarios para la finalización de este documento.

LISTA DE ACRÓNIMOS

- OMS.** Organización Mundial de la Salud.
- FAO.** Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura.
- HPLC.** High Performance Liquid Chromatographic, por sus siglas en inglés, que en español se traduce como cromatografía de líquidos de alta eficiencia.
- SBSE.** Stir Bar Sorptive Extraction, por sus siglas en inglés, que en español se traduce como extracción por sorción en barra de agitación.
- MCPA.** Metil-Cloro-Phenoxi-Acético
- OPCW.** Organización para la Prohibición de Armas Químicas
- EPA.** Agencia de Protección Ambiental
- ATSDR.** Agencia de Sustancias Tóxicas y Registro de Enfermedades
- INECC.** Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático (INECC)
- SEMARNAT.** Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales
- SAGARPA.** Secretaría de Agricultura, Ganadería, Desarrollo Rural, Pesca y Alimentación
- INEGI.** Instituto Nacional de Estadística y Geografía
- INIFAP.** Instituto Nacional de Investigaciones Forestales, Agrícolas y Pecuarias
- HRAC.** Comité de Acción contra la Resistencia a los Herbicidas
- WSSA.** Weed Science Society of America
- PNUMA.** Programa de Naciones Unidas para el Medio Ambiente
- ONUAA.** Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura
- PAO.** Potencial de agotamiento del ozono
- COP.** Contaminantes Orgánicos Persistentes
- SAICM.** Enfoque Estratégico para la Gestión de los Productos Químicos a Nivel Internacional
- CICOPLAFEST.** Control del Proceso y uso de Plaguicidas, Fertilizantes y Sustancias Tóxicas
- COFEPRIS.** Comisión Federal para la Protección contra Riesgos
- SSA.** Secretaría de Salud
- SENASICA.** Servicio Nacional de Sanidad, Inocuidad y Calidad Agroalimentaria
- LGEEPA.** Ley Federal del Equilibrio Ecológico y Protección al Ambiente
- LGPGIR.** Ley General para la gestión integral de residuos
- LFSV.** Ley Federal de Sanidad Vegetal
- LGS.** Ley General de Salud

LISTA DE TABLAS

- Tabla 1.1. Agentes descubiertos
- Tabla 1.2. Producción de los 52 principales cultivos agrícolas, 2013-2018
- Tabla 1.3. Clasificación de Herbicidas por Modo de Acción
- Tabla 1.4. Clasificación del plaguicida en función de su solubilidad
- Tabla 1.5. Clasificación de la Movilidad de los plaguicidas en el suelo según el valor de Koc
- Tabla 1.6. Capacidad de los plaguicidas a evaporarse a partir de su presión de vapor
- Tabla 1.7. Rangos de la Constante de la Ley de Henry en función de la volatilidad
- Tabla 1.8. Clasificación de los plaguicidas de acuerdo con su persistencia
- Tabla 1.9. Procesos de transporte de plaguicidas.
- Tabla 1.10. Valores de GUS para algunos herbicidas
- Tabla 1.11. Valores de potencial de lixiviación según índice LIX para algunos herbicidas
- Tabla 1.12. Valores del Factor de Retardo en la Lixiviación de los herbicidas
- Tabla 1.13. Valores del Factor de Atenuación para diferentes herbicidas
- Tabla 2.1. Indica el Potencial de Agotamiento de diferentes sustancias PAO'S
- Tabla 2.2. Límites permisibles de Atrazina en diferentes partes del Mundo
- Tabla 2.3. Normas Oficiales Mexicanas relacionadas con los plaguicidas
- Tabla 3.1. Número de Código, Estructura y propiedades de algunos derivados de las triazinas
- Tabla 3.2. Productores de herbicidas triazinas alrededor del mundo en el periodo de los años 70's a los años 90's.
- Tabla 3.3. Productores de triazinas simétricas alrededor del mundo
- Tabla 3.4. Propiedades fisicoquímicas de la Atrazina
- Tabla 3.5. Propiedades fisicoquímicas de 2-HA y DEA
- Tabla 3.6. Rangos y categorías toxicológicas de los plaguicidas.
- Tabla 3.7. Residuos de Herbicidas encontrados en Jugo de la caña de azúcar en muestreos de diferentes lugares
- Tabla 4.1. Propiedades de los detectores de HPLC
- Tabla 5.1. Porcentaje de población económicamente activa a nivel municipal
- Tabla 6.1. Puntos de muestreo y sus coordenadas
- Tabla 7.1. Datos de parámetros fisicoquímicos obtenidos de las muestras en sitio
- Tabla 7.2. Se presentan los resultados obtenidos a partir de las muestras analizadas por HPLC de las muestras recolectadas en Montebello, Chiapas.
- Tabla 7.3 Límites de detección y cuantificación HPLC-UV-DAD, por Laboratorio de Cromatografía, Departamento de Ciencias Ambientales y del Suelo, Instituto de Geología – LANGEM, UNAM

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.1. MCPA
Figura 1.2. 2,4-D
Figura 1.3. 2,4,5-T
Figura 1.4. Gráfica que muestra el PIB Sector Primario 2012-2017 (Miles de Millones de Pesos)
Figura 1.5. Clasificación de Herbicidas por Grupo Químico
Figura 1.6. Mecanismos de transporte de Plaguicidas
Figura 1.7. Modelos de Isothermas de retención
Figura 1.8. Reacciones de hidrólisis en moléculas orgánicas
Figura 2.1. Pirámide jerárquica normativa de México
Figura 3.1. (1) 1,3,5-Triazina (Sim) (2) 1,2,4-Triazina (asim) (3) 1,2,3-Triazina (Vec)
Figura 3.2. Estructura molecular de la Atrazina
Figura 3.3. Síntesis de la atrazina
Figura 3.4. Vías de Mineralización de la atrazina
Figura 4.1. Extracción Líquido-Líquido (LLE)
Figura 4.2. Microextracción en fase sólida (SPME)
Figura 4.3. Extracción por Absorción con barras agitadoras (SBSE)
Figura 4.5. Representación de un cromatograma
Figura 4.6. Tipos de cromatografía líquida
Figura 4.7. Arreglo típico de un equipo HPLC
Figura 4.8. Bucle de muestras para cromatografía de líquidos
Figura 5.1. Mapa de Localización de las Lagunas de Montebello Chiapas en México
Figura 5.2. Delimitación de las trece unidades geomorfológicas de la Cuenca del Río Grande-Lagos de Montebello Chiapas, México
Figura 5.3. Hidrografía de la cuenca río Grande-Lagunas de Montebello
Figura 5.4. Mapa de Lagunas en Parque Nacional Lagunas de Montebello
Figura 5.5. Gráfica de uso de suelos en la Cuenca río grande – Lagunas de Montebello
Figura 6.1. Metodología para la identificación de Atrazina en muestras de Lagunas de Montebello, Chiapas
Figura 6.2. Mapa que indica los puntos de muestreo en Lagunas de Montebello, Chiapas

CONTENIDO

LISTA DE ACRÓNIMOS	III
LISTA DE TABLAS	IV
LISTA DE FIGURAS	V
RESUMEN.....	3
INTRODUCCIÓN.....	4
PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	5
OBJETIVOS.....	6
OBJETIVO GENERAL	6
OBJETIVOS PARTICULARES	6
ALCANCES Y LIMITACIONES.....	6
CAPÍTULO I. MARCO TEÓRICO	7
HISTORIA DE LOS HERBICIDAS	7
ACTIVIDAD AGRÍCOLA Y USOS DE HERBICIDAS EN MÉXICO.....	11
CLASIFICACIÓN DE LOS HERBICIDAS (USOS Y TIPOS DE HERBICIDAS).....	14
<i>Selectividad</i>	<i>14</i>
<i>Momentos de Aplicación.....</i>	<i>15</i>
<i>Tipo de Acción.....</i>	<i>16</i>
<i>Clasificación por grupos químicos</i>	<i>16</i>
<i>Modos de Acción</i>	<i>18</i>
CONTAMINACIÓN EN AIRE, SUELO Y AGUA	21
<i>Propiedades fisicoquímicas</i>	<i>21</i>
DESTINO AMBIENTAL DE LOS PLAGUICIDAS MEDIANTE PROCESOS	26
<i>Proceso de Retención de Plaguicidas.....</i>	<i>27</i>
<i>Proceso de Transporte de Plaguicidas</i>	<i>30</i>
<i>Proceso de Degradación de Plaguicidas</i>	<i>35</i>
CAPÍTULO II. NORMATIVIDAD NACIONAL E INTERNACIONAL.....	39
LEGISLACIÓN INTERNACIONAL.....	39
<i>Protocolo de Montreal.....</i>	<i>39</i>
<i>Convenio de Estocolmo.....</i>	<i>40</i>
<i>Convenio de Rotterdam.....</i>	<i>40</i>
<i>Enfoque Estratégico para la Gestión de los Productos Químicos a Nivel Internacional y el Código de Conducta sobre la Gestión de Plaguicidas</i>	<i>41</i>
LÍMITES PERMISIBLES PARA ATRAZINA	42
SITUACIÓN ACTUAL DE LA LEGISLACIÓN Y NORMATIVIDAD EN MÉXICO	42
<i>Leyes que regulan el Uso de Plaguicidas en México</i>	<i>42</i>
<i>Normas Oficiales Mexicanas.....</i>	<i>44</i>
CAPÍTULO III. PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS DE LA ATRAZINA.....	47
ATRAZINA	47

PROPIEDADES QUÍMICAS Y FÍSICAS. ADSORCIÓN, PH, SOLUBILIDAD, PERSISTENCIA Y MOVILIDAD	52
METABOLITOS DE LA ATRAZINA	54
TOXICIDAD Y EFECTOS EN EL SER HUMANO.....	57
ATRAZINA EN EL MEDIO AMBIENTE	59
CAPÍTULO IV. TÉCNICAS ANALÍTICAS CUANTITATIVAS PARA LA IDENTIFICACIÓN DE ATRAZINA	62
TÉCNICAS DE EXTRACCIÓN Y PRE CONCENTRACIÓN.....	63
<i>Extracción Líquido-líquido (LLE)</i>	64
<i>Extracción Sólido-líquido (SPE)</i>	64
<i>Microextracción en fase sólida (SPME)</i>	65
<i>Microextracción en Fase Líquida (LPME)</i>	66
<i>Extracción por Absorción con Barras Agitadoras (SBSE)</i>	66
MÉTODOS DE DETERMINACIÓN DE ATRAZINA	68
CROMATOGRAFÍA.....	69
CROMATOGRAFÍA LÍQUIDA DE ALTA EFICIENCIA	71
1. <i>Recipientes de fase móvil y sistema de tratamiento de disolvente</i>	73
2. <i>Sistema de bombeo</i>	73
3. <i>Sistema de inyección de muestras</i>	74
4. <i>Columnas para la Cromatografía líquida de alta resolución</i>	74
5. <i>Detectores</i>	74
CAPÍTULO V. CASO DE ESTUDIO	76
PARQUE NACIONAL LAGUNAS DE MONTEBELLO	76
GEOMORFOLOGÍA	79
HIDROLOGÍA E HIDROGRAFÍA	79
SITUACIÓN SOCIAL Y ECONÓMICA	81
SITUACIÓN DE CONTAMINACIÓN ACTUAL	83
CAPÍTULO VI. METODOLOGÍA	85
PUNTOS DE MUESTREO	85
RECOLECCIÓN DE MUESTRAS	87
PRECONCENTRACIÓN DE LAS MUESTRAS MEDIANTE TÉCNICAS DE MICROEXTRACCIÓN SBSE	87
<i>Materiales</i>	87
<i>Equipos</i>	88
<i>Reactivos</i>	88
<i>PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL</i>	88
ANÁLISIS MEDIANTE CROMATOGRAFÍA LÍQUIDA DE ALTA EFICIENCIA HPLC	89
CAPÍTULO VII. RESULTADOS Y SU DISCUSIÓN.....	90
CONCLUSIONES.....	96
BIBLIOGRAFÍA.....	97

RESUMEN

La agricultura a través del tiempo ha sido una de las actividades más importantes para el desarrollo del ser humano que junto con el crecimiento de la población y la necesidad de mayores cantidades de productos agrícolas, ha generado que se desarrollen métodos que ayuden a mejorar la capacidad de producción de los campos de cultivo. Uno de los métodos utilizados en el sector agrícola, para el mejoramiento de rendimiento, es el uso de herbicidas. Se tienen diferentes tipos de herbicidas, de los cuales la atrazina, es uno de los más utilizados a nivel mundial, sin embargo, este ha sido prohibido en algunos países y restringido en otros. Por sus cualidades tóxicas, capacidad de contaminación de aguas superficiales y subterráneas, así como su posible capacidad para generar cáncer en animales y seres humanos. A pesar de sus características dañinas para la salud del ser humano y el medio ambiente, en México es utilizado sin restricción alguna ya que no existe legislación aprobada, que regule el uso de esta sustancia, así como la suficiente difusión de información de sus cualidades toxicológicas a los usuarios finales.

Una de las consecuencias de la necesidad de satisfacer la seguridad alimentaria de la población es la expansión agrícola, que implica un mayor uso de agroquímicos y por ende el uso de herbicidas. Lo que llega a afectar también a zonas que se encuentran protegidas y que están rodeadas por regiones habitadas por el ser humano, lo que conlleva a deforestación de los bosques y posterior desequilibrio en su ecosistema. Tal es el caso del Parque Nacional Lagunas Montebello, ubicado en el estado de Chiapas, México. Las actividades de la población alrededor de esta zona han hecho que se produzcan diferentes signos de contaminación en sus lagunas, que afectan no solo a la flora y fauna de la zona, sino también la salud de la población, sus actividades turísticas, económicas y sociales.

Teniendo en consideración que una de las principales actividades de la población aledaña al Parque Nacional Lagunas de Montebello, es la agricultura y por consiguiente el uso de herbicidas, es importante identificar si la atrazina y sus metabolitos están presentes en los cuerpos de agua y zonas protegidas del sitio de estudio. Por lo anterior se llevó a cabo la recopilación de datos de campo y sus resultados mediante la técnica de extracción por sorción en barra de agitación (SBSE) seguido del análisis en HPLC y a pesar de que esta metodología cuenta con límites de detección y cuantificación por debajo de los límites máximos permisibles, la concentración de atrazina no pudo ser detectada en las muestras recolectadas en las lagunas Balamtetik, Vuelta el Agua y San Lorenzo. Lo anterior debido a que los límites de cuantificación del equipo utilizado están por encima del límite máximo permisible. Con lo anterior no se puede concluir que no exista atrazina en el medio, ya que siendo un herbicida con alta persistencia, su degradación es lenta, por lo que definir su destino ambiental es un punto importante para poder definir si es o no perjudicial para el ecosistema de la zona.

INTRODUCCIÓN

El parque nacional Lagunas de Montebello, se encuentra ubicado en el estado de Chiapas, es un lugar de sobresalientes recursos, de belleza natural y elemento integrante del SINAP (Sistema Nacional de Áreas Naturales Protegidas). El sistema de Lagos de Montebello, además, cumple una función ecológica de vaso regulador regional, regulador climático y corredor biológico. En este parque se pueden encontrar una variedad de lagos kársticos con diferentes tamaños y tonalidad del agua en ellos. El karst es un paisaje que se desarrolla a partir de la disolución de las rocas: caliza, mármol, dolomía, yeso o halita por la acción principalmente del agua. Las implicaciones hidrológicas o riesgos ambientales en rocas kársticas radican en la porosidad y permeabilidad que poseen, características que favorecen la transferencia de agua desde la superficie a las cavidades profundas.

En la actualidad se han visto modificados el aspecto y calidad fisicoquímica del agua de los lagos. Uno de los factores que ha afectado, ha sido la deforestación excesiva para modificar las áreas a uso agrícola, lo anterior causado por nuevos asentamientos humanos que tienden a incrementarse en razón a su aumento demográfico y su necesidad de seguridad alimentaria. Los cultivos básicos son maíz, frijol en mayor medida, sin embargo, también se siembran cereales como trigo y cebada, los cuales se destinan para consumo local. La necesidad de eliminar malezas de los campos de cultivo lleva a que se utilicen agroquímicos y con la falta de difusión de sus características y toxicidad, así como la falta de regulación de estos productos hace que su uso sea desmedido, afecte y contamine el ecosistema actual.

Uno de los agroquímicos, es la atrazina, herbicida que en México no cuenta con legislación que regule su uso y es el tercer herbicida más utilizado en el país. En el año 2004 la Unión Europea instó a todos sus estados miembros a que se retiraran las licencias de fabricación de productos fitosanitarios que tuvieran atrazina mientras que en países como Estados Unidos el uso de estos productos tiene un uso restringido. La atrazina es un herbicida orgánico nitrogenado derivado de las triazinas. En su estado sólido puro es un polvo blanco sin olor. El compuesto se comercializa en forma de suspensión, polvo o gránulos y tiene una pureza entre 92% y 99.9%.

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

La atrazina es un herbicida y un compuesto triazínico selectivo, usado para el control de malezas en áreas de cultivo y en áreas reforestadas, así mismo, para la mejora del rendimiento agrícola. Por sus propiedades fisicoquímicas y su uso no controlado, también constituye un factor de riesgo de contaminación ambiental y a la salud humana. La atrazina es aplicada a través de su rocío sobre suelos y dada su movilidad en este medio puede llegar a las aguas de lagos, ríos y otros cuerpos de agua. Presenta una alta persistencia ya que su degradación química o biológica es muy lenta, por lo que se puede encontrar en diferentes tipos de muestras ambientales (Mendoza-Cantú & Ize-Lema, 2004). El ser humano puede encontrarse expuesto al contacto con los cuerpos de agua contaminados y al momento de la manipulación y uso del compuesto. No existe información disponible que confirme de manera definitiva que la atrazina provoque cáncer en seres humanos, sin embargo, hay datos limitados en seres humanos y en animales que sugieren que puede haber una asociación entre exposición a la atrazina y varios tipos de cáncer (ATSDR, 2003).

La atrazina, es el herbicida más utilizado alrededor del mundo, principalmente en países como Estados Unidos, China, Brasil, México y Argentina (Chávez *et al.*, 2018). Para el año 2012 la atrazina era 12.8% del total de herbicidas utilizados en México (González-Márquez *et al.*, 2013). Los efectos negativos de este compuesto han detonado en su legislación y control, en países de Europa la atrazina ha sido prohibida, en Estados Unidos y Australia el uso de este herbicida está restringido, en Canadá, y en algunos países de América Latina su aplicación está permitida. En México no hay norma que regule su uso (González-Márquez *et al.*, 2013), sin embargo, se tiene un proyecto de norma "Agua para uso y consumo humano: Límites máximos permisibles de la calidad del agua, control y vigilancia de los sistemas de abastecimiento", la cual considera a la atrazina con un límite del 2 µg/L, el cual no se encuentra considerado en la normativa actual.

El Parque Nacional Lagunas de Montebello, ubicado en el estado de Chiapas, esta constituido por lagunas que en su mayoría tienen alimentación subterránea y cuya característica es la tonalidad cromática que adoptan sus aguas, en las cuales han existido alteraciones provenientes del exterior del parque, por ejemplo, algunas zonas se están transformando en vasos colectores de aguas negras procedentes de áreas aledañas y de eliminación de desechos sólidos, así mismo ciertas áreas de bosque deforestado han sido convertidas en campos agrícolas (Melo G & Cervantes B, 2018). A pesar de tener algunos programas de manejo para Montebello, es fundamental analizar el impacto que tienen los herbicidas en esta área y en específico de la atrazina, ya que además de ser perjudicial para la misma población, es nociva para la fauna, flora y para el equilibrio ecológico.

En la tesis “Identificación de atrazina en muestras de agua superficial mediante HPLC”, no se logró obtener señales correspondientes a la atrazina en muestras recolectadas en las Lagunas de Montebello Chiapas, por lo que no se pudo confirmar la presencia de atrazina, sugiriendo utilizar un método analítico más sensible que el utilizado por Almazán-Palomares, (2017). Por lo anterior, se considera la determinación de atrazina en las muestras recogidas en las Lagunas de Montebello con la técnica optimizada de extracción por sorción en barra de agitación (SBSE) acoplada a HPLC, método desarrollado y validado por Yañez-Campuzano, (2018).

Por lo que se plantan los siguientes objetivos.

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Identificar la atrazina en muestras acuosas del Sistema Lagunar Montebello Chiapas, considerando la técnica optimizada de extracción por sorción en barra de agitación (SBSE) acoplada a HPLC.

OBJETIVOS PARTICULARES

Realizar una revisión bibliográfica de la atrazina en el medio ambiente, en medios impresos y electrónicos.

Recopilar y sistematizar la información disponible del sitio de estudio, Sistema Lagunar Montebello, Chiapas.

Realizar la recopilación de los estudios realizados en campo y en laboratorio, de las muestras recolectadas de las lagunas seleccionadas para su análisis.

ALCANCES Y LIMITACIONES

Se consideran las lagunas Balamtetic, Vuelta el Agua y San Lorenzo; como los cuerpos de agua para el desarrollo del presente trabajo de investigación.

Se analizan la atrazina y sus metabolitos como posibles contaminantes presentes en las muestras acuosas de las lagunas seleccionadas.

HISTORIA DE LOS HERBICIDAS

La palabra herbicida proviene del latín herba que significa hierba y del sufijo -cida “que mata”, teniendo como significado: que mata hierbas. En los inicios del tiempo el ser humano, en su vida nómada, no tenía que preocuparse por el crecimiento de esta especie de flora, sin embargo, al comienzo de su vida sedentaria, con el descubrimiento y desarrollo de la agricultura tuvo que encontrar técnicas que ayudaran a mejorar las condiciones para el manejo de los cultivos.

El control de malezas alrededor del año 6000 a.c. se realizaba removiendo con las manos las hierbas no deseadas, para después pasar al uso de animales que arrastraban gradas para arrancar las malezas en el periodo 1000 a.c.. Existe una teoría que dicta que en el año 146 a.c. después de una guerra entre los Romanos y Cartagineses, dos de las principales potencias de ese tiempo, que tuvo como resultado la destrucción total de Cartago, los Romanos arrojaron sal sobre las tierras agrícolas de Cartago para evitar el cultivo de la tierra (De Luis , 2015). Técnica que fue aplicada por los granjeros ingleses en el siglo XVI, quienes utilizaban sal para eliminar selectivamente el cardo en campos de trigo, así como para remover las malezas de los senderos de sus jardines (Vats, 2015).

La revolución industrial derivó en el uso de compuestos sulfato de cobre con cal, llamado caldo bordelés, verde de París, los ácidos carbónico y fénico, el bromuro de metilo, el disulfuro de carbono, entre otros. Con la necesidad de mejorar las técnicas de cultivo, se comenzó a estudiar el crecimiento de las plantas principalmente en Estados Unidos, en el Reino Unido y en Japón. Investigaciones que llevaron a estudiar las auxinas, hormonas vegetales que regulan el crecimiento de las plantas. En Estados Unidos se lograron aislar auxinas de las semillas de avena mientras que en Japón se aislaron el ácido giberélico de las plantas de arroz y de las cuales se descubrió que en concentraciones de 1/10,000,000 ppm, provocaban un mejor crecimiento en las plantas, sin embargo, si la dosis se incrementaba por encima de las 5 ppm, la hormona destruía las plantas a las cuales fueran expuestas.

La necesidad de obtener herbicidas de manera más rápida y menos costosa llevó a desarrollar investigaciones para la síntesis de sustancias que tuvieran propiedades similares a las auxinas. Este desarrollo se vio acelerado por el inicio de la primera Guerra Mundial ya que el desarrollo y uso de armas químicas en ese tiempo estaba en pleno auge por las fuerzas militares alemanas. Los primeros resultados se vieron por parte de científicos ingleses tras la síntesis de la molécula MCPA, Metil-Cloro-Phenoxy-Acético que derivó después en el desarrollo del 2,4 Diclorofenoxyacético ó 2,4-D con un rendimiento del 20% por encima del MCPA así como el producto 2,4,5 Triclorofenoxyacético, 2,4,5-T , el cual actuaba en árboles matándolos en pocos días

(Sebastiao, 2004), cuyas estructuras químicas se observan en la figura 1.1, figura 1.2 y la figura 1.3. A partir de estos descubrimientos comenzó la era química para el desarrollo de herbicidas (Vats, 2015).

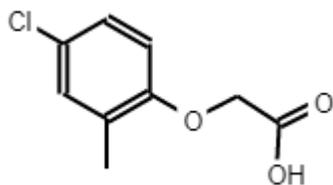


Figura 1.1. Metil-Cloro-Phenoxi-Acético
MCPA (Fuente: EPA)

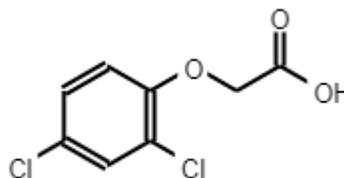


Figura 1.2. 2,4 Diclorofenoxiacético
2,4-D (Fuente: EPA)

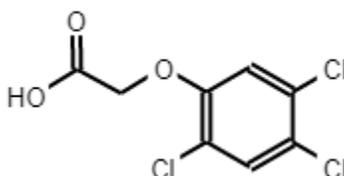


Figura 1.3. 2,4,5 Triclorofenoxiacético 2,4,5-T (Fuente: EPA)

El uso de estos herbicidas, desarrollados para uso militar, no fueron necesarios durante la guerra mundial ya que el lanzamiento de la primera bomba nuclear puso fin a esta guerra (Sebastiao, 2004), sin embargo, en 1947 su potencial en una guerra química fue reconocido por autoridades británicas ya que es menos catastrófico que una bomba atómica y tiene efectos más rápidos de bloqueo (Romo de Vivar & Delgado , 2011).

El fin de la segunda guerra mundial dio comienzo al uso de herbicidas para el control de malezas y al realizar pruebas para reconocer la capacidad de sus propiedades, en selvas tropicales de África, encontraron que la combinación de dos herbicidas, el 2,4-D y 2,4,5-T mostraban una gran capacidad como defoliadores de árboles haciendo que las plantas crecieran más rápido y murieran antes de producir sus frutos (Romo de Vivar & Delgado , 2011). Así mismo se descubrió que durante la síntesis de los herbicidas fenoxiacéticos las impurezas formadas contenían un alto poder tóxico, fueron nombradas como indica en la tabla 1.1.

Tabla 1.1. Agentes descubiertos

Producto	Composición	Uso
Agente Blanco	2,4-D y Picloram	Destrucción de arrozales
Agente Púrpura	Picloram	Destrucción de serranías
Agente Azul	Picloram y 2,4,5-T	Destrucción de bosques de montaña
Agente Verde	2,4,5-T en gas -oil	Destrucción de manglares
Agente Naranja	2,4-D y 2,4,5-T	Destrucción de bosques pluviales

Fuente: (Sebastiao, 2004)

Después de la segunda guerra mundial, empresas privadas como Dow Chemical comenzaron a comercializar herbicidas para su uso en campos de cereales e impulsando en gran medida su uso en suelos agrícolas a nivel mundial.

La aplicación de los herbicidas para uso militar se llevó a cabo hasta la guerra de Estados Unidos contra Vietnam, llevadas a cabo por el 12° escuadrón del Comando Aéreo de la Fuerza Aérea de Estados Unidos en un programa que se denominó “Operación Hades” también conocida como “Operación Ranch Hand” (Colectivo la Habana 1973, 1982). El uso de los herbicidas en Vietnam superó las dosis y concentraciones de los herbicidas, sin diluir, lo que aumentó su acción destructora, tóxica y su potencialidad como causante de daños inmediatos. Uno de los productos con mayor uso en esta guerra fueron el agente naranja y agente verde como el más contaminador (Sebastiao, 2004), estos eran utilizados para que los árboles perdieran sus hojas y enemigos militares no pudieran esconderse y camuflarse en las áreas verdes, así como para minimizar las actividades agrícolas en la zona. El uso de estos herbicidas tuvo un impacto en grandes áreas de Vietnam, tan solo el 5 de abril de 1970 se rociaron 40 ton de agente naranja en 10 misiones sobre la región de Tra Linh, provincia de Quang Nam, destruyendo los sembrados en un área de 20 km y de igual forma al oeste de Tay Nohnh cerca de la frontera de Camboya se efectuaron 113 misiones, con una cantidad de 1000 gal por misión esparcidos en alrededor de 100 km, en dos meses. Teniendo que los acontecimientos fueron unos entre cientos o miles que ocurrieron, se tiene que más de 1 836,950 hectáreas de tierras cultivadas se vieron destruidas por sustancias químico-tóxicas durante los años 1969 y 1970 y en un periodo de 1961 hasta 1969, Estados Unidos utilizó en suelo vietnamita aproximadamente 50,000 toneladas de defoliantes (Colectivo la Habana 1973, 1982).

Después del uso de herbicidas en la guerra de Vietnam, se comenzaron a observar los daños causados, pues grandes extensiones de territorio vietnamita se volvieron

áridos, algunos puntos de la población desarrollaron cáncer (Romo de Vivar & Delgado , 2011) se encontraron manifestaciones de un síndrome genético y se encontró una incidencia de 500 veces la media mundial de población con síndrome de Down en áreas asperjadas con agente naranja. De igual manera el equilibrio ecológico se vio perjudicado, con una afectación del 44 % de bosques, diversas patologías animales y el envenenamiento de una gran cantidad de peces en los ríos y lagos vietnamitas (Colectivo la Habana 1973, 1982). Así mismo se encontró y se pudo comprobar que cerca de 50,000 soldados que habían estado en Vietnam, habían desarrollado enfermedades cancerígenas y malformaciones causadas por estar en contacto con herbicidas lo que provocó que compañías químicas suministradoras del agente naranja fueran condenadas a pagar 180 millones de dólares a los afectados (Romo de Vivar & Delgado , 2011).

Debido a su alta toxicidad y daño ocasionados, en los años 80, fue quitado del mercado el herbicida 2,4,5-T y solo fue autorizado el uso del 2,4-D, sin embargo, las fabricas instaladas en Europa y Estados Unidos se cerraron y la producción se transfirió a países como China, Taiwan, Brasil, Argentina y México.

El 13 de enero de 1993 en Paris, Francia, la Organización para la Prohibición de Armas Química (OPCW) emite “la Convención sobre la prohibición del desarrollo, la producción, el almacenamiento y el empleo de armas químicas y sobre su destrucción” en donde reconocen la prohibición, incluida en los acuerdos correspondientes y principios pertinentes de derecho internacional del empleo de herbicidas como método de guerra (OPCW, 2018).

A partir del descubrimiento de las propiedades de los herbicidas, se han generado más de 300 ingredientes activos, de los cuales alrededor de 200 están comercialmente disponibles al año 1993 (Caseley, 1996), sin embargo, debido a las propiedades tóxicas de algunos productos y su uso excesivo, muchas sustancias han sido prohibidas. Así mismo a nivel mundial, instituciones como la Organización para la Salud (OMS), la Organización para la Agricultura y la Alimentación (FAO), así como instituciones de cada país han desarrollado metodologías para el registro, uso y límites permisibles.

A pesar de las restricciones y conocimiento acerca de los daños causados por los herbicidas, en la actualidad estos productos se siguen utilizando para uso agrícola. Así mismo en algunos países no existe legislación que regulen su uso y algunas prácticas utilizadas en el pasado fueron retomadas y siguen siendo aplicadas, por ejemplo, en el presente año el Ministerio de Agricultura de Palestina acuso a Israel de utilizar herbicidas en la Franja de Gaza, roseados a través de aviones no tripulados provocando contaminación en los productos y zonas agrícolas. Wael Sabet, uno de los directores del Ministerio de Gaza, ha afirmado que cerca del 30 por ciento de las tierras agrícolas en la franja de gaza está expuesta a la

contaminación por las toxinas utilizadas mientras que autoridades de Israel justifican sus acciones con el argumento de ayuda para agricultores para la mejora de sus productos (HispanTV, 2018).

El uso de herbicidas tiene propiedades que ayudan a la agricultura, pero a pesar de su uso histórico y las legislaciones internacionales, no hay un consenso que dicte una clara definición de sus riesgos y que ponga de acuerdo a toda la comunidad internacional e industria privada con la población. Tal es el caso de Dewayne Johnson, jardinero que utilizaba herbicidas Roundup y Ranger Pro de la empresa Monsanto, aproximadamente 30 veces por año. Se le diagnosticó en 2014 un tipo de cáncer que surge en los linfocitos e interpuso una demanda en contra de Monsanto, basándose en los resultados de un estudio de la Agencia Internacional de Investigación contra el Cáncer de 2015, de la OMS, que indicaba al glifosato, ingrediente del herbicida Roundup, como probable carcinógeno. Contradiciendo, la Agencia de Protección Ambiental (EPA), concluyó en 2017 que este producto químico no es cancerígeno para los humanos. En el juicio entre Monsanto y Johnson no hubo un claro consenso entre Médicos, investigadores y epidemiólogos sobre la posible causa de cáncer por exposición de Glifosato, sin embargo, la juez Suzanne Ramos Bolanos en el Tribunal Superior de San Francisco, emitió su veredicto afirmando que el glifosato sí representó un peligro sustancial y dictó el fallo a favor de Johnson, precisando una compensación por 39 millones de dólares y 250 millones de dólares por daños por parte de la compañía Monsanto (BBC News Mundo, 2018).

A pesar de tener investigaciones acerca de los herbicidas y haber comprobado históricamente los daños que causan a la salud y al equilibrio ecológico, es necesario generar mayor investigación de instituciones públicas y privadas que ayuden confirmar o desconfirmar los beneficios y daños que provocan el uso de herbicidas para el beneficio del ser humano.

ACTIVIDAD AGRÍCOLA Y USOS DE HERBICIDAS EN MÉXICO

El rubro al que se le da el principal uso para los herbicidas es la agricultura, por lo que es importante revisar el impacto que genera el uso de estos compuestos en esta actividad.

La agricultura representa una de las actividades económicas más importantes para México, que en los últimos años ha tenido un gran incremento provocando que entre el año 2012 y 2017, el producto interno bruto para la agricultura tuviera un incremento anual del 4% lo que se refleja en un aumento de aproximadamente 65 mil millones de pesos como indica en la figura 1.4. De igual manera la Secretaría de Agricultura, Ganadería, Desarrollo Rural, Pesca y Alimentación (SAGARPA) indicó

6to informe de labores 2017-2018 que la producción agrícola alcanzó los 262 millones de toneladas, un 12% más que el año 2012.

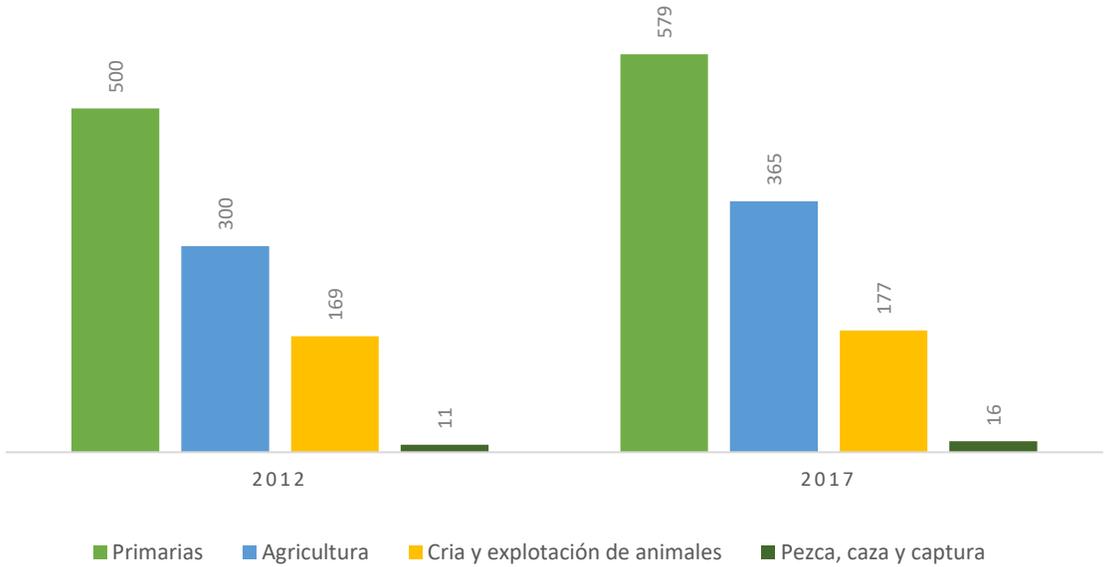


Figura 1.4. Gráfica que muestra el PIB Sector Primario 2012-2017 (Miles de Millones de Pesos) Fuente: (SAGARPA , 2018)

La producción agrícola de 52 cultivos representa cerca del 90% del valor de la producción nacional en México. Con excepción del rubro indicado como industriales que considera al agave, caña de azúcar, café, cacao y trigo que ha pasado de una producción en 2012 de 64 570 toneladas a 59 772 toneladas en 2017 así como el pulque (que se produce a partir de la planta denominada Maguey) que tuvo una producción de 504 millones de litros en 2013 y se redujo hasta los 184 millones de litros en 2017, existe un aumento continuo en los demás rubros como se indican en la tabla 1.2, sobresaliendo la producción de forrajes con 63.7 millones de toneladas, hortalizas con 15.9 millones de toneladas y frutas con 20.4 millones de toneladas.

Tabla 1.2. Producción de los 52 principales cultivos agrícolas, 2013-2018.

Concepto	Datos Anuales				
	2013	2014	2015	2016	2017
Granos Incluye arroz, palay, cebada grano, frijol, garbanzo, maíz grano, sorgo grano y trigo	34 608	37 861	35 783	197 778	199 769
Oleaginosas Incluye algodón hueso y soya	827	1249	935	997	1442
Industriales Incluye agave, caña de azúcar, café, cacao y copra	64 570	60 477	58 505	59 397	59 772
Forrajes Incluye alfalfa, avena forrajera, maíz forrajero y sorgo forrajero	59 839	60 601	58 816	62 798	63 685
Hortalizas Incluye 13 y sobresalen jitomate, chile verde, cebolla, papa, zanahoria, calabacita tomate verde, entre otras	12 328	13 454	14 155	15 346	15 736
Frutales Incluye 17 y sobresalen naranja, plátano, limón, mango, sandía y aguacate, entre otras	17 554	17 806	18 467	19 678	20 369
Ornamentales Incluye 3 flores en miles de gruesas; crisantemo, gladiola y rosa	21 011	21 481	20 583	23 667	24 838
Industriales Referido a Maguey pulquero en millones de litros.	504	399	304	249	184
TOTAL	189 726	191 448	186 661	197 778	199 769

Fuente: (SAGARPA , 2018)

Lo anterior derivó en que México pudiera subir de peldaño al estar en el puesto 11, dos lugares por encima del año 2012 en donde se ubicaba en el lugar 13, colocándose como uno de los principales productores de alimentos a nivel mundial (SAGARPA , 2018).

El aumento en la producción agrícola conlleva un aumento en las áreas de tierra necesarias para la producción de cultivo. Para la superficie agrícola, en 2014 se contabilizaron 27 496 118 hectáreas mientras que en 2017 se tuvo un aumento a 32 406 237 hectáreas. Así mismo de acuerdo a la Encuesta Nacional Agropecuaria 2017, de igual manera se incrementó el uso de herbicidas teniendo que para el año 2014 se utilizaba en un 61.7 por ciento de unidades que significa que se utilizaba

en 16 965 104.8 hectáreas y que para el año 2017 se incrementará a 21 679 772.6 hectáreas equivalente al 66.9 por ciento de unidades (INEGI, 2018).

De continuar la tendencia en el incremento de producción agrícola en el país, cada día se verá incrementado también las áreas de cultivo necesarias y el uso de tecnologías que sirvan para mejoras estos cultivos, así como su rendimiento. Derivado de esto, el uso de herbicidas seguirá incrementando.

CLASIFICACIÓN DE LOS HERBICIDAS (USOS Y TIPOS DE 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 (Ph.D & Fuentes de Piedrahita, 1982). Tal cual indica en la definición anterior, los herbicidas son compuestos utilizados para poder controlar el crecimiento de malezas o plantas no deseadas que estén compitiendo con aquellas plantas deseadas por nutrientes, agua, luz o espacios en las áreas de cultivo aplicadas (INIFAP, 2006).

El uso de herbicidas como se indica en el capítulo anterior, remonta desde tiempos antiguos y si bien el uso de estos productos ayuda a mejorar el rendimiento de la producción en las áreas de cultivo, eliminando las malezas y generando mejores condiciones para que las plantas cultivadas se desarrollen de una mejor manera, si estos productos químicos no se aplican de forma correcta pueden causar daños a las plantas cultivadas, así como al entorno que los rodea. Conocer el tipo de herbicida a utilizar es necesario para el correcto uso de estos productos químicos, de esta manera se tienen clasificaciones que sirven para conocer el tipo de herbicida y así tener un mejor control para su uso.

No existe una clasificación general e ideal para los herbicidas (ISHRW, 2018). En México el Instituto Nacional de Investigaciones Forestales, Agrícolas y Pecuarias (INIFAP) indica que se pueden clasificar por su selectividad, época o momento de aplicación, tipo, familia química, así como su modo de acción (Viveros-Ruíz, 2005).

Selectividad

Se pueden clasificar de acuerdo con su selectividad como selectivos y no selectivos. Los herbicidas **Selectivos** a cierta dosis, forma y época de aplicación inhiben el crecimiento de algunas plantas y no causan daño a otras de tal manera que solo eliminan la maleza y no daña a las plantas del cultivo de manera significativa. Teniendo como ejemplo al DNBP el cual es selectivo en trigo y tóxico para malezas de hoja ancha como bledo y cenizo; el Propanil que es selectivo al arroz y no malezas gramíneas y de hoja ancha (Cárdenas & Doll, 1975) y la atrazina que es un herbicida selectivo en maíz y sorgo (INIFAP, 2006).

Los herbicidas **no selectivos** actúan sobre toda clase de vegetación, tanto cultivos como hierbas no deseadas por lo que deben utilizarse en terrenos sin cultivo y que no estén contempladas para cultivar, se usan cuando se quiere exterminar por completo toda la vegetación del área a la que se aplicó por ejemplo en los lados de carreteras, vías férreas o en algunas áreas de construcción. Así mismo se pueden encontrar herbicidas que difieren sus efectos en tiempo, por ejemplo el bromuro de metilo, el cual ejerce su acción herbicida por un periodo relativamente corto, menos de seis meses, mientras que algunos como el diuron, karmex, bromacil, simazina entre otros, a 20 kg/ha tienen un alto poder residual y no permite la germinación de ningún tipo de vegetación durante largos intervalos de tiempo (Cárdenas & Doll, 1975).

Momentos de Aplicación

Clasificar a los herbicidas por el época o momento de aplicación se basa en la aplicación del herbicida de acuerdo al estado de crecimiento en el que se encuentra los cultivos y malezas. Su clasificación como herbicidas de presembrado (PS), preemergentes (PRE) y postemergentes (POST).

Los herbicidas **presembrado** se aplican antes de la siembra y así se facilita la preparación del terreno en las áreas de cultivo. El INIFAP indica que los herbicidas clasificados como presembrado se dividen en PS foliares y PS al suelo. Los herbicidas PS foliares se aplican en los cultivos sustituyendo la labranza principal para la eliminación y control de las malezas que se encuentran en el área antes de la siembra de los cultivos, de esta manera facilita las labores de preparación del terreno, teniendo como ejemplo de PS Foliares al paraquat y el glifosato. Los herbicidas PS al suelo, se aplican antes de la siembra de la misma manera que los PS foliares, sin embargo, la diferencia radica en que los PS al suelo requieren incorporación mecánica al mismo, son inyectados al suelo a una profundidad con el fin evitar pérdida del producto por su susceptibilidad a la fotodescomposición, por su baja solubilidad y su excesiva volatilidad (Cárdenas & Doll, 1975). Por su baja solubilidad al agua, las lluvias o riegos no pueden modificar la ubicación del herbicida en la capa del suelo en donde se sitúa, por lo que los semillas a cultivar deben de encontrarse por debajo de la capa de suelo inyectado con estos herbicidas (INIFAP, 2006). Como ejemplos de PS al suelo se tienen a la trifluralina en algodón y soya, así como el EPTC en el maíz.

Los herbicidas **preemergentes**, se aplican después del proceso de siembra, sin embargo, se tiene que aplicar antes de que emerjan tanto las plantas cultivadas como las malezas no deseadas. Este tipo de herbicidas elimina las malezas durante la germinación o recién emergidas y presentan una gran interacción con algunas características del suelo como su textura, su pH y la cantidad de materia orgánica presente ya que mayor cantidad de esta, mayor dosis de herbicida requerido

(INIFAP, 2006). Se pueden tener como ejemplos el Linuron, el DNBP, el Diuron y la Atrazina.

Los herbicidas **postemergentes** son aplicados después de que crezcan las malezas y antes o después de que emerjan los cultivos o sin estos (Zubizarreta & Díaz Panizza, 2014), sin embargo, se debe de considerar la aplicación al inicio del crecimiento de la maleza ya que es más susceptible al herbicida. Este tipo de herbicida puede ser más económico ya que puede utilizarse en las áreas en donde se visualiza las malezas no deseadas. Dentro de las características y factores que modifican el uso de los herbicidas postemergentes están su grupo químico, especie de maleza, velocidad del tiempo, temperatura del aire, humedad relativa y presencia de lluvia como lo indica Buhler (1998) (INIFAP, 2006). Dentro de los herbicidas postemergentes se encuentran, el DSMA y diuron en algodón, así como el glifosato y el nicosulfuron.

Tipo de Acción

Se pueden también clasificar por su tipo de acción, como de contacto y sistémico. Los herbicidas de **contacto** se aplican al follaje y tiene un transporte limitado dentro de la planta, es decir solo eliminan las partes de la planta con las que entran en contacto. Por lo que se debe de tener en cuenta toda el área de malezas que se desee controlar ya que entre mayor se requerirá una mayor cantidad del herbicida. Algunos ejemplos de este tipo de herbicidas son el paraquat y el broxonil.

Los herbicidas **sistémicos** se aplican al suelo y/o al follaje, se transportan a toda la planta ejerciendo su acción tóxica a todas sus partes, incluyendo raíces y otros órganos subterráneos (Zubizarreta & Díaz Panizza, 2014). Como ejemplos, se tiene el 2,4-D y el prosulfuron.

Clasificación por grupos químicos

Estos compuestos se pueden clasificar en familias químicas y se basa en la composición de los ingredientes activos utilizados como herbicidas. Se puede clasificar de esta manera ya que diferentes herbicidas tienen una base común y aunque tienen diferencias en su estructura, tienen varias características fisicoquímicas similares. Las diferencias en las estructuras químicas de los ingredientes activos, utilizados como herbicidas imparten propiedades específicas a cada producto de tal manera que afecta de diferente manera a ciertos factores tales como residualidad, lixiviación, absorción por las plantas, resistencia o descomposición microbológica, descomposición metabólica dentro de la planta, dosis requerida, entre otros factores. Una de sus clasificaciones sería en orgánicos e inorgánicos y de ahí se derivan como se muestran en la figura 1.5.

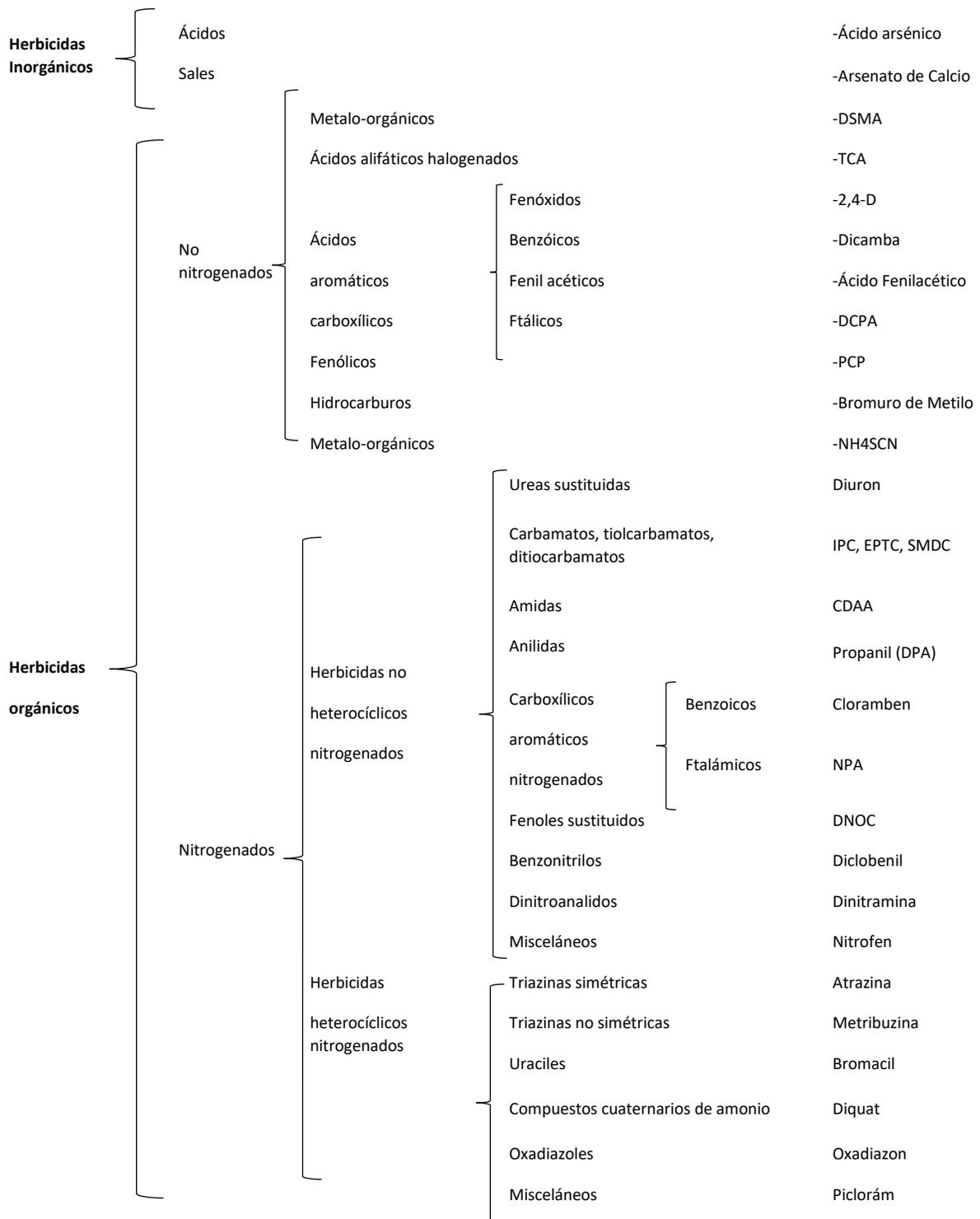


Figura 1.5. Clasificación de Herbicidas por Grupo Químico. Fuente: (INIFAP, 2006)

Modos de Acción

Los herbicidas son compuestos químicos capaces de alterar la fisiología de una planta, causando el desarrollo anormal o su muerte. El modo de acción es la secuencia de eventos que provocan estos productos químicos desde que se absorben hasta la muerte eventual de la planta (Zubizarreta & Díaz Panizza, 2014).

La clasificación por el modo de acción permite predecir en los herbicidas, el espectro de control de maleza, época de aplicación, selectividad en cultivos y persistencia en suelos, así como evitar los posibles efectos negativos como la residualidad en el suelo, el surgimiento de nuevas especies de malezas y el desarrollo de maleza más resistente a herbicida (INIFAP, 2006).

En México el Instituto Nacional de Investigaciones Forestales, Agrícolas y Pecuarias, clasifica a los herbicidas por su modo de acción como: Reguladores del crecimiento, Inhibidores del crecimiento, Inhibidores de la fotosíntesis, Inhibidores de la síntesis de pigmentos, Inhibidores de la síntesis de lípidos, Inhibidores de la síntesis de aminoácidos y destructores de membranas celulares.

Para los reguladores de crecimiento, su acción es lenta y requiere de una a dos semanas para matar a las plantas. Inhiben el crecimiento de las plantas y tienen un mecanismo de acción múltiple e indeterminado, pero se sabe que alteran el balance hormonal normal de las plantas que regula procesos como la división y elongación celular, la síntesis de proteínas y la respiración.

Los Inhibidores del crecimiento se pueden dividir en inhibidores de radículas los cuales Inhiben el desarrollo de radículas en las plántulas. Las plantas mueren por no poder absorber agua y nutrimentos del suelo. Los daños de los inhibidores de radículas en los cultivos incluyen la tumoración de las raíces, ausencia de raíces secundarias y el engrosamiento de hipocótilos en dicotiledóneas e Inhibidores de brotes los cuales Inhiben el desarrollo de las plántulas en proceso de emergencia. Se cree que su mecanismo de acción afecta la síntesis de lípidos y proteínas en las plántulas. Los daños de los inhibidores de brotes en gramíneas incluyen la distorsión de las hojas que no pueden extenderse normalmente al crecer, hojas quebradizas y de color verde oscuro. En las hojas se observa el arrugamiento de las hojas, inhibición del crecimiento de la nervadura central y en general falta de desarrollo de las plántulas.

Los inhibidores de la fotosíntesis tienen como mecanismo de acción la interrupción del flujo de electrones en el fotosistema II, que provoca la destrucción de la clorofila y los carotenoides, lo que causa la clorosis, y la formación de radicales libres que destruyen las membranas celulares. Se pueden dividir en móviles o sistémicos y no móviles o de contacto.

Los Inhibidores de la síntesis de pigmentos inhiben la formación de carotenoides en las plantas, lo que resulta en la destrucción de la clorofila, compuesto importante para el crecimiento de la planta. Los carotenoides son pigmentos de color amarillo y naranja que están asociados con la clorofila y la protegen al disipar el exceso de energía en las reacciones luminosas de la fotosíntesis.

Los Inhibidores de la síntesis de lípidos actúan sólo sobre gramíneas y su modo de acción es la inhibición del crecimiento en las hojas del cogollo, que inicialmente muestran clorosis, después enrojecimiento de hojas y tallos, y posterior necrosis.

Para los Inhibidores de la síntesis de aminoácidos, se tienen los Inhibidores de aminoácidos ramificados el cual tiene como mecanismo de acción la inhibición de la enzima Acetolactato sintetasa (ALS), también conocida como Acetohidroxiácido sintasa (AHAS), que cataliza la síntesis de los aminoácidos esenciales valina, leucina e isoleucina; por lo anterior, la planta no produce proteínas y muere. Los inhibidores de aminoácidos aromáticos el cual tiene como único integrante al Glifosato el cual tiene como mecanismo de acción la inhibición de la enzima 5-enolpiruvil-shikimato 3-fosfato sintetasa (EPSP, por sus siglas en inglés) en el ciclo metabólico del ácido shikimico, lo cual bloquea la producción de los aminoácidos fenilalanina, tirosina y triptofano.

Los Destruidores de membranas celulares se clasifican en tres; los aceptores de electrones cuyo mecanismo de acción es la aceptación de electrones en el fotosistema I y la formación de compuestos de oxígeno que destruyen las membranas celulares, los Inhibidores de la enzima protoporfirinógeno oxidasa (PPO oxidasa) que inhiben la enzima PPO oxidasa en la biosíntesis de la clorofila lo que origina la formación de oxígeno simple (O_2) que causa la destrucción de las membranas celulares y la muerte de la planta y por último los arsenicales orgánicos que causan clorosis y una rápida necrosis en las plantas.

En la tabla 1.3, se tienen algunos ejemplos de herbicidas como se clasifican por su modo de acción, así como la familia a la que pertenecen y la planta a la cual son mayormente aplicados.

Tabla 1.3. Clasificación de Herbicidas por Modo de Acción.

Clasificación	Ejemplo de Herbicida	Familia Química	Uso
1. Reguladores del crecimiento	2,4-D	Fenoxicarboxílicos	Maíz, sorgo, cereales, caña de azúcar
	Dicamba	Benzoicos	Maíz, sorgo, cacahuate y alfalfa
	Picloram	Piridincarboxílicos	Maíz, pastos, trigo
2. Inhibidores del crecimiento	Inhibidores de radículas Trifluralina	Dinitroanilinas	Soya y algodón
	Inhibidores de brotes Metolaclor	Cloroacetoamidas	Maíz, soya y algodón
3. Inhibidores de la fotosíntesis	Inhibidores de la fotosíntesis móviles o sistémicos y no móviles o de contacto Atrazina	Triazinas	Maíz y sorgo
	Metribuzina	Triazinonas	Soya y tomate
	Bromacil	Uracilos	Cítricos, piña
4. Inhibidores de la síntesis de pigmentos	Clomazone	Isoxazolidinonas	Soya, algodón, arroz y caña de azúcar
	Amitrol	Triazoles	Áreas industriales
	Norflurazon	Piridazinonas	Algodón y soya
5. Inhibidores de la síntesis de lípidos	Diclofop-metil	Iloxan	Trigo y cebada
	Setoxidim	Ciclohexanodinas	Soya y Algodón
6. Inhibidores de la síntesis de aminoácidos	Inhibidores de aminoácidos ramificados Nicosulfuron	Sulfonilureas	Maíz
	Imazethapyr	Imidazolinonas	Soya y Cacahuate
	Inhibidores de aminoácidos aromáticos Flumetsulam	Triazolopirimidinas	Soya
7. Destruidores de membranas celulares	Inhibidores de la enzima protoporfirinógeno oxidasa (PPO oxidasa) Glifosato		Sorgo y Maíz
	Aceptores de electrones Paraquat	Bipiridilos	Presiembra
	Aci fluorfen	difeniléteres	Soya
	Arsenicales orgánicos MSMA (Metilarsonato monosódico)	Arsenicales orgánicos	Algodón y prados

Fuente: (INIFAP, 2006)

CONTAMINACIÓN EN AIRE, SUELO Y AGUA

Es importante tener en consideración que el uso de herbicidas y en general de plaguicidas produce, en menor o mayor proporción, contaminación al medio ambiente. Es decir, la aplicación de plaguicidas provoca que estos compuestos puedan ser transportados por el aire, entren en contacto con el suelo, se incorporen a los cuerpos de agua o sean absorbidos por animales y plantas. La forma en que interactúan estos compuestos con el medio ambiente es compleja ya que existen una gran cantidad de variables que influyen en la misma, es por lo anterior que se requiere de conocer información sobre las propiedades fisicoquímicas del compuesto, su mecanismo de transporte, así como las características del medio ambiente.

Propiedades fisicoquímicas

Para poder cuantificar los plaguicidas, conocer su dirección e intensidad se deben de considerar las propiedades fisicoquímicas particulares de cada compuesto y así se podrá conocer el estatus en el medio ambiente. Por lo anterior es necesario conocer las principales propiedades a tener en consideración.

La forma en la que afecta al medio ambiente se verá reflejada en el destino de este tipo de compuestos a partir de sus propiedades fisicoquímicas.

Estructura Química

Es importante conocer la constitución química, ya que a partir de esta podemos conocer las especificaciones propias de cada compuesto. Como se mencionó en el capítulo anterior, no existe un consenso en cuanto a la clasificación de estos compuestos, sin embargo, conociendo la estructura química específica es posible conocer las principales características fisicoquímicas. Algunas de los plaguicidas más importantes, por ejemplo, serían los carbamatos, derivados de urea, organoclorados, organometálicos, tiocarbamatos, triazinas, entre otros.

Solubilidad

Esta propiedad indica la masa del soluto, que en este caso sería la más del plaguicida, por el volumen de la solución acuosa, la cual se expresa principalmente en ppm (mg de plaguicida / L de agua). La tabla 1.4 indica el criterio de solubilidad en agua de los plaguicidas, señalando que para solubilidades menores a 50 mg/L este compuesto es poco soluble mientras que a mayor de 500 mg/L indica que el plaguicida tiene una solubilidad alta.

Tabla 1.4. Clasificación del plaguicida en función de su solubilidad.

Clasificación	S (mg/L)
Poco soluble	Menor a 50
Soluble	50 - 500
Muy soluble	Mayor a 500

Fuente: (Torri , 2016)

Se debe de tener en consideración también, que la solubilidad de un plaguicida incrementa cuando sus moléculas presentan una polaridad semejante a la del agua. Por lo que un factor que determina la solubilidad de estos compuestos en agua es la presencia de grupos funcionales que dan polaridad a las moléculas, tal es el caso de los carboxilos (-COOH), carbonilo (C=O), hidroxilo (-OH) y amino (-NH₂). Así mismo la solubilidad de estos compuestos disminuye conforme se incrementa el peso molecular del plaguicida, ya que el tamaño molecular también influye en la solubilidad del compuesto (Torri , 2016).

Esta propiedad se encuentra entre los parámetros principales para evaluar el potencial de disipación del plaguicida disuelto en agua, ya sea por lixiviación o escurrimiento (Aparicio *et al.*, 2015).

Coefficientes de Adsorción de Carbono Orgánico (K_{oc})

Es una medida de la tendencia de un compuesto orgánico a ser adsorbido o retenido por la materia orgánica y los suelos o sedimentos.

El K_{oc} se calcula con la siguiente expresión, ecuación 1.

$$K_{oc} = \frac{K_d \times 100}{\% C \text{ orgánico}} \dots \text{Ecuación 1}$$

En donde % C orgánico es el porcentaje de carbono orgánico en el suelo = % materia orgánica / 1.72 y K_d es el coeficiente de reparto agua-suelo o coeficiente de adsorción K_d.

Los valores de K_{oc} indica el nivel de fijación en el suelo o en la materia orgánica presente en el mismo, por lo que, a un nivel valor elevado el plaguicida se fijará y quedará lo más inmóvil posible, por el contrario, si el valor de K_{oc} es menor, mayor será la concentración del plaguicida en la solución del suelo y habrá mayor concentración del compuesto para degradación orgánica. Los valores de K_{oc} pueden clasificar la movilidad de los plaguicidas como se observa en la tabla 1.5 (Torri , 2016).

Tabla 1.5. Clasificación de la Movilidad de los plaguicidas en el suelo según el valor de Koc.

Clase	Koc (L/kg)
Extremadamente móvil	Menor a 50
Muy móvil	Entre 50 – 150
Medianamente Móvil	Entre 150 – 500
Ligeramente Móvil	Entre 500 – 2000
Inmóvil	Mayor a 2000

Fuente: (Torri , 2016)

Coeficiente de Partición Octanol/Agua (Kow)

El coeficiente de partición octanol-agua (Kow) es una medida de la distribución del plaguicida entre los solventes inmiscibles, agua (polar) y n-octanol (relativamente no polar). El Kow proporciona un valor de la polaridad de un plaguicida, que es frecuentemente utilizado en modelos para determinar como un plaguicida puede distribuirse en tejido de grasa animal.

El coeficiente de partición octanol-agua (Kow) es una constante adimensional definida por la fórmula siguiente, ecuación 2.

$$K_{ow} = \frac{C_{\text{octanol}}}{C_{\text{agua}}} \dots \text{Ecuación 2}$$

En donde Co = Concentración en octanol y C = Concentración en agua

Los valores de Kow pueden encontrarse en el rango de 10^{-3} hasta 10^7 . Los plaguicidas con valores de Kow menores a 10 se consideran hidrofílicos y por el contrario cuanto mayor es el Kow, menos polar es la sustancia (Torri , 2016).

Los plaguicidas con una vida media y un Kow altos pueden acumularse en tejido graso y bioacumularse al largo de la cadena alimenticia, de este modo el Kow 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 (Aparicio *et al.*, 2015).

Volatilización, Presión de Vapor y Ley de Henry

Esta propiedad representa la tendencia del plaguicida de pasar a la fase gaseosa a una presión y temperaturas determinadas.

La capacidad del plaguicida para evaporarse está determinada mayormente por su presión de vapor, definida como la presión que la fase gaseosa ejerce sobre un sólido o líquido en condiciones de equilibrio. A una temperatura dada, los plaguicidas con mayor presión de vapor se evaporan más fácilmente que aquellos con menor presión de vapor, siendo menor su solubilidad en agua como se observa en la tabla 1.6.

Tabla 1.6. Capacidad de los plaguicidas a evaporarse a partir de su presión de vapor.

Clase	Presión de Vapor (Pa m ³ mol ⁻¹)
Alta	Mayor a 100
Ligera	Entre 0,1 – 100
No Volátil	Menor a 0,1

Fuente: (Torri , 2016)

Así mismo la volatilización también se mide a partir de la Constante de Henry. La K_H indica el coeficiente de distribución del plaguicida entre las fases líquida (solución del suelo) y el vapor. En la tabla 1.7 se presenta la relación que existe entre la constante de Henry y la capacidad de volatilidad de un plaguicida.

La constante de Henry se puede obtener a partir de la ecuación 3.

$$C_V = K_H \times C_L \dots \text{Ecuación 3}$$

En donde K_H = Constante de Henry, C_V = Concentración del plaguicida en la fase vapor en la interfase agua/vapor y C_L = Concentración del plaguicida en el líquido en la interfase agua/vapor.

Tabla 1.7. Rangos de la Constante de la Ley de Henry en función de la volatilidad

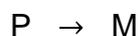
Volatilidad del Plaguicida	Rangos de K_H (atm m ³ / mol)
No Volátil	Menor a 3×10^{-7}
Baja Volatilidad	Entre 3×10^{-7} y 1×10^{-5}
Moderadamente Volátil	Entre 1×10^{-5} y 1×10^{-3}
Volátil	Mayor a 1×10^{-3}

Fuente: (Torri , 2016)

Como indica la tabla 1.9, a mayor valor de la constante de Henry, mayor será la tendencia a migrar del agua al aire del compuesto y menor será la tendencia a un menor valor de constante de Henry (Torri , 2016).

Tiempo de vida media

Los plaguicidas están sujetos a proceso de degradación, tiempo que estará sujeto a las propiedades fisicoquímicas de cada compuesto. Se estableció que la degradación química y microbiana de estos compuestos puede describirse mediante cinéticas de primer orden y que la velocidad de reacción solo depende de la concentración del plaguicida. Tomando en consideración lo anterior tenemos la ecuación 4.



$$v = - \frac{dC}{dt} = kC \quad \dots \text{Ecuación 4}$$

En donde V = Velocidad de degradación (mg/g suelo día), C = Concentración del plaguicida (mg/ g suelo), t = tiempo y K = Coeficiente de degradación. Integrando la ecuación anterior se obtiene la ecuación 5.

$$\ln C - \ln C_0 = k \cdot t \quad \dots \text{Ecuación 5}$$

En donde Co = Concentración del plaguicida (mg/ g suelo) al tiempo to. Se define DT₅₀ al tiempo de vida media y es indicativo de la persistencia del plaguicida. Al final la ecuación que se obtiene para los tiempos de vida media es la siguiente, ecuación 6.

$$DT_{50} = \frac{0.693}{K} \quad \dots \text{Ecuación 6}$$

Los valores de DT₅₀, vida media, se obtienen de tablas para diferentes compuestos y toma en consideración diferentes temperaturas, humedad y actividad microbiana entre otros factores como las características del suelo, los microorganismos presentes, exposición a la luz y otros factores climáticos.

Persistencia

La persistencia se define como el periodo durante el cual los plaguicidas retienen sus características físicas, químicas y funcionales en el ambiente luego de su emisión. Esta propiedad es el resultado de la estabilidad de la estructura química del plaguicida, que dificulta la degradación por la acción de agentes naturales físicos, químicos o biológicos, o por los cambios de su estructura química.

Los plaguicidas más persistentes presentan una elevada probabilidad de interaccionar con los seres vivos, de acumularse en los distintos compartimientos del ambiente y en la biota o de producir efectos tóxicos en los organismos (Torri , 2016). La persistencia se está relacionada con el tiempo de vida media y también ligada a los

procesos de fotodescomposición, hidrólisis, degradación microbiana y oxidorreducción (Aparicio *et al.*, 2015). Se consideran altamente persistentes a aquellos que tienen un tiempo de vida entre 1 – 20 años como se muestra en la tabla 1.8 junto con los rangos de tiempo y su clasificación de acuerdo con su persistencia.

Tabla 1.8. Clasificación de los plaguicidas de acuerdo con su persistencia.

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

Fuente: (Torri , 2016)

DESTINO AMBIENTAL DE LOS PLAGUICIDAS MEDIANTE PROCESOS

Teniendo en consideración las propiedades fisicoquímicas de los plaguicidas, se puede proceder a revisar la forma en que estos compuestos interactúan con el medio ambiente en todo el ciclo de vida del producto. Es decir, desde la fuente emisora hasta el punto de exposición para el ser humano o ser vivo.

El transporte ambiental desde la primera exposición, es decir una vez que el plaguicida ingresa al suelo, comienza cuando estos compuestos se reparten en las fase líquida; disponible para ser transformado o degradado química o físicamente a otro compuesto o transportado a los cuerpos de agua más profundos, fase sólida; retenido con diferente fuerza en lugares de enlace de materia orgánica y arcillas del suelo en donde estos plaguicidas pueden ser transportados mediante agua, en un proceso llamado erosión hídrica o transportados por el aire mediante erosión eólica y como tercer punto la fase gaseosa; compuestos en esta fase que son incorporados a la atmósfera cuando se volatilizan desde el suelo o desde el agua que se encuentra en el suelo (Aparicio *et al.*, 2015).

Así mismo los factores que influyen el destino de un plaguicida, se pueden definir como procesos de retención, transporte y de degradación. Es importante mencionar que la interacción de estos procesos está ligada a las propiedades fisicoquímicas de los compuestos y puede observarse en la figura 1.6.

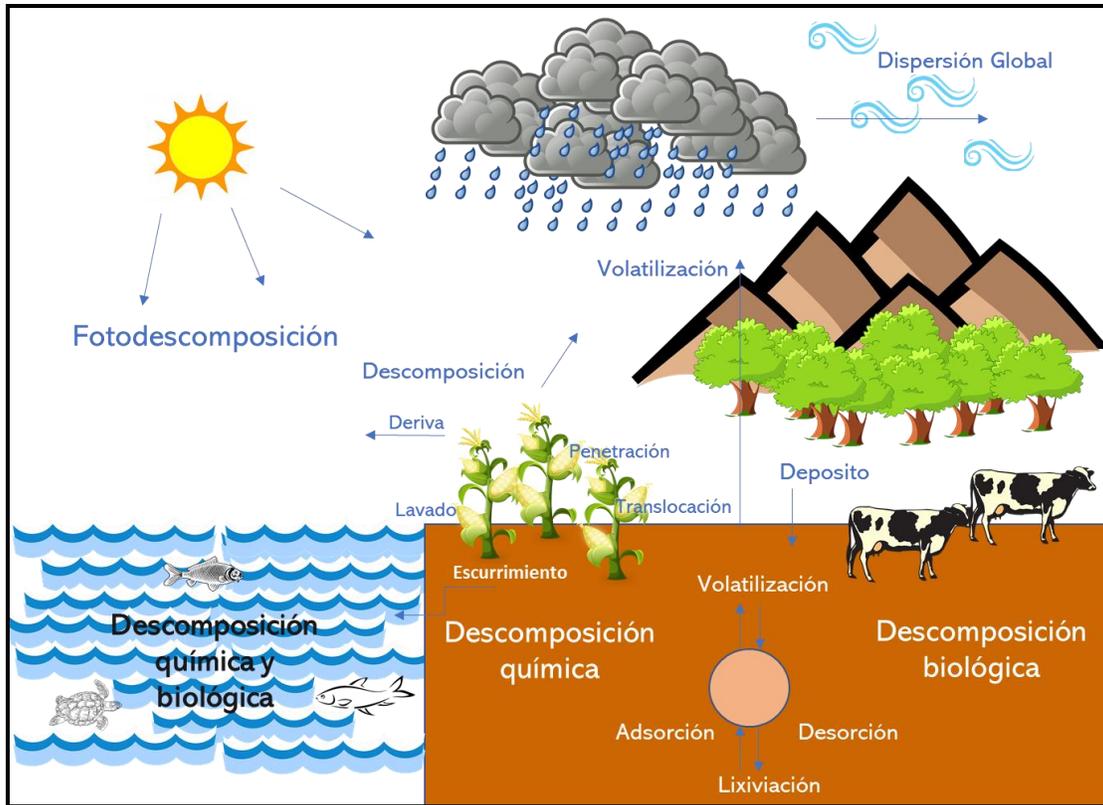


Figura 1.6. Mecanismos de transporte de Plaguicidas, Fuente: (INECC)

Proceso de Retención de Plaguicidas

La retención es un proceso físico, en el que se produce una acumulación del plaguicida en la superficie o en el interior de las partículas del suelo sin existir algún tipo de cambio químico en la molécula del compuesto. Este proceso también es denominado como sorción y se divide en dos. La absorción que es la entrada del plaguicida a la matriz del suelo y el proceso de adsorción, el cual es la unión del plaguicida a las partículas de suelo (Torri , 2016).

La adsorción por el suelo la cual es la tendencia de un plaguicida a adherirse a las partículas del suelo también se puede definir como la razón entre la concentración del plaguicida en suelo (C_s) y la concentración del mismo en agua (C_a) y puede identificarse con la ecuación 7 (López-Geta *et al.*,1992):

$$K_d = \frac{C_s}{C_a} = \frac{\frac{g \text{ de plaguicida}}{g \text{ de suelo}}}{\frac{g \text{ de plaguicida}}{ml \text{ de agua}}} \dots \text{Ecuación 7}$$

Teniendo el coeficiente de distribución (K_d).

Las superficies sólidas del suelo ya sean arcillas, limo, arena o materia orgánica, adsorben a los plaguicidas con fuerzas electrostáticas, de van der Waals o fuerzas químicas las cuales interactúan con estos compuestos reteniéndolos. La intensidad de esta retención dependerá de las propiedades de cada plaguicida y las propiedades de la superficie con la que interactúe. La adsorción es el resultado de un equilibrio entre las fuerzas en la superficie adsorbente y la energía cinética de las sustancias adsorbidas. Si las fuerzas son electrostáticas, definido como capacidad de intercambio catiónico, los procesos de adsorción son más o menos reversibles. La capacidad de intercambio catiónico (CIC) es una importante característica de los suelos y está en función del tipo de arcilla y contenido de materia orgánica. Cuanto mayor sea la capacidad de intercambio catiónico más cationes son retenidos, esta condición posiblemente afectará la adsorción de los plaguicidas y con ello la posibilidad de lixiviar y contaminar aguas subterráneas. De este modo la capacidad de intercambio catiónico afectará la habilidad del suelo para adsorber un plaguicida, las cargas positivas de las moléculas de estos compuestos serán fuertemente atraídas y las cargas negativas por el contrario serán repelidas por las partículas del suelo.

En el caso de un herbicida agregado al suelo. Si tiene una alta capacidad de intercambio catiónico en el suelo indica, en ciertos casos, que existe una gran cantidad de arcilla y requerirá una mayor cantidad de herbicida para eliminar malezas en cambio si el suelo tiene un dato bajo de capacidad de intercambio catiónico nos indicaría que podría tener un bajo contenido de materia orgánica y por ende requerirá bajas dosis de herbicida para eliminar las malezas no deseadas (Alfaro-Protuguez, 2013) ya que habrá mayor disponibilidad del plaguicida para ser absorbido por las plantas.

El grado de adsorción depende de varios factores, dentro de los que destacan la textura del suelo, el tipo de arcilla, el contenido de materia orgánica y la humedad del suelo. Teniendo que la materia orgánica es generalmente el factor más importante en la adsorción ya que entre mayor concentración de materia orgánica mayor será la degradación del compuesto y se requerirá de mayor cantidad de plaguicida para cumplir el objetivo, razón por la cual la dosis de este tipo de compuestos se ajusta comúnmente de acuerdo con el contenido de materia orgánica presente en el suelo (Caseley, 1996).

En cuanto a la humedad del suelo, se conoce que al momento de la aplicación de algún plaguicida existe una mayor cantidad del compuesto en el suelo húmedo que el suelo seco. Para plaguicidas volátiles con baja solubilidad en agua, su aplicación en suelos húmedos conduce a mayores pérdidas hacia la atmósfera.

La capacidad de adsorción puede ser evaluada a través del coeficiente de distribución (K_d), estos valores no son constantes y van en función de las

propiedades de los suelos. Este coeficiente se puede expresar en unidades de volumen por masa (cm^3/g), entre mayor es el K_d mayor será la adsorción del plaguicida al suelo y menor cantidad de plaguicida disuelto en la solución del suelo, teniendo que para valores de K_d bajos hay alta concentración de plaguicida presente en la solución del suelo y están relacionados con un mayor potencial de pérdidas por lixiviación o disuelto por escurrimiento, mientras que el potencial de pérdidas por erosión del suelo se asocia a valores altos de K_d (Torri , 2016).

La descripción del proceso de transferencia de una sustancia desde la fase líquida a la fase sólida se puede realizar mediante isothermas de retención o también llamados isothermas de adsorción y desorción de Freundlich. Las isothermas de retención de plaguicidas pueden predecir el grado de afinidad de una molécula al suelo.

Para la obtención de las isothermas de Freundlich se obtiene a partir de la utilización de diferentes ecuaciones de regresión lineal definida por la fórmula $y = mx + b$, en donde $y = C_a$, $x = C_s$, se define en la ecuación 8.

$$\text{Log } C_A = \text{Log } K_d + 1/n \text{ Log } C_S \dots \text{Ecuación 8}$$

Al graficar la concentración de un soluto remanente en solución acuosa y la concentración del plaguicida que quedó adsorbida a las partículas sólidas se pueden obtener cuatro casos como se indican en la figura 1.7.

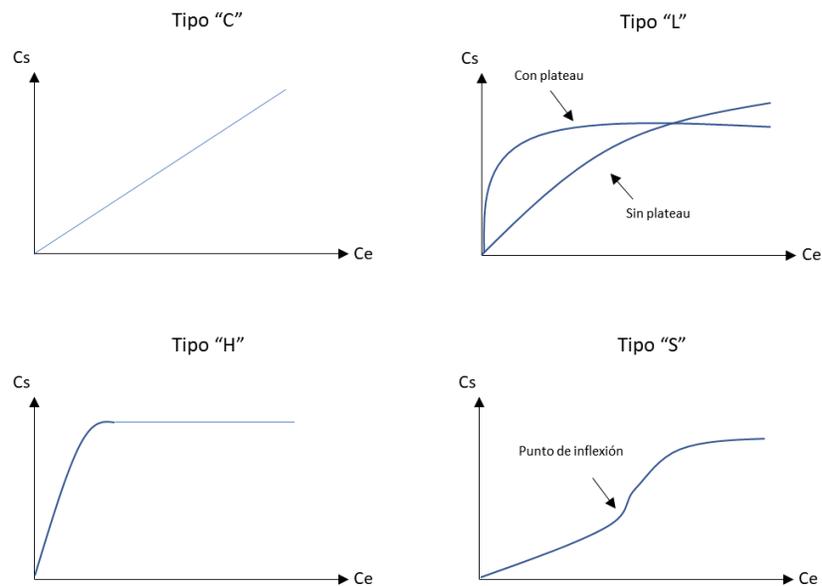


Figura 1.7. Modelos de Isothermas de retención. Fuente: (Aparicio *et al.*, 2015)

Tipo “C” describen una relación de tipo lineal en la cual la relación entre la concentración del compuesto remanente en solución y la concentración adsorbida al sólido es igual para cualquier concentración inicial dada. Se describe mediante un coeficiente de partición K_d .

Tipo “L” son de forma cóncava, y se dan cuando la relación del compuesto en solución y la concentración adsorbida decrece a medida que se aumenta la concentración inicial. Esto sugiere una saturación progresiva de la fase sólida.

Tipo “H”, el compuesto tiene una alta afinidad por la fase sólida y presenta una pendiente con valores altos.

Tipo “S” son curvas sigmoidales, con un punto de inflexión.

Proceso de Transporte de Plaguicidas

Los procesos de transporte implican el movimiento del compuesto de un recipiente ambiental hacia otro como agua, biota, sedimentos, suelo, atmósfera. El transporte de plaguicidas está afectado por procesos de tipo físico (convección o flujo de masa) y químico (difusión). El mecanismo de transporte convectivo es simple ya que solo implica que las moléculas del soluto siguen el movimiento del flujo del agua, por lo que, lo único que se tendría que conocer es la dirección de cómo se mueve el agua a través del suelo. Por su parte la difusión, que se define como el movimiento de moléculas debido a un gradiente de concentración, ocurre cuando existen gradientes de concentración de solutos en el suelo, es decir el flujo de materiales ira desde zonas con mayor concentración de plaguicida hasta las zonas con menor concentración del compuesto. En cambio, la dispersión ocurre en dirección del movimiento del agua debido a las diferentes velocidades de flujo dentro de los poros por lo que, la capacidad del agua para transportar las moléculas de plaguicidas dependerá del tamaño y continuidad de los poros presentes en el perfil del suelo (Aparicio *et al.*, 2015).

Así mismo el movimiento de los plaguicidas está determinado por procesos químicos, físicos y biológicos y dependen del tipo de suelo receptor y de las propiedades fisicoquímicas de cada compuesto. En términos generales el movimiento de los plaguicidas estará condicionado por la naturaleza del plaguicida, la naturaleza del suelo, la climatología de la región y las especificaciones de las labores agrícolas (Lazo & Gamboa, 1997). Algunos de los procesos de transporte se mencionan en la tabla 1.9.

Dentro de los procesos de transporte, la lixiviación es uno de los parámetros más importantes de evaluación del movimiento de una sustancia.

Tabla 1.9. Procesos de transporte de plaguicidas.

Proceso	Consecuencia
Desplazamiento físico	Movimiento debido al viento
Volatilización	Pérdida por evaporación del suelo, por plantas o sistemas acuáticos
Adsorción	Remoción por interacción con plantas, suelos y sedimentos
Absorción	Ingestión por las raíces de plantas o por animales
Lixiviación	transporte lateral o posterior a través del suelo
Erosión	Movimiento por acción del viento o del agua

Fuente: (Lazo & Gamboa, 1997)

Lixiviación

Este proceso se define como el paso del agua a través de los poros del suelo por acción de la fuerza de la gravedad el cual arrastra a su paso además de partículas de suelo, todas las partículas que se encuentran en el agua y que no hayan sido adsorbidas por las partículas del suelo. Por medio de este proceso los plaguicidas disueltos se mueven en dirección de las corrientes predominantes del agua en el suelo, así mismo si el movimiento del agua es hacia arriba por efecto de evaporación el plaguicida tendrá la misma dirección (Alfaro-Protuguez, 2013).

La importancia que tiene el proceso de lixiviación es debido a que con este es posible analizar el potencial que tienen los plaguicidas para llegar hasta las aguas subterráneas, a las corrientes de agua hasta los arroyos y ríos para después concentrarse en depósitos como pozos y lagunas. La lixiviación se encuentra en función de las propiedades fisicoquímicas del suelo; la capacidad de intercambio catiónico, el pH, humedad del suelo, textura, tipo de arcilla, concentración de materia orgánica y de las propiedades del plaguicida como el coeficiente de adsorción, el coeficiente de partición orgánica, su solubilidad, su vida media, presión de vapor, y coeficiente de partición (Alfaro-Protuguez, 2013).

El potencial de contaminación de los plaguicidas aumenta a razón de la aplicación de elevadas dosis, de la permeabilidad del suelo y de una alta persistencia del plaguicida utilizado. Es por lo anterior que se propusieron técnicas cuantitativas para medir y prever la lixiviación de diferentes compuestos.

El **índice de Lixiviación GUS** (Potencial de Ubicuidad de agua subterránea, por sus siglas en inglés), es un método desarrollado por la EPA y se define con la fórmula siguiente, ecuación 9.

$$GUS = \left(\log T^{\frac{1}{2}} \right) \times 4 - \log Koc \dots \text{Ecuación 9}$$

En donde $T^{1/2}$ es la vida media del plaguicida en el suelo, mientras que la Koc es la constante de partición orgánica.

En la tabla 1.10 se tienen valores de GUS para algunos herbicidas. Se debe tener en consideración que valores del índice de GUS inferiores a 1.8 indican poco riesgo de contaminación por lixiviación, para valores con un intervalo entre 1.8 y 2.8 se consideran como un riesgo medio de contaminación, mientras que para valores superiores a 2.8 se presenta un alto riesgo de contaminación.

Tabla 1.10. Valores de GUS para algunos herbicidas.

Herbicidas	GUS	Potencial de contaminación en mantos freáticos
Terbutiurón	5.34	Alto Riesgo
Picloran	4.79	Alto Riesgo
Hexazinona	4.69	Alto Riesgo
Atrazina	3.56	Alto Riesgo
Terbutilazina	3.00	Alto Riesgo
Isoxaflutole	2.94	Alto Riesgo
Ametrina	2.71	Medio
Diurón	2.57	Medio
Acetoclor	2.05	Medio
Terbutrina	1.26	Medio
MSMA	0.34	Bajo riesgo
Glifosato	-0.43	Bajo riesgo
Oxifluorfen	-1.60	Bajo riesgo
Paraquat	-6.09	Bajo riesgo

Fuente: Modificado de (Alfaro-Protuguez, 2013)

El **índice de lixiviación LIX** es, al igual que el índice GUS, un método desarrollado por la Agencia de Protección Ambiental (EPA, por sus siglas en inglés) y se puede obtener a partir la ecuación 10.

$$LIX = \exp^{-k \cdot koc} \dots \text{Ecuación 10}$$

En donde k es la tasa de degradación del plaguicida ($\ln 2 / T^{1/2}$), mientras que K_{oc} es el coeficiente de adsorción octanol - carbono orgánico. Se tiene que para valores con índice LIX igual a cero, el potencial de lixiviación es nulo, si el índice LIX se encuentra en una zona de transición de 0.0 a 0.1 el potencial será intermedio y es alto cuando el índice es mayor a 0.1. En la tabla 1.11 se observan algunos datos de índices LIX para diferentes herbicidas.

Tabla 1.11. Valores de potencial de lixiviación según índice LIX para algunos herbicidas.

Herbicidas	K/día	LIX	Potencial de Lixiviación
Terbutiurón	0.0019	0.85	ALTO
Picloran	0.0077	0.76	ALTO
Hexazinona	0.0066	0.70	ALTO
Atrazina	0.0115	0.31	ALTO
Terbutilazina	0.0106	0.09	INTERMEDIO
Isoxaflutole	0.0247	0.04	INTERMEDIO
Ametrina	0.0115	0.03	INTERMEDIO
Diurón	0.0077	0.03	INTERMEDIO
Acetoclor	0.0533	0.00	NINGUNO
Terbutrina	0.0106	0.00	NINGUNO
MSMA	0.0038	0.00	NINGUNO
Glifosato	0.0147	0.00	NINGUNO
Oxifluorfen	0.0173	0.00	NINGUNO
Paraquat	0.0007	0.00	NINGUNO

Fuente: Modificado de (Alfaro-Protuguez, 2013)

El **factor de retardo** es un parámetro para evaluar la capacidad de los plaguicidas a contaminar fuentes de agua subterránea y se puede obtener a partir de la ecuación 11.

$$RF = 1 + \frac{(\rho * \%OC * K_{oc})}{\%FC} + \frac{(\alpha * Kh)}{\%FC} \dots Ecuación 11$$

En donde ρ es la densidad del suelo ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$), $\%OC$ es el porcentaje de carbono orgánico en el suelo, la K_{oc} es la constante de partición orgánica ($\text{m}^3 \text{kg}^{-1}$) ($\text{Log } K_{oc} * 1 \times 10^{-3}$), α es el porcentaje de porosidad del suelo a capacidad de campo, Kh es la constante de Henry y FC es la capacidad de Campo.

El factor de retardo (RF) está relacionado con el potencial de adsorción, se tiene que entre mayor sea el potencial de retardo, el potencial de adsorción será mayor y por consiguiente presentará un bajo riesgo de lixiviación y por ende indica un menor riesgo de contaminación de aguas subterráneas. Se tiene que para un FC igual a 1 el potencial de adsorción es muy bajo, un intervalo entre 1 a 2 indica un potencial

bajo, de 2 a 3 tiene un potencial medio, de 3 a 10 tiene un potencial alto y para datos mayores a 10 estaría indicando un potencial de adsorción muy alto. En la tabla 1.12 se observan diferentes valores de RF para ciertos herbicidas.

Tabla 1.12. Valores del Factor de Retardo en la Lixiviación de los herbicidas.

Herbicidas	RF	Potencial de Adsorción
2,4-D	1.95	Bajo
Picloran	2.67	Medio
Terbutiurón	4.82	Alto
Atrazina	5.77	Alto
Isoxaflutole	7.39	Alto
Acetoclor	7.78	Alto
Terbutilazina	11.5	Muy Alto
Hexazinona	14.7	Muy Alto
Ametrina	15.32	Muy Alto
Diurón	23.92	Muy Alto
Terbutrina	96.52	Muy Alto
MSMA	335.32	Muy Alto
Glifosato	1037	Muy Alto
Oxifluorfen	4777	Muy Alto
Paraquat	47761	Muy Alto

Fuente: Modificado de (Alfaro-Protuguez, 2013)

El Factor de Atenuación (AF), es también un parámetro que puede medir el potencial de contaminación de los plaguicidas y al igual que el factor de retardo (RF) requiere de datos del suelo y del plaguicida. Se obtiene a partir de la ecuación 12.

$$AF = \exp \frac{(-0.693 * L * RF * FC)}{q * T^{1/2}} \dots Ecuación 12$$

En donde L = profundidad del agua subterránea a partir de la superficie del suelo (m), RF = Factor de Retardo, FC = Capacidad de campo del suelo (%FC/100), q = recarga líquida de agua subterránea y T^{1/2} es igual a la vida media de degradación del plaguicida. En la tabla 1.13 se tienen diferentes valores de atenuación relacionados con su potencial de lixiviación para algunos herbicidas y se tiene que de 0 a 1, va incrementando el potencial de lixiviación, lo que nos indica que entre mayor sea el factor de atenuación mayor será la capacidad de contaminación en aguas subterráneas.

Tabla 1.13. Valores del Factor de Atenuación para diferentes herbicidas.

Herbicidas	AF	Potencial de Lixiviación
Glifosato	0	Nulo
Oxifluorfen	0	Nulo
Paraquat	0	Nulo
MSMA	7.29×10^{-53}	Muy bajo
Terbutrina	2.76×10^{-42}	Muy bajo
Acetoclor	1.79×10^{-17}	Muy bajo
Diurón	3.67×10^{-8}	Muy bajo
Isoxaflutole	4.13×10^{-8}	Muy bajo
Ametrina	7.17×10^{-8}	Muy bajo
2,4-D	3.61×10^{-6}	Muy bajo
Terbutilazina	7.03×10^{-4}	Muy bajo
Atrazina	2.04×10^{-3}	Bajo
Hexazinona	1.12×10^{-1}	Alto
Picloran	1.48×10^{-1}	Alto
Terbutiurón	4.23×10^{-1}	Muy alto

Fuente: Modificado de (Alfaro-Protuguez, 2013)

Proceso de Degradación de Plaguicidas

El proceso de degradación consiste en la transformación de la estructura química del plaguicida a compuestos más simples que el original. La degradación puede ser física, química y biológica; y se lleva a cabo por hidrólisis, fotodegradación, reacción redox y procesos bióticos. La biodegradación por acción de microorganismos presentes en el suelo es una de las principales vías, estos degradan las cadenas carbonadas y otros elementos de los plaguicidas y a su vez los utilizan como fuentes de nutrientes y por ende como fuente de energía (Aparicio *et al.*, 2015).

La degradación parcial de los plaguicidas produce un número significativo de estructuras químicas con propiedades fisicoquímicas diferentes y diversas a las principales. Por la gran cantidad de compuestos derivados hace más difícil la identificación de metabolitos en las matrices ambientales (Narváez-Valderrama *et al.*, 2012).

Biodegradación de plaguicidas

Este proceso se puede definir como la transformación estructural del compuesto original producida biológicamente de tal manera que cambie la integridad de la molécula. Este proceso depende del tipo de suelo, del pH, del contenido de agua y de la temperatura (Alfaro-Protuguez, 2013) así mismo la persistencia y la toxicidad

de los plaguicidas se relaciona con la eficiencia de degradación de los plaguicidas. Es importante mencionar la importancia de las reacciones enzimáticas que ocurren en los microorganismos y que están involucradas en la transformación de los plaguicidas (Narváez-Valderrama *et al.*, 2012).

La degradación de sustancias orgánicas en el medio ambiente se presenta en medios acuáticos y en las fases acuosas del suelo o de los sedimentos así mismo para que la biodegradación se pueda efectuar, se requiere que tanto los microorganismos como los plaguicidas se encuentren en contacto directo ya que de esto dependerá que tanta disolución del plaguicida pueda encontrarse en la fase acuosa (Alfaro-Protuguez, 2013).

La biodegradación puede ocurrir bajo condiciones aerobias o anaerobias, dependiendo del aceptor final de electrones utilizado por el microorganismo. Los niveles de oxígeno en el agua, son determinantes en la ruta de degradación de los plaguicidas. En condiciones aerobias se favorecen mecanismos de deshalogenación y de formación de catecoles, los cuales determinan los rompimientos moleculares por vía orto o por vía meta en el anillo aromático. Estos últimos rompimientos, generan metabolitos con mayor toxicidad para los organismos acuáticos. Por otro lado, en ausencia de oxígeno los mecanismos de biodegradación conducen a la deshalogenación reductiva de organoclorados, es decir, bajo estas condiciones disminuye la persistencia de estas sustancias (Narváez-Valderrama *et al.*, 2012).

La degradación de los plaguicidas se puede cuantificar mediante un modelo cinético de primer orden y la describe en función del tiempo, ecuación 13.

$$r = \frac{dC}{dt} = -kt * C \dots \text{Ecuación 13}$$

En donde r es la degradación (mg/g/día), C es la concentración del plaguicida (mg/g), dt es el tiempo (días) y kt es el coeficiente de degradación (1/día).

Así mismo se puede cuantificar la degradación a partir de la vida media de los plaguicidas, definida como el tiempo requerido para que la mitad del producto presente después de un aplicación se descomponga en subproductos de degradación y generalmente va en función a las condiciones ambientales en sitio, tales como la humedad, la temperatura, oxigenación y acidez así como la cantidad de microflora y fauna (Alfaro-Protuguez, 2013).

Fotodegradación de plaguicidas

Cuando la luz UV-B y UV-A (280-400 nm) que tiene gran valor energético alcanza la superficie terrestre, esta produce excitación molecular en ciertos compuestos y procede a la transformación de ciertos xenobióticos. En zonas en donde la radiación solar incide de manera directa sobre la superficie terrestre, los procesos fotolíticos tendrán un gran impacto en la degradación de plaguicidas. Derivado de lo anterior se puede establecer el índice de UV como un parámetro de los procesos fotolíticos, así tenemos que para valores superiores a 8 indican que en la zona existe un gran potencial de fotodegradación.

Mediante la ecuación de la ecuación de Max Planck (1901), ecuación 14, se puede conocer la longitud de onda mínima necesaria para alcanzar la excitación y posterior ruptura de un enlace en un plaguicida.

$$E = \frac{h * c}{\lambda} \dots \text{Ecuación 14}$$

En donde E es la energía de un fotón (Julios), h es la constante de Planck (6.6254×10^{-34} Julios segundo), c es la velocidad de la luz (m/s) y λ es la longitud de onda (m).

La radiación UV directa en algunos plaguicidas, no es suficiente para que ocurra una fotólisis por lo que el uso de catalizadores como el TiO_2 ayudan a que se pueda degradar ciertos plaguicidas, en condiciones de laboratorio. Así mismo, en el medio ambiente el pH, los ácidos orgánicos y algunos minerales como el hierro actúan como catalizadores en los procesos fotoquímicos. Por el contrario, el contenido de materia orgánica en los cuerpos de acuosos limitan el proceso fotolítico ya que la materia orgánica natural se compone de una fracción fúlvica y una fracción húmica, las cuales cumplen un papel en la absorción de la luz UV en cuerpos de agua provocando que esta no llegue a las partículas de los plaguicidas y por ende no pueda ocurrir el proceso fotolítico por lo tanto en lagos y fases acuosas con alto contenido de materia orgánica la fotodegradación no es un proceso dominante (Narváez-Valderrama *et al.*, 2012).

Hidrólisis química

Mientras que la fotólisis es la ruptura o degradación de un compuesto cuando se expone a la luz, la hidrólisis es la reacción de un compuesto con el agua (López-Geta *et al.*, 1992). Los ácidos y bases actúan como catalizadores al activar grupos funcionales para un ataque de nucleófilos y de electrófilos del entorno como se observa en la figura 1.8.

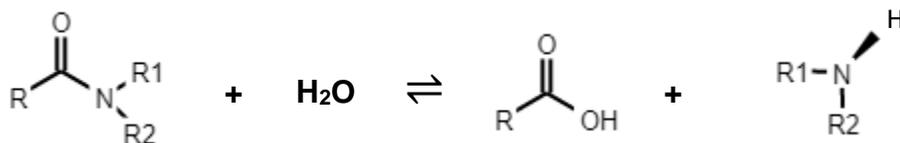
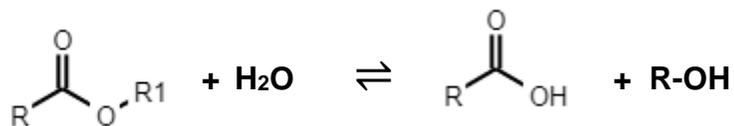


Figura 1.8. Reacciones de hidrólisis en moléculas orgánicas. Fuente: (Narváez-Valderrama *et al.*, 2012).

El tiempo en el que se degrada la mitad de un plaguicida por acción del agua puede definirse como vida media por hidrólisis. El departamento de regulación de plaguicidas en California, E.U. determinó que un plaguicida con una hidrólisis mayor de 14 días tiene gran potencial para contaminar agua subterránea. Un factor determinante en el proceso de hidrólisis es el pH, teniendo una tendencia que indica que a mayor pH, es decir a mayor grado de basicidad existirá un mayor tiempo de vida media en la degradación de los plaguicidas mientras que en condiciones de acidez la vida media será menor y la degradación será más rápida (Narváez-Valderrama *et al.*, 2012).

La hidrólisis química de los plaguicidas potencia el efecto de otros procesos de transformación ya que los metabolitos derivados de dichas reacciones pueden ser más fotosensibles o menos tóxicos para los microorganismos que los compuestos principales ayudando a los procesos de fotólisis y biodegradación (Narváez-Valderrama *et al.*, 2012).

LEGISLACIÓN INTERNACIONAL

El incremento en el uso de los plaguicidas y herbicidas, así como el descubrimiento de sus consecuencias tanto al medio ambiente como a la salud del ser humano, conllevó a limitar el uso y regular mediante tratados y acuerdos internacionales. Organizaciones internacionales como la Organización de las Naciones Unidas (ONU), y sus organismos derivados como el Programa de Naciones Unidas para el Medio Ambiente, PNUMA (UNEP por sus siglas en Inglés), la Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura, ONUAA (FAO por sus siglas en inglés), entre otras instituciones internacionales, fungieron como coordinadoras y como apoyo para el desarrollo de convenios y acuerdos que restringieran y regularan el uso de diferentes productos y compuestos, dentro de los cuales los herbicidas y plaguicidas forman parte.

Protocolo de Montreal

Uno de los convenios mencionados es el Protocolo de Montreal, relativo a las sustancias que agotan la capa de ozono, enmendada en Londres en el año 1990 y reajustada de acuerdo a los descubrimientos generados, teniendo que como último reajuste en 1999. Este convenio, como su propio nombre lo dicta hace referencia a las medidas y disposiciones para la protección de la capa de ozono, reduciendo y regulando la producción y consumo de sustancias que pudieran ser perjudiciales para la capa de ozono. En la parte de Decisiones sobre Agentes de procesos del Protocolo de Montreal en su séptima edición, particularmente para los plaguicidas los coloca como sustancias controladas haciendo hincapié en la regulación de su consumo, importación y exportación en los países productores haciendo énfasis en la recuperación, reciclado y regeneración de los mismos productos como agentes de proceso. De la misma manera el Protocolo de Montreal sugiere y solicita evaluaciones científicas que estudien los efectos del uso continuo de estas sustancias controladas, así como evaluaciones tecnológicas y económicas de los procesos y efectos derivados de las mismas sustancias (PNUMA , 2006).

Una de las sustancias relevantes del protocolo de Montreal es el Bromuro de Metilo, el cual tienen propiedades insecticidas, fungicidas y herbicidas y desde la década de 1950 fue usado en la producción agrícola en todo el mundo, para el combate de diferentes plagas en una amplia gama de cultivos y es importante para fines fitosanitarios como tratamiento cuarentenario (UNEP, 2012). En el marco del Protocolo de Montreal, el bromuro de metilo se clasifica como una sustancia que agota la capa de ozono, estando dentro de los principales contaminantes con un alto potencial de agotamiento del ozono (PAO) de 0.6 como se observa en la tabla

2.1. De tal manera que uno de los objetivos de este acuerdo es la disminución, control y posterior erradicación de su uso.

Tabla 2.1. Indica el Potencial de Agotamiento de diferentes sustancias PAO'S.

Sustancia	Valor de PAO
CFC-12	1.0
Halon-1301	10.0
Tetracloruro de carbono	1.1
Metilcloroformo	0.1
HCFC-22	0.055
HBFC-22B1	0.74
Bromoclorometano	0.12
Bromuro de metilo	0.6

Fuente: (PNUMA , 2006)

Convenio de Estocolmo

El Convenio de Estocolmo sobre Contaminantes Orgánicos Persistentes (COP), se adoptó el 22 de mayo de 2001 en Estocolmo, Suecia y entró en vigor el 17 de mayo de 2004. Este convenio tiene como objetivo preservar la salud humana y el medio ambiente ante los contaminantes orgánicos persistentes, promoviendo mejores tecnologías para el reemplazo de estos, sugiriendo adoptar medidas para la prevención de los efectos mediante la creación de reglamentos y de evaluación para su uso, así como para su restricción y posterior eliminación (PNUMA , 2009).

Este convenio fue ratificado por 127 países miembros de las Naciones Unidas, que en su inicio tenía la enmienda de regular, ya fuera prohibiendo o minimizando el consumo, de doce sustancias tóxicas causantes de cáncer y enfermedades congénitas: aldrina, bifenilos policlorados, clordano, DDT, dieldrina, endrina, heptacloro, hexaclorobenceno, mirex, toxafeno, dioxinas y furanos algunos de los cuales tienen uso como plaguicidas. Por sus características, existen otros compuestos que son candidatas a ser incluidas en el Convenio de Estocolmo: hexaclorociclohexano, clordecona, endosulfán, pentaclorofenol, los ftalatos, las parafinas policloradas, hexabromobifenilo, éteres bifenílicos polibromados, hidrocarburos policíclicos aromáticos, nonil y octil-fenoles, el perfluoro-octilsulfonato y los compuestos órgano-estánnicos, órgano-mercúricos, órgano-plúmbicos y atrazina, compuesto el cual es objeto del presente documento (Martínez & Gavilán, 2007).

Convenio de Rotterdam

El convenio de Rotterdam es un tratado internacional que se firmó el año de 1998 en una conferencia de plenipotenciarios en Países Bajos, Rotterdam y entró en vigor

el 24 de febrero de 2004. Como indica en el artículo 1 de este convenio, su objetivo es *promover la responsabilidad compartida y los esfuerzos conjuntos de las Partes en la esfera del comercio internacional de ciertos productos químicos peligrosos a fin de proteger la salud humana y el medio ambiente frente a posibles daños y contribuir a su utilización ambientalmente racional, facilitando el intercambio de información acerca de sus características, estableciendo un proceso nacional de adopción de decisiones sobre su importación y exportación y difundiendo esas decisiones a las Partes* (PNUMA, 2013). Establece un sistema de participación para el comercio entre dos partes, estableciendo mecanismos que ayuden a regular el intercambio de plaguicidas y productos tóxicos.

Estos acuerdos internacionales son importantes y de gran apoyo para países en vías de desarrollo que no tienen los recursos para generar investigaciones que detonen en resultados para la generación de leyes y reglamentos que regulen el uso de productos contaminantes en relación con las actividades generadas en sus entidades y así mismo es indispensable para que los gobiernos sean presionados para el control de sustancias peligrosas en beneficio de la población civil y el medio ambiente.

Enfoque Estratégico para la Gestión de los Productos Químicos a Nivel Internacional y el Código de Conducta sobre la Gestión de Plaguicidas

En años recientes, la revisión de los plaguicidas altamente peligrosos llevó a generar nuevos consensos, concluyendo en dos acuerdos generados por las Naciones Unidas e impulsados por la FAO, el Enfoque Estratégico para la Gestión de los Productos Químicos a Nivel Internacional (SAICM por sus siglas en inglés) y el Código de Conducto sobre la Gestión de Plaguicidas. Estos instrumentos internacionales, han sido denominados como un derecho suave, ya que su incumplimiento no conlleva a una sanción y su cumplimiento es a reserva y voluntad de cada gobierno a diferencia de otros convenios internacionales en los que existen obligaciones y sanciones (Bejarano-González , 2017).

El Enfoque Estratégico para la Gestión de los Productos Químicos a Nivel Internacional, está constituida por la Declaración de Dubái sobre la gestión de los productos químicos a nivel internacional, la Estrategia de política global, así como el Plan de Acción Mundial generados en los Emiratos Árabes Unidos, Dubái, del 4 al 6 de febrero de 2006. El objetivo de este convenio es lograr que a nivel mundial se lleve a cabo una gestión racional de productos químicos durante todo su ciclo de vida, teniendo como meta que para el año 2020, estos compuestos se usen y produzcan un mínimo de efectos adversos para el ser humano y el medio ambiente (PNUMA , 2007).

El Código Internacional de Conducta para la Gestión de Plaguicidas se aprobó desde el año 1985 y proporcionaba un marco para que diferentes instituciones tanto privadas como públicas y sociedad civil sobre el manejo de los plaguicidas y su ciclo de vida cubriendo todos los aspectos de la gestión de plaguicidas desde su producción hasta su disposición final. Su objetivo es establecer normas de conducta en el manejo de plaguicidas, particularmente en entidades en donde no exista legislación alguna que regule o controle su uso. La actualización de este código en junio de 2013 brinda mayor atención a los aspectos sanitarios y ambientales de los plaguicidas, así como a la importancia de la producción agrícola sostenible. De igual manera incorpora los usos de salud pública de los plaguicidas a fin de ampliar su alcance más allá de los plaguicidas agrícolas, de tal manera que se centra en la reducción de riesgos proponiendo a las entidades a identificar los riesgos y dejar de usar los plaguicidas altamente peligrosos (FAO , 2014).

Ambos acuerdos considerados como marcos de referencia, son iniciativas de cooperación internacional voluntaria por lo que no existen mecanismos de sanción para su incumplimiento, sin embargo, la aplicación de estos acuerdos en diferentes entidades han ayudado a identificar principios ambientales que podrían ser antecedentes de derecho duro, es decir principios que derivarían en legislaciones y normas que obliguen a regular y en su caso sancionar el uso de diferentes plaguicidas y compuestos tóxicos (Bejarano-González , 2017).

LÍMITES PERMISIBLES PARA ATRAZINA

Derivado de los acuerdos mencionados anteriormente, instituciones internacionales han establecido límites permisibles para diferentes plaguicidas y en el caso de la atrazina los límites se dan en la tabla 2.2 siguiente:

Tabla 2.2. Límites permisibles de Atrazina en diferentes partes del Mundo

mg/L	Comunidad Europea	EUA	CANADÁ	CHINA	OMS
Atrazina en Agua	0.0001	0.003	0.005	0.002	0.002

Fuente: Modificado de (Almazán-Palomares , 2017).

SITUACIÓN ACTUAL DE LA LEGISLACIÓN Y NORMATIVIDAD EN MÉXICO

Leyes que regulan el Uso de Plaguicidas en México

La regulación y normatividad en México de los plaguicidas y sustancias tóxicas derivan de Leyes. Dentro de las cuales tenemos en México la Ley Federal del Equilibrio Ecológico y Protección al Ambiente (LGEEPA), la Ley General para la

gestión integral de residuos (LGPGIR), la Ley Federal de Sanidad Vegetal (LFSV) y la Ley General de Salud (LGS).

La Ley Federal del Equilibrio Ecológico y Protección al Ambiente (LGEEPA) tiene como objetivo la preservación y restauración del equilibrio ecológico y protección al medio ambiente. En sus artículos 134 y 135 dicta la prevención y control de la contaminación en la utilización de plaguicidas, fertilizantes y sustancias tóxicas. Así mismo otorga la facultad a las Secretarías de Agricultura, Ganadería y Desarrollo Rural, de Salud y de Comercio y Fomento Industrial de regular el uso, así como la emisión con normas oficiales para su control, estipulado en los artículos 143 y 144.

La Ley General para la gestión integral de residuos (LGPGIR) se refieren a la protección al ambiente en materia de prevención y gestión de residuos. En su artículo 31 indica que los plaguicidas y los envases con remanente estarán sujetos a un plan de manejo y que será regulado por los reglamentos y normas específicos para su clasificación y de igual manera en su artículo 67 prohíbe la incineración de estos compuestos.

La Ley Federal de Sanidad Vegetal (LFSV), en su artículo 1 menciona que tiene como objetivo regular y promover, la sanidad vegetal, así como la aplicación, verificación y certificación de los sistemas de reducción de riesgos de contaminación física, química y microbiológica en la producción de vegetales y es la LFSV es la que define a un plaguicida como *Insumo fitosanitario destinado a prevenir, repeler, combatir y destruir a los organismos biológicos nocivos a los vegetales, sus productos o subproductos*. Así mismo esta Ley es la que da facultad para establecer los límites máximos permisibles, así como la facultad de dictaminar y regular el uso de los plaguicidas a la SAGARPA en su artículo 7 y en su artículo 10 indica que tanto la Secretaría de Salud como la de Desarrollo Social vigilarán el cumplimiento de las normativas oficiales derivadas y aplicables. Para verificar el cumplimiento de los artículos anteriores, se dicta en el artículo 42 bis que la Secretaría en funciones deberá realizar un monitoreo de los residuos de plaguicidas que pudieran presentarse en los vegetales.

La Ley General de Salud (LGS), reglamenta el derecho a la protección de la salud y regula a los plaguicidas con los mismos criterios que las sustancias peligrosas. Esta Ley da la facultad a la Secretaría de Salud de autorización de nuevos productos que puedan resultar tóxicos, entre ellos los plaguicidas, así como las condiciones de fabricación, envasado y etiquetado, como se indica en sus artículos 279 y 281. Así mismo señala que la regulación y control de los plaguicidas será obligación de la Comisión Federal para la Protección contra Riesgos Sanitarios (COFEPRIS) en su artículo 17 derivado de la vigilancia de las normas oficiales emitidas por la Secretaría de Salud, obligación que se le da en el artículo 298. En su artículo 376

indica que cualquier sustancia tóxica, plaguicida, deberá contar con un registro sanitario ante la Secretaría de Salud.

Para llevar a cabo la ejecución de las Leyes, existen diferentes organismos gubernamentales que regulen y vigilen el uso de los plaguicidas y productos tóxicos. Se tiene a la Comisión Federal para la Protección contra riesgos sanitarios (COFEPRIS) organismo desconcentrado de la Secretaría de Salud (SSA), a la Comisión Intersecretarial para el Control del Proceso y uso de Plaguicidas, Fertilizantes y Sustancias Tóxicas (CICOPLAFEST) la cual es una comisión facultada para regular todo el ciclo de vida, desde su fabricación hasta su disposición, de los plaguicidas, fertilizantes y sustancias tóxicas. También se cuenta con el Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático (INECC), el cual es parte de la Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT), y cuya función dentro de muchas es realizar evaluación de las sustancias tóxicas y plaguicidas con el medio ambiente que ayuden a un desarrollo sustentable. Así mismo la Secretaría de Agricultura, Ganadería, Desarrollo Rural, Pesca y Alimentación (SAGARPA) tiene como organismo desconcentrado al Servicio Nacional de Sanidad, Inocuidad y Calidad Agroalimentaria (SENASICA) el cual es el encargado de realizar el monitoreo de residuos de plaguicidas en campos agrícolas.

Además de las instituciones gubernamentales, existen asociaciones civiles, así como instituciones académicas que apoyan al cumplimiento de las Leyes y normas derivadas de estas.

Normas Oficiales Mexicanas

México está regido por un Estado de Derecho, lo que significa que todas las acciones de la sociedad mexicana están reguladas por normas jurídicas. Estos principios están impresos en la Ley de mayor jerarquía, la cual es la Constitución Política de los Estados Unidos Mexicanos y contiene los derechos y obligaciones de los ciudadanos mexicanos, así como también de su sistema de gobierno. De esta Ley principal, se derivan las demás leyes y reglamentos que presentan una jerarquía normativa como se observa en la figura 2.1. Si bien los acuerdos internacionales se encuentran debajo de la constitución y por encima de las leyes, no es una obligación cumplir con sus lineamientos al menos que el país forme parte ello.

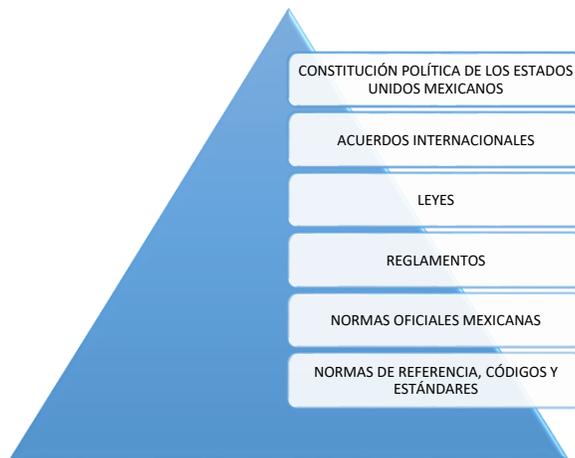


Figura 2.1. Pirámide jerárquica normativa de México.

Para la ejecución de las Leyes se emiten Normas, conocidas como Normas Oficiales Mexicanas las cuales emite cada Institución encargada de acuerdo a su área de estudio. Las Normas Oficiales Mexicanas relacionadas con el uso de plaguicidas se observa en la tabla 2.3.

Es importante hacer mención de las normas que aplican a plaguicidas y tomar en consideración que, para Atrazina, aunque es considerada perjudicial para la salud en diferentes partes del mundo, en la legislación mexicana no existe una norma que regule un límite para consumo humano. Por ejemplo, en la NOM-127-SSA-1994, la cual tiene establece los límites permisibles de calidad en el abastecimiento de agua para uso y consumo humano, no hay un dato acerca de la atrazina y sus límites permisibles, existiendo solamente en la NOM-014-CONAGUA-2003, que establece los límites máximos permisibles para la recarga artificial de acuíferos con agua residual tratada, un límite máximo permisible de 0.002 mg/L para la atrazina.

Tabla 2.3. Normas Oficiales Mexicanas relacionadas con los plaguicidas, fertilizantes y sustancias tóxicas o peligrosas.

Tipo de Norma	Norma Oficial Mexicana
Toma de muestra	NOM-AA-105-1988. Plaguicida determinación de residuos en suelo Método de toma de muestras.
Ecológicas (SEMARNAT, INE)	NOM-090-ECOL-1994, que establece los requisitos para el diseño y construcción de los receptores de agroquímicos. NOM-052-ECOL-1993, que establece las características de los residuos peligrosos, el listado de los mismos y los límites que hacen a un residuo peligroso por su toxicidad al ambiente. NOM 052 SEMARNAT -2005 (DOF, 2005) cataloga a los plaguicidas en el "Giro 6, plaguicidas y herbicidas". Debido a la complejidad estructural de estos compuestos y a sus características intrínsecas algunos plaguicidas pueden ser catalogados como sustancias peligrosas.
Sanitarias (SSA)	NOM-044-SSA1-1993, que establece los requisitos para contener plaguicidas. Envase y embalaje. NOM-045-SSA1-1993, que establece el etiquetado de plaguicidas. Productos para uso agrícola, forestal, pecuario, de jardinería, urbano e industrial. NOM-046-SSA1-1993, que establece el etiquetado de plaguicidas. Productos para uso doméstico. NOM-232-SSA1-2009, Establece los requisitos, indicaciones y características que deben cumplir el envase, embalaje y etiquetado de plaguicidas, tanto técnicos como formulados y en sus diferentes presentaciones, a fin de minimizar los riesgos a la salud de los trabajadores ocupacionalmente expuestos y de la población en general, durante su almacenamiento, transporte, manejo y aplicación.
Zoosanitarias (SAGARPA)	NOM-021-ZOO-1994, que establece el análisis de residuos de plaguicidas organoclorados y bifenilos policlorados en grasa de bovinos, equinos, porcinos, ovinos y aves por cromatografía de gases. NOM-028-ZOO-1995 para los residuos de plaguicidas organofosforados, en hígado y músculo de bovinos, equinos, porcinos, ovinos, caprinos, cérvidos y aves. NOM-004-ZOO-1994, establece el límite máximo de residuos tóxicos en alimentos de origen animal
Fitosanitarias (SAGARPA)	NOM-032-FITO-1995, que establece los requisitos y especificaciones fitosanitarias para la realización de estudios de efectividad biológica de plaguicidas agrícolas y su dictamen técnico. NOM-033-FITO-1995, que establece los requisitos y especificaciones fitosanitarias para el aviso de inicio de funcionamiento que deberán cumplir las personas físicas y morales interesadas en comercializar plaguicidas agrícolas. NOM-034-FITO-1995, que establece los requisitos y especificaciones fitosanitarias para el aviso de inicio de funcionamiento que deberán cumplir las personas físicas y morales interesadas en la fabricación, formulación por maquila, formulación y/o maquila e importación de plaguicidas agrícolas. NOM -036-FITO-1995. Establece los criterios para fungir como laboratorios de diagnóstico. NOM-050-FITO-1995, que establece los requisitos y especificaciones fitosanitarias para efectuar ensayos en campo para el establecimiento de límites máximos de residuos de plaguicidas en productos agrícolas. NOM-052-FITO-1995, establece los criterios para realizar una adecuada aplicación de plaguicidas por medios aéreos. NOM-053-FITO-1995, que establece los requisitos y especificaciones fitosanitarias para realizar la difusión de la publicidad de insumos fitosanitarios. NOM-057-FITO-1995, que establece los requisitos y especificaciones fitosanitarias para emitir el dictamen de análisis de residuos de plaguicidas
Higiene y Seguridad Industrial (STPS)	NOM-003-STPS-1999, regula las condiciones de higiene y seguridad para prevenir riesgos a los trabajadores que desarrollan actividades agrícolas por el manejo y uso de plaguicidas. NOM-010-STPS-1993, relativa a las condiciones de seguridad e higiene en los centros de trabajo donde se produzcan, almacenen o manejen sustancias químicas capaces de generar contaminación en el medio ambiente laboral.
Transporte (SCT)	NOM-002-SCT2-1994. Listado de las sustancias y materiales peligrosos más usualmente transportados. NOM-003-SCT2-1994. Características de las etiquetas de envases y embalajes destinadas al transporte de materiales y residuos peligrosos. NOM-004-SCT2-1994. Sistema de identificación de unidades destinadas al transporte terrestre de materiales y residuos peligrosos. NOM-005-SCT2-1994. Información de emergencia para el transporte terrestre de sustancias, materiales y residuos peligrosos. NOM-006-SCT2-1994. Aspectos básicos para la revisión ocular diaria de la unidad destinada al autotransporte de materiales y residuos peligrosos. NOM-007-SCT2-1994. Marcado de envases y embalajes destinados al transporte de sustancias y residuos peligrosos. NOM-010-SCT2-1994. Disposiciones de compatibilidad y segregación para el almacenamiento y transporte de sustancias, materiales y residuos peligrosos. NOM-011-SCT2-1994. Condiciones para el transporte de las sustancias, materiales y residuos peligrosos en cantidades limitadas. NOM-019-SCT2-1994. Disposiciones generales para la limpieza y control de remanentes de sustancias y residuos peligrosos en las unidades que transportan materiales y residuos peligrosos. NOM-043-SCT2-1995. Documento de embarque de sustancias, materiales y residuos peligrosos

Fuente: (SEMARNAT, 2000)

CAPÍTULO III. PROPIEDADES FÍSICOQUÍMICAS DE LA ATRAZINA

El consumo de plaguicidas y en específico el uso de herbicidas ha ido en aumento a razón de las necesidades actuales de productos agrícolas, a nivel mundial uno de los herbicidas utilizados es la atrazina, la cual comenzó a usarse en el año de 1958 (Guillén-Garcés *et al.*, 2017) mientras que en México comenzó a utilizarse en 1975 y actualmente se sigue utilizando sin restricciones ya que no existe normatividad que regule su uso. Teniendo que el objetivo de este documento es la identificación de atrazina en un sitio de estudio, se procederá a revisar las propiedades de este compuesto y su relación con el medio.

ATRAZINA

La atrazina (6-Cloro-N₂-etil-N₄-isopropil-1,3,5- triazina-2,4-diamina) con número de CAS: 1912-24-9, es un compuesto que forma parte de la familia de las triazinas, la cual se presenta en tres formas isómericas que corresponden a los tres derivados trisustituídos del benceno, el 1,3,5 - Triazina, 1,2,3 – Triazina y 1,2,4 – Triazina (Klages, 2006) cuyas formas se presenta en la figura 3.1. Químicamente las triazinas son derivados heterocíclicos del nitrógeno, en donde el termino heterocíclico se emplea para designar un anillo estructural compuesto por diferentes tipos de átomos.

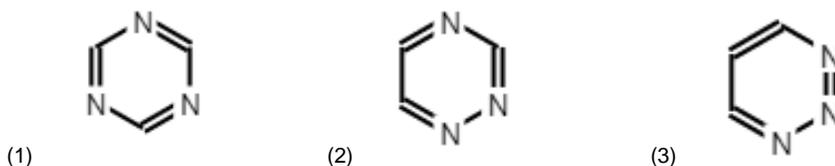
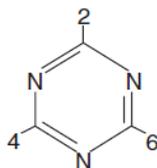


Figura 3.1. (1) 1,3,5 – Triazina (Sim), (2) 1,2,4 – Triazina (asim), (3) 1,2,3 – Triazina (Vec), Fuente: PubChem, Open Chemistry Database.

Los herbicidas con triazinas fueron descubiertos en los laboratorios de JR. Geigy, LTD, compañía química internacional fundada en 1758 en Basilea, Suiza. Para el año 1956, y después de diferentes investigaciones ya se habían desarrollado una gran cantidad de nuevas S-Triazinas, en la tabla 3.1. se dan códigos internos y nombres comunes, así como estructuras químicas de la información recopilada hasta ese año en la Conferencia de control de malezas británica con Gysin y Knusli y se mencionan algunas que se encontraban en desarrollo y descubrimiento en campo en los periodos de 1952 a 1968 (Müller & Switzerland, 2008).

Tabla 3.1. Número de Código, Estructura y propiedades de algunos derivados de las triazinas.



Posición en anillos de triazinas

Código	Nombre Común	2	4	6	pK	Solubilidad en Agua (ppm de 20 - 25 C)
G-25804	Clorazina	Cl	N(C ₂ H ₅) ₂	N(C ₂ H ₅) ₂	1.74	9
G-27692	Simazina	Cl	NHC ₂ H ₅	NHC ₂ H ₅	1.65	6.2
G-27901	Trietazina	Cl	NHC ₂ H ₅	N(C ₂ H ₅) ₂	1.88	20
G-30026	Norazina	Cl	NHCH ₃	NHiC ₃ H ₇	-	260
G-30027	Atrazina	Cl	NHC ₂ H ₅	NHiC ₃ H ₇	1.68	33
G-30028	Propazina	Cl	NHiC ₃ H ₇	NHiC ₃ H ₇	1.85	5.0
G-30031	Ipazina	Cl	NHiC ₃ H ₇	N(C ₂ H ₅) ₂	1.85	40
G-30044	Simeton	OCH ₃	NHC ₂ H ₅	NHC ₂ H ₅	4.17	3200

Fuente: Modificado de (Müller & Switzerland, 2008)

Con el desarrollo de compuestos derivados de las triazinas surgió la atrazina como alternativa para el uso de Simazina, la cual en situaciones especiales de uso mostraba debilidad contra malezas específicas y durante el primera año de uso de simazina en maíz en Estados Unidos en 1958 los campos en muchas áreas fueron bastante secos durante su periodo de siembra y germinación, por otro lado con la introducción de la atrazina en ese tiempo tanto en Estados Unidos como en Europa se demostró que su uso tenía un mejor rendimiento y mostraba una actividad post-emergencia superior. Las tasas utilizadas para la atrazina en el maíz para la mayoría de las condiciones del suelo y lluvia fueron de hasta 4 kg a.i./ha., cantidad similar a la utilizada en el uso de simazina. Por lo anterior partir de 1958 la atrazina se convirtió en el principal herbicida utilizado en cultivos de maíz, después paso a utilizarse vías ferroviarias, así como en el control de malezas perennes de raíces profundas en viñedos, huertos y bosques, así como en la producción de caña de azúcar y sorgo (Müller & Switzerland, 2008).

La producción de atrazinas fue incrementando cuando las patentes iniciales de triazinas expiraron, varias empresas como Fisons en Reino Unido, Makhteshim-Agan en Israel, Oxon en Italia, Sanachem en Sudáfrica entre otras muchas comenzaron a producir triazinas y vender alrededor del mundo. Llegaron a existir alrededor de 22 o más plantas de triazinas, incluyendo la producción de atrazina en los países agrícolas de Hungría, Checoslovaquia, Rumania y Yugoslavia. En 1981,

Shell construyó su propia planta de cianazina y atrazina cuya comercialización se transfirió a Dupont en 1987. En la tabla 3.2 se dan algunos de los productores de triazinas alrededor del mundo antes del año 2000, mientras que en la tabla 3.3 se dan los productores de triazinas después del periodo anterior (LeBaron & Utah, 2008).

Tabla 3.2. Productores de herbicidas triazinas alrededor del mundo en el periodo de los años 70's a los años 90's.

Empresa	País	Productos
Ciba - Geigy / Novartis	Estados Unidos	Atrazina, Trietazina y Cianazina
Oxon Italia	Italia	Atrazina y Prometrin
Makhteshim-Agan	Israel	Atrazina y Prometrin
Agbro (Sanachem) / Dow	República de Sudáfrica	Atrazina y Prometrin
Radonja	Yugoslavia	Atrazina, Ametrin y Prometrin
Local	Comunidad de Estados Independientes (Armenia, Kazajstan, Kyrgyzstan, Russia)	Simazina
Local	China	Atrazina y Simazina
C.Química / Atanor	Argentina	Atrazina
Farmland	Estados Unidos	Atrazina y Cianazina
Shell / Du Pont	Estados Unidos	Atrazina y Cianazina
Fisons	Reino Unido	Atrazina y Trietazina
Zorka	Yugoslavia	Atrazina, Ametrin y Prometrin
Nitrokemia	Hungría	Atrazina, Ametrin y Terbutrin
Dimitrova	Eslovaquia	Atrazina y Simazina
Local	Bulgaria	Atrazina y Simazina
Local	Rumania	Atrazina
CNDA / Rhodia	Brasil	Atrazina
Industria Prodotti Chimici, Milano	Italia	Atrazina

Fuente: (Heri *et al.*, 2008)

Tabla 3.3. Productores de triazinas simétricas alrededor del mundo

Empresa	País
Syngenta	Estados Unidos
Sipcam / Oxon	Italia
Makhteshim-Agan	Israel
Dow	Sudáfrica
Atanor	Argentina
Herbos	Croacia
Changxing Zhongshan	China
Changxing First Chemical	China
Yingkow Organic	China
Hebei	China

Fuente: (Heri *et al.*, 2008)

La atrazina, cuyo nombre químico es 2-cloro-4-etilamina-6-isopropilamino-S-triazina, es un herbicida cuya estructura química se observa en la figura 3.2 y con un peso molecular de 215.7 g/mol. Según la Agencia de Protección al Ambiente de Estados Unidos (EPA por sus siglas en inglés), estimó que de 31 a 35 millones de kilogramos de este herbicida fue utilizado en suelo agrícola en los años 1987, 1993 y 1995 (Mendoza-Cantú & Ize-Lema , 2004).

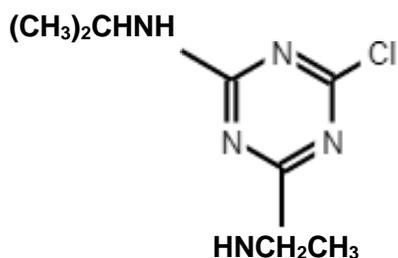


Figura 3.2. Estructura molecular de la Atrazina. (PISSQ , 1993).

La síntesis de atrazina es mediante la reacción del cloruro cianurico con un equivalente de etilamina seguido de un equivalente de isopropilamina en presencia de un agente aglutinante ácido (Sittig, 1980). La síntesis de la atrazina se observa en la figura 3.3.

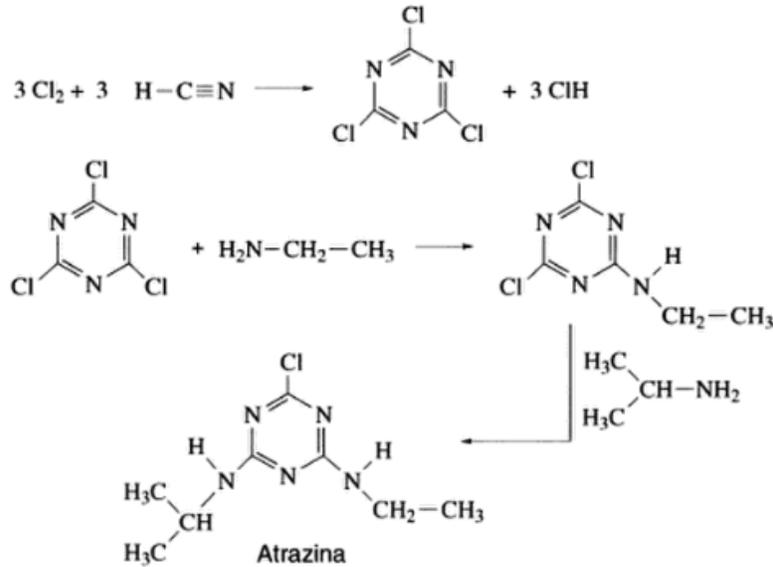


Figura 3.3. Síntesis de la atrazina. Fuente: (Primo , 1995)

La atrazina, herbicida triazínico organoclorado, se utiliza en una gran variedad de cultivos. En América central, por ejemplo, es empleada en control de hierbas en plantaciones de maíz, caña de azúcar, sorgo, piña, heno, cipreses y céspedes así mismo se utiliza para evitar crecimiento de malezas en lagos, estanques, en campos de golf y a través de vías ferroviarias. La atrazina se encuentra en la lista de contaminantes prioritarios debido a su gran persistencia en el ambiente por la Unión Europea y por la Agencia de Protección Ambiental. (Quintero-Rueda , 2014). En Estados Unidos en 2005 aproximadamente el 88% de toda la atrazina se usó en maíz, 8% en sorgo, 2% en caña de azúcar y el resto para usos menores así mismo este herbicida es utilizada por agricultores en más de 70 países con los cinco principales consumidores que son Brasil, Argentina, México, China y por su puesto Estados Unidos (LeBaron & Utah, 2008).

Algunos de los nombres comerciales son: A361, Aatrx, Atrex 4L; Aatrex 80W; Aatrex Nine-O; Aktikon; Aktikon PK; Aktinit A; Aktinit PK Argezina; Atazinax; Atranex; Atrasina; Atralol A; Atrazina; Atred; Atrex; Candex; Cekuzina-T; Crisatrina; Crisazina; Cyazina; Farmco Atrazina; Fernamin; Fenaina; Fenatrol; G 30027; Geigy 30027; Gesaprim; Gesoprim; Griffex; Hungazin; Hungazin PK; Inakor; Oleogesaprim; Primatol; Primatol A; Primaze; Radazina; Radizina; Estrazina; Triazina A 1294; Vectal; Vectal SC; Weedex A; Wonuk; Zeazin, Zeazina, entre otros.

Especificaciones de la FAO, dictan que la atrazina debe de tener un 92% de pureza. En productos comerciales la pureza se aproxima a 95%, teniendo impurezas comunes como cloruro de sodio y otras triazinas sintéticas como, por ejemplo, simazina y propazina (PISSQ , 1993).

PROPIEDADES QUÍMICAS Y FÍSICAS. ADSORCIÓN, PH, SOLUBILIDAD, PERSISTENCIA Y MOVILIDAD

La atrazina tiene sinónimos con los que también se les puede nombrar, dentro de los cuales mencionamos algunos como: 2-Cloro-4-Etilaminoisopropilamino-S-Triazina; 1-Cloro-3-Etilamino-5-Isopropilamino-S-Triazina; 2-Cloro-4-(Etilamino)-6-(Isopropilamino)-S-Triazina; 1-Cloro-3-Etilamino-5-Isopropilamino-2,4,6-Triazina; 2-Cloro-4-Etilamino-6-Isopropilaminotriazina, 2-Cloro-4-Etilamino-6-Isopropilamino-1,3,5-Triazina; 6-Cloro-N-etil-N'-(1-metiletil)-1,3,5-triazin-2,4-diamina; 2-Cloro-4-(2-Propilamino)-6-Etilamino-S-Triazina. Teniendo también un número como código experimental: G-30027.

La atrazina en su estado sólido puro es un polvo blanco, sin olor. Es moderadamente soluble en agua y se disuelve bien en compuestos como la acetona, el cloroformo o el acetato de etilo de igual manera es un compuesto poco volátil. Este compuesto en grado técnico se puede comercializar en forma de suspensión, polvo o gránulos y tiene una pureza entre 92% y 99.9% (Mendoza-Cantú & Ize-Lema , 2004). En estado seco este compuesto es estable, pero se hidroliza al análogo 2-hdroxi, es inactivo como herbicida en ácido o en soluciones alcalinas y actúa con más lentitud en soluciones acuosas neutras inclusive a temperaturas elevadas (PISSQ , 1993). Así mismo en la tabla 3.4 se mencionan las propiedades fisicoquímicas de la atrazina.

En un sistema de agua – suelo, la atrazina presentará una moderada adsorción a la materia orgánica y arcilla, elevada persistencia en suelos, hidrólisis lenta y un alto potencial de escorrentía superficial, por lo que, sus residuos pueden contaminar el suelo y aguas subterráneas. La atrazina posee, también un alto potencial de lixiviación, lo que indica una alta capacidad de contaminación tanto en aguas superficiales como subterráneas así mismo la movilidad de este compuesto puede ser influenciado por las condiciones climáticas como la precipitación, temperatura y características del suelo (Quintero-Rueda , 2014).

Tabla 3.4. Propiedades fisicoquímicas de la Atrazina

Propiedades	Información	Referencia
Peso Molecular	215.69	HSDB (2002)
Punto de Fusión	173 - 175 C	HSDB (2002)
Densidad	1.23 g/cm ³ (22 C)	HSDB (2002)
Olor	Inodoro	NIOSH (1994)
Solubilidad		
a 22 C	Soluble en agua (34.7 mg/L)	Ward and weber (1968)
a 25 C	Soluble en etilacetato (24 g/L), acetona (31 g/L), diclorometano (26 g/L), etanol (15 g/L), tolueno (4 g/L), n-hexano (0.11 g/L), n-octanol (8.7 g/L)	Tomlin (1997)
a 27 C	Soluble en n-pentano (360 mg/L), dietileter (12 000 mg/L), metanol (18 000 mg/L), etilacetato (28 000 mg/L), dimetil sulfoxido (183 000 mg/L)	Humburg (1989)
Coefficientes de partición		
Log Kow	2.60	Hansch <i>et al.</i> (1995)
	2.71	Brown and Flagg (1981)
Log Koc	1.96	Dousset <i>et al.</i> (1994)
	1.97	Green <i>et al.</i> (1993)
	2.98	Koskinen and Rochette (1996)
	3.38	Koskinen and Rochette (1996)
	2.18	Meakins <i>et al.</i> (1995)
	2.53	Meakins <i>et al.</i> (1995)
	2.33	Weber (1991)
Presión de Vapor a 25 C	2.89 x 10 ⁻⁷ mmHg	Tomlin (1997)
Constante de la Ley de Henry a 25 C	2.96 x 10 ⁻⁹ atm m ³ / mol	Riederer (1990)
pKa	1.68	Bailey <i>et al.</i> (1968)
Constante de rapidez de hidrolisis a 25 C	2.735 x 10 ⁻¹¹ cm ³ /molécula - segundo	Meylan and Howard (1993)
Vida media (por degradación)	10 días a 5824 días	Abdelhafid <i>et al.</i> (2000)

Fuente: (ATSDR, 2003)

METABOLITOS DE LA ATRAZINA

Los procesos de adsorción y degradación son dos de los principales mecanismos de atenuación natural que controlan el flujo y transporte del herbicida en agua y en suelo. La atrazina se puede biodegradar a diferentes metabolitos con diferente persistencia y toxicidad y se debe de tener en consideración que su degradación no siempre lleva a compuestos de menor toxicidad (Quintero-Rueda , 2014).

La degradación química ocurre a partir de hidrólisis y fotólisis, procesos en los cuales, la atrazina se encuentra en forma adsorbida en las superficies sólidas del suelo o disueltas en el mismo. A partir de la hidrólisis de la atrazina se obtienen generalmente compuestos hidroxilados, principalmente la hidroxiatrazina, desetilhidroxiatrazina y desisopropilhidroxiatrazina (Monard *et al.*, 2011). Para la hidrólisis de la atrazina se deben de tener en consideración que la hidroxiatrazina, figura 3.4, es el principal producto de degradación química y se absorbe más fuertemente al suelo que la atrazina, sin embargo, al igual que los otros dos metabolitos antes mencionados, los tres compuestos no se consideran fitotóxicos por lo que la interacción de estos con el medio disminuye el riesgo de contaminación a los cuerpos de agua y el medio (Aker & Muir, 1978). Otro factor que se debe de tener en consideración es el pH, ya que la atrazina se puede hidrolizar rápidamente tanto en medios ácidos como básicos, sin embargo, en medios neutros la hidrólisis opone una gran resistencia. Por ejemplo, en medio neutros a una temperatura de 25 °C, la hidrólisis ocurre en 1800 años a diferencia de un pH igual a 4 en donde ocurre la hidrólisis en 244 días y en 1.73 días en presencia de ácido húmico (González-Márquez *et al.*, 2013).

En cuanto a la degradación fotolítica, se produce por radiación electromagnética ultravioleta, infrarroja o visible y puede ocurrir tanto en la superficie del suelo como en agua. Puede ocurrir de manera directa y es cuando la energía de la luz es absorbida directamente por la molécula del herbicida, mientras que en la degradación fotolítica indirecta, la energía de la luz es absorbida y transmitida al herbicida y transmitida al herbicida por fotosensibilizadores como los nitratos, nitritos, compuestos férricos, sólidos suspendidos y ácidos húmicos que aceleran la fotodegradación.

La degradación de la atrazina puede realizarse mediante reacciones biológicas y químicas, sin embargo, la degradación biológica que ocurre a través de la actividad de microorganismos es considerada como el principal proceso de degradación de la atrazina (González-Márquez *et al.*, 2013). Los microorganismos tienen como fuente de energía a la atrazina, sin embargo, en suelos en donde existen mayores concentraciones de carbono y nitrógeno mineral la biodegradación de este herbicida es menor ya que los microorganismos prefieren este tipo de nutrientes. Algunas bacterias capaces de degradar completamente a la atrazina son, por ejemplo:

Pseudomonas sp., *Rhodococcus rhodochrous*, *Microbacterium sp.* entre otras. Por lo tanto, tenemos que la biodegradación de la atrazina varía de acuerdo al tipo de microorganismos presentes, a la disponibilidad de nutrientes como carbono y nitrógeno, así como a las características del suelo (Quintero-Rueda , 2014).

Se puede decir que lo que diferencia la degradación por vía química de la degradación por vía microbiana es el metabolito generado, teniendo que para la primera su principal producto es el metabolito hidroxiatrazina mientras que para la segunda su principal metabolito es la desetilatrazina (2-amino-4-cloro-6-isopropil,1,3,5-atrazina). Las propiedades de los dos metabolitos se dan en la tabla 3.5. Las vías de mineralización de la atrazina pueden revisarse en la figura 3.4.

Tabla 3.5. Propiedades fisicoquímicas de 2-HA y DEA

Propiedades	2-HA	DEA
Fórmula	C ₈ H ₁₅ N ₅ O	C ₆ H ₁₀ N ₅ Cl
Masa Molar (g/mol)	197.2	187.6
Punto de fusión (°C)	> 310	132 - 134
Solubilidad (mg/L)	5.9 (a 25 °C)	2700 (a 25 °C)
Presión de Vapor (mmHg)	1.13 x 10 ⁻³ (a 25 °C)	1.24 x 10 ⁻² (a 25 °C)
Log Kow	2.09	1.51
pKa	5.15	1.65

Fuentes: (Yañez-Campuzano , 2018)

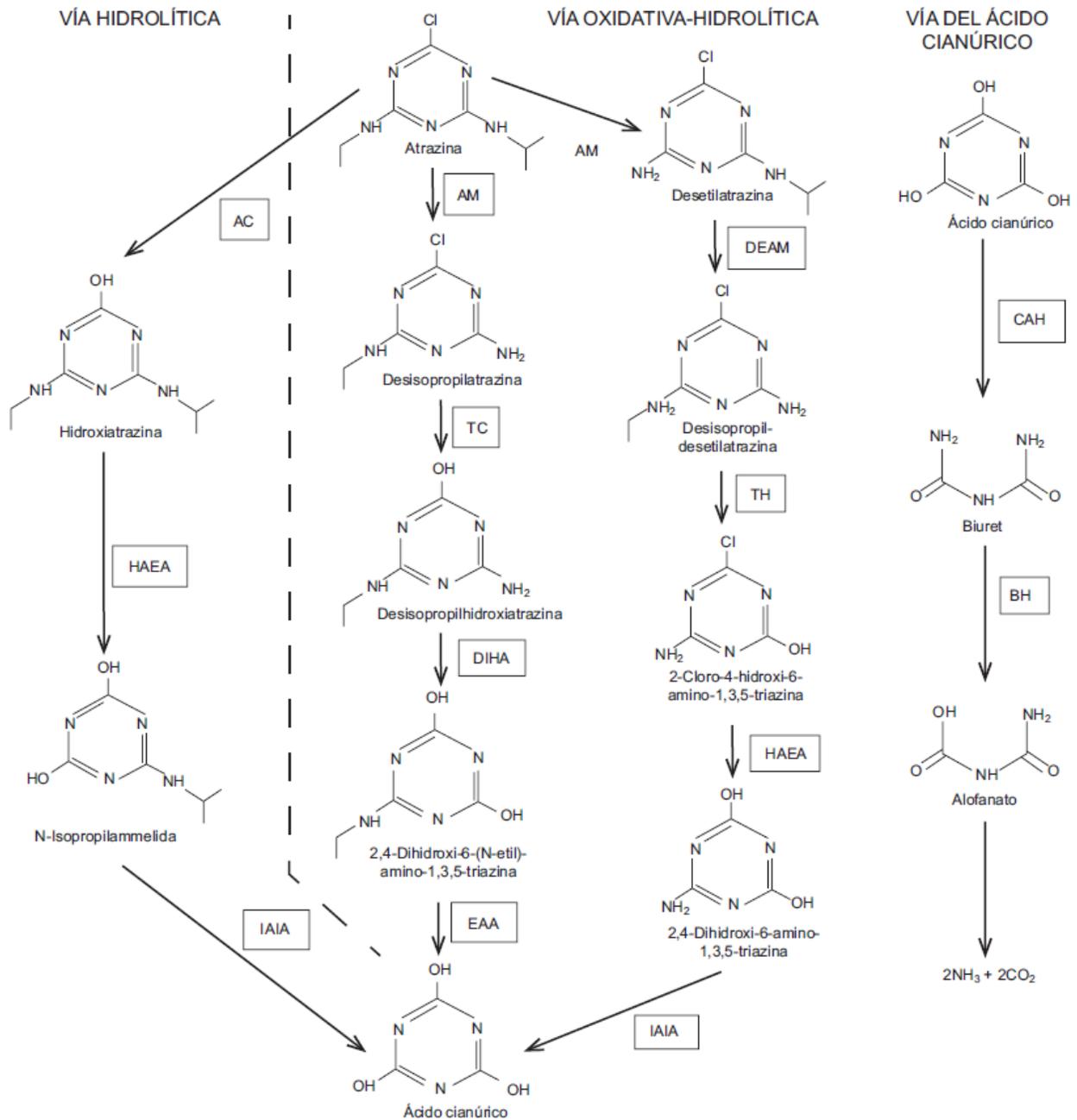


Figura 3.4. Vías de Mineralización de la atrazina.

Izquierda. Pasos enzimáticos que catalizan la conversión de atrazina al intermediario común ácido cianúrico. Derecha: vía de degradación del ácido cianúrico.

Enzimas que participan en las vías: AC, atrazina clorhidrolasa (AtzA, TrzN); HAEA, hidroxiatrazina etilaminohidrolasa (AtzB); IAIA, N-isopropilammelida isopropilamidohidrolasa (AtzC, TrzC); AM, atrazina monooxigenasa (ThcB, AtrA); TC, s-triazina clorhidrolasa (TrzA); DEAM, desetilatrazina monooxigenasa; DIHA, desisopropilhidroxilatrazina amidohidrolasa; EAA, N-etilammelida amidohidrolasa, TH, s-triazina hidrolasa (TriA); CAH, ácido cianúrico hidrolasa (AtzD, TrzD); BH, biuret hidrolasa (AtzE); AH, alofanato hidrolasa (AtzF, TrzF).

Fuente: (González-Márquez *et al.*, 2013)

TOXICIDAD Y EFECTOS EN EL SER HUMANO

Uno de los principales conceptos para describir la toxicidad es la Dosis Letal Media o DL₅₀, el cual hace referencia a la cantidad de herbicida, expresada en mg, utilizados por peso de animal necesario para provocar la muerte del 50% de individuos de la especie considerada y se refiere a una toxicidad oral, crónica o aguda, dérmica y por inhalación. La clasificación según criterios de la OMS, se dan en la tabla 3.6 (Alfaro-Protuguez, 2013).

Tabla 3.6. Rangos y categorías toxicológicas de los plaguicidas.

Categoría	Tipo toxicológico	DL ₅₀ en mg/kg de masa corporal
Extremadamente tóxico	I	< 5.0
Altamente tóxico	II	5.0 – 50
Moderadamente tóxico	III	50 -500
Ligeramente tóxico	IV	> 500

Fuente: (Alfaro-Protuguez, 2013)

En cuanto al daño al ser humano y al medio ambiente, la atrazina sigue siendo tema de debate, por un lado, existen datos anteriores que indican que este compuesto es poco tóxico y con riesgo ambiental moderado, en cambio existen estudios que indican que el uso de este compuesto puede ser altamente perjudicial para el ser humano y el medio ambiente. Así mismo se debe de tener en consideración que para algunos compuestos, el conocimiento respecto a su toxicidad es poca ya que las diferentes pruebas estandarizadas permiten solo evaluar efectos a un corto tiempo de exposición de organismos con este tipo de sustancias (Quintero-Rueda , 2014).

Por ejemplo, en la ficha técnica dada por el Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático (INECC) clasifica la Atrazina como tipo IV, indicando que es ligeramente tóxico para anfibios, peces y otros organismos acuáticos. De la misma manera indica que no es tóxico para aves y abejas, sin embargo, menciona que su toxicidad incrementa cuando existe ingestión en ganado (INECC). La DL₅₀ de la atrazina es relativamente alta en aves, de 0.9 a 4 g/kg (Komatsu , 2004).

Pruebas en roedores demostraron que con una dosis de 120 mg / kg de atrazina causa perdida de peso en estos animales, en concentraciones más bajas de entre 50 y 100 mg/kg causaron trastornos en la reproducción y en la actividad de la hormona femenina (Munger *et al*, 1997). De igual manera Hayes, mostro que la feminización de peces, anfibios, reptiles y mamíferos por la exposición a atrazina causó una disfunción endocrina afectando el desarrollo de las gónadas masculinas (Hayes *et al.*, 2011).

La atrazina puede permanecer estable en agua y en leche, lo que puede causar que residuos de este herbicida sea consumido por el ser humano causando posibles problemas de salud, con efectos neurológicos, endocrinológicos y reproductivos (Gilden *et al.*, 2010). Se tienen diversos estudios que demuestran una correlación entre la contaminación por atrazina, sus productos de degradación y anomalías prenatales en la población, nacimientos prematuros o abortos espontáneos, inferencia en el ciclo menstrual, así como una reducción evidente en de la fertilidad (Quintero-Rueda , 2014).

En el artículo *Atrazina y cáncer de mama: una evaluación marco de la evidencia toxicológica y epidemiológica*, de 2011, se concluyó que una relación entre la exposición a la atrazina y el cáncer de mama es improbable e indicaron que los estudios epidemiológicos no brindaron un soporte para una relación causal entre la exposición y el cáncer (Simpkins *et al.*, 2011). En cambio, otros autores han encontrado relación entre la exposición a la atrazina y alteraciones endocrinas en peces, anfibios y reptiles, la inducción de cáncer de mama y próstata en roedores así como la correlación entre la atrazina y los cánceres reproductivos similares en humanos, lo que indicaría que este compuesto podría ser un posible precursor de cáncer (Fan *et al.*, 2007).

Por otro lado, se ha demostrado que exposiciones ambientales de ciertos compuestos tóxicos promueven herencia epigenética transgeneracional. En el estudio, *Herencia epigenética transgeneracional de la enfermedad inducida por atrazina, fenotipo magro y biomarcadores de patología de epimutación de esperma*, en el cual demostraron que la exposición de atrazina a una generación F1, no se había detectado ninguna patología significativa, sin embargo, en las generación siguientes llamadas F2 y F3 encontraron un aumento en enfermedad testicular, tumores mamarios en machos y hembras, alteraciones en el comportamiento (hiperactividad motora) y aumento en la susceptibilidad a múltiples enfermedades (McBirney *et al.*, 2017). Por lo tanto, es necesario realizar una evaluación futura a las consecuencias de la exposición a la toxicidad de atrazina y así mismo considerar los impactos transgeneracionales que pudieran desarrollarse en el medio.

Derivado de lo anterior es importante continuar realizando investigaciones, que puedan aclarar las consecuencias de la exposición de la atrazina al medio, así como unificar las conclusiones y que estas puedan ser un soporte para discontinuar o continuar con el uso de este tipo de herbicidas en beneficio del medio ambiente y la salud de los seres vivos.

ATRAZINA EN EL MEDIO AMBIENTE

La atrazina es liberada al medio ambiente durante su aplicación a los medios de cultivo, a los terrenos, a las vías de comunicación y a diferentes áreas en donde se requiera eliminar malezas no deseadas así mismo se libera durante el proceso de producción del compuesto, así como en su distribución. El suelo es el principal receptor de atrazina en el ciclo de vida de este compuesto, dada su aplicación directa sobre el mismo, de igual manera existe una fracción de entre el 2.4 y el 14% de este compuesto aplicado al suelo que se volatiliza hacia la atmósfera, en donde por corrientes de aire es transportada a diferentes regiones para después precipitar junto con el agua y caer al suelo. Con las precipitaciones pluviales la atrazina llega a ríos, lagos y mares y de igual manera este compuesto es transportado a través del suelo llegando a pozos y aguas subterráneas (Mendoza-Cantú & Ize-Lema , 2004). Así mismo, este herbicida se distribuye a los cuerpos de agua mediante fenómenos de lixiviación, adsorción, arrastre superficial y degradación, procesos que se pueden ver favorecidos por su baja constante de adsorción, lo que implica que su distribución es mayor en agua respecto al suelo (Córtes-Hernández , 2016).

La toxicidad residual, la cual afecta a los alimentos o al medio biológico que rodea el área de aplicación del herbicida, para la atrazina tiene un límite permisible que oscila entre 0.01 y 10 ppm. Si el herbicida es aplicado de acuerdo a las instrucciones y respetando la reglamentación es posible que los residuos liberados sean degradados y después de cierto tiempo estos tiendan a ser nulos. Por ejemplo, para depósitos de sólidos de jugo de azúcar procedente de caña tratada con atrazina se realizó un análisis de diferentes muestras, y se encontró que presentaban valores no determinados (Nd), indicando que estos valores no superaron el límite inferior de detectabilidad. Como se observa en la tabla 3.7, para la atrazina tanto en Florida como en Japón en un muestreo entre 5 y 7 meses no se pudo encontrar residuos del herbicida (Alfaro-Protuguez, 2013). A pesar de lo anterior se debe de tener en consideración que los resultados que se dan son solo para la atrazina y no toma en consideración sus metabolitos que en algunos casos pueden llegar a ser también tóxicos y perjudiciales para el medio ambiente.

Así mismo se entiende que la atrazina permanece tanto en el aire, suelo y agua, sin embargo, la distribución o permanencia dependerá sus propiedades fisicoquímicas combinado con las condiciones del medio ambiente (Córtes-Hernández , 2016).

Tabla 3.7. Residuos de Herbicidas encontrados en Jugo de la caña de azúcar en muestreos de diferentes lugares.

Herbicida	Lugar	Dosis kg/ha	Meses entre aplicación y muestreo	Residuos encontrados (ppm)	Tolerancia (ppm) en EE. UU.
Diurón	Florida	4.4	20	Nd	1.0
Ametrina	África Sur	1.1	1.5	Nd	0.25
	Hawái	8.8	4	Nd	
Atrazina	Florida	4.4	5	Nd	0.25
	Japón	2.2	7	Nd	

Fuente: (Alfaro-Protuguez, 2013)

La atrazina es un compuesto altamente móvil en suelos y a una profundidad de 25 cm comienza a acumularse y a degradar por vía química o por acción microbiana, acciones que dependerán de factores como el contenido de materia orgánica, el pH, la temperatura, la humedad o el tipo de suelo (Duwig *et al.*, 2009). La capacidad de retención en el suelo influye en la migración de la atrazina, ya que en suelos arenosos la infiltración del agua es más rápida, en suelos arcillosos la infiltración ocurre lentamente, lo que influye en la velocidad de transporte de la atrazina al agua subterránea (González-Márquez *et al.*, 2013).

La degradación de la atrazina depende de las características del suelo, por ejemplo de su contenido de materia orgánica, la degradación microbiana se encargará de los residuos de dicho herbicida, pero si las condiciones de pH se encuentran entre 6.5 y 7.5, las bacterias encargadas de su degradación no pueden sobrevivir, lo cual hace que la atrazina continúe en el suelo (Da Cunha *et al.*, 2012). Otro factor que debe de ser considerado es que si los microorganismos, encargados de la degradación, encuentran otra fuente de nutrientes como compuestos nitrogenados, la degradación biológica de la atrazina será inhibida y no utilizará este último compuesto como fuente de alimentación (González-Márquez *et al.*, 2013). Además del pH del suelo, se debe de considerar la temperatura a 25°C y el contenido de humedad entre 50% y 60% (Córtes-Hernández , 2016).

Para que la degradación química se vea favorecida, la humedad en suelos debe de ser alta, ya que ayuda a que se vea favorecido el proceso de hidrolisis. En general se tiene que contenidos altos de agua en los suelos, es decir humedad arriba del 50%, temperatura ambiente y un pH ligeramente ácido son buenas condiciones para que se lleve a cabo una buena degradación química (Le Baron *et al.*, 2008). La atrazina es un compuesto que tiene un valor de pKa igual a 1.68, indicando que cuando la molécula de atrazina se protona, al encontrarse en medios acuosos cuyos valores de pH sean menores de 1.68, tendrá una alta tendencia a retenerse en suelos que tengan un alto contenido de materia húmica, esto debido a las interacciones iónicas que se forman entre la atrazina protonada y las sustancias húmicas (Riaz & Anis, 2009).

En los cuerpos de agua, la ruta principal por la que se degrada la atrazina es la fotodegradación, transformación fotoquímica de una molécula causada por la absorción de radiación ultravioleta (UV), visible (VIS) o infrarroja (IR). Es reacción química producida bajo la influencia de la luz, se da también en la atmosfera, en la superficie del suelo, así como se mencionó anteriormente, en el agua. La fotodegradación del herbicida en el agua ocurre de manera directa, lo que significa que la absorción directa de la luz se lleva a cabo directamente sobre el compuesto en el agua lo que conlleva a su transformación, a diferencia de la fotodegradación indirecta que implica que la energía de la luz es absorbida por otros constituyentes del agua y a su vez es transmitida al plaguicida para dar lugar al proceso de fototransformación (Córtes-Hernández , 2016).

Teniendo en consideración que la atrazina es aplicada en suelo, se ha encontrado que cuando el contenido de materia orgánica en este medio es mayor el proceso de adsorción de atrazina es mayor y de igual manera este proceso es más eficiente en la fracción arcillosa del suelo que en los limos y las arenas (Wang & Keller, 2009). La salinidad en los suelos es un factor que interviene en el proceso de adsorción-desorción de la atrazina en el suelo, teniendo niveles altos de salinidad la atrazina presenta resistencia a la desorción, además se considera que la salinidad inhibe la adsorción de la atrazina en sustancias húmicas, lo anterior se debe a los cambios presentados dentro de la estructura de estas sustancias húmicas por causas de la formación de compuestos de coordinación con el calcio y sodio (González-Márquez *et al.*, 2013).

En cuanto a la movilidad, se debe de considerar la rehidratación y secado de los suelos, ya que este proceso en suelos incrementa la capacidad de adsorción de la atrazina, mientras que el incremento en el contenido de agua en suelos no saturados aumenta la desorción del herbicida, lo anterior dependerá de diversos factores como las condiciones de riego, condiciones pluviales, temperatura, presión y humedad (Hosse & Wilkinson, 2001). Las lluvias eventuales favorecen el transporte de la atrazina por escurrimiento, llegando a los cuerpos superficiales mientras que, las lluvias continuas promueven la infiltración hacia los perfiles del suelo y por consiguiente hacia los cuerpos de agua subterráneo (González-Márquez *et al.*, 2013).

Es complejo conocer el destino ambiental exacto de la atrazina, sin embargo, para poder tener una idea de hacia dónde se dirige este herbicida se deben de tener en consideración sus propiedades fisicoquímicas, de debe de considerar su persistencia y movilidad así mismo considerar la composición del suelo, la cantidad de materia orgánica y sustancias húmicas, su pH, además de las condiciones climatológicas de la región, entre otros aspectos.

CAPÍTULO IV. TÉCNICAS ANALÍTICAS CUANTITATIVAS PARA LA IDENTIFICACIÓN DE ATRAZINA

Con el paso del tiempo y con el desarrollo y avance de la sociedad, ha traído nuevos problemas de contaminación de los cuales no se tenían conocimiento. Durante mucho tiempo las investigaciones se habían centrado en agentes contaminantes clasificados como peligrosos o prioritarios por ejemplo los contaminantes orgánicos persistentes, sin embargo, la inclusión de nuevos productos de acuerdo a los avances y modificaciones en el desarrollo de vida del ser humano ha generado e introducido nuevos contaminantes al medio ambiente, sin tener en consecuencia sus posibles efectos negativos en el medio. La identificación de estos contaminantes ha generado que se desarrollen y revisen nuevas técnicas de identificación, por lo que, para compuestos orgánicos en matrices ambientales acuosas en la actualidad, por ejemplo, se aplican métodos de pre-concentración de la muestra como extracción en fase sólida (SPE) o extracción líquido-líquido (LLE), seguido de la separación y determinación de analitos mediante cromatografía de líquidos o cromatografía de gases y también en combinación con técnicas de espectrometría de masas (LC-MS o GF-MS). Derivado de la naturaleza de los analitos, de su matriz y de las características de la muestra, no existe una técnica de preparación de muestras universal. Por lo tanto, la selección y optimización del procedimiento de preparación de muestras y la elección de un procedimiento de identificación adecuado influirá en la fiabilidad, precisión, en los resultados y en el éxito del análisis. El análisis de este tipo de contaminantes requiere de etapas fundamentales, tales como el muestreo, el pretratamiento, el tratamiento de la muestra y el análisis.

El Muestreo se puede definir como el proceso de selección de una pequeña porción de material, representativo del medio, la cual será transportada y manipulada posteriormente hacia laboratorio para su análisis. La muestra deberá de ser homogénea, representativa y no modificar las propiedades fisicoquímicas del agua. El volumen de muestra dependerá de las sustancias objeto de estudio siendo volúmenes habituales los comprendidos entre 1 y 2 litros, se debe de asegurar la estabilidad de los analitos en muestreo y almacenamiento de la muestra, se debe de asegurar el cierre lo más herméticamente posible de tal manera que factores externos no reaccionen o afecten a la muestra, las botellas ámbar son recomendables en muestreo de micro-contaminantes orgánicos en aguas ambientales ya que estos evitan la posible degradación por radiación UV, de igual manera se debe de tener en consideración la conservación en oscuridad y en frío (4 °C) hasta su análisis, así mismo la adición de algún tipo de conservador que no afecte la posterior etapa de análisis como por ejemplo en el ajuste del pH a 3 con HCl o H₂SO₄, acción que se utiliza para inhibir los procesos microbianos. Se debe de tener en consideración y darle la importancia debida ya que en algunos casos

representa la principal contribución al error de todo el proceso analítico (Consolider Tragua, 2010).

En el pre-tratamiento de la muestra tiene como objetivo la conservación de esta para asegurar sus propiedades previas al análisis. Puede existir una filtración previa con filtros de fibra de vidrio con diámetro de poro inferior a 1 μm o con filtros de teflón (PTFE) de 0.45 μm , que facilitan la posterior preparación de muestra y reducen la actividad microbiana, también se encuentra el ajuste de pH que tiene como objetivo preservar la muestra (Consolider Tragua, 2010).

TÉCNICAS DE EXTRACCIÓN Y PRE CONCENTRACIÓN

La etapa de extracción es un punto crítico del análisis y en la mayoría de los casos esta etapa puede llegar a consumir el 60% del tiempo total del análisis. El método de extracción o preconcentración que se seleccione para el análisis dependerá de la naturaleza de los compuestos, así como de las propiedades fisicoquímicas de la muestra a analizar (Consolider Tragua, 2010).

Para el caso de la atrazina, se utilizaba la técnica de extracción Líquido – Líquido (LLE), sin embargo, el método de extracción sólido-líquido (SPE) ha sido considerado una mejor alternativa que la primera teniendo en cuenta que maneja menores volúmenes de solventes y agua saturada para el análisis, de tal manera que ha sido estipulado por la Agencia de Protección Ambiental (EPA por sus siglas en inglés) en el método 525, que tiene como objetivo el análisis de compuestos orgánicos en agua y en el cual se incluye a cierto número de triazinas (Barriger *et al.*, 2008). A pesar de las ventajas de la SPE sobre la LLE, se ha continuado desarrollando nuevas técnicas de extracción y preconcentración para lograr el objetivo de miniaturización, obteniendo las llamadas técnicas de Microextracción por ejemplo, la microextracción en fase sólida o SPME la cual elimina la necesidad de grandes cantidades de disolvente y el uso de equipamiento complicado (Viera-Santana & Santana-Rodríguez, 2015). El uso de técnicas de microextracción han demostrado ser alternativas simples, rápidas y no perjudiciales para el medio ambiente por lo que en el año 1999, una nueva técnica desarrollada por Baltussen, conocida como extracción por sorción con barras magnéticas (SBSE), utilizando una barra magnética recubierta con 50-300 μL de polidimetilsiloxano (PDMS), tendría todavía una ventaja la cual es un enriquecimiento más alto en combinación con el rango de aplicación y el método de extracción del SPME (Ochiai & Nakamura, 2006). A continuación, se describen algunas de las técnicas de extracción y preconcentración.

Extracción Líquido-líquido (LLE)

Se lleva a cabo utilizando un embudo de separación, en el cual se introduce la muestra solvatada y luego se agrega el disolvente inmisible. El embudo es invertido varias veces para permitir la mezcla de los contenidos. El grifo se debe de abrir y cerrar brevemente para permitir la ventilación de la presión de vapor formada en el embudo durante la agitación. Si se forma una emulsión, ésta se puede acelerar mediante la adición de unos pocos mililitros de metanol o la adición de algún tipo de sal, como cloruro sódico. La selección del disolvente y el ajuste de la fase acuosa son también fundamentales, ya que el pH, el efecto de la adición de sal y la presencia de reactivos de pares iónicos, tienen mucha importancia en el equilibrio de distribución. La LLE se aplica a la separación de analitos no polares o semipolares en muestras acuosas (Consolider Tragua, 2010). Entre sus desventajas además de ser un proceso con un alto consumo de disolvente orgánico también tiene un tiempo de duración alto (Viera-Santana & Santana-Rodríguez, 2015). Lo anterior se observa en la figura 4.1.

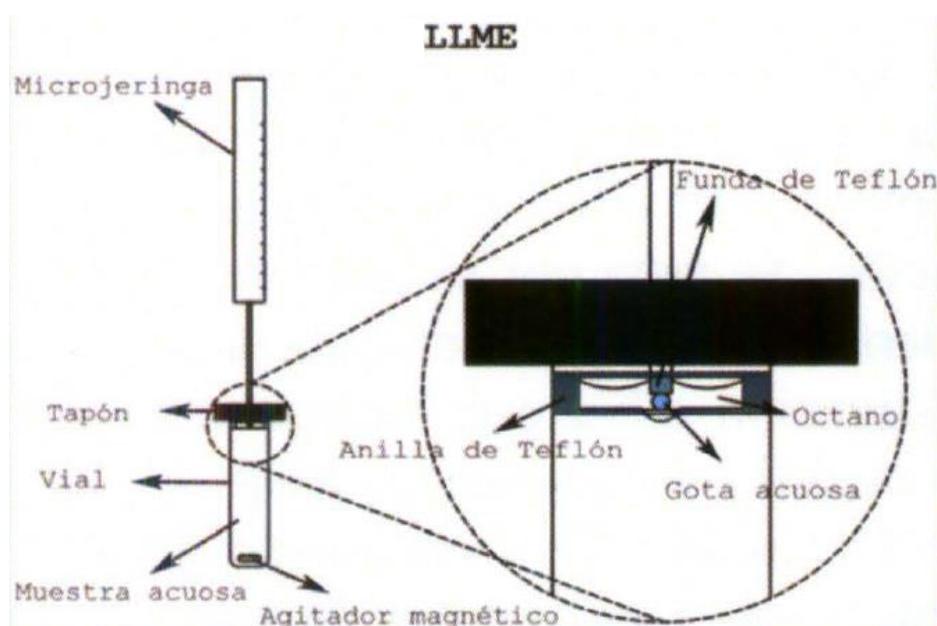


Figura 4.1. Extracción Líquido-Líquido (LLE). Fuente: (Viera-Santana & Santana-Rodríguez, 2015)

Extracción Sólido-líquido (SPE)

La SPE permite la extracción de analitos polares y semipolares. Uno de sus principales objetivos es la limpieza de la muestra, la concentración del analito en ésta y la posibilidad de cambio de disolvente. Los analitos quedan retenidos en la fase sólida para después ser extraída de ésta con un tampón acuoso o solvente orgánico, etapa conocida como elución. La SPE tiene un gasto más bajo de disolventes orgánicos comparado con la LLE, es más selectiva, reproducible y automatizable. Dos de los factores que influyen en la eficiencia de la SPE son la

capacidad del absorbente y la retención de analitos en esta, se tienen algunos de los absorbentes comerciales como la sílica enlazada (C-18 o C8) y poliméricos como Isolute 101, StrataX, Oasis HLB, entre otros (Consolider Tragua, 2010).

Existen varias técnicas de microextracción desarrolladas como se observan en la figura 4.1, a continuación, se describen algunas de las más importantes.

Microextracción en fase sólida (SPME)

Esta técnica se basa en la extracción de los analitos de la matriz de la muestra mediante una fibra de sílice que está recubierta de un absorbente polimérico, seguida de la desorción de los analitos mediante temperatura o un disolvente orgánico. El pequeño tamaño de la fibra y su geometría cilíndrica permiten incorporarla en una jeringa que permite su fácil manipulación y al mismo tiempo protege la fibra ya que se encuentra dentro de la aguja de la jeringa (Viera-Santana & Santana-Rodríguez, 2015). Su uso se genera a partir de dos etapas, la primera etapa de extracción la cual es en donde se lleva a cabo la retención de los analitos en la fase estacionaria mediante procesos de absorción o adsorción y se lleva a cabo sumergiendo directamente la fibra en el interior de una disolución. La segunda etapa de desorción que se puede realizar térmicamente en el inyector de un cromatógrafo de gases o utilizando disolventes orgánicos de forma manual o acoplado a un cromatógrafo de líquidos (Consolider Tragua, 2010).

El principio de la SPME es la partición de los analitos entre la matriz de la muestra y el recubrimiento de fibra. De tal manera que el transporte de los analitos desde la matriz de la muestra hasta la fibra comienza cuando la fibra entra en contacto con la muestra y la extracción se considera completa cuando la concentración de analito ha alcanzado el equilibrio de distribución entre la muestra y la fibra. La SPME es compatible con la separación y detección por cromatografía de gases y cromatografía líquida de alta resolución, además tiene otras ventajas como su bajo costo, su capacidad para automatizarse, sus volúmenes mínimos de muestra y el que no use disolventes orgánicos para llevar a cabo la preconcentración a diferencia de la LLE y la SPE (Viera-Santana & Santana-Rodríguez, 2015).

Existen varios tipos de fibras comerciales, que difieren en el tipo de adsorbente y en su espesor y su elección dependerá de las propiedades fisicoquímicas de los compuestos a extraer (Consolider Tragua, 2010). La técnica se observa en la figura 4.2.

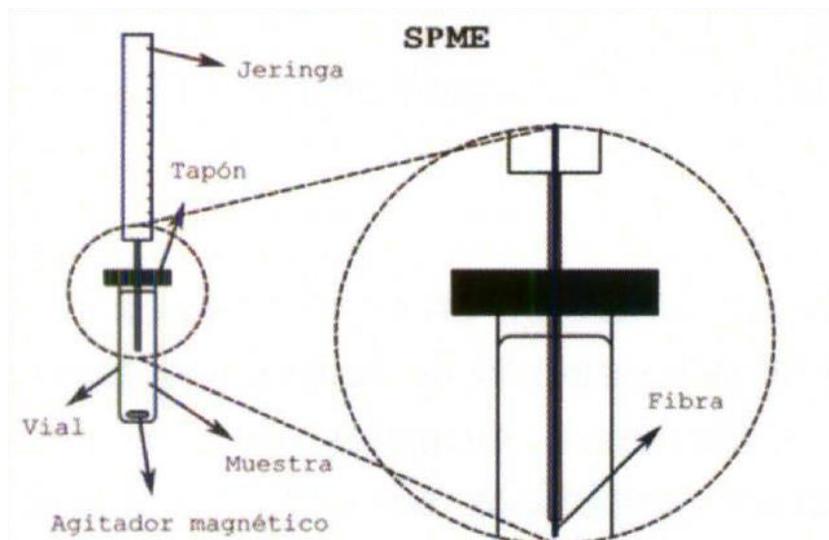


Figura 4.2. Microextracción en fase sólida (SPME). Fuente: (Viera-Santana & Santana-Rodríguez, 2015)

Microextracción en Fase Líquida (LPME)

En esta técnica los analitos se extraen a partir de muestras acuosas o gaseosas en una fibra polimérica sólida. Este método es portátil, fácil de usar y rápido. Se puede automatizar y acoplarse en línea a la instrumentación analítica, además es una técnica rápida y barata y utiliza volúmenes mínimos de disolvente con una exposición insignificante a los disolventes orgánicos tóxicos. La LPME se realiza normalmente entre un pequeño volumen de un disolvente inmisible en agua y una fase acuosa que contiene los analitos de interés. La fase receptora se puede sumergir directamente o suspender por encima de la muestra para la extracción del espacio superior. El volumen de la fase receptora está en el rango de μL o sub- μL , lo que permite altos factores de preconcentración (Viera-Santana & Santana-Rodríguez, 2015).

Extracción por Absorción con Barras Agitadoras (SBSE)

La técnica SBSE consiste en la extracción de los analitos de la matriz mediante la agitación de una barra magnética recubierta de un polímero que adsorbe los compuestos, para luego ser desorbidos mediante un segundo paso de desorción térmica o química. Esta técnica fue desarrollada en 1999, y posee las mismas ventajas que la SPME, a diferencia que el recubrimiento polimérico es mucho mayor (entre 55 y 300 μL), lo que hace que la eficacia del método se vea aumentada. La barra magnética agitadora, denominada Twister, debido a la única empresa que las ha desarrollado comercialmente, consiste en una barra de vidrio recubierta de una fase polimérica de PDMS y en su interior se encuentra un imán. Existen diversos modelos de Twister que varían en la longitud (10 y 20 mm) y el grosor del recubrimiento (0.5 y 1 mm), y por tanto en el volumen total de PDMS, de tal manera

que la eficiencia durante la extracción se puede llegar a considerar 250 veces mayor en la SBSE que en la SPME (Viera-Santana & Santana-Rodríguez, 2015).

Se tiene que la barra de agitación o Twister, es un encapsulado en vidrio y recubierta de un polímero que actúa como adsorbente (Baltussen *et al.*, 1999) y se tiene que, para analitos no polares, con Log Kow > 4, se utiliza una barra magnética recubierta con polidimetilsiloxano (PDMS) mientras que para analitos con polaridad media alta (Rykowska Wasaik, 2013). Se debe de tener en consideración que no existe variación en el tipo de recubrimiento, pues solo se comercializa con PDMS, desventaja ya que limita el campo de aplicación de la técnica al no poder extraerse bien compuestos muy polares (Viera-Santana & Santana-Rodríguez, 2015).

Cuando se realiza la extracción, se limpia la barra magnética y se limpia con agua destilada y desionizada, para después someterlo a desorción (Prieto *et al.*, 2010).

Algunos de los factores que afectan a la extracción son: a) el pH, preferiblemente se trabaja en un rango de 2 a 9 para evitar la degradación del PDMS b) la fuerza iónica, en analitos no polares la adición de una sal provoca el movimiento de compuestos no polares a la superficie del disolvente minimizando la interacción con el PDMS de la barra de sorción c) la adición de un modificador orgánico, cuyo objetivo es disminuir la pérdida de analitos por las paredes de vidrio del material empleado y así aumentar la solubilidad de los compuestos en fase líquida, disminuyendo la eficiencia de la extracción d) el incremento en la velocidad de agitación aumenta la eficiencia de la extracción sin embargo este efecto también puede provocar daño físico al polímero que recubre la barra por lo que se recomiendan velocidades de agitación menores a 1200 rpm e) temperaturas de extracción menores a 40°C incrementan la vida útil del PDMS y se debe de considerar que el incremento de temperatura aunque favorece el equilibrio de desorción disminuye la eficiencia de extracción f) el volumen de la muestra y el tiempo de extracción (Baltussen *et al.*, 1999).

La desorción térmica se realiza con una unidad de desorción térmica (TDU) que consta de un vaporizador de temperatura programable (PTV), en el que se introduce y calienta la barra extractante para desorber los analitos, se lleva a cabo a temperaturas entre 150 – 300 °C y tiempos entre 10-15 minutos, evitando el uso de disolventes orgánicos (Alshelmani *et al.*, 2018). Una desventaja de la desorción térmica es su limitación para analitos termoestables y volátiles o semivolátiles, además del costo de la TDU (Grossi *et al.*, 2009). La alternativa a la desorción térmica es la desorción líquida en donde se introduce un disolvente para la desorción química de los analitos extraídos, en donde el volumen mínimo debe de garantizar la inmersión completa de la barra magnética. Así mismo los disolventes utilizados deben de ser compatibles con el polímero y generalmente los utilizados son: MeOH, AcCN y mezclas de estos (Alshelmani *et al.*, 2018). Después de la

extracción se realiza la desorción térmica o líquida para enviar a analizar con técnicas cromatográficas (Baltussen *et al.*, 1999). Esta técnica se visualiza en la figura 4.3.

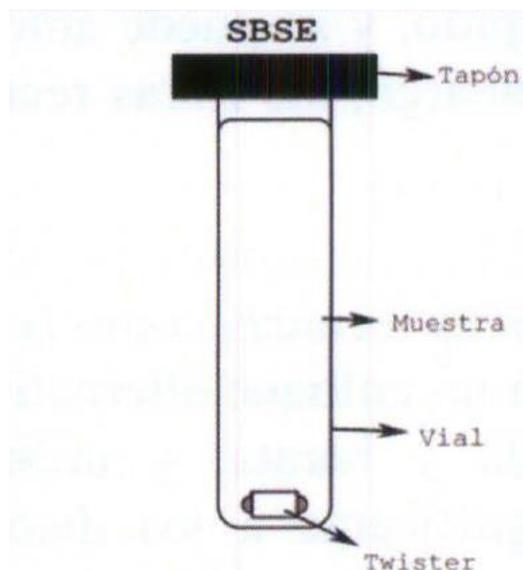


Figura 4.3. Extracción por Absorción con barras agitadoras (SBSE). Fuente: (Viera-Santana & Santana-Rodríguez, 2015)

MÉTODOS DE DETERMINACIÓN DE ATRAZINA

Existen varias técnicas analíticas que permiten detectar sustancias tóxicas en cualquier tipo de matriz. Para poder detectar y cuantificar a la atrazina, las técnicas cromatográficas son las más utilizadas, teniendo a la cromatografía de gases (CG) y la cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC) como los métodos más adecuados (Trajkovska *et al.*, 2001).

Una de las razones por la que la cromatografía de líquidos es más utilizada que la cromatografía de gases es que, mientras que la CG se emplea para separar mezclas que contienen compuestos orgánicos volátiles y de peso molecular bajo, la CL no se encuentra limitada por estos factores, ya que esta es aplicable a sustancias no volátiles y también a compuestos termoestables (Córtes-Hernández, 2016). Además de lo anterior, otra ventaja del análisis de atrazina en HPLC sobre CG es que en la cromatografía de líquidos por alta eficiencia no es necesario derivatizar (definido como, producir una reacción química entre el analito y una sustancia, tal que esta reacción genere un producto que permita realizar la determinación analítica, reacción previa al análisis) (Da Cunha *et al.*, 2012).

La cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC) ha sido la técnica más empleada para la separación y la determinación de atrazina y sus metabolitos (Da Cunha *et al.*, 2012). El cromatógrafo de líquidos de alta eficiencia es el equipo

utilizado para la aplicación de la técnica de HPLC y una de las partes que determina el grado de sensibilidad son los detectores, teniendo que los detectores comúnmente utilizados para los análisis de triazinas son el UV-Visible y el arreglo de diodos.

Roehrs *et al.* (2009), utilizó el método de cromatografía de líquidos (CL) con arreglo de diodos para determinar la concentración de seis herbicidas: metil metsulfurón, bentazona, metil bensulfurón, sodio bispiribac, etil pirazosulfuron y butil cihalofop, en agua para consumo humano. En donde se obtuvieron límites de detección muy bajos, 0.03 µg/L para cinco de ellos, mientras que para sodio bispirac el límite de detección fue de 0.04 µg/L. Para los seis plaguicidas, se obtuvieron límites de cuantificación de 0.1 µg/L. Así mismo los coeficientes de correlación obtenidos, son cercanos a uno, lo cual indica que es un buen método para la determinación de plaguicidas de diferentes polaridades en agua.

Córtes Hernández (2016), desarrollo un método para la cuantificación simultánea de 2-Hidroxiatrazina, desetilatrazina y atrazina por medio de cromatografía de líquidos de alta eficiencia con detector ultravioleta con arreglo de diodos (CLAR-UV-DAD), con límites de detección de 0.049 – 40 mg/L para 2-HA, 0.100 – 40 mg/L para DEA y 0.050 – 40 mg/L para ATZ.

Otro método utilizado para determinar los metabolitos de la atrazina es la microextracción en fase sólida seguida de cromatografía de gases con espectrometría de masas de relaciones isotópicas (SPME-GC/C/IRMS) (Mouvet *et al.*, 1996). Yañez Campuzano (2018), desarrollo una metodología de preconcentración, Extracción por sorción en barra de agitación (SBSE), para posterior cuantificación con cromatografía líquida de alta eficiencia con detector ultravioleta con arreglo de diodos (HPLC-UV-DAD) y en ausencia de interferencias de matriz, sus límites de detección y cuantificación son de 0.0014 mg/L y 0.0016 mg/L, respectivamente.

CROMATOGRAFÍA

La cromatografía es un método que permite la separación, identificación y determinación de los componentes químicos en mezclas complejas. Es una técnica en la cual los componentes de una mezcla se separan a partir de las diferencias de velocidades a la que son transportados a través de una fase fija o estacionaria por una fase móvil gaseosa o líquida y en donde las separaciones se basan en las diferencias de velocidad de migración entre los distintos componentes de mezcla. Se tiene en consideración que la fase estacionaria se encuentra fija ya sea en una columna o en una superficie plana mientras que la fase móvil es aquella que se mueve sobre la fase estacionaria o a través de ella arrastrando consigo la mezcla de analitos y la cual puede ser un gas, un líquido o un fluido supercrítico.

Los métodos cromatográficos pueden ser de dos tipos: la cromatografía en columna en la cual la fase estacionaria está contenida en un tubo estrecho y se esfuerza el paso de la fase móvil a través del tubo a presión o gravedad, mientras que, en la cromatografía plana la fase estacionaria esta sostenida sobre una placa plana o en los poros de un papel y en donde la fase móvil se desplaza a través de la fase estacionaria por capilaridad o por efecto de gravedad.

La cromatografía en columna se lleva a cabo mediante un proceso llamado elución, en el cual los solutos o componentes de una mezcla son arrastrados por el movimiento de una fase móvil a través de una fase estacionaria. Como se observa en la figura 4.4, se introduce una disolución de muestra con compuestos A y B, fase móvil, a t_0 , en la cabeza de la columna. Los componentes se distribuyen entre la fase móvil y la fase estacionaria. La adición de más disolvente hace que las moléculas de la mezcla descendan por la columna, este movimiento solo ocurre en la fase móvil y la velocidad media a la que el soluto se mueve dependerá de la fracción de tiempo que pase en la fase móvil. Las diferencias resultantes en la velocidad hacen que los componentes de una mezcla se separen en bandas o zonas a lo largo de la columna. El aislamiento del componente de la mezcla se consigue haciendo pasar la cantidad suficiente de fase móvil para que las bandas individuales lleguen al extremo final, en donde puedan ser detectadas.

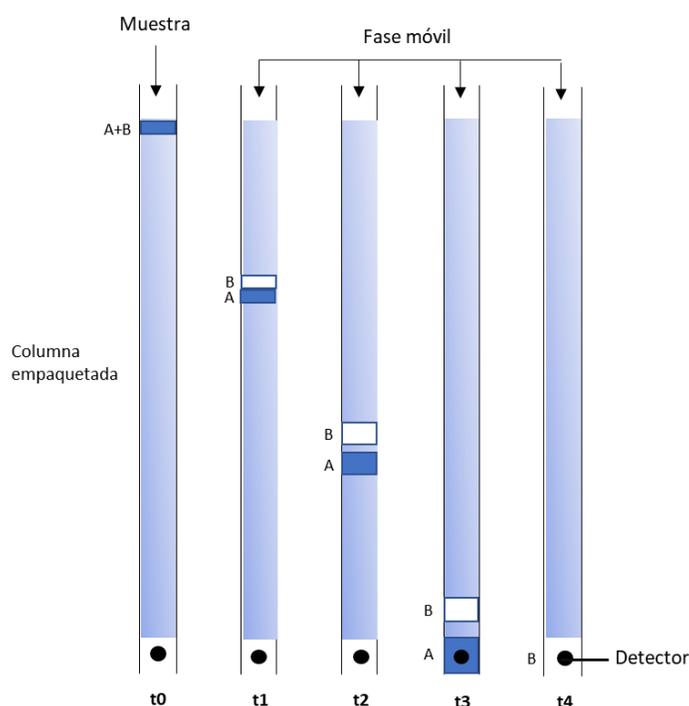


Figura 4.4. Descripción del proceso de elución. Fuente: (Skoog *et al.*, 2014)

Al final de la columna se coloca un detector que indica la concentración de soluto del componente de la mezcla y que representa gráficamente su señal en función del tiempo (o volumen de la fase móvil añadida), por lo que, se obtiene una serie de picos, representado en un diagrama conocido como cromatograma el cual es útil tanto para el análisis cualitativo como para el análisis cuantitativo. La posición de los picos sobre el eje tiempo puede usarse para identificar los componentes de la muestra, mientras que las áreas bajo los picos proporcionan una medida cuantitativa de la cantidad de cada especie, como se observa en la figura 4.5.

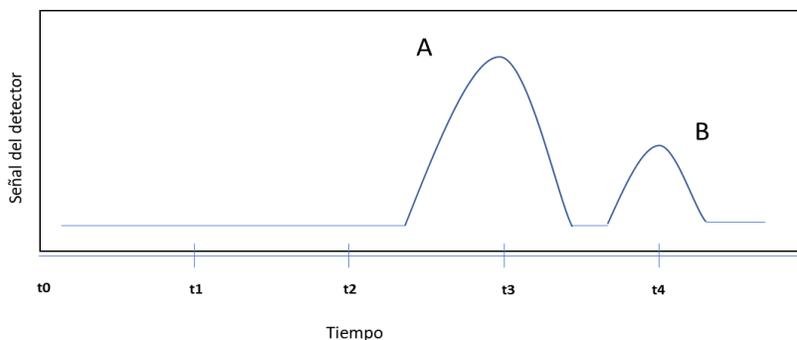


Figura 4.5. Representación de un cromatograma. Fuente: (Skoog *et al.*, 2014).

Todas las separaciones cromatográficas se basan en la diferencia de distribución de los solutos entre las fases móvil y estacionaria, por lo tanto, el equilibrio implicado se podría describir conforme la ecuación 3.1 La efectividad de una columna cromatográfica para separar dos solutos depende en parte de la velocidad relativa con que cada elemento de una mezcla muestra son eluidas y por ende estos valores de velocidad se determinan por las relaciones de las concentraciones de soluto en cada una de las fases (Skoog *et al.*, 2014).



CROMATOGRAFÍA LÍQUIDA DE ALTA EFICIENCIA

La cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) es un tipo de técnica en la que la fase móvil es líquida y una fase estacionaria muy finamente dividida y que, para lograr una velocidad de flujo necesaria, el líquido debe someterse presiones altas de cientos de libras por pulgada cuadrada (psi), además es una de las técnicas más utilizadas para separar y determinar especies en diversos materiales orgánicos, inorgánicos y biológicos. En este tipo de técnica la fase móvil es un disolvente líquido que contiene la muestra como mezcla de solutos y según su mecanismo de separación o tipo de fase estacionaria se pueden clasificar, como se observa en la figura 4.6.

El tipo de aplicación dependerá de las características del analito a identificar, por ejemplo, para analitos con masa molecular mayor a 10 000 se puede utilizar el método de exclusión molecular, filtración en gel para compuestos polares solubles en agua. Por ejemplo, para especies polares que no son iónicas se pueden manejar mejor con métodos de reparto y para pesos moleculares pequeños, insolubles en agua no polares la técnica de adsorción sería ideal (Skoog *et al.*, 2014).

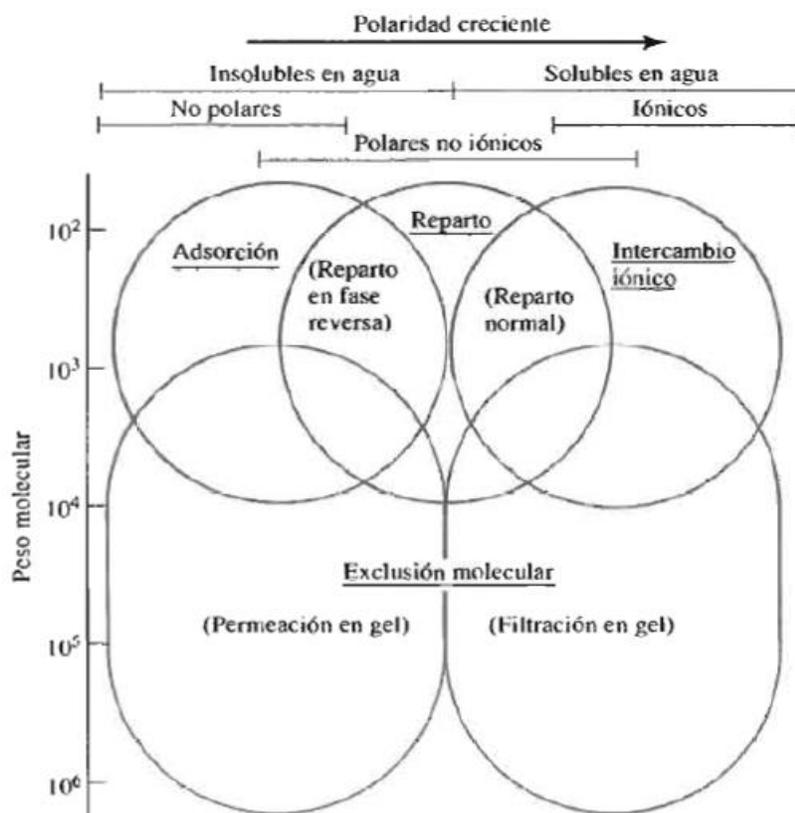


Figura 4.6. Tipos de cromatografía líquida. Fuente: (Skoog *et al.*, 2014)

Un instrumento de HPLC de manera general se muestra en la figura 4.7 y ésta formado por los siguientes componentes:

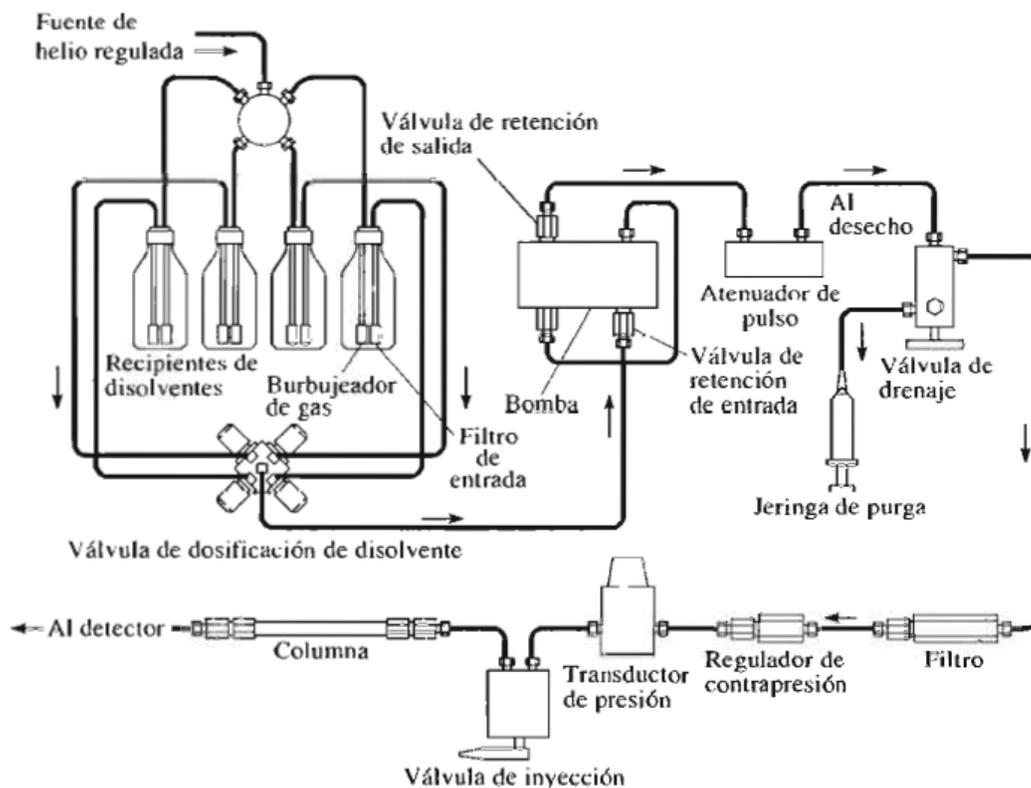


Figura 4.7. Arreglo típico de un equipo HPLC. Fuente: (Skoog *et al.*, 2014)

1. Recipientes de fase móvil y sistema de tratamiento de disolvente

Esta parte del HPLC está compuesta por uno o más recipientes de vidrio, que almacenan un disolvente y generalmente incluyen accesorios que eliminan gases disueltos y partículas en suspensión. Ya que existen burbujas o partículas que influyen negativamente en los resultados de los detectores, se utilizan desgasificadores que pueden consistir de un sistema de bomba de vacío, uno de destilación, un dispositivo para calentamiento y agitación o un sistema de burbujeo en el que los gases disueltos se extraen de la disolución mediante burbujas finas de un gas inerte que es insoluble en la fase móvil. También esta etapa está equipada con válvulas de dosificación o electroválvulas, que tienen la función de introducir el líquido de los recipientes en proporciones que puedan variarse de manera continua.

2. Sistema de bombeo

Como se indica, en esta etapa se encuentra una bomba la cual debe de tener especificaciones bien definidas, a) capacidad para generar presiones de hasta 6000 psi, b) salida libre de pulsos, c) velocidades de flujo de 0.1 – 10 mL/min, d) reproducibilidad relativa de los flujos de 0.5% o mejor y e) resistencia a la corrosión por diversos disolventes. Para un HPLC se podrían manejar tres tipos de bombas:

las de tipo de jeringa impulsada con tornillo, las bombas neumáticas o de presión constante y las oscilantes.

3. Sistema de inyección de muestras

Este sistema está compuesto por un bucle de muestras como el indicado en la figura 4.8, sistema que se encuentra disponible en una gama de tamaños que varían de 5 a 500 μL .

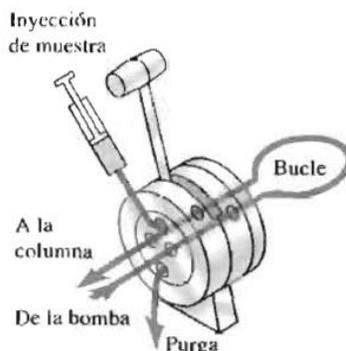


Figura 4.8. Bucle de muestras para cromatografía de líquidos. Fuente: (Skoog *et al.*, 2014)

4. Columnas para la Cromatografía líquida de alta resolución

Las columnas para la cromatografía líquida se fabrican generalmente a partir de tubos de acero inoxidable, sin embargo, para aplicaciones con presiones menores a 600 psi puede utilizarse tubos de vidrio o Tygon. La mayoría de las columnas tiene una longitud de 10 – 30 cm y un diámetro interno de 2-5 mm, los empaquetamientos de las columnas suelen ser de partículas de 3-10 μm , estas columnas proporcionan de 40 000 a 60 000 platos por metro. En cuanto al empaquetamiento, tenemos que el más común es con partículas de sílice, además de otros como las partículas de alúmina o partículas de polímeros porosos o resinas de intercambio iónico. Así mismo generalmente se coloca una precolumna pequeña delante de la columna analítica para extraer partículas y contaminantes de los disolventes, de igual manera, aunque en ciertos casos la temperatura no es factor determinante, el control de esta variable puede ayudar a obtener mejores cromatogramas al mantener temperaturas constantes, por lo que, ciertos equipos están equipados con calentadores o termostatos que controlan la temperatura de la columna.

5. Detectores

Esta parte del equipo es el dispositivo que mide y transforma una propiedad de la fase móvil en una señal eléctrica, dicha propiedad se altera por la presencia de los analitos en la fase móvil (Dabrio *et al.*, 2000).

Esta parte del HPLC debe de ser pequeño y compatible con el flujo de líquido. No se cuenta con un sistema detector universal, por lo que, el detector a utilizar dependerá de la naturaleza de la muestra. En la tabla 4.1 se da algunos de los detectores más usados.

Tabla 4.1. Propiedades de los detectores de HPLC.

Detector de HPLC	Disponible comercialmente	Límite de detección de masa típico	Intervalo lineal (decenas)
Absorbancia	Sí	10 pg	3 a 4
Fluorescencia	Sí	10 fg	5
Electroquímico	Sí	100 pg	4 a 5
Índice de refracción	Sí	1 ng	3
Conductividad	Sí	100 pg - 1 ng	5
Espectrometría de masas	Sí	< 1 pg	5
FTIR	Sí	1 µg	3
Dispersión de Luz	Sí	1 µg	5
Actividad Óptica	Sí	1 ng	4
Selectivo de elementos	Sí	1 ng	4 a 5
Fotoionización	Sí	< 1 pg	4

Fuente: (Skoog *et al.*, 2014).

Los detectores utilizados, son el tradicional UV-Visible y el arreglo de diodos (UV-DAD), aunque se ha visto que la eficiencia del análisis se mejora con los sistemas acoplados. Los detectores ultravioleta más potentes, son los de diodos en serie, generan espectros en unos pocos segundos y además pueden presentar los datos cromatográficos en tercera dimensión si así se desea (Skoog *et al.*, 2014). El arreglo de diodos puede escanear una región completa del espectro UV (190-800 nm), a diferencia del UV-VIS, el cual puede escanear una sola longitud de onda (Choi, 2005).

CAPÍTULO V. CASO DE ESTUDIO

La atrazina en diferentes partes del mundo tiene como principal uso el control de malezas en cultivos agrícolas y debido al elevado número de áreas en donde se utiliza este tipo de compuesto, es complicado realizar y revisar los efectos en todos estos puntos, por lo que se tienen que enfocar las investigaciones en donde se observen desequilibrios en el ecosistema. Tal es el caso de las lagunas de Montebello en Chiapas, México, en los últimos años en esta área se han observado diferentes cambios en los colores de sus aguas, así como en su ecosistema por lo que la evaluación de la atrazina en diferentes muestras de agua ayudase a evaluar si el uso de este herbicida en el área puede ser una de las causantes de este desequilibrio ecológico y su contaminación.

PARQUE NACIONAL LAGUNAS DE MONTEBELLO

En el año de 1959 el Parque Nacional Lagunas de Montebello fue declarado área natural protegida. El parque alberga a más de 50 lagunas con colores verdeazulados y con variantes en sus tonalidades. También es reconocido desde 2003 como área de importancia para la conservación de las aves y como humedal de importancia mundial. En este parque se tienen registradas 208 especies de árboles, 50 orquídeas y un gran número de helechos, de igual manera en el parque habitan al menos 277 especies de aves, 65 especies de mamíferos y 35 especies de reptiles (SEMARNAT, 2018).

El Parque Nacional Lagunas de Montebello se ubica en el estado de Chiapas, al sureste de la ciudad de Comitán y ocupa parte de los municipios La Independencia y la Trinitaria. Sus coordenadas extremas son: 91°38' y 91°48' latitud norte y 16°04' y 16°09' longitud oeste como se observa en la figura 5.1 y la figura 5.2, se encuentra en la frontera con Guatemala. Tiene una extensión de 6022 hectáreas, con una altitud promedio de 1500 metros sobre nivel del mar y cuya característica única en sus lagunas es la tonalidad cromática que adoptan sus aguas que van de una gama de verde esmeralda a jade, a azul, rojo, cobrizo, blanco o negro. El Instituto Nacional de Antropología e Historia es el encargado del patrimonio cultural del Parque, teniendo sitios arqueológicos diseminados en el área siendo los de mayor trascendencia Chinkultic, Tepancoapan y Yalmutz (Melo G & Cervantes B , 2018).



Figura 5.1. Mapa de Localización de las Lagunas de Montebello Chiapas en México. Fuente: INEGI

Se tiene reportadas por la CFE, temperaturas medias que no presentan cambios entre sí, teniendo en promedio una temperatura de 17.5 °C y cuya época más calurosa se presenta entre los meses de mayo a octubre. Así mismo se tiene una precipitación promedio anual de 1482 mm, teniendo que los meses más lluviosos son de junio a septiembre, presentándose los valores máximos de precipitación en verano (Mora *et al.*, 2016).

Datos del INEGI, señalan que la población en la cuenca Río Grande-Lagunas de Montebello la población es de 144 176 de las cuales el 70.8% se concentra en territorio de Comitán, es decir 102 254 personas distribuidas en 60 localidades (CONAGUA, 2009).

El sistema kárstico de los Lagunas de Montebello, son considerados como uno de los paisajes naturales más bellos de México. Esta característica es importante ya que las implicaciones hidrológicas o riesgos ambientales en rocas kársticas radican principalmente en la alta porosidad y permeabilidad que poseen, lo que favorece en una alta transferencia de agua y materia orgánica desde la superficie hacia las cavidades subsuperficiales o viceversa. Definiendo al Karst como el paisaje que se desarrolla a partir de la disolución de las rocas (caliza, mármol, dolomía, yeso o halita) por la acción del agua principalmente (Mora *et al.*, 2016).

Los suelos corresponden a un medio climático templado húmedo que favorece su desarrollo acelerando la desintegración y descomposición de rocas y materia orgánica. Otros factores como la pendiente, la vegetación y disponibilidad acuífera han determinado los tipos de suelo presentes en la zona de tal manera que se tienen los siguientes: litosol, vertisol, gleysol, Fluvisol, acrisol y rendzina. Los suelos subdesarrollados, litosoles, se encuentran en áreas montañosas de fuerte pendiente en donde la roca caliza está más cerca de la superficie. Hacia el noroeste, con

pendiente ligera, existen suelos arcillosos, profundos y de color negro, que se denominan vertisoles, suelo que en periodos de sequía se endurecen y agrietan. En áreas bajas del parque, en donde se encuentran playas contiguas a grandes cuerpos lacustres, se forman los sujetos a inundaciones eventuales o permanentes, denominados gleysoles, cuya característica hidromorfismo es reflejado por una policromía de tonos gris, azul y verde. Mientras que en las laderas montuosas de suave pendiente y cubiertas por bosques de coníferas, existen suelos rojizos y amarillentos denominados fluvisoles y acrisoles y en las laderas de menor humedad existen rendzinas, o suelos de desarrollo intermedio que presentan colores negros y pardos, con texturas finas de consistencia suave.

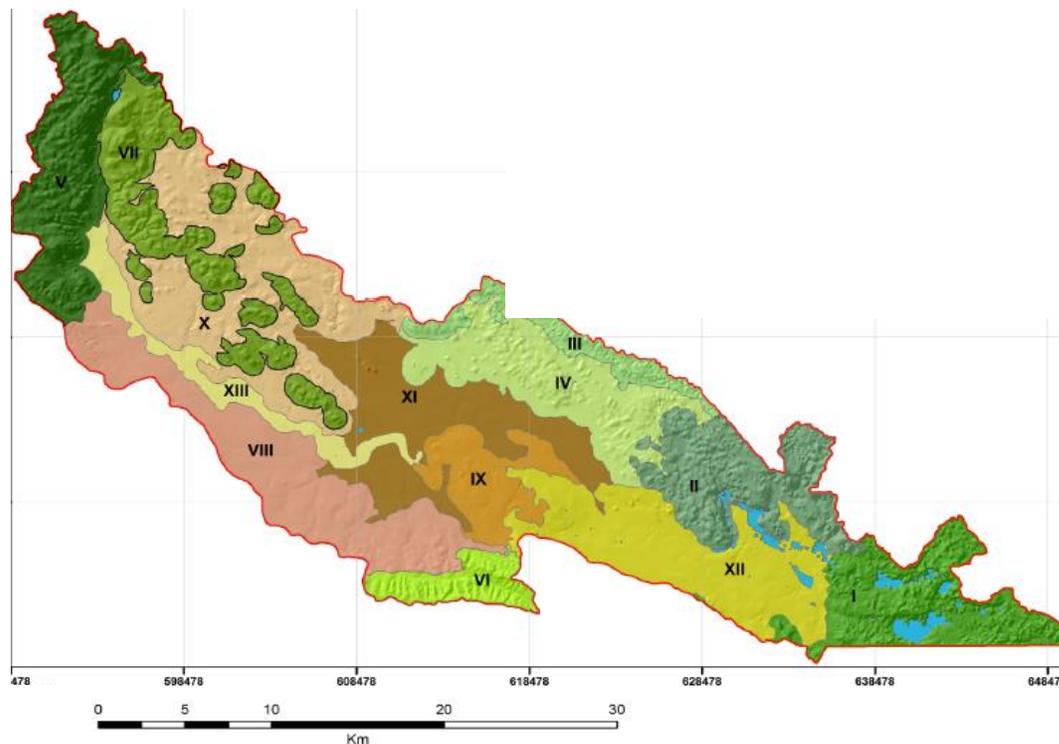


Figura 5.2. Delimitación de las trece unidades geomorfológicas de la Cuenca del Río Grande-Lagos de Montebello Chiapas. I) Elevaciones bajas con Karst de Dolinas y Poljes inundados, II) Plegamientos con estructura mesiforme (Desarrollo Kárstico Vertical), III) Plegamientos con estructura mesiforme (Desarrollo Kárstico incipiente), IV) Relieve mesiforme de plegamiento con depresiones kársticas (Karst moderado), V) Terrazas estructurales, VI) Flancos de plegamientos (Cuestas pronunciadas), VII) Mogotes (Karst Cubierto Avanzado), VIII) Lomerío Bajo de Pendiente Continua Denudatoria, IX) Restos de piedemonte con depósitos antiguos disectados, X) Antigua planicie kárstica cubierta con material residual, XI) Planicie acumulativa de origen lacustre residual, XII) Planicie Kárstica XIII) Valle Fluvial. México. Fuente: (Mora *et al.*, 2016)

GEOMORFOLOGÍA

La caracterización geomorfológica ayuda a entender las manifestaciones de las formas, procesos y dinámicas de un sistema para diversas aplicaciones en las ciencias de la tierra. En el artículo, *Unidades geomorfológicas de la cuenca del río grande de Comitán, Lagos de Montebello, Chiapas-México*, desarrollaron un mapa geomorfológico de esta zona en el cual dividen esta zona en trece unidades como se observa en la figura 5.2.

De las trece unidades se tiene que las Lagunas de Montebello se encuentran en las unidades I, II y XII, con las siguientes características. La unidad I, elevaciones bajas con Karst de dolinas y poljés inundados. En esta unidad se ubican gran parte de los lagos y los cuales son denominados como “Lagos de Montaña” (Duran *et al.*, 2014) ya que están a una mayor altura en relación con los demás lagos. El área de la unidad es de 60.8 km², la altura promedio es de 1522 msnm, tiene pendientes máximas de 57.5° y con una rugosidad máxima de 18.6 y teniendo que en esta zona no se encuentra ninguna red de drenaje superficial. La morfología que se tiene va desde contornos redondeados hasta elípticos, los cuales permanecen inundados la mayor parte de estos.

En la Unidad II, plegamientos con Estructura Mesiforme (desarrollo kárstico vertical), en esta se localiza la parte norte de los lagos de Montebello, denominados como “Lagos de planicie” cuya extensión abarca un área de 60.4 km², una altura promedio de 1551 msnm con pendientes máximas de 48.9° y una rugosidad máxima de 14.6, así mismo esta unidad se desarrolla principalmente sobre calizas y dolomías. Por último, la unidad XII, Planicie Kárstica en donde también se encuentran “Lagos de Planicie” (Duran *et al.*, 2014), presenta un área de 85.7 km², con pendientes de 2.3°.

HIDROLOGÍA E HIDROGRAFÍA

Las Lagunas de Montebello forman uno de los 86 sitios RAMSAR identificados en México, ecosistemas que forman parte de una red de humedales estratégicos para la conservación de la biodiversidad. Así mismo la UNESCO considera que esta área posee una gran importancia para la conservación de la dinámica de los recursos hídricos de la zona y la regulación del clima (CONAGUA, 2009).

El río Grande de Comitán nace de la Laguna Juznajib, al norte del municipio de Comitán de Domínguez (ONCA , 2007), en su recorrido, el río Grande recibe aporte de corrientes intermitentes que llevan agua sólo en temporada de lluvia. El río Grande desemboca en un sistema de humedales ubicados en las inmediaciones del Parque Nacional Lagunas de Montebello, conocido como Paso del Soldado (Ramírez , 2006), el mapa de la hidrografía de la zona se muestra en la figura 5.3.

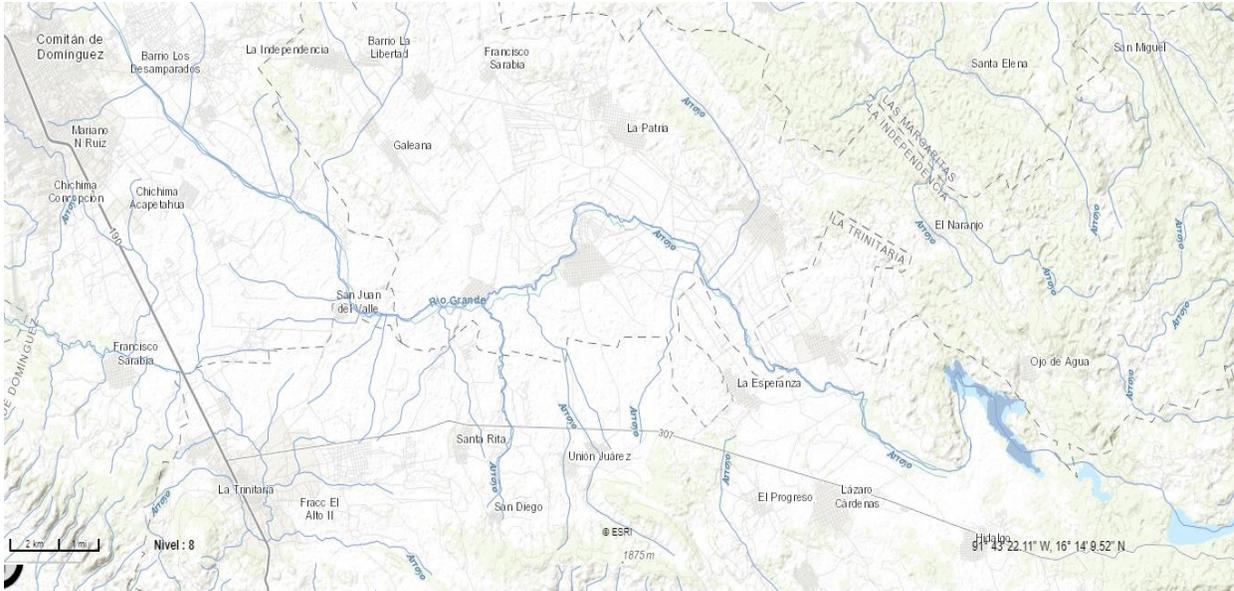


Figura 5.3. Hidrografía de la cuenca río Grande-Lagunas de Montebello. Fuente: INEGI

Dentro del Parque se localiza un sistema de agua continuo que reúne los lagos de San Lorenzo, Bosque Azul, Peninsular, Encantada, Esmeralda, Bartolo y Peñasquito, entre otras lagunas, los cuales se extienden a través de 13 km. Las lagunas se intercomunican por la inundación de sus áreas colindantes (CONAGUA, 2009), como se observa en la figura 5.4.

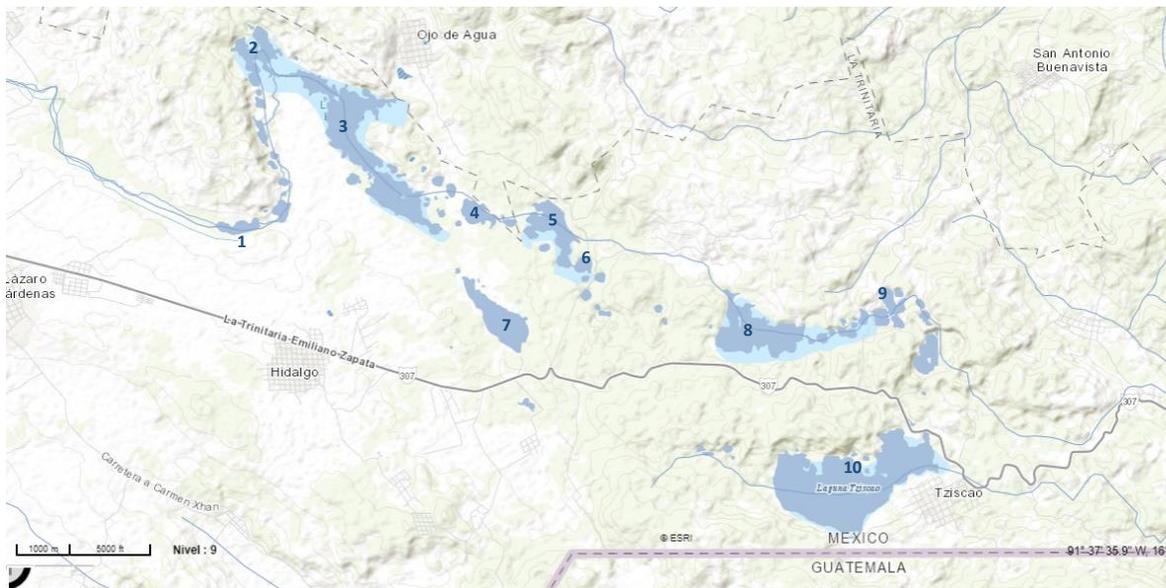


Figura 5.4. Mapa de Lagunas en Parque Nacional Lagunas de Montebello. 1) Balamtetik 2) Vuelta el Agua 3) San Lorenzo 4) Tepancoapan 5) Bosque Azul 6) Encantada 7) Yalguech 8) Montebello 9) Encantada 10) Tizcaco Fuente: INEGI

Se estima que la disponibilidad de agua residual reportados para la cuenca hidrológica número 56, conocida como Comitán, la Conagua estima en promedio un volumen de 290.49 millones de metros cúbicos de agua superficial anuales.

SITUACIÓN SOCIAL Y ECONÓMICA

Para el análisis de las consecuencias se deben de tomar en consideración también los aspectos sociales y económicos de la región y así entender la causa raíz del problema de contaminación y desequilibrio ecológico existente en la zona.

En cuanto a demografía, para la Ciudad de Comitán la cual es la principal región fronteriza y núcleo principal urbano de la cuenca Río Grande – Lagunas de Montebello, ha tenido un incremento en su población, de 48 299 en 1990 a 70 311 habitantes en el año 2000 teniendo un incremento del 45.6%, mientras que para 2005 con 83 571 habitantes se maneja un incremento del 18.9%. Incremento de población en la cual también se tiene en consideración la migración existente desde de países centroamericanos. Del total de personas para el Censo de 2005, 144 176 habitantes, se tienen que el 52.1% son mujeres mientras que el restante, 47.9% pertenecen al género masculino (CONAGUA, 2009).

El incremento en la demografía provoca que las áreas pertenecientes al parque vayan en contraposición a los objetivos del mismo, ya que su territorio y recursos son objeto de usos incompatibles, ya que en estos se registran asentamientos humanos, agricultura, ganadería, fruticultura y pesca (Melo G & Cervantes B , 2018). La mayor parte de la población de esta región se encuentra empleada en actividades primarias, como agricultura y pesca mientras que algunas regiones se tienen también sectores secundarios y terciarias teniendo en consideración que el área es territorio turístico. Se tiene que para los tres municipios que conforman la cuenca: el municipio de la Independencia y el municipio de la Trinitaria, la principal fuente de ingresos es el sector primario mientras que para Comitán es el sector terciario, como se observa en la tabla 5.1, así mismo se ha tenido un decremento en la agricultura relacionado con el uso indiscriminado de agroquímicos así como los problemas de deforestación los cuales han deteriorado la calidad de los suelos en la cuenca y posterior rendimiento agrícola (CONAGUA, 2009).

Tabla 5.1. Porcentaje de población económicamente activa a nivel municipal.

Sector económico	Comitán %	La Independencia %	La Trinitaria %
Primario	18.32	85.79	80.22
Secundario	23.72	5.14	7.06
Terciario	56.52	7.71	10.76

Fuente: (CONAGUA, 2009)

En cuanto a la agricultura, se tiene que los cultivos de maíz y frijol representan la mayor cantidad de la superficie agrícola, complementándolo con otros cultivos como el tomate y hortalizas, sin embargo, el cultivo de tomate ha tomado importancia en algunas localidades de la zona. En este tema se debe de tomar en consideración, por ejemplo, que en la microcuenca Ojo de Agua-San Lorenzo, que abarca la mitad de territorio del Parque Nacional Lagunas de Montebello, y zona en donde se práctica la agricultura particularmente en al norte del Lago Azul, se encuentran sembradíos de tomate y frijol, fertilizados por agroquímicos, los cuales son arrastrados por las aguas pluviales, ya que los sembradíos se encuentran instalados con pronunciadas pendientes (Ramírez , 2006). Así mismo se tiene que en el territorio de la cuenca río grande- lagunas de Montebello, la agricultura temporal abarca el mayor porcentaje del área con un 57%, como se observa en la figura 5.5.

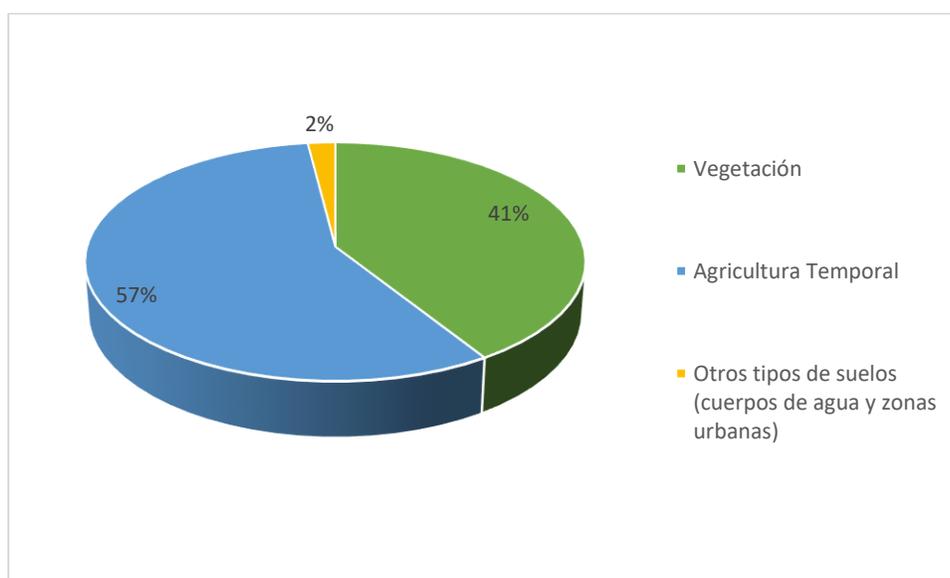


Figura 5.5. Gráfica de uso de suelos en la Cuenca río grande – Lagunas de Montebello. Fuente: (CONAGUA, 2009)

Actividades como la pesca y producción pecuaria que se presentan en la cuenca río grande – lagunas de Montebello son poco rentables y de bajos niveles. En cuanto a la pesca se pueden presentar la presencia de carpa herbívora, lobina y tilapia y no se cuenta con una organización pesquera ya que no existen peces de talla (Ramírez , 2006). La ganadería que se desarrolla es particular y familiar para autoconsumo, y la mayoría de los animales se utilizan en trabajo de campo para las labores agrícolas (CONAGUA, 2009).

En la cuenca del Rio Grande-Lagunas de Montebello, el turismo se ha convertido en una de las principales actividades económicas y fuente de ingresos. La afluencia del turismo extranjero, en especial norteamericano y japonés supera al nacional. (CONAGUA, 2009)

En Montebello se presentan alrededor de 300 000 turistas anuales, con mayor presencia durante los periodos vacacionales, sin embargo, la afluencia es durante todo el año (CONAGUA, 2009). El uso recreativo que se tienen es, por ejemplo, actividades de observación, safari fotográfico, caminatas, deportes acuáticos como pesca, veleo, entre otras (Melo G & Cervantes B , 2018). Dentro del parque nacional, se han encontrado vestigios arqueológicos en la isla del lago de Tziscaco y en las fincas de Yalmutz, Tepancoapan, Ojo de Agua y el conjunto de islote frente al lago Agua Escondida (Ramírez , 2006), sin embargo, la principal zona arqueológica es la de Chinkultik, en el municipio de La Trinitaria, administrada por el INAH y en donde se reciben una gran cantidad de visitantes (CONAGUA, 2009). Teniendo en consideración que, en cuanto a educación, se estima que la población de 15 años el 14.9% no saben leer ni escribir, aproximadamente 14 280 personas según conteos del INEGI, población de la cual se tiene que el 94% no curso ningún grado de educación primaria (CONAGUA, 2009).

Si se relacionan los factores anteriores, el crecimiento demográfico conlleva a una necesidad de productos agrícolas de consumo de primera necesidad, la explotación de las áreas de cultivo, alfabetismo y falta de información de agroquímicos, así como el uso excesivo de estos conllevan a consecuencias ambientales y a un desequilibrio ecológico. Por lo anterior es importante priorizar las evaluaciones pertinentes ya que siendo el turismo una de las principales aportaciones económicas de la región es importante cuidar y preservar las condiciones naturales existentes que hacen único al parque.

SITUACIÓN DE CONTAMINACIÓN ACTUAL

Las alteraciones en algunas áreas de Montebello provienen del exterior del parque, también provocado por actividades de la población residente dentro del mismo, y en menor medida por la afluencia de visitantes. Ciertas áreas fueron objeto de tala indiscriminada cambiando el uso de suelo de forestal a campo agrícola y para pastoreo de ganado. Así mismo los desechos sólidos generados por los asentamientos humanos y albergues turísticos que carecen de infraestructura representan también un riesgo y foco de contaminación para las lagunas y aguas del parque. En el área poniente, los lagos, casi en su totalidad se han convertido en vaso colector de aguas negras, procedentes del municipio de Comitán así como de comunidades aledañas, ciertas áreas ya presentan fuertes grados de contaminación por residuos orgánicos y sustancias químicas que paulatinamente recaen en las aguas y provocan afectaciones en la acuifera, inhiben el desarrollo de la vegetación hidrófila, eliminan el hábitat y refugio de la fauna y por consecuencia repercute en un desequilibrio ecológico general (Melo G & Cervantes B , 2018).

Una pobre educación ecosustentable, el abuso de agroquímicos de alta toxicidad por parte de campesinos de la región y negligencia por parte de autoridades han

provocado que el problema de contaminación se vaya agravando en las aguas de las Lagunas de Montebello, provocando además, decoloración así como saturación de colores fétidos (Ecoosfera, 2016). A pesar del cambio de color en las aguas, la actividad turística, según autoridades del Parque Nacional, no ha disminuido y por el contrario se ha incrementado, registrando visitas en 2018 de 100 mil turistas, 20 mil más que en 2017 (González , 2018). A pesar del panorama no se debe de bajar la guardia, y el incremento de turistas debe de ser un aliciente para que se mejoren las actividades de regulación y protección del parque.

La deforestación, la sobrepoblación de algas, las descargas de aguas negras y la falta de plantas de tratamiento de aguas residuales en al menos tres municipios que convergen en la zona, son otras causas que indicó a finales del 2018 la Comisión Nacional de Áreas Naturales Protegidas (CONANP) para que los Lagos de Montebello se encuentren afectados en un 40 por ciento (Lóbaton, 2018).

Para recuperar el espacio natural existente del parque, en 2017, el gobierno de México destino 200 millones de pesos (Arvizu & Morales, 2017), instituciones públicas, así como universidades e institutos están llevando a cabo investigaciones para analizar de forma más profunda la problemática de contaminación y se han tomado acciones como impulsar el ordenamiento turístico (González , 2018), capacitar a productores sobre el uso de agroquímicos y como meta posterior su desuso, el ordenamiento en el manejo de residuos sólidos humanos (Sánchez, 2018), reforestación del parque y promoción de la preservación de Montebello, darle el valor ecológico que amerita cuyas funciones como vaso de captación de agua, regulador climático regional y corredor biológico así como pilar económico de la región, son acciones necesarias para que el problema de contaminación no siga agravándose y no se vea alterado el equilibrio ecológico en detrimento de la población y del medio ambiente.

CAPÍTULO VI. METODOLOGÍA

La metodología desarrollada toma en consideración el proceso desde la definición de los puntos de muestreo, pasando por el procedimiento de muestreo, la técnica de preconcentración mediante técnica SBSE, el envío de las muestras preconcentradas para su análisis mediante HPLC y por último el análisis de los resultados. Los pasos indicados se tienen en la figura 6.1.



Figura 6.1. Metodología para la identificación de Atrazina en muestras de Lagunas de Montebello, Chiapas. Fuente: Elaboración propia.

PUNTOS DE MUESTREO

Se definieron los puntos de muestreo a las lagunas llamadas, Balamtetik, Vuelta el agua y San Lorenzo ya que se observa ciertos cambios de tonalidad en las aguas de estas lagunas que no son naturales, mostrando ciertos niveles de contaminación. Así mismo en la zona se tienen extensas áreas de cultivo y en donde agricultores utilizan herbicidas, siendo la atrazina uno de estos. Los puntos de muestreo se definieron, también tratando de cubrir la mayor área de las lagunas y en el centro de las mismas. La tabla 5.2 indica las coordenadas de los puntos de muestro y en la figura 6.2 se muestran los puntos en un mapa.

Tabla 6.1. Puntos de muestreo y sus coordenadas.

	Laguna	Punto de Muestreo	Ubicación geográfica	
			Latitud	Longitud
A	Vuelta el Agua	VA1	16° 9'13.69"	91°47'2.30"
B	Vuelta el Agua	VA2	16° 9'13.02"	91°47'11.23"
C	Vuelta el Agua	VA3	16° 9'23.64"	91°47'4.67"
D	San Lorenzo	SL1	16° 9'1.44"	91°46'34.33"
E	San Lorenzo	SL2	16° 8'35.74"	91°46'20.31"
F	San Lorenzo	SL3	16° 8'53.0"	91°46'17.7"
G	San Lorenzo	SL4	16° 8'53.2"	91°45'54.0"
H	San Lorenzo	SL5	16° 8'25.06"	91°46'7.91"
I	San Lorenzo	SL6	16° 8'8.39"	91°45'52.89"
J	San Lorenzo	SL7	16° 7'57.80"	91°45'45.78"
K	San Lorenzo	SL8	16° 7'54.1"	91°45'34.0"
L	Balamtetik	BT1	16°7'36.89"	91°47'30.43"
M	Balamtetik	BT2	16°7'35.61"	91°47'21.10"
N	Balamtetik	BT3	16°7'37.78"	91°47'10.35"

Fuente: Elaboración propia.

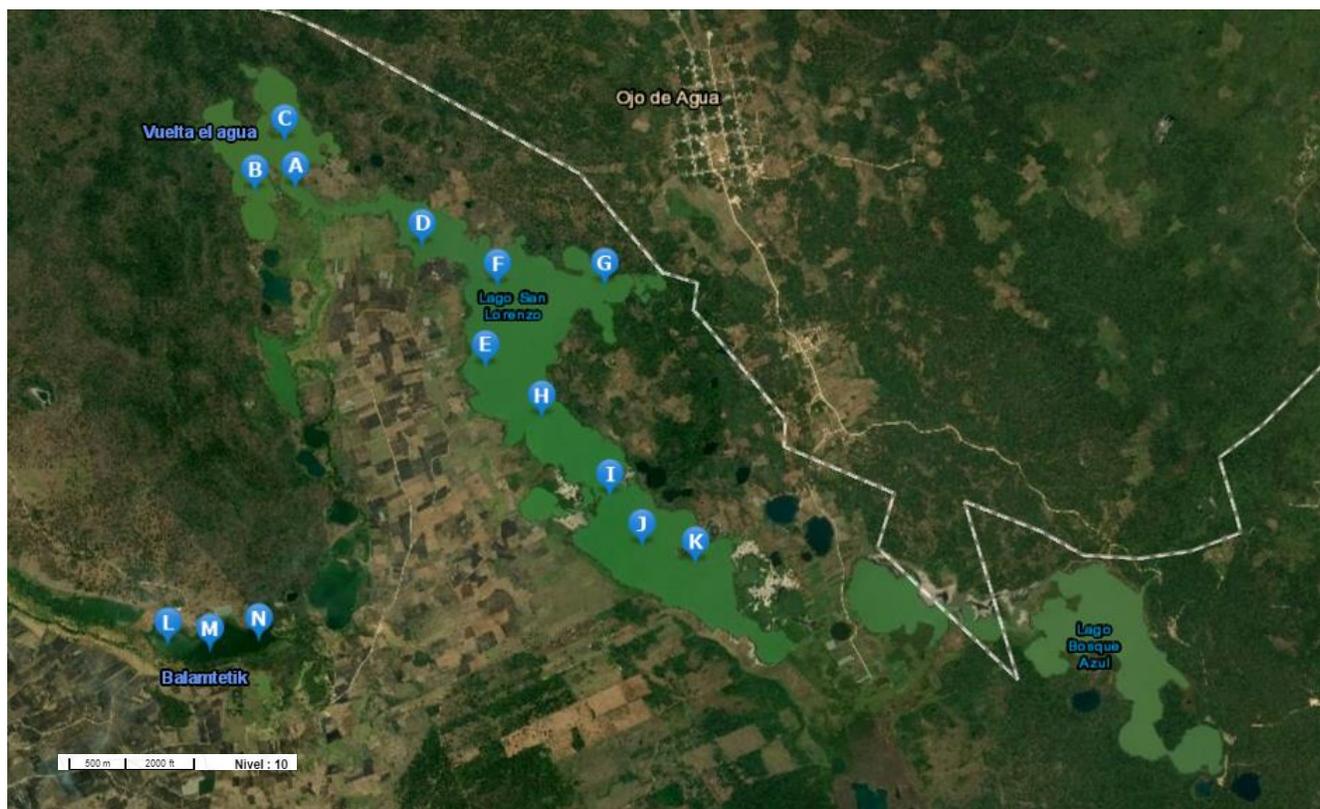


Figura 6.2. Mapa que indica los puntos de muestreo en Lagunas de Montebello, Chiapas. Fuente: INEGI

RECOLECCIÓN DE MUESTRAS

- Llevar a cabo el muestreo en el centro del canal o colector, de preferencia en lugares donde el flujo sea turbulento a fin de asegurar un buen mezclado. La muestra es simple y se toma a un metro de profundidad.
- El recipiente muestreador se debe de enjuagar repetidas veces con el agua por muestrear antes de efectuar el muestreo.
- El recipiente muestreador, atado con una cuerda y sostenido con la mano de preferencia enguantada, para no contaminar la muestra, se introduce en el agua residual completamente y se extrae la muestra.
- Transferir la muestra a recipientes de plástico, previamente enjuagados con el agua del canal o colector, en un volumen de 1 litro de tal manera que sea representativa.
- Cerrar herméticamente los recipientes y asegurarse de que se evite el derrame.
- Etiquetar las muestras con los siguientes datos: a) Identificación del cuerpo colector, 2) Número de muestra, 3) Fecha y hora del muestreo, 4) Punto de muestreo 5) Temperatura de la muestra, 6) Profundidad de muestreo y 7) Nombre y firma de la persona que efectúa el muestreo.
- Preservar las muestras durante el transporte por medio de baño de hielo y conservar las muestras en refrigeración a una temperatura de 4 °C hasta su análisis.

PRECONCENTRACIÓN DE LAS MUESTRAS MEDIANTE TÉCNICAS DE MICROEXTRACCIÓN SBSE

La metodología utilizada fue la desarrollada en la Tesis “Desarrollo y validación de una metodología para la preconcentración de atrazina en muestras acuosas, mediante extracción por sorción en barra de agitación (SBSE)” por Yañez Campuzano (2018), utilizando las condiciones optimizadas de preconcentración con las que se obtiene un mayor nivel de retención de atrazina.

Materiales

- Barras de agitación magnética GERSTEL Twister® de vidrio, con dimensiones de 10 mm de largo x 3.2 mm de diámetro y un espesor de 0.5 mm de recubrimiento de polidimetilsiloxano (PDMS), película de tipo no polar.
- Filtros de membrana de nitrato de celulosa, 47 mm de diámetro, 0.45 µm de tamaño de poro.
- Sistema de filtración al vacío (embudo Buchner, matraz Kitasato y bomba de vacío).
- Pinzas para crisol / pinzas para muestra.
- Micropipeta de 100 a 1000 µL.

- Micropipeta de 1000 a 10000 μL .
- Viales cromatográficos de vidrio ámbar para HPLC, certificados. Dimensiones 8 x 40 mm, 1 mL de volumen
- Viales de vidrio ámbar, fondo redondo y tapón espiral, de 20 mL.

Equipos

- Parrilla de agitación magnética, con medidor de rapidez, sin calentamiento.

Reactivos

- Agua desionizada.
- Metanol, grado HPLC (= 99.9 %)
- Muestras acuosas del Sistema Lagunar Montebello, Chiapas.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Tratamiento previo:

1. Filtrar al vacío las muestras de agua tomadas de las lagunas de Montebello, empleando los filtros de nitrato de celulosa de 47 mm de diámetro y 0.45 μm de tamaño de poro.
2. Para su acondicionamiento previo, enjuagar la barra de sorción a emplear, con agua desionizada (la suficiente). Posteriormente, sumergirla en aproximadamente 2 mL de metanol durante 15 minutos. Secar la barra.

Preparación de muestras (preconcentración):

1. Tomar 5.0 mL de alguna de las muestras de agua, previamente filtradas, en los viales de vidrio ámbar de fondo redondo, e introducir la barra de SBSE previamente acondicionada. Poner en agitación constante a 750 rpm (aproximadamente la mitad de la velocidad total de la parrilla de 4 posiciones), durante 60 minutos.
2. Una vez transcurrido el tiempo de adsorción, retirar la barra de la disolución; tomando la cantidad necesaria para llenar un vial cromatográfico ámbar y rotularla apropiadamente, indicando que se trata del proceso de adsorción.
3. Lavar la barra empleada, con agua desionizada y secar con un paño seco y limpio.
4. En otro vial limpio y seco (diferente al usado para la carga), introducir la barra de SBSE (la misma usada previamente) y agregar 1.0 mL de metanol. Poner en agitación constante a 750 rpm (aproximadamente la mitad de la velocidad total de la parrilla de 4 posiciones), durante 10 minutos.

5. Retirar la barra trascurrido el tiempo de elución. A la disolución resultante (extracto de metanol) se le identifica como eluato.
6. Llenar un vial cromatográfico ámbar con el extracto de metanol, rotulando de manera adecuada especificando que se trata de la elución (eluatOS).
7. La barra debe ser colocada en 2 mL de metanol por 15 minutos. Transcurrido este tiempo, se aclara con agua desionizada y se seca con un paño limpio. Esto se hace con la finalidad de limpiarla en lo mayor posible y asegurar su regeneración (evitar que se quede retenida atrazina que no se logró extraer en la elución), para su posterior uso en siguientes experimentos.
8. Enviar los viales cromatográficos (que contienen a las muestras) a análisis vía HPLC-UV-DAD y tratar los resultados siguiendo el método del estándar externo.

Recomendaciones:

- La barra debe ser siempre manipulada con las pinzas y nunca debe entrar en contacto con otra sustancia ni con las manos del operador (usar guantes).
- Los volúmenes marcados en el procedimiento se toman con las micropipetas de capacidad adecuada, según el caso.
- Almacenar las barras de SBSE en sus viales portadores originales.
- No subir súbitamente la rapidez de agitación, ya que las barras de vidrio pueden romperse por fluctuaciones en la agitación magnética al chocar con las paredes de los viales de trabajo.

ANÁLISIS MEDIANTE CROMATOGRAFÍA LÍQUIDA DE ALTA EFICIENCIA HPLC

Una vez preconcentradas las muestras se enviaron al Laboratorio de Cromatografía del Departamento de Ciencias Ambientales y del Suelo en el Instituto de Geología – LANGEM, de la Universidad Nacional Autónoma de México en donde se analizaron con un sistema cromatográfico de líquidos, entregaron resultados el 20 de agosto de 2018, el cual está conformado por dos bombas binarias de alta presión modelo 1525, un automuestreador modelo 717 plus y un detector de arreglo de diodos UV-DAD modelo 2998, los anteriores marca Waters, controlados por un software de adquisición de datos Empower 2™ (Build 2154) Enterprise (fig. A6), marca Waters utilizando una Columna cromatográfica C18 Spherisorb ODS2, 80 A, (4.0 mm x 250 mm d.i.), 5 µm de tamaño de partícula.

CAPÍTULO VII. RESULTADOS Y SU DISCUSIÓN

Con base a la metodología referida en el capítulo anterior, en la tabla 7.1 se presentan los resultados obtenidos a partir de las muestras tomadas del lugar de estudio.

Tabla 7.1. Parámetros fisicoquímicos obtenidos de las muestras *in situ*.

Punto de Muestreo	T(°C)	pH	TDS (ppm)	CE (µS/cm)	ORP (mV)	OD (ppm)
VA1	25.86	8.39	204	409	187.2	8.66
VA2	27.7	8.54	216	432	174.5	8.8
VA3	25.54	8.43	205	414	169.6	9.32
SL1	24.9	8.35	193	375	201.0	8.25
SL2	24.53	8.37	205	411	60.0	8.11
SL3	24.7	8.34	188	376	192.5	8.77
SL4	23.78	8.26	186	370	225.6	8.28
SL5	25.97	8.48	203	405	58.5	8.75
SL6	26.37	8.45	204	408	62.1	8.43
SL7	24.42	8.41	204	409	65.3	7.98
SL8	23.95	8.3	206	411	68.4	7.36
BT1	22.2	8.37	241	498	298.7	4.5
BT2	23.1	8.38	238	475	218	3.5
BT3	23.38	8.34	139	278	207.2	4.06

TDS: Total de sólidos disueltos, CE: Conductividad eléctrica, OD: Oxígeno disuelto, ORP: Potencial de reducción de oxidación. Fuente: Elaboración propia.

Con los datos obtenidos en campo, se tiene que el pH, se encuentra dentro del rango de entre 6.5 y 8.5 establecido en la NOM-127-SSA1-1994, indicando que la calidad del agua no se encuentra en condiciones ni muy ácidas ni muy básicas. Si bien los resultados tienden al límite superior, estos se encuentran dentro del intervalo establecido y los mismos no tienen una variación muy considerable al tener el dato mínimo desde 8.26 en San Lorenzo hasta 8.54 en Vuelta del Agua.

El potencial de reducción de oxidación (ORP), es una medida de la capacidad de oxidación que tiene la solución, en milivoltios (mV) y en el caso del cloro, como el cloro residual es el que tiene un mayor poder oxidante es por ello que el valor de ORP se utiliza para determinar la cantidad de este compuesto además de otros como el bromo, peróxido de hidrogeno, ácido peroxiacético u ozono. La OMS, en sus normas de agua potable establece que un nivel de ORP de 650 mV, el agua desinfecta y la desactivación viral ocurre casi de forma inmediata. Para los datos recabados en el muestreo en relación al ORP, se encuentran datos variados en las

tres zonas: Balamtetik, Vuelta del Agua y San Lorenzo. Los niveles de ORP indican que existen niveles bajos de oxidantes, existen una variabilidad en los datos teniendo en SL5 con 58.5 mV como el dato más bajo hasta 298.7 mV como el más alto, no encontrando una relación exacta con los otros datos generados en los demás puntos de muestreo. A pesar de que no existe un relación lineal en los datos de ORP, se observa que los niveles más altos se dan en Balamtetik, seguidos de Vuelta del Agua y por último en San Lorenzo lo cual puede deberse a que la entrada de corriente proveniente del río Comitán que trae consigo concentraciones de diferentes oxidantes y demás componentes, para después irse mezclando con corrientes de agua subterránea y escurrimientos o filtraciones modificando las concentraciones en las dos siguientes lagunas, Vuelta del Agua y San Lorenzo.

El intervalo de oxígeno disuelto puede variar de entre 0 a 18 ppm, teniendo que el mínimo para soportar vida acuática es de entre 5 – 6 ppm, por debajo de 3 ppm daña a la vida acuática mientras que por debajo de 2 ppm los animales acuáticos mueren. Los niveles de oxígeno disuelto varían en las tres zonas, teniendo que en los puntos de San Lorenzo y Vuelta del Agua el OD se encuentra por encima del límite requerido por lo que existen condiciones buenas para la vida acuática. En el caso de Balamtetik, esta demuestra los niveles más bajos con 3.5, 4.06 y 4.5, que se encuentra en el límite inferior y si bien no mata a los animales acuáticos en esta zona, si dificulta su sobrevivencia. Generalmente se tiene que las aguas subterráneas, en su mayoría carecen o presentan ausencia de oxígeno disuelto por lo que en los puntos muestreados BT1, BT2 y BT3, tal vez podría existir alimentación de agua subterránea hacia este cuerpo de agua, Balamtetik, lo que podría justificar los niveles bajos de oxígeno disuelto y que al mezclarse con el flujo principal del río y continuando con la corriente hacia las lagunas de Vuelta del Agua y San Lorenzo, estas se irían oxigenando al contacto con la superficie, lo cual se ve indicado con el incremento de oxígeno disuelto en los valores recabados de VA y SL.

Para los sólidos disueltos totales, se observa que el intervalo usual en aguas de abastecimiento se encuentra entre 25 y 5000 mg/L y la concentración normalmente deseable es de 200 mg/L, sin embargo, la OMS recomienda no exceder los 1000 mg/L y que de igual manera se encuentra establecido en la NOM-127-SSA1-1994. Por lo anterior, se tiene que los resultados de TDS de campo, se encuentran dentro del límite permisible. A pesar de contener una cantidad de TDS dentro del rango establecido, se debe de tomar en consideración que existe una variación significativa en Balamtetik, en el punto BT1 se tiene 241 ppm, mientras que en BT3 139 ppm siendo que forman la misma parte de la misma Laguna o en San Lorenzo, en el punto SL3 y SL4 con 188 y 186 ppm respectivamente, a diferencia de sus demás puntos por encima de 200 ppm. Lo anterior indica que no existen condiciones homogéneas en los cuerpos de agua, ya sea por las condiciones del flujo de la corriente de agua, la morfología de los terrenos aledaños que deriva en diferentes niveles filtración, de escurrimiento de agua o lixiviación, así como la entrada de otros

flujos de agua como por ejemplo agua de riego o de drenaje con condiciones diferentes a la del flujo principal, el agua del río.

La conductividad eléctrica, habilidad de agua para conducir corriente eléctrica, varía directamente en función de la cantidad de sólidos disueltos, principalmente por la cantidad de sales minerales. Los datos dan una correlación positiva, teniendo que para el dato BT3 con el dato más bajo de TDS 139 ppm da 278 $\mu\text{S}/\text{cm}$, mientras que, para BT1 con 238 ppm tiene de conductividad 498 $\mu\text{S}/\text{cm}$ siendo el punto más alto. El límite máximo permisible establecido en la NOM-002-SEMARNAT-1996, establece un máximo de 5000 $\mu\text{hms}/\text{cm}$, teniendo que el dato más alto es el del punto BT1 con 498 $\mu\text{S}/\text{cm}$, muy por debajo del límite indicado.

Los datos recabados en campo indican que las condiciones del agua se encuentran dentro de los intervalos permitidos en la normatividad. Realizando la preconcentración con SBSE, y enviando éstas muestra a análisis con HPLC derivaron en los resultados de la tabla 7.2.

Tabla 7.2. Se presentan los resultados obtenidos a partir de las muestras analizadas por HPLC de las muestras recolectadas en Montebello, Chiapas.

No. Muestra	Muestra	Concentración (mg/L)		
		2-hidroxiatrazina	Desetilatrazina	Atrazina
1	VA1 A1	<LD	<LD	<LD
2	VA1 A2	<LD	<LD	<LD
3	VA1 M1	<LD	<LD	<LD
4	VA1 M2	<LD	<LD	<LD
5	VA2 A1	<LD	<LD	<LD
6	VA2 A2	<LD	<LD	<LD
7	VA2 M1	<LD	<LD	<LD
8	VA2 M2	<LD	<LD	<LD
9	VA3 A1	<LD	<LD	<LD
10	VA3 A2	<LD	<LD	<LD
11	VA3 M1	<LD	<LD	<LD
12	VA3 M2	<LD	<LD	<LD
13	SL1 A1	<LD	<LD	<LD
14	SL1 A2	<LD	<LD	<LD
15	SL1 M1	<LD	<LD	<LD
16	SL1 M2	<LD	<LD	<LD
17	SL2 A1	<LD	<LD	<LD
18	SL2 A2	<LD	<LD	<LD
19	SL2 M1	<LD	<LD	<LD
20	SL2 M2	<LD	<LD	<LD
21	SL3 A1	<LD	<LD	<LD

Tabla 7.2. Se presentan los resultados obtenidos a partir de las muestras analizadas por HPLC de las muestras recolectadas en Montebello, Chiapas. Continuación.

No. Muestra	Muestra	Concentración (mg/L)		
		2-hidroxiatrazina	Desetilatrazina	Atrazina
22	SL3 A2	<LD	<LD	<LD
23	SL3 M1	<LD	<LD	<LD
24	SL3 M2	<LD	<LD	<LD
25	SL4 A1	<LD	<LD	<LD
26	SL4 A2	<LD	<LD	<LD
27	SL4 M1	<LD	<LD	<LD
28	SL4 M2	<LD	<LD	<LD
29	SL5 A1	<LD	<LD	<LD
30	SL5 A2	<LD	<LD	<LD
31	SL5 M1	<LD	<LD	<LD
32	SL5 M2	<LD	<LD	<LD
33	SL6 A1	<LD	<LD	<LD
34	SL6 A2	<LD	<LD	<LD
35	SL6 M1	<LD	<LD	<LD
36	SL6 M2	<LD	<LD	<LD
37	SL7 A1	<LD	<LD	<LD
38	SL7 A2	<LD	<LD	<LD
39	SL7 M1	<LD	<LD	<LD
40	SL7 M2	<LD	<LD	<LD
41	SL8 A1	<LD	<LD	<LD
42	SL8 A2	<LD	<LD	<LD
43	SL8 M1	<LD	<LD	<LD
44	SL8 M2	<LD	<LD	<LD
45	BT1 A1	<LD	<LD	<LD
46	BT1 A2	<LD	<LD	<LD
47	BT1 M1	<LD	<LD	<LD
48	BT1 M2	<LD	<LD	<LD
49	BT2 A1	<LD	<LD	<LD
50	BT2 A2	<LD	<LD	<LD
51	BT2 M1	<LD	<LD	<LD
52	BT2 M2	<LD	<LD	<LD
53	BT3 A1	<LD	<LD	<LD
54	BT3 A2	<LD	<LD	<LD
55	BT3 M1	<LD	<LD	<LD
56	BT3 M2	<LD	<LD	<LD

Fuente: Elaboración propia con base en resultados obtenidos por el Laboratorio de Cromatografía, Departamento de Ciencias Ambientales y del Suelo, Instituto de Geología-LANGEM, UNAM.

De acuerdo a los resultados obtenidos a partir del análisis con HPLC, se encontró que en las muestras de agua recolectadas en las tres zonas; Balamtetik, Vuelta del Agua y San Lorenzo la atrazina y sus metabolitos, no son detectables.

Se utilizó la metodología de preconcentración SBSE de Yañez-Campuzano (2018) esta técnica obtuvo, con muestras fortificadas, límites de detección y cuantificación de 0.0014 mg/L y 0.0016 mg/L respectivamente, por debajo del límite máximo permisible establecido en la normatividad de 0.002 mg/L. A pesar de que los límites de cuantificación e identificación (0.0014 mg/L y 0.0016 mg/L respectivamente) de la técnica utilizada están por debajo del límite requerido, los intervalos de detección del equipo utilizado (Indicados en la tabla 7.3) están por encima del límite máximo permisible, es decir, aunque existieran 0.02 mg/L de atrazina en la muestra recolectada el equipo utilizado no podría detectarla. Teniendo en cuenta que las muestras recolectadas *in situ* no fueron fortificadas, se debe de tomar en consideración que para poder definir si existe algún riesgo de contaminación de atrazina es necesario encontrar otro arreglo de equipo y de detectores que se encuentren por debajo de los límites máximos permisibles de atrazina establecido en la norma, por lo que los resultados indicados en la tabla 7.2, atrazina no detectable, no indican que no exista concentración de atrazina (0.002 mg/L), sino que no se puede identificar con el equipo y detector utilizado considerando que su intervalo de detección de atrazina de 0.04 a 40 mg/L.

Tabla 7.3 Límites de detección y cuantificación HPLC-UV-DAD.

Analito	Intervalo lineal (mg/L)	LD (mg/L)	LC (mg/L)
HA	0.1 - 40	0.09 +/- 0.19	0.10 +/- 0.19
DEA	0.06 - 40	0.04 +/- 0.08	0.06 +/- 0.08
ATZ	0.04 - 40	0.02 +/- 0.11	0.04 +/- 0.11

Fuente: Laboratorio de Cromatografía, Departamento de Ciencias Ambientales y del Suelo, Instituto de Geología-LANGEM, UNAM.

Por otro lado, el destino ambiental de la atrazina que justificaría la ausencia o baja concentración de atrazina dependerá de varios factores, tanto de las condiciones del suelo, climatológicas y propiedades fisicoquímicas del compuesto y se puede analizar a partir de datos teóricos. La atrazina es considerada como un compuesto no volátil, de acuerdo a su constante de Henry de 2.96×10^{-9} atm m³ / mol, sin embargo, se debe de tener en consideración que al momento de esparcir el herbicida en campo existe una fracción de entre el 2.4 y el 14% que se volatiliza hacia la atmosfera para después precipitar en otra zona por acción de la lluvia.

El coeficiente de partición Kow de la atrazina es de 2.71, por lo que se considera hidrofílico y a pesar de que la atrazina es un compuesto de poco a moderadamente soluble en agua con un valor de solubilidad de 34.7 g/L a 22 °C, esto es suficiente

para transportarse en medio acuoso hacia otros cuerpos de agua; su coeficiente de adsorción K_{oc} de la atrazina con 3.38 indican que es un compuesto extremadamente móvil. El índice de lixiviación GUS de la atrazina es de 3.56, valor que indica un alto potencial de contaminación en mantos freáticos. Teniendo en consideración las propiedades anteriores (moderadamente soluble, extremadamente móvil y con alto potencial de contaminación), que indican que las partículas de atrazina rociadas en el suelo tienen que ser arrastradas hacia aguas subterráneas y de ahí hacia otros cuerpos de agua, se podría suponer que la concentración de atrazina en las muestras de agua recolectadas tendría que ser elevada, sin embargo, se debe también considerar que el flujo del río que alimenta a las Lagunas de Montebello tiene un volumen anual en promedio de 290.49 millones de metros cúbicos, flujo alto que puede arrastrar las partículas de atrazina que hayan sido depositadas en las lagunas muestreadas.

En las Lagunas de Montebello se tiene registros de condiciones de temperatura de 17.5 °C con una precipitación de 1482 mm anual, con los meses más lluviosos entre los meses de junio a septiembre, a pesar de lo anterior, las precipitaciones podrían no estar generando el suficiente flujo de agua para que se desarrolle el proceso de transporte de la atrazina desde de la superficie del suelo hacia las aguas subterráneas y superficiales, es decir, no hay suficiente agua de lluvia o de riego que pueda solubilizar y arrastrar a las partículas de atrazina rociadas por lo que podrían continuar instaladas en el suelo. Además del factor anterior se debe de tener en consideración las propiedades del suelo y el proceso de retención ocurre en este. El tipo de suelo presente en la zona de estudio varía, sin embargo, en la zona noroeste en donde se encuentra el área cerca del muestreo, se tiene una pendiente ligera en suelo, lo que indica que tiene condiciones necesarias de planicie para el cultivo que es en donde es suministrada la atrazina, existiendo suelos arcillosos, profundos y de color negro. En suelos arcillosos la infiltración ocurre lentamente, teniendo una alta retención en este tipo de suelo, lo que indicaría que la concentración de atrazina se queda en el suelo y tarda más tiempo o no llega hacia los cuerpos de agua muestreados. Las zonas de estudio contienen altos contenidos de materia orgánica y junto con las características del suelo arcilloso favorece la retención, que igualmente se puede justificar con el valor de pK_a de 1.68 de atrazina que indica una alta tendencia a retenerse en suelo con altos contenidos de materia húmica. El contenido de materia orgánica alto y la humedad son factores que favorecen la degradación microbiana, principal proceso de degradación de la atrazina, y la degradación química o proceso de hidrólisis, lo que indicaría que la atrazina y sus metabolitos estuvieran retenidos en el suelo y por lo tanto no llegarán a las muestras obtenidos y por ende a la identificación y cuantificación.

Se debe de encontrar un equipo y un detector más sensible que ayude a identificar este compuesto por debajo de los límites máximos permisibles de atrazina, de igual manera para poder soportar el análisis del transporte del herbicida se debe de

analizar otra matriz en el medio, como por ejemplo el suelo, sus propiedades fisicoquímicas y así identificar plenamente el destino ambiental del plaguicida ya que, aunque no se detectó en las muestras recolectadas, el tiempo de vida media de la atrazina de 10 a 5824 días, compuesto de alta persistencia, debió depositarse en otra matriz y la plena identificación de su destino ayudará a definir si el uso de este compuesto puede llegar a afectar a la población y/o ecosistema aledaño y si su uso representa o no riesgo para el medio ambiente.

CONCLUSIONES

Se realizó la revisión bibliográfica en medios impresos y electrónicos del comportamiento de herbicidas en el ambiente, partiendo desde el origen de los plaguicidas, seguido de una revisión general de los herbicidas hasta la revisión específica del objetivo de este documento, la atrazina.

Se llevó a cabo una revisión bibliográfica del sitio de estudio y se sintetizó la información que ayudará a comprender el comportamiento final de la atrazina en el medio ambiente de tal manera que no se perdiera el enfoque del objetivo de este documento, la identificación y cuantificación de atrazina en las muestras de agua recolectadas en las lagunas de Balamtetik, Vuelta del Agua y San Lorenzo, que forman parte del Sistema Lagunar Montebello.

Se realizó la recopilación de los estudios realizados en campo, determinando que no se pudo detectar ni cuantificar concentraciones de atrazina y metabolitos en las muestras recolectadas en Balamtetik, Vuelta del Agua y San Lorenzo. La no determinación ni cuantificación de concentración de atrazina no justifica el que no exista concentración de atrazina en el medio y riesgo de contaminación, ya que aunque la técnica utilizada presentaba límites de detección y cuantificación de 0.0014 mg/L y 0.0016 mg/L, por debajo del límite máximo permisible, de 0.002 mg/L, el intervalo de cuantificación para HPLC-UV-DAD es de 0.04 - 40 mg/L, cantidad por encima del límite máximo permisible. Por lo anterior se debe de buscar un arreglo de equipos y detectores más sensibles que cuenten con niveles de detección por debajo del límite máximo permisible de atrazina, es decir por debajo de 0.002 mg/L establecido.

Con base en datos teóricos y dada la cantidad de variables y complejidad que influyen en el transporte de atrazina a través del medio, para tener un resultado más preciso y exacto, se podría analizar la composición y propiedades fisicoquímicas del suelo reales complementando el estudio con un muestreo temporal y espacial en la zona.

BIBLIOGRAFÍA

- Aker , B., & Muir, D. C. (1978). The disappearance and movement of three triazine herbicides and several of their degradation products in soils under field conditions. *Weed Research* 18, 111-120.
- Alfaro-Protuguez, R. (2013). *Herbicidas asociados a la caña de azúcar y su potencial de contaminación del medio ambiente*. Departamento de Investigación y Extensión de la Caña de Azúcar, DIECA.
- Almazán-Palomares , F. (2017). *Identificación de atrazina en muestras de agua superficial mediante HPLC*. Ciudad de México: Facultad de Química, UNAM.
- Alshelmani, N., Bader, N., & Telgheder, U. (2018). Stir bar sorptive extraction as a sample preparation technique for chromatographic analysis: An overview. *Asian Journal of Nanosciences and Materials* 1(2), 54-60.
- Aparicio , V., De Gerónimo , E., Hernández Guijarro , K., Pérez, D., Portocarrero , K., & Vidal , C. (2015). *Los plaguicidas agregados al suelo y su destino en el ambiente*. Buenos Aires, Argentina: Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria.
- Arvizu, J., & Morales, A. (17 de Noviembre de 2017). *El Universal*. Obtenido de eluniversal.com.mx: <https://www.eluniversal.com.mx/nacion/sociedad/urgenc-rescatar-las-lagunas-de-montebello>
- ATSDR. (2003). *Toxicological profile for atrazine* . Atlanta, Georgia : U.S. Department of Health and Human Services .
- Baltussen , E., Sandra, P., David , F., & Cramers , C. (1999). Stir bar sorptive extraction (SBSE), a novel extraction technique for aqueous samples: Theory and principles . *Journal of Microcolumn Separations* , 737-747.
- Barriger, M. V., Brady, J. F., McLaughlin, R. A., & Yokley, R. A. (2008). Methods of Analysis for triazine herbicides and their metabolites. En H. Lebaron, J. McFarland, & O. Burnside, *The Triazine Herbicides* (págs. 243-274). UK: Elsevier.
- BBC News Mundo . (11 de Agosto de 2018). *BBC News Mundo*. Obtenido de <https://www.bbc.com/mundo/noticias-45153467>
- Bejarano-González , F. (2017). *Los Plaguicidas altamente peligrosos en México*. Texcoco, Estado de México: Rapam.
- Cárdenas , J., & Doll, J. (1975). *Clasificación de Herbicidas*. Colombia : Instituto Colombiano Agropecuario (ICA), Centro Internacional de Agricultura Tropical (CIAT).

- Caseley, J., & Parker, C. (1996). Manejo de Malezas para Países en Desarrollo. En FAO (Ed.). Roma: Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación. Recuperado el 27 de Diciembre de 2018, de <http://www.fao.org/docrep/T1147S/t1147s0e.htm#disponibilidad%20y%20de%20stino%20de%20los%20herbicidas%20en%20el%20suelo>
- Chávez, B., Gómez, D., Mora, L., Prado, B., Salazar Ledesma, M., & Zamora, O. (2018). Susceptibilidad del suelo al impacto humano: caso del herbicida atrazina. *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*, 95-119.
- Choi, H. (2005). *Advantges of Photodiode Array*. (L. S. SCINCO Co., Ed.) Obtenido de http://www.hwe.oita-u.ac.jp/kiki/ronnbunn/paper_choi.pdf
- Colectivo la Habana 1973. (Enero/Febrero de 1982). La guerra Química en Vietnam. *Ciencias. Revista de Difusión UNAM*, 22-31.
- CONAGUA. (2009). *Plan de gestión de la cuenca del río grande Lagunas de Montebello, Chiapas*. Chiapas : CONAGUA .
- Consolider Tragua. (2010). *Protocolo de técnicas de muestreo y técnicas analíticas de contaminantes emergentes y prioritarios*. España: Consolider Tragua, Ministerio de Economía y Competitividad.
- Córtes-Hernández, V. (2016). *Determinación simultánea de hidroxiatrazina, desetilatrazina y atrazina por medio de CLAR-UV-DAD en muestras de agua de las Lagunas de Montebello*. Ciudad Universitaria, CDMX: Facultad de Química, UNAM.
- Da Cunha, Bellinin, M., & Pinelli, L. (2012). Determinación de atrazina e intermediarios de biodegradación en un medio de cultivo líquido para el enriquecimiento de consorcios microbianos . *7mo Congreso del Medio Ambiente, Argentina*, 2-5.
- Dabrio, M. V., Blanch, G. P., Cifuentes, A., Diez-Masa, J. C., Frutos, M., Herraiz, M., . . . Sanz, J. (2000). *Cromatografía y electroforesis en columna*. Barcelona, España: Springer-Verlag Ibérica.
- De Luis, E. (02 de 02 de 2015). El limes Romano de África, XIII-Cartago-I. Túnez.
- Duran, C. I., Escolero, O. F., Muñoz, E. F., Castillo, M. C., & Rodríguez, G. (2014). Cartografía geomorfológica a escala 1:50000 del Parque Nacional Lagunas de Montebello, Chiapas (México). *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana* 66(2), 263-277.
- Duwig, C., Nikolskii Gavrillov, I., Prado Pano, B., & Raymundo-Raymundo, E. (2009). Transporte de atrazina en un andosol y un vertisol de México. *Interciencia*, 34 (5), 330-337.

- Ecoosfera. (22 de Febrero de 2016). *Ecoosfera*. Obtenido de ecoosfera.com: <https://ecoosfera.com/2016/02/en-riesgo-el-parque-nacional-lagunas-de-montebello-en-chiapas-por-contaminacion-y-desechos-toxicos/>
- Fan, W., Yanase, T., Morinaga, H., Gondo, S., Okabe, T., Nomura, M., . . . Nawata, H. (2007). Atrazine-Induced Aromatase Expression Is SF-1 Dependent: Implications for endocrine disruption in wildlife and reproductive cancer in humans. *Environmental Health Perspectives* , 720 - 727.
- FAO . (2014). *Código Internacional de Conducta para la Gestión de Plaguicidas* . Roma : ONU.
- Gilden , R. C., Huffing , K., & Sattler , B. (2010). Pesticides and health risks. *Journal of Obstetric, Gynecologic and Neonatal Nursing*, 39 (1) , 103-110.
- González , E. (21 de Noviembre de 2018). *OyeChiapas*. Obtenido de <https://oyechiapas.com/estado/tuxtla-gutierrez/47080-preocupan-contaminacion-y-conflicto-social-en-lagunas-de-montebello.html>
- González-Márquez , M., Guillén-Garcés , L. C., Hansen , A. M., Hernández-Antonio , R. A., Treviño-Quintanilla , L. G., & Villada-Canela , H. (2013). Atrazina: Un herbicida polémico . *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, Vol. 29 , 65-84.
- Grossi, P., Lancas, F. M., Olivares, I. R., & Queiroz, M. E. (2009). Recent developments and applications of stir bar sorptive extraction. *Journal of separation science* 32(5-6), 813-824.
- Guillén-Garcés , R. A., Lizama-Bahena, C., Moeller-Chávez , G. E., Ortega-Hernández , A. G., & Treviño-Quintanilla, L. G. (2017). Evaluación de la biodegradación de atrazina pura y comercial (GESAPRIM) en suelos arenosos, limosos y arcillosos. *Revista Internacional Contaminación Ambiental* 33 (*Especial biotecnología e ingeniería ambiental*), 63-72.
- Hayes , T., Anderson , L., Beasley , V., de Solla, S., Iguchi, T., Ingraham , H., & Et al. (2011). Desmasculinization and feminization of male gonads by atrazine: consistent effects across vertebrate classes. *J Steroid Biochem Mol Biol*. 127 (1-2), 64-73.
- Heri, W., Pfister, F., Carroll, B., Parshley, T., & Nabors, J. B. (2008). Production, Development and Registration of Triazine Herbicides . *ELSEVIER*, 31-43.
- HispanTV. (11 de 07 de 2018). *insurgente.org*. Obtenido de <http://insurgente.org/israel-elimina-la-vegetacion-de-la-franja-de-gaza-con-herbicidas/>

- Hosse, M., & Wilkinson, K. (2001). Determination of Electrophoretic Mobilities and Hydrodynamic Radii of three humic substances as a function of pH and Ionic Strength. *Environmental Science and Technology* 35 (21).
- INECC. (s.f.). *Atrazina. Ficha técnica* . México : INECC.
- INEGI. (2018). CONOCIENDO EL CAMPO DE MÉXICO, RESULTADOS. *ENCUESTA NACIONAL AGROPECUARIA 2017*. MÉXICO: Instituto Nacional de Estadística y Geografía.
- INIFAP. (2006). *Clasificación y Uso de los herbicidas por su modo de acción*. México: SAGARPA.
- ISHRW. (11 de November de 2018). *International Survey of Herbicide Resistant Weeds*. Obtenido de <http://www.weedscience.org/summary/SOADescription.aspx>
- Klages, F. (2006). *Tratado de química orgánica: Química orgánica sistemática*. Barcelona, España: Reverté.
- Komatsu , E. (2004). Desenvolvimento de metodologia para determinação de alguns pesticidas em águas empregando microextração em fase sólida (SPME) . *Doctoral dissertation, Universidad de Sao Paulo* .
- Lazo, C., & Gamboa, N. R. (Junio de 1997). Contaminación de suelos dedicados al cultivo de papa por pesticidas. *Revista de Química, XI(1)*, 49-56.
- Le Baron , McFarland , J., & Burnside , O. (2008). The triazine herbicides: 50 years revolutionizing agricultura. Hungria : Elsevier.
- LeBaron, H. M., & Utah, H. (2008). Distribution and Management of Triazine-Resistant Weeds. En H. LeBaron, J. McFarland, & O. Burnside, *The Triazine Herbicides. 50 Years Revolutionizing Agriculture* (págs. 31- 43). UK: Elsevier.
- Lóbaton, C. (21 de Noviembre de 2018). *Ultimatumchiapas*. Obtenido de [ultimatumchiapas.com: https://ultimatumchiapas.com/un-40-por-ciento-de-los-lagos-de-montebello-estan-contaminados/](https://ultimatumchiapas.com/un-40-por-ciento-de-los-lagos-de-montebello-estan-contaminados/)
- López-Geta, J. A., Martínez-Navarrete, C., Moreno-Merino , L., & Navarrete-Martínez , P. (1992). *Las aguas subterráneas y los plaguicidas*. Madrid, España: IGME.
- Martínez Cordero , M., & Gavilán García , A. (15 de 11 de 2007). *Instituto Nacional de Ecología* . Obtenido de La investigación en México en materia de compuestos orgánicos persistentes: <http://www2.inecc.gob.mx/publicaciones2/libros/438/cap1.html>

- McBirney, M., King, S. E., Pappalardo, M., Houser, E., Unkefer, M., Nilsson, E., . . . Skinner, M. K. (2017). Atrazine induced epigenetic transgenerational inheritance of disease, lean phenotype and sperm epimutation pathology biomarkers. *Plos one*, 1-37.
- Melo G, C., & Cervantes B , J. (22 de Octubre de 2018). Propuestas para el programa integral de manejo y desarrollo del parque nacional Lagunas de Montebello. Chiapas,, Chiapas, México. Obtenido de http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0188-46111986000100001&lng=es&tlng=es.
- Mendoza-Cantú, A., & Ize-Lema , I. (2004). Capítulo 4. Listado adicional al Convenio de Estocolmo. Plaguicidas. En INE-SEMARNAT , A. Fernández Bremauntz , M. Yarto Ramírez , & J. Castro Díaz , *Las sustancias tóxicas persistentes* (págs. 75-86). México, D.F.: Instituto Nacional de Ecología (INE-SEMARNAT).
- Monard , C., Vandenkoornhuysen , P., Le Bot, B., & Binet , F. (2011). Relationship between bacterial diversity and function under biotic control: the soil pesticide degraders as a case study. *The ISME Journal* 5, 1048-1056.
- Mora P., L., Bonifaz, R., & López-Martínez, R. (2016). Unidades geomorfológicas de la cuenca del Río Grande de Comitán, Lagos de Montebello, Chiapas-México. *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana* , 377-394.
- Mouvet, C., Amalric, L., Broussard, S., Lang, G., Brecht, A., & Gauglitz, G. (1996). Reflectometric Interference Spectroscopy for the Determination of atrazine in Natural Water Samples . *Environmental Science and Technology* 30(6), 1846-1851.
- Müller, G., & Switzerland, B. (2008). History of the Discovery and Development of Triazine Herbicides. En H. LeBaron , J. McFarland, & O. Burnside, *The Triazine Herbicide. 50 Years Revolutionizing Agriculture* (págs. 13-29). UK: Elsevier.
- Munger , R., Isacson , P., Hu, S., & et al. (1997). Intrauterine growth retardation in Iowa communities with herbicide-contaminated drinking water supplies. *Environ Health Perspect* 105(3), 308-314.
- Narváez-Valderrama, J. F., Molina-Pérez , F. J., & Palacio-Baena, J. A. (Diciembre de 2012). Persistencia de Plaguicidas en el ambiente y su ecotoxicidad. *Revista Gestión y Ambiente*, 15(3), 27-38.
- Ochiai, N., & Nakamura, S. (2006). Extracción por sorción con barras magnéticas (SBSE) acoplada a la desorción térmica (TD) de un GC-MS para determinar en niveles ultra-trazas compuestos en muestras acuosas. *LabCiencia* , 23-24.

- OMS. (2006). Guía para la calidad del agua potable, Primer Apéndice a la Tercera Edición. Volumen 1, recomendaciones. Ginebra, Suiza, Suiza.
- ONCA . (2007). *Delimitación y cartografía básica de la cuenca Río Grande-Lagunas de Montebello, Informe de actividades* . México : Organización para la Cultura y el Ambiente A.C. (ONCA)-CONAGUA.
- OPCW. (22 de octubre de 2018). OPCW. Obtenido de Organización para la Prohibición de Armas Químicas : <https://www.opcw.org/>
- Ph.D, J. D., & Fuentes de Piedrahita, C. L. (1982). *Guía de Estudio. Los herbicidas: Modo de actuar y síntomas de toxicidad*. Cali, Colombia: XYZ, .
- PISSQ . (1993). *(Programa Internacional de Seguridad de las Sustancias Químicas), ATRAZINA. Guía para la salud y la seguridad*. Metepec, Edo de México: Organización Mundial de la Salud.
- PNUMA . (2006). *Manual del Protocolo de Montreal relativo a las sustancias que agotan la capa de ozono*. Nairobi, Kenia : PNUMA.
- PNUMA . (2007). *Enfoque Estratégico para la Gestión de Productos Químicos a Nivel Internacional* . Ginebra : PNUMA.
- PNUMA . (2009). *Convenio de Estocolmo sobre contaminantes orgánicos persistentes COP*. Estocolmo, Suecia : PNUMA.
- PNUMA. (2013). *Convenio de Rotterdam* . Roma: PNUMA .
- Prieto , A., Basauri , O., Usobiaga, A., Rodil , R., Fernández , L., Etxebarria , N., & Zuolanga , O. (2010). Stir Bar sorptive extraction: A view on method optimisation, novel applications, limitations and potential solutions. *Journal of Chromatography A*, 1217 (16) , 2642-2666.
- Primo , E. (1995). *Química Orgánica Básica y Aplicada de la molécula a la industria*. Barcelona , España: Reverte.
- Quintero-Rueda , A. (2014). Atrazina: Comportamiento ambiental y toxicidad, una revisión. *Química y Más*, 100-116.
- Ramírez , M. (2006). *Programa de Conservación y Manejo del Parque Nacional Lagunas de Montebello*. Chiapas, México : CONANP.
- Riaz , A., & Anis, R. (2009). Sorption Characteristics of atrazine and Imazethapyr in Soils of New Zealand: Importance of Independently Determined Sorption Data . *Journal of Agricultural and Food Chemistry* , 10886-10875.
- Roehrs, R., Zanella, R., Pizzuti, L., Adaime, M. B., Pareja, L., Niell, S., . . . Heinzen , H. (2009). Liquid Chromatographic-Diode-Array Detection Multiresidue of Rice Herbicides in Drinking and Paddy-Field Water. *Journal of AOAC International* 92 (4), 1190-1195.

- Romo de Vivar , A., & Delgado , G. (2011). *Química, universo, tierra y vida* . México D.F.: Fondo de Cultura Económica .
- SAGARPA . (2018). *6TO INFORME DE LABORES 2017-2018*. MEXICO : SAGARPA.
- Sánchez, P. (26 de Enero de 2018). *DiarioUltimatum*. Obtenido de ultimatumchiapas.com: <https://ultimatumchiapas.com/lagunas-montebello-riesgo-contaminacion-residual/>
- Sebastiao, P. (29 de Marzo de 2004). *Secretaría Regional Latinoamericana (Rel-UITA)*. Obtenido de <http://www6.rel-uita.org/agricultura/agrotoxicos/2-4d.htm>
- SEMARNAT. (2000). *Características de Peligrosidad Ambiental de Plaguicidas*. México, D.F.: Instituto Nacional de Ecología .
- SEMARNAT. (16 de diciembre de 2018). *Semarnat/Gobierno de México*. Obtenido de Reserva de la Biosfera Lagunas de Montebello: <https://www.gob.mx/semarnat/articulos/reserva-de-la-biosfera-lagunas-de-montebello?idiom=es>
- Simpkins , J. W., Swenberg , J. A., Weiss, N., Brusick, N., Eldridge, J. C., Stevens, J. T., . . . Breckenridge, C. B. (2011). Atrazine and Breast Cancer: A Framework Assessment of the Toxicological and Epidemiological Evidence. *Toxicological Sciences* 123 (2) , 441-459.
- Sittig, M. (1980). *Pesticide manufacturing and toxic materials control encyclopedia*. California, USA: Noyes Data Corporation.
- Skoog, D., West, D., Holler, J., & Crouch, S. (2014). *Fundamentos de Química Analítica, Novena Edición*. México : Cengage Learning .
- Torri , S. I. (5 de Agosto de 2016). Dinámica de los plaguicidas en los agrosistemas. (U. d. Aires, Ed.) Buenos Aires, Argentina . Obtenido de https://www.researchgate.net/publication/305905415_Dinamica_de_los_plaguicidas_en_los_agroecosistemas
- Trajkovska, V., Petrovska Jovanovic, S., & Cvetkovski, M. (2001). Development and optimization of a method for the determination of simazine, atrazine and propazine using solid-phase extraction and HPLC/GC. *Journal of the Serbian Chemical Society* 66(3), 199-204.
- UNEP. (2012). Noticias Mensuales de America Latina y el Caribe sobre la Capa de Ozono y el Protocolo de Montreal . 1 de 1, Vol 2.
- Vats, S. (2015). Herbicides: History, Classification and Genetic Manipulation of Plants for Herbicide Resistance . In: Lichtfouse E. (eds) *Sustainable Agriculture Reviews. Sustainable Agriculture Reviews, vol 15*. Springer, Cham, 153-192.

- Viera-Santana, S., & Santana-Rodríguez, J. J. (2015). Técnicas analíticas avanzadas para la extracción y preconcentración de contaminantes emergentes en muestras líquidas. *Revista de la Academia Canaria de Ciencias*, XXV, 77-95.
- Viveros-Ruíz, A. D. (2005). Química y Ecotoxicología de los Herbicidas. En A. Botello, G. Gold-Bouchot, J. Rendón Von Osten , & C. Agraz-Hernández, *Golfo de México. Contaminación e Impacto Ambiental: Diagnóstico y Tendencias* (págs. 199-206). Campeche, Campeche: UAC, UNAM, INE.
- Wang, P., & Keller, A. A. (2009). Sorption and desorption of atrazine and diuron onto water dispersible soil primary size fractions . *Water Research*, 1448-1456.
- Yañez-Campuzano , J. (2018). *Desarrollo y validación de una metodología para la preconcentración de atrazina en muestras acuosas, mediante extracción por sorción en barra de agitación (SBSE)*. Ciudad de México: Facultad de Química, UNAM.
- Zubizarreta, L., & Díaz Panizza, L. (2014). *Guía de reconocimiento de malezas* . Argentina: Syngenta Agro S.A.