

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS e INGENIERÍA
 Programas educativos de calidad reconocidos por CIEES y CACEI
 Certificada en la norma ISO 9000:2008

Maestría en Ingeniería Ambiental y Tecnologías Sustentables.

Cuernavaca, Morelos, a 2 de septiembre del 2019.

NOMBRAMIENTO DE COMISIÓN REVISORA Y DICTAMEN DE REVISIÓN (T-2)

- Dr. Mario Alfonso Murillo Tovar.
- Dr. Hugo Albeiro Saldarriaga Noreña.
- Dra. Mariana Romero Aguilar.
- Dra. Martha Lilia Domínguez Patiño.
- Dr. César Torres Segundo.

PRESENTE.

Por este conducto, me permito informarle que ha sido asignado como integrante de la Comisión Revisora de la tesis que presenta la **I.Q. Brenda Lagunas Basave** titulada: **"Niveles ambientales de herbicidas en pozos y cuerpos de agua superficial ubicados en una comunidad mexicana dedicada al cultivo de maíz"** realizada bajo la dirección del **Dr. Mario Alfonso Murillo Tovar** en el Programa Educativo de Maestría en Ingeniería Ambiental y Tecnologías Sustentables. Agradezco su valiosa participación en esta Comisión y quedo a sus órdenes para cualquier aclaración o duda al respecto.

ATENTAMENTE
 "Por una humanidad culta"

Dra. Constanza Machín Ramírez.
 Coordinadora de la MIATS.

Dra. Constanza Machín Ramírez.
 Coordinadora de la MIATS.

PRESENTE.

En respuesta a su amable solicitud para formar parte de la Comisión Revisora de la tesis mencionada y una vez realizada la revisión correspondiente, me permito informarle que mi VOTO es:

DICTAMEN

NOMBRE	VOTO	FIRMA
Dr. Mario Alfonso Murillo Tovar.	Aprobatorio	<i>[Firma]</i>
Dr. Hugo Albeiro Saldarriaga Noreña.	Aprobatorio	<i>[Firma]</i>
Dra. Mariana Romero Aguilar.	Aprobatorio	<i>[Firma]</i>
Dra. Martha Lilia Domínguez Patiño.	Aprobatorio	<i>[Firma]</i>
Dr. César Torres Segundo.	Aprobatorio	<i>[Firma]</i>

c.c.p. Archivo

Av. Universidad 1001 Col. Chamilpa, Cuernavaca Morelos, México, 62209,
 Tel. (777) 329 70 00, Ext. 3297. e-mail: miats.fcqei@uaem.mx





UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS

Maestría en Ingeniería Ambiental y Tecnologías Sustentables



**NIVELES AMBIENTALES DE HERBICIDAS EN POZOS Y CUERPOS
DE AGUA SUPERFICIAL UBICADOS EN UNA COMUNIDAD
MEXICANA DEDICADA AL CULTIVO DE MAÍZ.**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

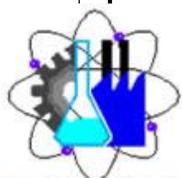
MAESTRA EN INGENIERÍA AMBIENTAL Y TECNOLOGÍAS SUSTENTABLES

PRESENTA

I.Q. LAGUNAS BASAVE BRENDA.

ASESOR: DR. MARIO ALFONSO MURILLO TOVAR

CO-ASESOR: DR. HUGO ALBEIRO SALDARRIAGA NOREÑA



Facultad de Ciencias
Químicas e
Ingeniería

CUERNAVACA, MORELOS

SEPTIEMBRE, 2019



Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) y los proyectos de Infraestructura (270824) y Cátedras CONACYT (2121), por el patrocinio con el apoyo financiero del Programa de Becas Nacionales de Posgrado. A la Universidad Autónoma del Estado de Morelos (UAEM) y al Centro de Investigaciones Químicas (CIQ), por su apoyo para la realización de este proyecto de tesis que se realizó en el laboratorio 313 de Química Analítica y Ambiental, bajo la asesoría del Dr. Mario Alfonso Murillo Tovar y la Co-asesoría del Dr. Hugo Albeiro Saldarriaga Noreña.

Agradecimientos.

Llegar a este punto, sentarse y escribir los agradecimientos, es una tarea reconfortante por el simbolismo que encierra, porque recordar a todas las personas que de una u otra forma han contribuido a la realización de un proyecto, una etapa o una meta, no es tarea fácil. Es digno y honorable agradecer a aquellas personas que me ayudaron a llegar a la etapa final del mismo, la gratitud no puede quedarse dentro de uno mismo, hay que expresarla.

Primeramente, agradezco a Dios por sus bendiciones, por ser mi guía y acompañarme en el transcurso de mi vida, brindándome paciencia y sabiduría para culminar con éxito mis metas propuestas. Por darme fortaleza para afrontar los difíciles momentos de la vida, consecuencia de su propia voluntad.

Gracias a mis padres, Aquileo Lagunas Flores y Minerva Basave Rodríguez, para quienes siento no tener las palabras suficientes y adecuadas para englobar todo mi cariño, respeto, admiración y agradecimiento, quienes con su amor, paciencia y esfuerzo me han permitido llegar a cumplir hoy un sueño más, gracias por inculcar en mí el ejemplo de esfuerzo y valentía.

Así mismo, agradezco a mis hermanos Israel, Aranely, Jesús, Fernando y Arturo, por su cariño y apoyo incondicional durante todo este proceso, por estar conmigo en todo momento gracias.

Agradezco enorme y sinceramente al Dr. Mario Alfonso Murillo Tovar, por aceptarme para realizar esta tesis de Maestría bajo su dirección, por su confianza, consejos, sabiduría, amistad y por toda su paciencia, por cada minuto que dedicó para resolver mis dudas y enseñarme como trabajar, siempre con el profesionalismo y la sonrisa que lo caracteriza.

A mi Co-asesor, Dr. Hugo Albeiro Saldarriaga Noreña, por sus enseñanzas, experiencia y calidad humana y por su ejemplo de dedicación y compromiso.

A los integrantes de mi comité tutorial, Dra. Mariana Romero Aguilar, Dr. Cesar Torres Segundo y la Dra. Martha Lilia Domínguez Patiño, por su valiosa contribución, compromiso y motivación para alcanzar los objetivos de la tesis.

A la Dra. Constanza Machín Ramírez, por su amistad, confianza y paciencia para coordinar los trabajos de la maestría y por su apoyo durante toda la maestría.

A Gustavo Ronderos, por su apoyo, amistad y por los momentos de compañerismo, de risas y preocupaciones compartidos.

A todos los agricultores, quienes amablemente apoyaron con la aplicación de los cuestionarios y muestreos en las visitas de campo.

A mis compañeros y amigos de generación por estos dos años de nuevas experiencias, amistad, confianza, apoyo y por todas las risas y frustraciones compartidas, Nadia, Karen, Rebecca, Axel, Perla, Guadalupe y Heilyn.

“Una de las razones por las que la gente deja de aprender es porque se vuelven menos dispuestas a arriesgarse a fracasar”

John W. Gardner.

Dedicatoria

Siempre he pensado que, si es verdad que Dios nos da a elegir la familia con la que vamos a vivir entonces, desde mi procreación tomé la primera decisión y sin duda alguna he vivido maravillada por la linda familia que elegí.

Llegando a esta etapa de mi vida quiero dedicar esta tesis a esa familia que ha estado conmigo desde el primer momento que supieron de mi existencia, a esos padres maravillosos que, con su amor, paciencia, experiencia, miedos, e inseguridades me formaron como persona, profesionista y mujer, muchos años después sus enseñanzas no cesan y aquí estoy con un nuevo logro que sin duda fue posible gracias al cimiento que me sostiene. A mis hermanos, quienes me han motivado con palabras de aliento, risas y hasta regaños, a ustedes dedico este trabajo como fruto de nuestro esfuerzo, a mis abuelitos Martín Lagunas Flores y Aurelia Flores Gómez y no podían faltar dos personitas que con menos de un metro de estatura son capaces de mover mis sentimientos y hacer vibrar mi corazón, mis sobrinos Alma Aranelly (princesa) y Leonardo (chivirongo), por el inmenso amor que siento por ellos y por enseñarme a querer sin esperar nada a cambio.



**“Vive como si fueses a morir mañana. Aprende como si fueses a vivir para siempre”
Mahatma Gandhi.**

ÍNDICE GENERAL

INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO 1.	4
1.1. Antecedentes	4
1.2. Marco teórico	13
1.2.1. Agricultura.....	13
1.2.2. Agricultura en México.....	13
1.2.2.1. Producción Agrícola según SAGARPA.	14
1.2.3. Plaguicidas.....	16
1.2.4. Malezas.....	19
1.2.5. Suelo.....	23
1.2.6. Agua.	24
1.2.7. Análisis de plaguicidas.	25
CAPITULO 2	27
2.1 Justificación.....	27
2.2. Objetivo general.	28
2.3. Objetivos específicos.....	28
2.4. Hipótesis.....	28
CAPÍTULO 3.	29
3.1. Diseño experimental.....	29
3.2. Estrategia experimental para el análisis de herbicidas	29
3.3. Material y métodos.....	31
3.3.1. Ubicación geográfica de la comunidad muestreada.	31
3.3.2. Encuesta.....	31
3.3.3. Muestreos: ubicación, descripción de sitios y criterios de selección.....	32
3.3.4. Toma de muestras de agua.	34
3.3.5. Estándares, disolventes y otros materiales.	34
3.3.6. Control de calidad de las determinaciones.	35
3.3.7. Preparación y análisis de muestra.....	36
3.3.8. Interpretación estadística de los resultados.	37
CAPITULO 4	38
4.1. Resultados.	38

4.1.1. Selección de herbicidas.	38
4.1.2. Identificación de herbicidas por cromatografía de líquidos y espectrometría de masas.....	39
4.1.3. Desempeño del método analítico.....	41
4.1.4. Evaluación de la calidad del agua.....	42
4.2. Discusión.....	51
CAPITULO 5.	54
5.1. Conclusiones.	54
5.2. Perspectivas	55
5.3. Referencias	56
• Anexos.....	61

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Clasificación de los plaguicidas.....	16
Tabla 2. Clasificación de herbicidas.....	20
Tabla 3. Características del suelo.....	23
Tabla 4. Diseño experimental.....	29
Tabla 5. Puntos seleccionados en las tres temporadas muestreadas.....	33
Tabla 6. Fórmulas y pesos moleculares de los herbicidas de estudio.....	35
Tabla 7. Resultados de la relación m/z, masa objetivo y puntuación para cada réplica del herbicida atrazina.....	39
Tabla 8. Resultados de la relación m/z, masa objetivo y puntuación para cada réplica del herbicida Diuron.....	40
Tabla 9. Porcentajes de recobro de los herbicidas en las dos temporadas de muestreo.....	42
Tabla 10. Promedio de parámetros físico químicos medidos.....	43
Tabla 11. Parámetros físico químicos medidos en cada punto de muestreo en las tres temporadas.....	45
Tabla 12. Límites máximos permisibles de parámetros físico químicos en agua.....	46
Tabla 13. Estadística descriptiva de herbicidas.....	49
Tabla 14. Límites permisibles de herbicidas en agua para consumo humano.....	50
Tabla 15. Valores reportados de concentraciones de atrazina y diuron en cuerpos de agua (ng/L).....	52

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Estructura molecular de atrazina.....	21
Figura 2. Estructura molecular de diuron.....	22
Figura 3. Estrategia experimental para el análisis de herbicidas.....	30
Figura 4. Mapa de los puntos de muestreo en la localidad del Amacuahuítl Mpio de Arcelia Gro.....	32
Figura 5. Sitios muestreados.....	34
Figura 6. Preparación de muestra.....	36
Figura 7. Herbicidas usados en el Municipio de Arcelia.....	38
Figura 8. herbicida Atrazina, a) Cromatograma, b) Espectro de masas.....	39
Figura 9. herbicida Diuron, a) Cromatograma, b) Espectro de masas.....	40
Figura 10. Gráficas de calibración a) herbicida atrazina, b) herbicida diuron.....	41
Figura 11. Medianas y medias de los parámetros con diferencia estadísticamente significativa.....	47
Figura 12. Diagrama de Clúster de los parámetros físico químicos.....	48
Figura 13. Concentraciones de herbicidas en temporadas de muestreo.....	50

LISTA DE ABREVIATURAS

ACP	Análisis de componentes principales
CE	Comunidad Europea
CG	Cromatografía de gases
CONAGUA	Comisión Nacional del Agua
DDT	Di cloro Difenil Tricloroetano
DQO	Demanda Química de Oxígeno
D.T	Dureza Total
EPA	<i>Environmental Protection Agency</i>
ESI+	<i>Electrospray ionization</i>
GL	Grados de libertad
ha	hectárea
HCB	Hexaclorobenceno
HPLC	Cromatografía líquida de alto desempeño
L	litro
LD	Límite de detección
LMP	Límite máximo permisible
LOQ	Límite de cuantificación
ml	mililitro
MSN	Metros sobre el nivel del mar
ng	nanogramo
NTU	Unidades de Turbiedad Nefelométricas
O.D	Oxígeno Disuelto
OMS	Organización Mundial de la Salud
PIB	Producto Interno Bruto
POC'S	Plaguicidas Organoclorados
PSP	Prestadores de servicios profesionales
SAGARPA	Secretaría de Agricultura, ganadería, desarrollo Rural, Pesca y Alimentación
α	nivel de significancia
σ	desviación estándar.
μg	microgramo

RESUMEN

El uso de agroquímicos es uno de los factores que más influye en el deterioro de la calidad del agua, el suelo y la salud humana. La comunidad de El Amacuahuitl Municipio de Arcelia, en la región tierra caliente del estado de Guerrero, está situada a 480 MSNM, hay 103 viviendas y 273 habitantes, cuenta con servicios de electricidad, agua potable, escuelas de nivel básico y carretera que la comunica con el municipio y pueblos vecinos (INEGI, 2010), una de las principales actividades económicas es la agricultura de maíz que, además, tiene fines de autoconsumo y crianza de animales. Por tal motivo este trabajo se realizó con el propósito de analizar las concentraciones ambientales de los herbicidas más usados en esta zona, en pozos y cuerpos de agua superficial presuntos receptores de escorrentía ubicados en áreas de cultivo. El trabajo contemplo inicialmente la aplicación de un cuestionario al 77.14 % de los agricultores de la comunidad seleccionada con la finalidad de distinguir a los herbicidas de mayor uso, luego se tomaron muestras de agua de 4 pozos y 2 arroyos de la comunidad en tres temporadas del año, seca (abril), lluvia (julio) y fría (noviembre). Los compuestos seleccionados se extrajeron de las muestras de agua mediante el uso de cartuchos de extracción en fase sólida C₈ (300 mg de octadecilo-silica), la identificación y cuantificación se realizó por cromatografía de líquidos acoplado a espectrometría de masas. Los resultados de los cuestionarios revelan que paraquat, crosser, atrazina, picloram y diuron son los herbicidas más frecuentemente aplicados en la comunidad para la protección agrícola. En las muestras de agua se identificaron atrazina y diuron en las temporadas de lluvia principalmente y en la temporada fría en menor proporción, con concentraciones promedios de 150.8ng/L ± 182.18 y 86.56ng/L ± 100.56 respectivamente. Estas concentraciones se encuentran por debajo de los límites máximos permisibles por la normatividad y países que los regulan, a excepción de la estricta legislación Europea. La presencia de herbicidas en el agua sugiere la necesidad de tomar medidas en el uso y manejo de estas sustancias e implementar prácticas agrícolas encaminadas a un mejor uso de los recursos naturales para reducir los riesgos al ambiente y a la salud humana.

ABSTRACT

Agriculture is one of the activities that influences the deterioration of water and soil quality, due to the very wide use of different agrochemicals, among which pesticides are of growing concern. The community of the Amacuahuitl municipality of Arcelia, belongs to the region hot land of the state of Guerrero, is located to 480 MSM, there are 103 homes and 273 inhabitants, account are services of electricity, potable water, schools of basic level and road that the It communicates with the municipality and neighboring towns (INEGI, 2010), one of the main economic activities is the maize agriculture which also has purposes of self-consumption and animal rearing. This work was carried out with the purpose of analyzing the environmental concentrations of the most used pesticides in this area, in wells and surface water bodies, presumed runoff receptors located in crop areas. The work contests the application of a questionnaire to 77.14% L of farmers in the selected community in order to distinguish herbicides of greater use, then water samples were taken from 4 wells and 2 streams from the community in the three main Seasons of the Year, Dry (April), Rain (July) and cold (November). The selected compounds were obtained from the water samples by solid phase extraction in tubes packed with 300 mg of ester-silica and were subsequently identified and quantified by liquid chromatography coupled to mass spectrometry. Among the different products used, it was found that paraquat, Crosser, Atrazine, Picloram and Diuron are the most frequently applied. Atrazine and Diuron were found in the water samples in the rainy season (mostly) and cold, with average concentrations of $150.8 \text{ ng/L} \pm 182.18$ and $86.56 \text{ ng/L} \pm 100.56$ respectively, higher than the detection limit (0.01 ng for both herbicides) and Quantification (1.05 ng/L for atrazine and 1.88 ng/L for Diuron). These concentrations are below the maximum permissible limits for the regulations and countries regulating them, with the exception of strict European legislation. The presence of herbicides in the water suggests the need to take action in the use and management of these substances and to implement agricultural practices aimed at better use of natural resources to reduce the risks to the environment and human health.

INTRODUCCIÓN

La agricultura ha tenido desde periodos prehistóricos un papel fundamental y trascendental en el desarrollo de las sociedades humanas, al propiciar condiciones favorables para el cambio del nomadismo al sedentarismo, con el que dio comienzo el proceso de civilización, esta actividad le permitió a los seres humanos ubicarse en sitios específicos y aumentar la densidad poblacional que la economía de caza no había permitido, fue a partir de la revolución industrial que los métodos agrícolas basados en prácticas mecánicas sufrieron transformaciones, tal fue el impacto que tuvo la revolución industrial en la agricultura que comenzó el uso de fertilizantes para aumentar la producción debido a, la necesidad de producir más alimentos para una población que presentaba un rápido crecimiento, también se empezó a usar maquinaria como el tractor, que permitió sembrar mayores extensiones de tierra en tiempos cortos y con esto incrementar las cosechas, aparecieron también una serie de productos químicos en su mayoría sintéticos usados para controlar y combatir plagas y que tuvieron un papel fundamental para garantizar la protección y la calidad de los diferentes cultivos (Morales, 2016).

En la actualidad es difícil concebir una agricultura productiva y de altos rendimientos, sin el uso de herbicidas sintéticos, los beneficios derivados del uso de herbicidas son múltiples, pues ahorran esfuerzo por parte de los agricultores y eliminan malezas indeseables en tiempos cortos; la utilización de estos productos químicos en el sector agrícola trajo un importante avance, al permitir el incremento de la productividad de alimentos hasta niveles bastante significantes. Pero adverso a ello, los beneficios aportados por estos productos han ido acompañados de una serie de perjuicios. Está claro que el control de determinadas especies es vital para el futuro de la agricultura, sin embargo, en contraposición el uso excesivo de estos productos ha planteado importantes problemas de contaminación ambiental y afectaciones a la salud humana (Asela, *et al.*, 2014).

Una vez en el medio, el exceso de residuos de plaguicidas se puede transportar a través de las distintas esferas ambientales (atmósfera, hidrósfera, antroposfera, biosfera y geosfera), y resulta interesante describir la ruta que siguen y los procesos que afectan su movilidad, el destino y la persistencia. Los herbicidas depositados en el suelo pueden alterar la calidad del agua, ya sea por arrastre de las lluvias, irrigación u otras fuentes que corren hacia las zonas bajas, que en su avance disuelven los plaguicidas presentes en el suelo (Orta, 2002). A esto se le suma el hecho de que muchos agricultores lavan de manera inadecuada los contenedores y otros medios que utilizan en la aplicación de los plaguicidas, en lagos,

presas o ríos cercanos, causando su contaminación, una vez en el agua los plaguicidas solubles se difunden. El efecto que puede llegar a generar estos contaminantes en el ambiente acuático puede ser desde pequeños trastornos hasta daños ecológicos irremediables, afectando peces, aves, mamíferos y la salud humana (Orta, 2002), al mismo tiempo que afectan a organismos que se encuentran en la base de las redes tróficas, como el plancton, bacterias nitrificantes y microorganismos del suelo. Además, modifican la fauna y el reciclaje de los nutrientes en el suelo, alteran a las poblaciones de insectos benéficos, los procesos naturales de reproducción y se bioacumulan en la cadena trófica (Morales, 2016).

La producción mundial de plaguicidas orgánicos sintéticos ha aumentado desde los inicios del siglo XX, debido al desarrollo de la industria petrolera (García & Rodríguez, 2012). Villa (2013) reportó un incremento del 7% en el uso de los plaguicidas a nivel nacional (período 2007-2011) afirmando que los fungicidas fueron los más ampliamente usados en la producción agrícola nacional, seguidos de los herbicidas y al final los insecticidas (Garza & Cervantes, 2015). En una tendencia similar la producción y uso de estos compuestos, han aumentado su carga en la atmósfera, hidrósfera, suelos y sedimentos, lo que ha provocado episodios críticos de contaminación y presión en el ambiente (García & Durga, 2012). Según la base de datos de la American Chemical Society, en 1993 se habían identificado más de 13 millones de productos químicos, a los que se suman cada año unos 500,000 nuevos compuestos (García & Rodríguez, 2012). Por esta razón la producción agropecuaria es una de las principales fuentes de deterioro de la calidad del agua en cuerpos naturales por nitratos, fosfatos y plaguicidas, los cuales son aplicados para mejorar las propiedades del suelo y los rendimientos por hectárea, en particular la agricultura moderna dispone y demanda el uso de una variedad bastante amplia de productos agroquímicos, muchos de los cuales se desconoce todavía su efecto en el ambiente y la salud humana (Aparicio, *et al.*, 2017). En México, el uso de plaguicidas es una práctica frecuente, la cantidad real de plaguicidas que se aplican en los cultivos no se conoce con certeza pero se estima que más del 45% de los plaguicidas comercializados son herbicidas, de los cuales los más empleados son atrazina y paraquat (Willberth, *et al.*, 2014). La evolución de este tipo de productos originó plaguicidas específicos para cada especie de interés. Éstos deberían tener un amplio espectro de acción sobre plagas y mostrar inocuidad sobre los enemigos naturales, características que solo pueden incorporarse utilizando un conocimiento profundo de los procesos fisiológicos y bioquímicos de las plagas y enemigos naturales (Vargas, *et al.*, 2008).

El objetivo de este trabajo de investigación fue determinar los niveles ambientales de residuos de herbicidas en agua superficial y pozos de agua para consumo humano, para contribuir a identificar su

presencia y estimar el riesgo ambiental. El estudio se enfocó en los compuestos de mayor peligrosidad y más usados por los agricultores en áreas de cultivos de maíz en la comunidad de El Amacuáhuatl, Municipio de Arcelia Guerrero, estado mexicano donde la agricultura es la segunda actividad económica más importante. Esta investigación se dividió en cuatro etapas, la primera de ellas consistió en hacer una revisión bibliográfica del uso de herbicidas y sus consecuencias, en la segunda se identificaron a los herbicidas de mayor uso en la comunidad seleccionada por medio de la aplicación de cuestionarios a los agricultores. La etapa tres consistió en realizar los muestreos en sitios seleccionados, preparación y análisis de muestras por técnicas cromatográficas. Finalmente, en la etapa cuatro se estimaron las concentraciones y se evaluó el posible riesgo ambiental y consecuencias si las concentraciones encontradas superan los límites máximos permisibles de plaguicidas establecidos por la normatividad.

CAPÍTULO 1.

1.1. Antecedentes

La agricultura moderna es una de las actividades humanas con más efectos nocivos sobre el ambiente, es responsable de la emisión de gases asociados al efecto invernadero como metano y óxido nitroso y contribuye a la contaminación del aire (FAO, 2002), también tiene influencia en el deterioro de la calidad del agua (Orta, 2002), ya que es la fuente principal de nitratos, fosfatos y plaguicidas en cuerpos de agua superficial, mantos acuíferos y pozos. Además, la agricultura representa el mayor gasto de agua utilizada por los seres humanos para el cultivo de gran parte de sus alimentos (FAO, 2002). Las cifras del Atlas del Agua en México 2016 destacan que cada año nuestro país recibe 1,449 millones 471 mil metros cúbicos de agua en forma de lluvia. De esta cantidad se estima que el 72.5% se evapora; 21.2% escurre por ríos y 6.3% se filtra al subsuelo y recarga los acuíferos. Teniendo en cuenta estos datos, México cuenta con 446 mil 777 millones de metros cúbicos de agua dulce renovable al año. La actividad agrícola consume el 77% del agua dulce disponible en nuestro país; el 22.9% restante se distribuye en otras actividades como el uso público (13.9%) y la industria (9%) (CONAGUA, 2017).

En materia agrícola, uno de los principales objetivos es incrementar el volumen de producción de maíz, para lograr este objetivo una estrategia importante es el uso de herbicidas capaces de eliminar hierbas que impidan el crecimiento y desarrollo adecuado de los cultivos, se utilizan diferentes tipos de éstos para las diversas especies de hierbas (SAGARPA, 2017). Las prácticas agrícolas al ser una de las principales actividades que demanda mayor uso de plaguicidas son por lo tanto, responsables de la liberación de sustancias contaminantes, consumiendo el 85% de la producción mundial de plaguicidas, dentro de ellos los herbicidas son los más utilizados (Ramírez & Lacasaña, 2001). Sin embargo, las plagas desarrollan resistencia, obligando a los agricultores a incrementar las concentraciones y frecuencia de aplicación de los plaguicidas, a elaborar mezclas de principios activos y demandar la disponibilidad en el mercado de nuevos y más potentes productos sintéticos (Benítez & Miranda, 2013).

El 10% de la producción de plaguicidas se utiliza en actividades de salud pública para el control de enfermedades transmitidas por vector, como la malaria, la enfermedad de Chagas o el dengue, entre otras (Ortíz, *et al.*, 2013).

La mayoría de los compuestos utilizados actualmente se desarrollaron hace más de 70 años, debido a que durante la segunda guerra mundial se generó un desabasto de plaguicidas de origen natural como el extracto de piretro y la nicotina, lo que impulsó la manufactura de productos industriales con estas propiedades (García, *et al.*, 2018).

El impacto ambiental por la aplicación de plaguicidas es alto, ya que cuando se aplican a un cultivo se estima que solamente el 1% alcanza el organismo para el que se diseñó y el 99% restante se distribuye en el ambiente, hacia el cual extiende sus efectos tóxicos de acuerdo a las circunstancias dadas, afectando la flora, fauna y los sistemas acuáticos (García, 1997). Algunos autores establecen que las principales causas de esta problemática es por las inadecuadas prácticas de uso, como aplicaciones directas de dosis incorrectas en los cultivos agrícolas y la inadecuada disposición de envases, filtraciones en los depósitos de almacenamiento y residuos descargados y dispuestos en el suelo, derrames accidentales y uso inadecuado de los mismos por parte de la población en los hogares, ante el desconocimiento de los efectos adversos que provocan en la salud (Asela, *et al.*, 2014).

Los plaguicidas tienen la capacidad de transferirse de una matriz ambiental a otra y entrar en contacto con diversos organismos, entre ellos los seres humanos y de acuerdo a su composición química, pueden provocar afectaciones a los distintos niveles de organización de la materia. Los residuos de estos compuestos, se convierten así en contaminantes que intervienen en el funcionamiento natural de los sistemas biótico y abiótico amenazando su estabilidad y representando un peligro de salud pública (Asela, *et al.*, 2014). Cuando un plaguicida es aplicado, su destino depende de sus propiedades físico químicas y de las características del suelo, una vez en él, pueden transferirse o transformarse a otros compuestos que pueden presentar al final, mayor o menor toxicidad (Alfaro, 2013). La ruta que siguen en el medio está definida principalmente por sus propiedades físicas y químicas, el clima, dirección y flujo de aire y agua, condiciones geomorfológicas de los suelos y las condiciones hidrogeológicas y meteorológicas de las zonas (Asela, *et al.*, 2014).

La solubilidad en agua de los plaguicidas influye en la bioconcentración y la adsorción en sedimento, es por ello que la solubilidad en agua medida a 20-25°C y la presión de vapor constituyen los parámetros más importantes para predecir el comportamiento de un plaguicida en el ambiente (Orta, 2002).

Los plaguicidas muy solubles en agua se adsorben con baja afinidad a los suelos y por lo tanto son fácilmente transportados del lugar de la aplicación por una fuerte lluvia, riego o escurrimiento hasta los

cuerpos de agua superficiales o subterráneos (Alfaro, 2013). El consumo de dicha agua contaminada es un medio por el cual los plaguicidas pueden entrar directamente al organismo (Ortíz, *et al.*; 2013).

El uso de cantidades significativas de plaguicidas ha incrementado el riesgo de exposición, especialmente entre los trabajadores agrícolas, sanitarios y quienes participan en su proceso de fabricación. Esta situación ha generado efectos nocivos a la salud, como las intoxicaciones agudas, mismas que dependen del tipo de molécula del plaguicida utilizado (Ferrer, 2003). En países en desarrollo se presenta más del 50 % de las intoxicaciones, aun cuando los plaguicidas se utilizan en menor cantidad (Córtez, *et al.*, 2008). En zonas agrícolas, la contaminación del suelo por plaguicidas es una consecuencia de tratamientos específicos (por ejemplo: insecticidas aplicados al suelo), como a contaminaciones provenientes de tratamientos al caer al suelo el excedente de los plaguicidas, o el arrastre por las lluvias de las partículas depositadas en las plantas (Asela, *et al.*, 2014). Mientras que en el agua es debido principalmente a la escorrentía de plaguicidas que da lugar a la contaminación del agua superficial y la biota, adicionalmente los vertimientos accidentales o ilegales en medios acuáticos que provocan concentraciones locales grandes de plaguicidas, los cuales pueden dar origen a acumulación y movimiento a través de la cadena alimenticia.

Los plaguicidas organoclorados, son sustancias consideradas especiales debido a su persistencia en el ambiente, ya que su tiempo promedio de degradación es de 5 años. Su estructura química corresponde a la de los hidrocarburos clorados, lo que les confiere una alta estabilidad física y química, haciéndolos insolubles en agua, estables a la luz solar, a la humedad, al aire y al calor, no volátiles y altamente solubles en disolventes orgánicos (Ramírez & Lacasaña, 2001). Estas características los ha hecho compuestos de alto riesgo para el ambiente y la salud humana.

Se tienen registros que el primer plaguicida sintetizado fue el DDT (Dicloro Difenil Tricloroetano), y sus propiedades insecticidas se descubrieron en 1939. En Estados Unidos su comercialización fue autorizada en 1945, posteriormente su uso se expande al resto del mundo, iniciándose también la búsqueda de múltiples compuestos análogos. Siendo la agricultura, la salud pública, el control estructural de plagas, la industria, el tratamiento de áreas verdes y de grandes reservas y depósitos de agua, las principales actividades donde se utilizan plaguicidas (Jaquez, *et al.*, 2013).

En suelos de uso agrícola, los plaguicidas organoclorados (POC's) experimentan acumulación, debido principalmente a procesos de adsorción con la materia orgánica e inorgánica, y a la retención en agua, ejemplo de este tipo de plaguicidas son el aldrín, dieldrín, endrín, heptacloro, mirex, clordano, toxafeno,

hexaclorobenceno (HCB) y diclorodifeniltricloroetano (DDT). Este fenómeno de persistencia y depósito en suelo puede afectar su capacidad para la reproducción biológica de los distintos microorganismos que habitan en él, la calidad ambiental y la salud humana (Leal, *et al.*, 2014). La persistencia de los plaguicidas organoclorados ocurre predominantemente en el humus o mantillo del suelo y llega a ser en el orden de años (Ej. El aldrín se ha encontrado después de 4 años de su aplicación, entretanto el toxafeno permanece en el suelo arenoso hasta 10 años, el hexaclorobenceno se conserva durante 11 años por lo menos, y así pasa con el heptacloro, etc.). Hay otros que pueden permanecer durante períodos de 5 a 30 años, como es el caso del DDT (Ramirez & Lacasaña, 2001).

En el caso del agua, los plaguicidas organoclorados constituyen contaminantes que pueden afectar la salud humana, debido a la ingesta de agua potable o por el consumo de organismos que bioacumulan estos compuestos en tejido graso. La resistencia a la degradación, y en consecuencia, persistir por largos períodos de tiempo facilita su transporte a mayores distancias en el ambiente y su mayor probabilidad de incorporarse en las aguas subterráneas y superficiales (Asela, *et al.*, 2014). En forma similar, los compuestos organofosforados, son tóxicos aún en bajas concentraciones para animales invertebrados y vertebrados que componen la fauna marina, y puede traer consecuencias negativas en la salud humana, estos pueden ingresar al organismo por inhalación de vapores, absorción gastrointestinal y por absorción cutánea y a través de las mucosas expuestas (Badii & Varela, 2008).

Entre los efectos tóxicos detectados para algunos plaguicidas se tienen evidencias de que el DDT puede ocasionar cáncer, cirrosis e infertilidad, en frutos y vegetales que consume el hombre puede haber restos de plaguicidas que en ciertas cantidades provocan enfermedades nerviosas y cáncer. Asimismo, el personal que trabaja en la producción o en la aplicación de plaguicidas, debe protegerse los ojos, la piel, nariz y boca para evitar cualquier tipo de contacto con los compuestos (Fait *et al.*, 2004).

La mayoría de los herbicidas, derivados de fosforados y carbamatos, presentan degradaciones microbianas y sus metabolitos desaparecen en un tiempo menor que el compuesto original. En la acumulación de residuos de plaguicidas en el suelo influye el tipo de este; por ejemplo, los arcillosos retienen más residuos que los arenosos, se ha encontrado que, en los arenosos, la disponibilidad de contaminantes aumenta en comparación con los arcillosos, debido principalmente a que las arcillas tienen mayor capacidad de adsorción que las arenas, por lo que las primeras pueden limitar los procesos de biodegradación (Guillen, *et al.*, 2017).

Desde mediados del siglo XX en la República Mexicana se aplicaron de manera intensiva plaguicidas organoclorados para diversos usos, con la finalidad de brindar numerosos beneficios al hombre (García, *et al.*, 2018). El diclorodifenitricloroetano, comúnmente llamado DDT, se utilizó durante la Campaña Nacional para la Erradicación del Paludismo, siendo el estado de Guerrero una de las entidades federativas con mayor riesgo de transmisión de la enfermedad; por lo tanto, ahí fueron mayores las necesidades de aplicación del insecticida para controlar el vector, el γ -HCH y el hexaclorobenceno (HCB) se emplearon en la protección de semillas y cultivos para mejorar la producción agrícola y para la eliminación de ectoparásitos en el ganado y el hombre. Estos compuestos poseen una gran estabilidad química, son de naturaleza lipofílica y tienden a acumularse en los distintos ambientes, así como en los seres vivos. También se les conoce como disruptores endocrinos por su actividad estrogénica y antiandrogénica en modelos animales y el hombre (Chávez, *et al.*, 2018).

Los ácidos 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) y 2-(2,4-diclorofenoxi)butanoico (2,4-DB) se encuentran entre los herbicidas más utilizados en México para el control de malezas en los campos de cereales y en las presas, por ser moderadamente hidrosolubles, se introducen en las aguas superficiales y subterráneas por el drenado natural de los suelos debido a las lluvias o por infiltración. En la agricultura el 2,4-D se emplea, principalmente en cultivos de arroz, avena, caña de azúcar, centeno, esparrago, maíz, trigo y sorgo; mientras que el 2,4-DB se usa en los de alfalfa, cacahuete y soya. Adicionalmente en México el 2,4-D se utiliza sistemáticamente para el control de hierbas acuáticas en lagunas y presas que sirven como suministro de agua para las plantas potabilizadoras (Vera, *et al.*, 1997).

El 2,4-D, aunque está clasificado como moderadamente tóxico y el 2,4-DB como ligeramente tóxico el estudio de su ciclo en el agua muestra una gran persistencia debida a la baja actividad de biodegradación para este tipo de contaminantes. Por ello, es necesario monitorear regularmente sus niveles de concentración en este medio natural (Vera, *et al.*, 1997).

En diversos estudios, se ha encontrado que los residuos de plaguicidas pueden ser detectados a varios kilómetros desde su sitio de aplicación y persistir, no solo donde han sido aplicados, sino también en otros componentes del ecosistema (Jaquez, *et al.*, 2013).

En 1994, México era el principal importador de plaguicidas en América Latina, y para 1997, 35 % de las importaciones era de insecticidas y 25 % de herbicidas (Córtez, *et al.*, 2008). Actualmente a nivel mundial

están registrados 6400 ingredientes activos correspondientes a plaguicidas que al combinarse con compuestos “inertes” resultan en más de 100 000 productos comerciales (García, *et al.*, 2018).

En 1993 se inició el registro de los casos de intoxicación aguda por plaguicidas en México; para 2001 se habían cuantificado 4606 casos anuales en promedio, con un mínimo de 1576 casos en 1993 y un máximo de 7032 en 1996. Se ha calculado que por cada caso registrado no se contabilizan cinco en nuestro país. La Organización Panamericana de la Salud ha señalado que el subregistro en América Latina llega a ser tan alto como 50 casos no notificados por cada caso registrado. El Boletín Epidemiológico de la Secretaría de Salud reportó 46 casos de intoxicación por plaguicidas en 2001 registrados en Guerrero, ubicando al estado en el lugar décimo séptimo en el país. Según un reporte local más reciente, en un hospital regional en Chilpancingo Guerrero, en 2004 se atendieron 21 casos de intoxicación aguda por plaguicidas y una defunción (Córtez, *et al.*, 2008).

Chávez y colaboradores (2018), realizaron un estudio en el estado de Guerrero, para identificar la presencia de plaguicidas organoclorados en leche de mujeres lactantes, las participantes pertenecían a las diferentes regiones que componen el estado. En Tierra Caliente se registraron los niveles más altos del metabolito pp'DDE y los isómeros op'DDT y pp'DDT, con medianas de 1.008, 0.027 y 0.063 mg/kg respectivamente, el rango de valores de β -HCH abarcó desde 0.002 mg/kg hasta 0.018 mg/kg en la Costa Grande. La suma de las medianas de los plaguicidas muestra que las regiones menos contaminadas del estado fueron la Costa Grande y Centro, con 0.533 y 0.591 mg/kg respectivamente, mientras que las regiones con mayor carga de estos contaminantes fueron Tierra Caliente (1.102 mg/kg) y Costa Chica (0.975 mg/kg). Cabe mencionar que éste es uno de los primeros estudios que se realizan en Guerrero sobre la determinación de plaguicidas organoclorados en leche materna. A pesar de que estos compuestos fueron aplicados en décadas pasadas, aún persisten en el ambiente, especialmente en el suelo superficial (Chávez, *et al.*, 2018).

Un estudio realizado sobre el agua de consumo humano en algunas comunidades mexicanas reveló que, en algunas de ellas, las aguas están altamente contaminadas con plaguicidas que afectan la salud de los pobladores (Orta, 2002). A esto se le suma las malas prácticas de uso y manejo de estas sustancias pues muchos agricultores ante el desconocimiento de las afectaciones, indebidamente lavan los contenedores y otros medios que utilizan en la aplicación de los plaguicidas, en lagos, presas o ríos cercanos, causando su contaminación, una vez en el agua los plaguicidas se difunden (Orta, 2002).

Los estudios de laboratorio aportan información básica, incluyendo solubilidad en agua, así como las propiedades de adsorción/desorción, lixiviación, velocidad de hidrólisis y de degradación microbiana en

el suelo. La difícil degradación de los plaguicidas, junto con su uso continuo, los convierte en un problema importante y crítico, con consecuencias potencialmente perjudiciales e imprevistas para el futuro (Labrada, *et al.*, 1996). Diversos estudios señalan que los herbicidas interfieren con el crecimiento y germinación de las esporas de los hongos del suelo (Willberth, *et al.*, 2014).

En México se estima que en 2007 se comercializaron 100 000 ton de plaguicidas, equivalentes al 4 % del consumo mundial (FAO 2017). Sin embargo, no se cuenta con información detallada sobre el grupo o los ingredientes activos más utilizados, mucho menos sobre el uso por Estado de la República o por cultivo. No obstante, la Dirección General de Epidemiología (DGE) reportó alrededor de 4,000 casos de intoxicaciones por plaguicidas en 2016 (Chávez, *et al.*, 2018).

Los herbicidas son un tipo de plaguicidas usados en la agricultura para aumentar la productividad de los cultivos debido a que las malezas son uno de los factores más importantes que afectan el establecimiento y rendimiento de los cultivos, compitiendo con éstos por luz, agua y nutrientes. Sin embargo, diversas investigaciones han mostrado que el uso de herbicidas puede producir diferentes efectos sobre la biomasa microbiana y las actividades enzimáticas del suelo, lo que genera un problema debido a que los microorganismos del suelo por medio de sus enzimas catalizan muchos procesos esenciales en el ciclo de nutrientes y el crecimiento de las plantas y por lo tanto, la interferencia de los herbicidas sobre la biomasa microbiana y las actividades enzimáticas, afectando directamente la fertilidad del suelo (Alvear, *et al.*, 2000).

Antes de que el herbicida llegue al suelo puede degradarse por fotodescomposición, por volatilización y puede ser adsorbido y/o absorbido por el vegetal de interés y otras especies presentes. Una vez que ingresa al suelo, el herbicida se moviliza en las fases sólida y líquida, puede experimentar degradación microbiana dependiendo la naturaleza del suelo, que es el proceso más importante para la mayoría de los herbicidas (Nacional & Mar, 2014). Los residuos se depositan en el suelo y a través de procesos de infiltración, pueden ser arrastrados por la lluvia hasta alcanzar cuerpos de agua con la consecuente transferencia a los organismos acuáticos o eventualmente pueden llegar a niveles freáticos, a esto se le suma el hecho de que algunos plaguicidas pueden también lixiviar y llegar a contaminar aguas subterráneas de donde pueden extraerse a través de pozos para el aprovechamiento humano (Orta, 2002).

La atrazina es un herbicida derivado triazínico, es ampliamente usado para el control de malezas indeseadas en cultivos, principalmente de maíz, sorgo, caña de azúcar, trigo y varios tipos de pastos, el

crecimiento de malezas acuáticas en lagos y estanques, en campos de golf, en céspedes y a lo largo de carreteras o vías férreas y ha sido identificado como un compuesto disruptor endocrino (Morales, *et al.*, 2014). El uso de este herbicida empezó en México en 1975 y son diversas las empresas que lo producen. Gesaprim es el nombre comercial más conocido, pero existen otros productos con el mismo ingrediente activo. En 1995, el empleo de herbicidas que contienen atrazina como ingrediente activo, fue de 2012 toneladas o 12.8 % del total de herbicidas usados en México (Hansen *et al.*, 2013). Actualmente en México es el tercer herbicida más utilizado, se ha reportado que sólo en los distritos de riego del país se utilizan 1078 ton/año (Guillen, *et al.*, 2017). En Alemania el uso de este herbicida está restringido, principalmente porque está clasificado como posible cancerígeno en humanos, así mismo la atrazina está considerada como un plaguicida que presenta una moderada movilidad, encontrándose frecuentemente en el subsuelo, aguas profundas y aguas potables (Ruiz & Nájera, 2001).

La atrazina se caracteriza por ser un compuesto móvil y con frecuencia se ha detectado en cuerpos de agua superficial y subterránea (Farré *et al.* 2007). La atrazina que es movilizada desde el suelo hacia arroyos u otros cuerpos de agua permanecerá ahí por mucho tiempo debido a que la degradación de esta sustancia en ríos y lagos es lenta. Este es uno de los motivos por el cual la atrazina se encuentra frecuentemente en muestras de agua tomadas en pozos de agua potable en ciertas regiones agrícolas (ATSDR, 2003).

Entre las propiedades que determinan la movilidad de la atrazina y de sus metabolitos en el ambiente están su baja afinidad a los componentes del suelo y su elevada persistencia. Asimismo, los valores de presión de vapor y los bajos valores de las constantes de la Ley de Henry, reflejan que los herbicidas tienden a permanecer en el suelo y agua y no migran al aire (Hansen, *et al.*, 2013). También la fertilización de los suelos aumenta la migración de la atrazina debido a que la presencia, tanto de carbono como de nitrógeno, limitan su biodegradación ya que los microorganismos del suelo utilizan los fertilizantes como fuentes de carbono y nitrógeno más disponibles en lugar de emplear los contenidos en la molécula de atrazina (Strong *et al.*, 2000, Garcés *et al.*, 2007).

El destino y la persistencia del herbicida en el suelo y su potencial para contaminar las aguas superficiales y subterráneas, afecta la calidad de los cultivos y del agua para consumo humano, debido a que las aguas que fluyen sobre la superficie de la tierra, ya sean por las lluvias, irrigación u otras fuentes y que corren hacia las zonas bajas, en su avance disuelven los plaguicidas presentes en el suelo. Por otra parte, en su

movimiento tanto el agua como el viento arrastran consigo partículas, las cuales pueden llevar plaguicidas absorbidos.

La resistencia de los plaguicidas a la degradación es función de la estructura molecular. La molécula de atrazina es muy estable, por ello existe una relativa resistencia a la degradación microbiana (Ruíz, 2001). Este herbicida es débilmente básico y puede ser fácilmente protonado sobre el nitrógeno de su anillo heterocíclico a niveles de pH a ≤ 4 (por debajo de su pKa de 1.68), característica que aumenta su posibilidad de adsorción a los coloides reduciendo su persistencia en el suelo cuando disminuye el pH (Nacional & Mar, 2014). En general, los plaguicidas más resistentes a la degradación son los organoclorados, y entre ellos los fenolbencenos altamente sustituidos; los plaguicidas menos resistentes son los organofosforados.

1.2. Marco teórico

1.2.1. Agricultura

La palabra agricultura se deriva del latín *ager* (campo) y *colo* (cultivar) que cuando se combina, significa labranza de campo o tierra, es la palabra más completa que se usa para denotar las muchas maneras en que las plantas de cultivo y los animales domésticos mantienen a la población humana mundial al proporcionar alimentos y otros productos (Harris & Fuller, 2014). Como actividad económica, la agricultura es la más importante de las cuatro ramas del sector agropecuario, en cuanto a su participación en el PIB y a la población económicamente activa empleada. Además, desempeña un importante papel al proporcionar, por un lado, la base alimenticia que demanda la población y, por otro lado, la materia prima necesaria en las actividades industriales (SAGARPA, 2018).

En México, la actividad agrícola está relacionada con la distribución espacial de las lluvias y la temperatura, pues la mayor parte se practica en temporal de lluvias. De la superficie total del país (195 800 millones de hectáreas), se consideran superficies abiertas a cultivos agrícolas 24 millones de hectáreas, lo cual representa poco más del 12% del territorio (Delgado, 2003). Existen diferentes tipos de agricultura como lo son la agricultura biológica, la orgánica, ecológica, natural, biodinámica, radiónica y por tecnologías apropiadas (Gutierrez, 2004).

1.2.2. Agricultura en México

De acuerdo con datos de la Secretaría de Agricultura, Ganadería, Desarrollo Rural, Pesca y Alimentación (SAGARPA), la participación de la agricultura en el producto interno bruto (PIB) nacional es de 4%. La agricultura proporciona empleo a 3.3 millones de agricultores y 4.6 millones de trabajadores asalariados y familiares no remunerados. De mayor relevancia aún para el desarrollo territorial es el hecho de que aproximadamente 24% de la población total vive en las zonas rurales (SAGARPA, 2016).

Los procesos de modernización han permitido que la agricultura se integre a la economía nacional, al comprar insumos y vender productos intermediarios a otros sectores económicos, al comprar más insumos intermedios y vender sus productos como insumos intermedios en otros sectores. Para algunos estados rurales muy poblados, la productividad de la agricultura es un factor determinante fundamental de su vitalidad económica (SAGARPA, 2016).

En México no existe un servicio de extensión agrícola, los agricultores cuentan con asistencia técnica al acceder a los distintos programas de apoyo de la SAGARPA como una parte integral de los mismos. Esta

asistencia se adquiere por medio de contratistas del sector privado, los cuales son, prestadores de servicios profesionales (PSP), cuya función es la aplicación práctica de los programas agrícolas que el gobierno federal ofrece en el nivel de la explotación agrícola. Los servicios profesionales definidos para estos efectos incluyen la planeación estratégica, la formulación de proyectos, el acceso a los recursos públicos, la asesoría técnica, las estrategias comerciales y la capacitación, entre otros; su objetivo es apoyar a los agricultores para que aumenten su eficiencia y facilitar su incorporación a las cadenas de valor (Matthew, *et al.*, 2011, SAGARPA, 2016).

Desde 2001, la política agrícola y su aplicación se han basado en la Ley de Desarrollo Rural Sustentable, la cual apoya la generación y la diversificación del empleo, garantiza la incorporación y la participación del sector agrícola en pequeña escala en el desarrollo nacional y asigna prioridad a las zonas marginadas y a los sectores económicamente débiles de la economía rural (Matthew, *et al.*, 2011).

1.2.2.1. Producción Agrícola según SAGARPA.

En 2015, se observó un aumento de 4.7% en la producción agrícola de México de los 52 principales cultivos, respecto a la obtenida en 2012, debido a los aumentos en las cosechas frutales (14.4%), cultivos agroindustriales (7.9%), hortalizas (11.6%) y granos (2.3%). Por cultivo destacan los incrementos de arroz palay (32%), trigo (13.3%), maíz (11.9%), espárrago (66.1%), brócoli (34.1%), lechuga (30.3%), cebolla (21%), manzana (100%) y caña de azúcar (11.3%). Para el año agrícola de 2016, la producción al mes de julio mostró un volumen 3% superior al obtenido en el mismo mes del año previo (SAGARPA, 2016).

SAGARPA (2017) impulsa planes estratégicos enfocados a consolidar el sector primario como uno de los principales motores de la economía nacional, entre los que se desprende la Planeación Agrícola Nacional, con una visión de largo plazo 2017-2030. El objetivo central es maximizar la producción en 38 cultivos mexicanos claves, a través de la implementación de acciones y proyectos que propicien rendimientos óptimos en regiones estratégicas, de acuerdo con sus condiciones agroclimáticas y de mercado, a fin de pasar de las 126.3 millones de toneladas de productos agrícolas a 174.5 millones de toneladas, lo que significará 27.8 por ciento más, en un esquema establecido a 12 años. Esta proyección establece que en el 2018 se podrán alcanzar 142.8 millones de toneladas (4.5 % más) y en el 2024, 157.9 millones (15.6 %).

1.2.2.2. Agricultura en el estado de Guerrero.

El estado de Guerrero se divide en siete regiones geoculturales, cada una con sus características particulares proporciona el medio adecuado para el desarrollo de diferentes cultivos. Este estado tiene 3

533 251 habitantes (INEGI, 2015) y ocupa el 20° lugar en México de acuerdo al volumen de producción agropecuario y pesquero. Se estima que el 55.3% de la población que trabaja, el 27.3% se desarrollan en el sector primario (pesca), el 2.6% de la población se dedica a actividades agrícolas, que les permite producir alimentos para su autoconsumo y para la comercialización regional y nacional, permitiendo que Guerrero sea el estado con mayor producción de copra (pulpa seca del coco) y mango; asimismo el segundo de ajonjolí, así como el tercero de melón y cacao. Cabe añadir que más de la mitad del suelo disponible para la agricultura en este estado se destina al cultivo de maíz (SAGARPA, 2016).

Estimaciones de SAGARPA puntualizan que de la totalidad del territorio estatal (6 379 400 hectáreas), el 15.4% (982 427.6 ha) se destina a la agricultura. El maíz, por sus múltiples variedades criollas y mejoradas, se adapta y se cultiva prácticamente en todas las regiones de la entidad, bajo condiciones diversas de clima, suelo y topografía, destinándose la mayor parte de su producción al autoconsumo.

La abrupta orografía del Estado propicia una variedad climática y edafológica donde prácticamente se adaptan la mayoría de las especies vegetales de interés económico; aunque algunas especies vegetales no se cultivan en el estado de Guerrero, información disponible afirma que existen áreas potenciales capaces de producirlas (SAGARPA, 2001-2015).

En términos generales se puede afirmar que la agricultura de Guerrero, sigue siendo muy diversificada, sin embargo, con respecto al contexto nacional, es de las más atrasadas tecnológicamente, como resultado de factores culturales, socioeconómicos y naturales que le imprimen el perfil siguiente: básicamente de temporal; con régimen de lluvias irregular; superficies importantes de cultivos en pendiente inadecuada; predominio de suelos con fertilidad media y baja, empobrecidos por el mal manejo; bajo índice de mecanización agrícola y uso de semillas mejoradas genéticamente; infraestructura hidroagrícola ociosa subutilizada o mal conservada; créditos limitados, insuficientes y poco oportunos, aunados a una elevada cartera vencida; frecuentes problemas de tenencia de la tierra; insuficiente y deficiente infraestructura de acopio y almacenamiento; limitada o nula cultura empresarial y organizacional, con marcado predominio del individualismo; minifundio y comercialización deficiente, con elevado intermediarismo (SAGARPA, 2001-2015).

1.2.3. Plaguicidas.

El término "plaguicida" es una palabra compuesta que comprende todos los productos químicos utilizados para destruir o controlar organismos considerados plagas, incluyendo los vectores de enfermedades humanas o de los animales, las especies no deseadas de plantas o animales que causan perjuicio o que interfieren de cualquier forma en la producción, elaboración, almacenamiento, transporte o comercialización de alimentos, productos agrícolas, madera y sus productos o alimentos para animales, o que se le pueden administrar para combatir insectos, arácnidos u otras plagas (Asela, *et al.*, 2014). Independientemente de sus beneficios, es evidente que los plaguicidas son sustancias químicas tóxicas, creadas para intervenir en algún sistema biológico en particular y que carecen de selectividad (Ramirez & Lacasaña, 2001).

1.2.3.1. Clasificación de los plaguicidas

Dada la gran cantidad de familias químicas implicadas, la clasificación de los plaguicidas resulta difícil. Un recurso útil es clasificarlos en función de las plagas sobre las que se usan y por su composición química, siendo este criterio el más interesante desde el punto de vista analítico (Mugica & Figueroa, 1996). La tabla 1 muestra la clasificación de los plaguicidas (Ortíz, *et al.*, 2013).

Tabla 1. Clasificación de los plaguicidas.

Organismo que controlan	Usos al que se destinan	Modo de acción	Composición química
Insecticidas	Agrícolas	Por contacto	Orgánicos:
Acaricida	Forestales	Por ingestión	Organofosforados
Fungicida	Urbanos	Sistémicos	Carbamatos
Bactericida	Ganadería	Fumigante	Organoclorados
Antibiótico	Pecuario	Repelente	Piretroides
Herbicida	Domésticos	Defoliante	Inorgánicos
Rodenticida	Industriales		Biológicos
Molusquicida			

1.2.3.2. Uso de los plaguicidas.

El uso dado a los plaguicidas ha sido múltiple y variado, la agricultura es la actividad que más emplea este tipo de compuestos para especies circunscritas a la definición de plaga, es decir, grupo de insectos perjudiciales u hongos, bacterias e incluso malezas que atacan a las plantaciones (Silva & Correa, 2009). Esta actividad consume el 85% de la producción mundial, entre los que destacan los herbicidas, insecticidas, fungicidas, nematocidas y rodenticidas, un 10% de la producción total de plaguicidas se utiliza en actividades de salud pública. Además, se usan para el control de roedores, en la potabilización del agua y en la erradicación de cultivos cuyos productos finales sean drogas ilícitas (Asela, *et al.*, 2014). En la industria se utilizan ampliamente en la fabricación de equipos eléctricos, neveras, pinturas, tapices, papel, cartón y materiales para embalaje de alimentos, entre otros, para evitar en estos productos el desarrollo de bacterias, hongos, algas, levaduras o que sean dañados por plagas de insectos y/o roedores (Ramirez & Lacasaña, 2001). Adicionalmente, no importando el tipo de plaguicida, todos cuentan con ciertas características (como toxicidad, persistencia, bioacumulación, capacidad de migración, etc.) que los hacen perjudiciales o benéficos tanto para los recursos naturales, como para el hombre (Silva & Correa, 2009).

1.2.3.3. Efectos de los plaguicidas en la salud humana.

El propósito del uso de plaguicidas es matar organismos no deseados, aquellos que dañan cultivos y transmiten enfermedades a los animales, otros seres vivos y al ser humano, que tienen funciones fisiológicas o bioquímicas similares a las de especies que interesa eliminar y son susceptibles, en diversos grados, a los efectos tóxicos de los plaguicidas (Karam, *et al.*, 2005).

Los plaguicidas entran en contacto con el hombre a través de todas las vías de exposición posibles: respiratoria, digestiva y dérmica, pues estos pueden encontrarse en función de sus características, en el aire inhalado, en el agua y en los alimentos, entre otros medios (Asela, *et al.*, 2014). Tienen efectos agudos y crónicos en la salud; se entiende por agudos aquellas intoxicaciones vinculadas a una exposición de corto tiempo con efectos sistémicos o localizados, y por crónicos aquellas manifestaciones o patologías vinculadas a la exposición a bajas dosis por largo tiempo.

Un plaguicida dado tendrá un efecto negativo sobre la salud humana cuando el grado de exposición supere los niveles considerados seguros. Puede darse una exposición directa a plaguicidas (en el caso de los trabajadores de la industria que fabrican plaguicidas y los operarios, en particular, agricultores que los aplican), o una exposición indirecta (en el caso de consumidores, residentes y transeúntes), en particular

durante o después de la aplicación de plaguicidas en agricultura, jardinería o terrenos deportivos, o por el mantenimiento de edificios públicos, la lucha contra las malas hierbas en los bordes de carreteras y vías férreas, y otras actividades (Asela, *et al.*, 2014).

1.2.3.4. Forma de expresar la toxicidad de los plaguicidas.

Entre los agentes ambientales nocivos para la salud, los agentes químicos ocupan un lugar cada vez más importante dentro de los problemas de salud pública de los países en desarrollo y dentro de ellos, los plaguicidas se destacan como generadores de una amplia gama de patologías (derivadas a su exposición), en su mayoría clasificadas como intoxicaciones agudas y crónicas (Karam, *et al.*, 2005).

Efectos agudos: suceden usualmente al cabo de unos minutos u horas de la exposición y pueden ser locales o sistémicos. La Organización Mundial de la Salud (OMS) clasifica los plaguicidas por toxicidad aguda en siete clases:

- Extremadamente peligroso (IA);
- Altamente peligroso (IB);
- Moderadamente peligroso (II);
- Ligeramente peligroso (III);
- Fumigante, no clasificable (FM);
- Obsoleto (O) y
- No peligro agudo en condiciones de uso adecuado (U)

Efectos crónicos: pueden manifestarse incluso hasta años después de la exposición, se relaciona con el potencial de ocasionar cáncer, La Environmental Protection Agency (EPA) clasifica los plaguicidas por peligro de cáncer en:

- Carcinógenos probados en humanos mediante estudios epidemiológicos (A);
- Probables carcinógenos en humanos (B);
- Carcinógenos probados en animales y probables carcinógenos en humanos, según estudios epidemiológicos (B1);
- Carcinógenos probados en animales, pero con datos faltantes o inadecuados en estudios epidemiológicos en humanos (B2);
- Posibles carcinógenos en humanos (C);
- No clasificables como carcinógenos en humanos (D) y
- No carcinógenos en humanos (E).

De acuerdo a esta clasificación, los plaguicidas más peligrosos para la salud son: toxicidad aguda, Plaguicidas IA, IB, II y FM y para toxicidad crónica por cáncer: Plaguicidas A, B, B1, B2 y C (Bravo, *et al.*, 2016).

1.2.4. Malezas.

De acuerdo con Labrada y colaboradores (1996), se consideran malezas aquellas plantas que interfieren con la actividad humana en áreas cultivables y no cultivables. Pérez y colaboradores (2014), las definen como un grupo de plantas vegetales que llegan a ser perjudiciales o indeseables en un lugar y tiempo determinado y que afectan el bienestar humano, las malezas representan el factor más importante que limita la producción, ya que reduce los rendimientos debido a su falta de control (Pérez, *et al.*, 2014).

1.2.4.1. Métodos de control de malezas.

De acuerdo con Labrada y colaboradores (1996), existen diferentes métodos para el control de malezas o para reducir su infestación a un determinado nivel, entre estos métodos están:

- Métodos físicos o mecánicos, arranque manual, escarda con azada, corte con machete u otra herramienta y labores de cultivo.
- Control químico: se efectúa principalmente mediante la aplicación de herbicidas reguladores del crecimiento, con los que se logra la eliminación selectiva de las malezas de hoja ancha o una disminución significativa en las poblaciones de las mismas (Esqueda & Tosquy, 2007).
- Control biológico: a través del uso de enemigos naturales específicos para el control de especies de malezas (Norambuena, 2003).

1.2.4.2. Control de malezas por agentes químicos (herbicidas).

El éxito de la agricultura en los países desarrollados en las últimas décadas se debe en gran medida al uso de agroquímicos, entre los cuales se encuentran los herbicidas (Labrada, *et al.*, 1996). Este es el nombre que recibe la sustancia que mata a las plantas. Los herbicidas pueden matar a todas las plantas o ser selectivos (Barioglio, 2006). El control químico de malezas se refiere al uso de estas sustancias químicas para matar o suprimir el crecimiento de la vegetación considerada como malezas (Pérez, *et al.*, 2014). La mayor parte de los herbicidas están hechos a base de productos derivados del petróleo, un mayor precio del crudo, supondría un mayor costo de los herbicidas, por lo que se requiere de tratamientos más precisos para que los cultivos puedan ser sostenibles (Herrera, *et al.*, 2008). Aunque no se conoce con certeza la

cantidad real de plaguicidas que se aplican en los cultivos se estima que más del 45% de los plaguicidas comercializados son herbicidas, de los cuales los más empleados son la atrazina y el paraquat (Willberth, *et al.*, 2014).

1.2.4.2.1. Clasificación.

Existe una amplia clasificación de los herbicidas (Tabla 2), de acuerdo a su época de aplicación, selectividad, tipo de acción, familia química y modo de acción (SAGARPA, 2006).

Tabla 2. Clasificación de herbicidas.

Época de aplicación	pre siembra (PS)	El glifosato, el paraquat, y el 2,4-D son los herbicidas comúnmente aplicados en esta época.
	pre emergentes (PRE)	Este tipo de herbicidas elimina a las malas hierbas durante la germinación o recién emergidas, lo que evita la competencia temprana con el cultivo.
	post emergentes (POST)	Algunos ejemplos de herbicidas POST son el glifosato, el nicosulfuron y el paraquat.
Selectividad	Selectivos	Son aquellos que a ciertas dosis, formas y épocas de aplicación eliminan plantas sin dañar significativamente a otras, por ejemplo, atrazina es usado para eliminar varios tipos de zacate y malezas de hoja ancha.
	No selectivos	Son los que ejercen su toxicidad sobre toda clase de vegetación y deben utilizarse en terrenos sin cultivo o bien evitar el contacto con las plantas cultivadas.
Tipo de acción	De contacto	Herbicidas que eliminan sólo las partes de la planta con las que entran en contacto por lo que requieren de un buen cubrimiento de la maleza para controlarla y tienen un transporte limitado dentro de la planta, por lo que se recomiendan para el control de maleza anual.
	Sistémicos	Herbicidas que se aplican al suelo o al follaje y son absorbidos y transportados a toda la planta incluyendo sus raíces y otros órganos subterráneos.
Familia química	Esta clasificación se basa en la composición de los diferentes ingredientes activos usados como herbicidas. Los herbicidas dentro de una familia química tienen propiedades químicas similares y generalmente tienen el mismo modo de acción. Algunos ejemplos son: las triazinas, las dinitroanilinas, los fenoxiacéticos, las cloroacetamidas, las ciclohexanodionas, las sulfonilureas y los bipiridilos.	
Modo de acción	Esto se refiere a la secuencia de eventos que ocurren desde la absorción del herbicida hasta la muerte de la planta. Los herbicidas con el mismo modo de acción tienen el mismo comportamiento de absorción y transporte y producen síntomas similares en las plantas tratadas.	

1.2.4.2.2. Herbicidas atrazina y diuron.

La atrazina es un herbicida selectivo que se aplica al suelo para combatir algunas malas hierbas del maíz, sorgo, caña de azúcar, piña y cítricos. Este herbicida pertenece al grupo de los herbicidas triazínicos organoclorados. Su nombre químico es 6-cloro-N-etil-N'-(1-metiletil)-1,3,5-triazina- 2,4-diamina, y el número CAS, 1912-24-9 (Figura 1). La atrazina se considera ligeramente tóxica para la vida acuática y es un inductor de hermafroditismo en ranas, en concentraciones tan bajas como 0.1 µg/L (Hayes, *et al.*, 2002). Asimismo, la Agencia para la Protección Ambiental de los Estados Unidos (USEPA) determinó que existe evidencia de carcinogenicidad del herbicida en animales, más no en seres humanos (Hansen, *et al.*, 2013).

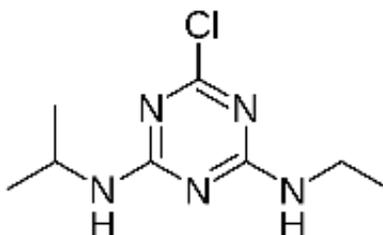


Figura 1. Estructura molecular de atrazina.

En el suelo este herbicida puede ser degradado por hongos y bacterias, estudios han mostrado la eficiencia de la bacteria *Rhodococcus sp.* para degradar herbicidas triazinas a nitrato. Fournier *et al.* (2002) realizaron un ensayo para estudiar las transformaciones del herbicida atrazina como consecuencia de la descomposición microbiana. Este compuesto logró ser transformado en nitrito (30%), óxido nitroso (3,2%), amonio (10%) y formaldehído (27%). Las cepas nativas de *Nocardia* y *pseudomonas* presentan gran capacidad para degradar las cadenas de atrazina, otra bacteria competente para degradar atrazina es *agrobacterium radiobacter*. Sin embargo, a pesar de sufrir degradación microbiana se ha encontrado frecuentemente en aguas superficiales y subterráneas (Hansen, *et al.*, 2013).

Las propiedades del suelo son muy importantes a la hora de describir la ruta de atrazina, un alto contenido de arena, favorece la lixiviación del herbicida debido a que estos suelos carecen de materia orgánica y arcilla, lo cual limita la habilidad para atenuar el movimiento de agroquímicos, por lo que son fácilmente transportados a zonas donde hay ausencia de microorganismo degradadores (Ruiz, 2001).

El diuron es un herbicida perteneciente a la familia de las fenilamidas de la subclase fenilurea, es utilizado para controlar pastos de hoja ancha en diversos cultivos, sembradíos de frutas y nueces, inhibe la fotosíntesis ya que detiene la producción de oxígeno (Nufarm, 2012).

Su nombre químico es N-3,4-diclorofenil-N',N'-dimetilurea y el número CAS, 330-54-1 (Figura 2).

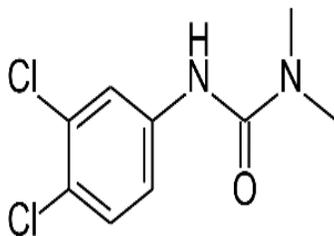


Figura 2. Estructura molecular de diuron.

El diuron tiene baja solubilidad en agua, y cuando se aplica al suelo tiende a acumularse, su vida media oscila entre 90 a 180 días en el suelo por lo que se considera persistente, además las fuertes lluvias provocan su arrastre y lixiviación, causando contaminación de aguas superficiales y subterráneas, también se puede encontrar en el suelo y sedimentos (Fernández & Morales, 2016).

Este herbicida causa impactos ambientales, afectando algas, hongos, plantas y mamíferos, en los seres humanos, la exposición al diuron resulta en la formación de metahemoglobina en la sangre, así como anomalías en el hígado y el bazo. El diuron también actúa como un disruptor endocrino que interfiere en los procesos de liberación, transporte y disposición de las hormonas naturales en el cuerpo (Fernández & Morales, 2016).

En el suelo este herbicida puede degradarse con la acción microbiana, se han reportado porcentajes de degradación de diuron de 24,5 y 53,7% en los días 20 y 30 de tratamiento respectivamente, usando hongos basidiomicetos de la pudrición blanca (Calderón, *et al.*, 2008). La especie *Neurospora crassa* también se reporta por primera vez entre los organismos capaces de participar en la degradación del diuron hasta el 30% (Martínez & Urdanivia, 1984)

1.2.4.2.3. Problemática ambiental de los herbicidas.

Una parte de los agroquímicos que se aplican en los campos de cultivo, se movilizan a través del aire y suelo, una vez que se ha fumigado pueden ser arrastrados por la lluvia hasta alcanzar cuerpos de agua afectando ecosistemas terrestres y acuáticos como ríos, lagos y zonas costeras, por lo tanto, estos ecosistemas pueden contener residuos químicos y provocar efectos dañinos en los organismos (García, *et al.*, 2018). Adicionalmente, debido a sus propiedades lipofílicas los plaguicidas tienen la capacidad de bioacumularse en los tejidos de los organismos, de esta forma su vida media puede aumentarse y pasar a

diferentes eslabones de la cadena alimenticia, en un fenómeno conocido como biomagnificación (Ortíz, *et al.*, 2013).

1.2.5. Suelo.

El suelo es el resultado de la transformación, en el transcurso del tiempo, de un material geológico (la roca madre), por la influencia de diversos procesos físicos, químicos y biológicos. El suelo se compone de partículas minerales, materia orgánica, agua y aire en proporciones variables (Flores, 2012). Este representa la interfase entre las esferas biológica, hidrológica, litológica y atmosférica de nuestro planeta, siendo el soporte de la mayor parte de la vida sobre la tierra y ofreciendo una extraordinaria complejidad y variabilidad (Rosa, 2008).

De acuerdo con Silva & Correa (2009), este recurso se utiliza para fines muy diversos: agricultura, ganadería, pastos, extracción de minerales y de materiales para la construcción, soporte para las edificaciones, eliminación de residuos y actividades de ocio y recreo, entre otros. El suelo provee importantes funciones ambientales, dentro de las cuales se destaca ser el sustento de alimento para las plantas, almacenar nutrientes, materia orgánica proveniente de restos animales y vegetales, ser el hábitat de diversos organismos entre otros factores, que lo convierten en recurso esencial para el desarrollo de los ecosistemas. Los componentes del suelo se pueden agrupar en cuatro elementos básicos: elementos minerales, agua, aire y material orgánico (Rosa, 2008). Las características del suelo se muestran en la tabla 3.

Tabla 3. Características del suelo.

Características del suelo	Físicas	Entre estas propiedades, están la profundidad libre, el color, los elementos gruesos, la textura, la estructura, la porosidad y la capacidad de retención de agua (Flores, 2012).
	Químicas	Figuran el intercambio catiónico, el pH, el porcentaje de saturación de bases, nutrientes de las plantas, carbono orgánico, nitrógeno, salinidad, alcalinidad, contenido de carbonato de calcio y contenido de carbonato de sodio (FAO, 2017).
	Biológicas	Resaltan el ciclo del nitrógeno, que se relaciona con la actividad microbiana y fauna del suelo como las lombrices, nematodos, protozoarios, hongos, bacterias y artrópodos y ciclo de Carbono, proceso donde el elemento de carbono se intercambia entre la biosfera, pedosfera, geosfera, hidrosfera y atmosfera de la Tierra (FAO, 2017).

1.2.5.1. Contaminación del suelo.

La contaminación del suelo, se entiende como un cambio indeseable en las características físicas, químicas y biológicas del mismo, este cambio repercute negativamente en el hombre, animales, plantas y en general al ambiente (Jimenez, 2017). Existen diversas fuentes de contaminación y tipos de la misma que depende de las actividades que ocurren en los distintos sectores, por ejemplo actividades industriales, mineras, urbanas etc, éstas pueden generar contaminantes altamente tóxicos como el plomo, níquel, mercurio, cobre, cinc, etc. Hay actividades agrícolas que adicionan al suelo grandes cantidades de biocidas, plaguicidas y fertilizantes (Silva & Correa, 2009).

1.2.5.2. Contaminación del suelo por plaguicidas.

La contaminación del suelo por plaguicidas se debe tanto a tratamientos directos (por ejemplo, insecticidas aplicados al suelo), como a contaminación provocada por el arrastre de las lluvias de las partículas depositadas en las plantas. Los mayores riesgos se presentan con la aplicación de algunos plaguicidas organoclorados, que son de eliminación más difícil, persistiendo en el suelo más tiempo (Asela, *et al.*, 2014).

1.2.6. Agua.

La molécula del agua está formada por dos átomos de hidrógeno unidos a un átomo de oxígeno, es un elemento vital para el planeta y por sus propiedades físico químicas es considerado el disolvente universal, ya que es mucho mejor que la mayoría de los líquidos corrientes. El agua constituye del 70 al 90 por ciento del peso de la mayor parte de las formas vivas (Nelson, 2015).

1.2.6.1. Contaminación del agua.

Se define a la contaminación del agua como la introducción por el hombre en el ambiente de elementos orgánicos e inorgánicos, que causen efectos negativos en los seres vivos, perjudiquen los recursos, constituyan un peligro para la salud humana, obstaculicen las actividades marítimas (incluida la pesca), menoscaben la calidad del agua o disminuyan los valores estéticos y de recreación (Orta, 2002).

Debido a su alta polaridad el agua tiene la capacidad de disolver muchas sustancias, lo que la hace muy susceptible a contaminarse, algunos de los principales contaminantes del agua son, materia orgánica, nitrógeno amoniacal (N-NH_4^+), fosfato (P-PO_4^{3-}) y metales pesados (Salgado, *et al.*, 2011).

1.2.6.2. Contaminación del agua por plaguicidas.

Los plaguicidas constituyen impurezas que pueden llegar al hombre por el consumo directo de agua con presencia de ellos y en forma indirecta a través de la cadena biológica de los alimentos. Estas sustancias químicas pueden ser resistentes a la degradación, y en consecuencia, persistir por largos períodos de tiempo en las aguas subterráneas y superficiales (Asela, *et al.*, 2014).

Los herbicidas pueden causar daños biológicos en los cuerpos de agua si la concentración a la que se encuentran supera la capacidad de asimilación de los microorganismos que habitan en él. Comúnmente ingresan a las aguas superficiales en la escorrentía o lixiviado. La toxicidad aguda es probable cuando se aplican directa o accidentalmente a los cuerpos de agua (EPA, 2017).

1.2.7. Análisis de plaguicidas.

Elegir una técnica analítica adecuada para la determinación de plaguicidas depende de una variedad de factores, que incluye propiedades de los analitos, efectividad, rapidez, fiabilidad, selectividad y sensibilidad, costo, entre otras (Ravelo, 2009). La incorporación en los años 60 de la cromatografía de gases (CG) revolucionó este campo de trabajo, ya que fue posible separar un número importante de compuestos simultáneamente, desarrollándose de este modo los primeros métodos multiresiduales de análisis (Hidalgo, 1999). En la actualidad, la CG es la técnica más utilizada para el análisis multiresidual de plaguicidas en diversas matrices, dada su elevada sensibilidad y selectividad en la detección de este tipo de compuestos. Sin embargo, la incompatibilidad de algunos plaguicidas con la CG debido a su inestabilidad térmica, elevado peso molecular, baja volatilidad y/o alta polaridad, hace que muchos de estos compuestos no estén incluidos en los métodos multiresiduo al no poder determinarse fácilmente por CG. Como consecuencia, se ha incrementado la utilización de técnicas cromatográficas alternativas para la determinación de este tipo de compuestos; este es el caso de la cromatografía líquida de alta eficacia (CLAE) (Ravelo, 2009).

La cromatografía de líquidos (CL) a diferencia de la CG es aplicable a compuestos poco volátiles, altamente polares, termolábiles y/o de elevado peso molecular. Esta técnica presenta la ventaja adicional de permitir derivatizaciones pre- y post-columna de los analitos con objeto de mejorar su detección. Sin embargo, la CL lleva asociado el consumo de grandes cantidades de disolventes orgánicos, generalmente tóxicos para el ambiente y/o el operador (aunque esto se ha reducido considerablemente con la introducción de la ultra y nanocromatografía de líquidos). Las longitudes de onda más cortas (próximas a

200 nm) son difíciles de utilizar en CLAE, tanto en régimen isocrático como en gradiente, debido a la gran absorción de la fase móvil, a las impurezas de la misma, al ruido introducido por el flujo y a los efectos relacionados con el índice de refracción de la fase móvil (Ravelo, 2009). El acoplamiento de la CL con la espectrometría de masas (EM), CL-EM, y en particular CLAE-EM proporciona un aumento de sensibilidad y de selectividad con respecto a los detectores universales, contribuyendo adicionalmente a la elucidación estructural, que resulta de gran utilidad en la identificación y confirmación de los plaguicidas analizados (Ravelo, 2009).

1.2.7.1. Problemática analítica de la determinación de residuos de herbicidas.

La gran variedad de herbicidas y el amplio uso que se hace de ellos, crea la necesidad de analizar su presencia en el ambiente y con esto, disponer de metodologías analíticas fiables, que informen sobre los niveles de residuos de estos compuestos en diferentes matrices, para poder evaluar los riesgos de contaminación y sus impactos en los organismos (Hidalgo, 1999). La determinación y cuantificación de estos compuestos, así como del resto de plaguicidas, es uno de los principales problemas que debe afrontar la disciplina analítica, ya que en la actualidad existen cerca de 700 principios activos diferentes, además de sus productos de transformación (Hidalgo, 1999).

Cabe destacar, así mismo, la restrictiva legislación en materia de contaminación de las aguas potables por plaguicidas, que limita a $0.1 \mu\text{g L}^{-1}$ el contenido de cada plaguicida o producto relacionado y a $0.5 \mu\text{g L}^{-1}$ la suma total de plaguicidas. Estos bajos niveles obligan a desarrollar métodos analíticos muy sensibles, que presenten límites de detección del orden de $0.02 \mu\text{g L}^{-1}$ (idealmente $0.01 \mu\text{g L}^{-1}$). (Hidalgo, 1999).

CAPITULO 2

2.1 Justificación.

La extensa actividad agrícola en México y en particular en el Estado de Guerrero, ha dado lugar al continuo uso de herbicidas, estas sustancias químicas han sido ampliamente usadas por su efectividad para el control de malezas. Debido a ello el agua no está exenta de estar contaminada por estas sustancias y por lo tanto representan un riesgo para la salud.

La mayoría de los estudios reportados de plaguicidas en agua, se centran en el análisis de plaguicidas organoclorados y organofosforados ya que son sustancias persistentes y conocidas por sus potenciales efectos en la salud humana y afectaciones ambientales, sin embargo, los herbicidas atrazina y diuron también requieren atención y análisis frecuentes ya que pueden estar aumentando su concentración dado su frecuente uso en zonas agrícolas.

El agua de consumo humano de algunas zonas del Estado de Guerrero, proviene de pozos y no se sabe si pudiesen existir infiltraciones de aguas contaminadas por herbicidas usados cada año durante el periodo de cultivo.

Ante esta problemática, en la presente investigación se planteó evaluar la presencia de los herbicidas más usados en cultivos de maíz en la comunidad de El Amacuáhuatl Municipio de Arcelia Gro y comparar su concentración ambiental con los límites máximos permisibles por las Normas, para conocer las posibles afectaciones humanas y al ambiente y sugerir un mejor manejo del uso de estas sustancias en las zonas de estudio.

2.2. Objetivo general.

Analizar las concentraciones ambientales de los plaguicidas más usados en la zona de estudio, en pozos y cuerpos de agua superficial receptores de escorrentía ubicados en áreas de cultivos de maíz.

2.3. Objetivos específicos.

1. Identificar los herbicidas de mayor uso en la zona de estudio, mediante la aplicación de cuestionarios a los agricultores.
2. Muestrear pozos y cuerpos de agua superficial, en áreas receptoras de escurrimientos de cultivos.
3. Determinar la concentración ambiental de herbicidas por cromatografía de líquidos y espectrometría de masas.

2.4. Hipótesis.

El uso frecuente de herbicidas por encima de la dosis recomendada, su solubilidad en agua y sus propiedades físico químicas, supone la presencia de residuos de estas sustancias en el ambiente, originando una posible contaminación de aguas en cuerpos receptores y un riesgo ambiental y a la salud humana.

CAPÍTULO 3.

3.1. Diseño experimental

Se implementó un diseño completamente al azar para elegir los individuos encuestados y para el estudio de plaguicidas se propuso un modelo factorial en el que se tomó como unidad experimental agua superficial y de pozo sin réplica, colectada en tres distintas condiciones ambientales (tratamientos) y como variables de respuesta la concentración de dos herbicidas (Atrazina y Diuron) (Tabla 4). Asimismo, se midieron 11 parámetros fisicoquímicos conforme a la NOM-127-SSA1-2014 que establece los límites permisibles de calidad del agua para uso y consumo humano. Las medianas de las concentraciones entre temporadas se compararon con una prueba de Mann-Whitney.

Tabla 4. Diseño experimental.

Unidad experimental	Temporada	Variables de respuesta	
		Parámetros fisicoquímicos	Herbicidas
Agua superficial y de pozos	Seca	T, pH, C, O.D, D.T, DCa, Alc, S.T, SVT.	Atrazina, diuron
	Lluvia	T, pH, C, O.D, D.T, DCa, Turb, DQO.	Atrazina, diuron
	Fría	T, pH, C, O.D, D.T, Turb, S.T, SVT, DQO.	Atrazina, diuron

T: Temperatura, pH: potencia Hidrógeno, C: conductividad, O.D: oxígeno disuelto, D.T: dureza total (medidos en las tres temporadas), DCa: dureza de calcio, SST: sólidos suspendidos totales, SVT: sólidos volátiles totales, Turb: turbiedad, DQO y Alca: alcalinidad.

3.2. Estrategia experimental para el análisis de herbicidas

Como se había mencionado anteriormente, el estudio se dividió en cuatro etapas, primeramente, se identificó un problema de impacto ambiental en una zona agrícola (uso de agroquímicos), se investigó cuales sustancias podrían estar contaminando el agua, se muestreo y analizó los sitios susceptibles a ser contaminados y finalmente se compararon las concentraciones encontradas con las normas (Figura 3).

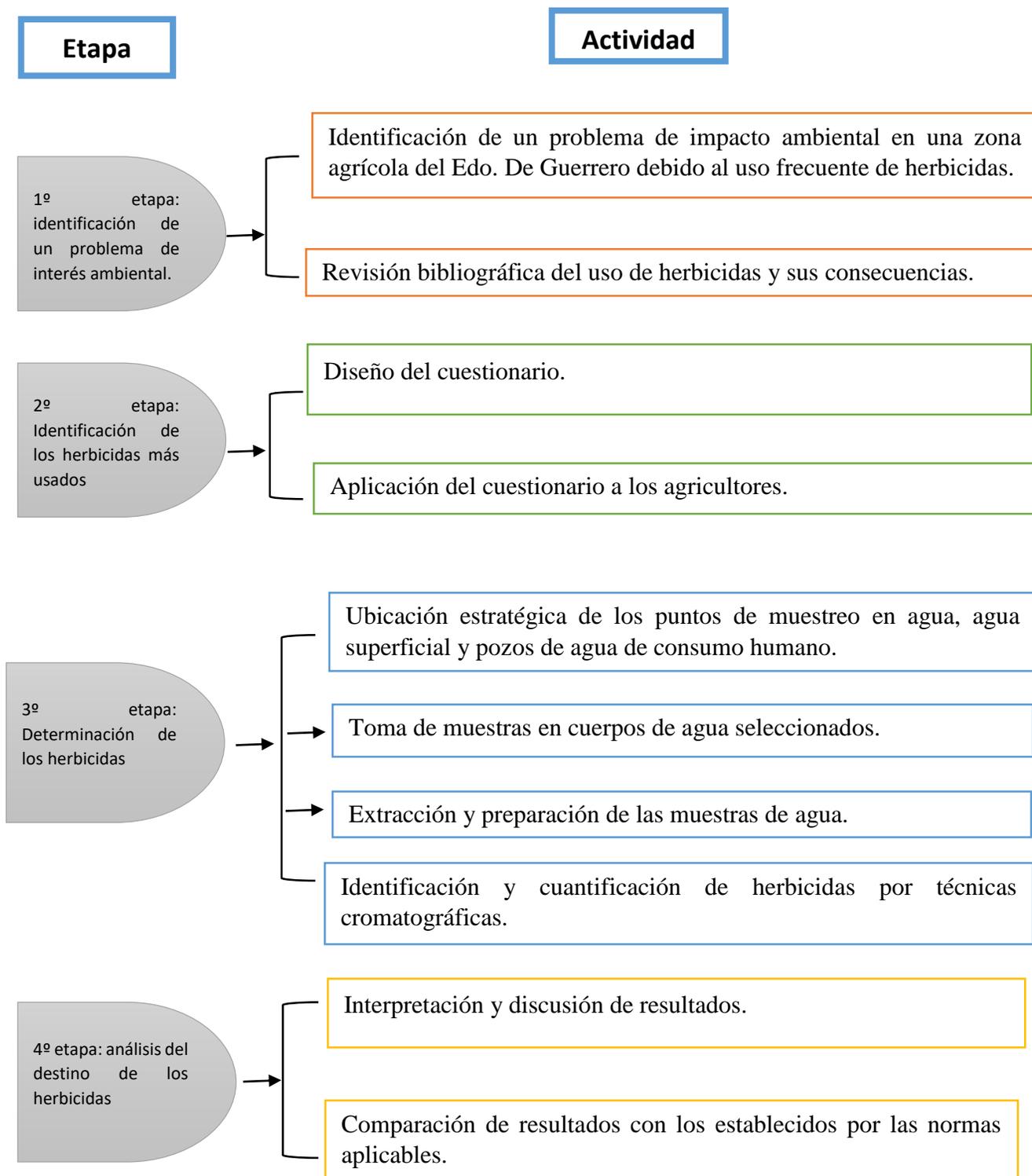


Figura 3. Estrategia experimental para el análisis de herbicidas.

3.3. Material y métodos.

3.3.1. Ubicación geográfica de la comunidad muestreada.

La comunidad de El Amacuahuitl Municipio de Arcelia, pertenece a la región tierra caliente del estado de Guerrero, está situada a una latitud de 18°13'53.37' y longitud de 100°15'20.31''O y 480 MSNM, hay 103 viviendas y 273 habitantes, cuenta con servicios de electricidad, agua potable, escuelas de nivel básico y carretera que la comunica con el municipio y pueblos vecinos (INEGI, 2010), una de las principales actividades económicas es el cultivo de maíz con la finalidad de autoconsumo y crianza de animales.

El suelo que predomina en esta región y en la comunidad en particular, de acuerdo a la clasificación de la Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura (FAO, por sus siglas en inglés), es de tipo regosol (INEGI 2002-2007), el cual tiene un horizonte mólico o úmbrico, son poco someros y escasos en gravas (Leptosoles), arenosos (Arenosoles) o con materiales flúvicos (Fluvisoles). El clima es cálido subhúmedo, la temperatura media anual es de 25 °C. La temperatura mínima promedio es de 18 °C y la máxima de 32 °C. Las lluvias se presentan en verano, en los meses de junio a septiembre, y la precipitación media es de 1,200 milímetros (mm) anuales (SAGARPA, 2017).

3.3.2. Encuesta.

Para contar con datos acerca del uso y manejo de plaguicidas se aplicó un cuestionario a los agricultores, en el que participó el 77% de los habitantes que se dedican a esta labor en la localidad de El Amacuáhuítl, consta de 20 preguntas que permiten obtener información acerca de los principales granos que se cultivan, cuántas hectáreas siembra cada agricultor y si usan plaguicidas para el mejoramiento de sus cosechas, así como los nombres de estos, dosis aplicadas y la existencia de cuerpos de agua cercanos a sus parcelas (Anexo I).

3.3.3. Muestras: ubicación, descripción de sitios y criterios de selección.

El muestreo se realizó en los puntos que se consideraron susceptibles a contener residuos de plaguicidas por su cercanía a terrenos agrícolas, la pendiente del terreno y pozos considerados como riesgo para la salud por su uso para consumo humano (Figura 4). Comprendió tres temporadas del año, seca (abril), lluvias (julio) y fría (noviembre) con temperaturas promedio del agua de 27.3, 26.74 y 26.74 °C respectivamente.

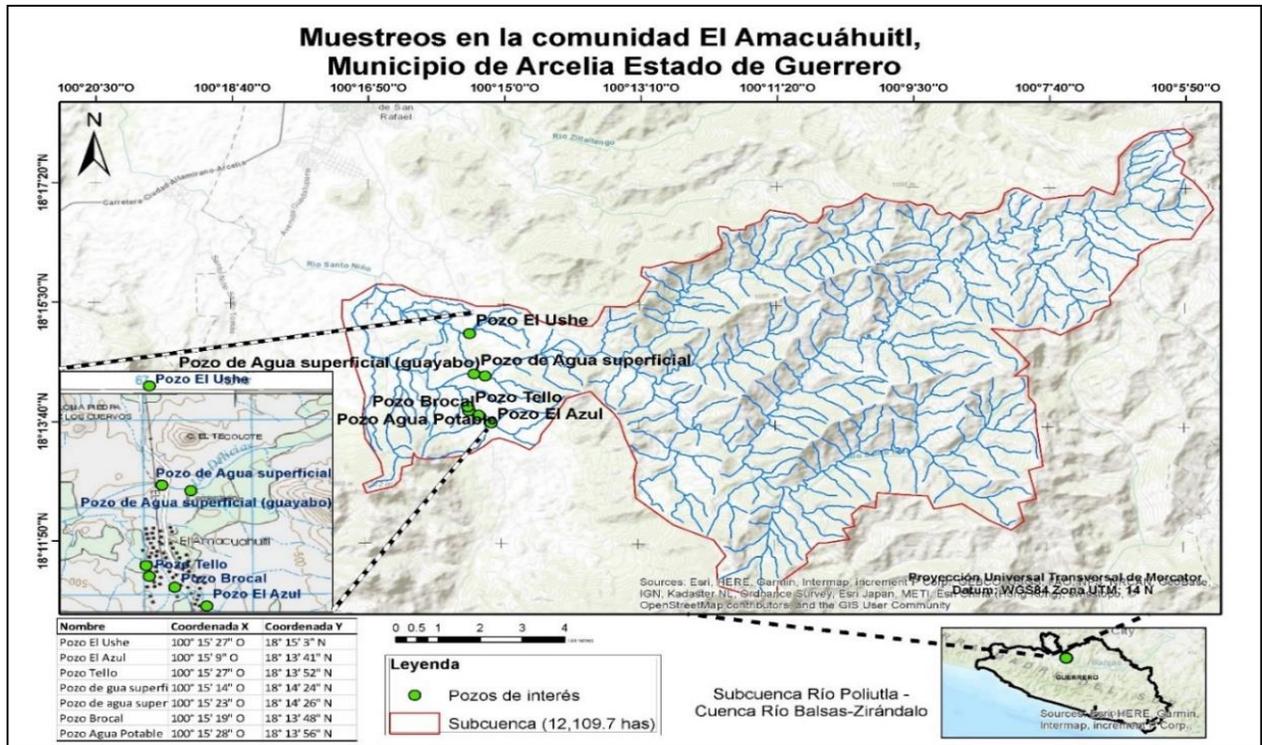


Figura 4. Mapa de los puntos de muestreo en la localidad de El Amacuahuitl Mpio de Arcelia Gro.

Fuente: Elaboración propia.

Para la temporada seca, se tomaron muestras de tres pozos y una poza de agua del arroyo principal. El agua del pozo azul y el brocal se utiliza para actividades agrícolas y de ganadería, sin embargo, en ocasiones también se usa para consumo humano, en el caso del pozo de agua potable solo es llamado así porque es el que abastece de agua a toda la comunidad para actividades del hogar y para beber, sin embargo, no recibe ningún tratamiento de potabilización (Figura 5).

En la temporada de lluvias se tomaron muestras de tres pozos, una poza y el arroyo (Figura 5), estos se usan para actividades agrícolas, de ganadería y el pozo Tello, además, se usa para actividades domésticas, y para consumo humano, es importante mencionar que este pozo se alimenta del agua que proviene de un

cerro que rodea a la comunidad (llamado picacho) y está a 2 kilómetros de distancia aproximadamente, mismo que es sembrado cada año y fumigado con plaguicidas. La poza de agua (ushe), está ubicada entre tres terrenos usados cada año para las actividades agrícolas y el arroyo también se encuentra entre parcelas, además, proviene de otras comunidades dedicadas a la misma labor (Tabla 5).

En la tercera temporada se tomaron muestras de cuatro pozos (azul, el brocal, tello y el pozo de agua potable) y una poza (ushe) (Figura 5). En todos los casos se tomaron 6 litros de agua para los diferentes análisis.

Tabla 5. Puntos seleccionados en las tres temporadas muestreadas.

Sitio	Número de muestra por temporada			Criterio de selección del sitio
	Seca	Lluvia	Fría	
Pozo el azul	1	1	1	El pozo se encuentra en una barranca la cual, atraviesa parcelas sembradas.
Pozo el brocal	1	1	1	Este pozo se encuentra en la misma barranca que el pozo azul y suministra agua a 7 hogares.
Pozo de agua potable	1		1	Se localiza en la misma barranca que los anteriores pero en la parte baja, suministra agua a la comunidad.
Arroyo	1	1		Es el arroyo principal de la localidad, está situado entre parcelas de sembradío y atraviesa otras comunidades dedicadas a la agricultura. En el tiempo de estiaje se seca y solo quedan pequeñas pozas de agua en las partes más bajas.
Pozo tello		1	1	Este pozo se localiza dentro del terreno de una vivienda, sus dueños lo usan para consumo doméstico y para beber.
Poza el ushe		1	1	Agua superficial que aumenta su volumen en tiempo de lluvias y disminuye notablemente en tiempo de estiaje.
Total	4	5	5	



Figura 5. Sitios muestreados

3.3.4. Toma de muestras de agua.

La toma de muestras se realizó de acuerdo al procedimiento descrito en la norma NOM-014-SSA1-2014, se usaron frascos de vidrio ámbar lavados en el laboratorio con detergente neutro, enjuagados con agua destilada y disolventes orgánicos y horneados a 108 °C por 7 horas.

Una vez tomadas las muestras, estas fueron refrigeradas en una hielera, transportadas y almacenadas hasta su análisis.

3.3.5. Estándares, disolventes y otros materiales.

Los estándares de Diuron y Atrazina (Chem Service), se adquirieron en disolución (1000µg/ml en acetonitrilo; 99.9% y 100µg/ml en acetonitrilo 98.9%) respectivamente, algunos parámetros químicos de estos estándares se muestran en la Tabla 6.

Tabla 6. Fórmulas y pesos moleculares de los herbicidas de estudio.

Herbicida	Fórmula	P.M (g/mol)	Solubilidad en agua a 20 °C (mg/L)	Coefficiente octanol/agua a pH 7, 20°C	Constante de Henry a 25°C (Pa m ³ mol ⁻¹)	Tiempo de vida media (días)
Atrazina	C ₈ H ₁₄ Cl N ₅	215.68	35 (bajo)	2.7 (moderado)	1.5x10 ⁻⁴ (no volátil)	10 - 5824
Diuron	C ₉ H ₁₀ Cl ₂ N ₂ O	233.1	35.6 (bajo)	2.87 (moderado)	2.00x10 ⁻⁶ (no volátil)	90 -180

Se utilizó acetona, agua, metanol y acetonitrilo de grado HPLC y ácido fórmico de grado HPLC masas. Para las fases móviles se utilizó filtro nylon 47mm x 0.45µm (Supelco) y para las muestras un filtro de fibra de celulosa y acrodisco con membrana de teflón, PALL Life Sciences, Cat. No 4555 de 0.45µm para la etapa final de la extracción, la cual se realizó con tubos empacados de sílice modificada (300 mg de octadecilo-silica), C₈, de 3 ml, No 36780 (Waters). Con los estándares se prepararon disoluciones de trabajo a concentraciones de 50 ng/ml y 1000 ng/ml cada uno para su identificación.

3.3.6. Control de calidad de las determinaciones.

Para la identificación de los herbicidas se prepararon soluciones a distintas concentraciones hasta su detección, posteriormente para la cuantificación se prepararon siete distintas disoluciones y un blanco (0, 25, 50, 100, 200, 300, 400 y 436 ng/ml) para cada herbicida (Fraile, *et al.*, 2009). La validación del método analítico consideró los siguientes parámetros: linealidad, límite de detección y de cuantificación, así como la estimación de la eficiencia y precisión de la extracción de los analitos (Flores, *et al.*, 2011).

La linealidad de las gráficas se evaluó mediante la prueba ANOVA ($p < 0.05$) y el cociente de las varianzas de las respuestas de los diferentes puntos de la gráfica, respectivamente. El límite de detección para cada herbicida, se calculó usando el método Agilent Technologies 2012 y la concentración mínima detectable a partir de la masa del punto menos concentrado de la curva (25ng/ml). (Anexo III).

3.3.7. Preparación y análisis de muestra.

Un litro de agua de la muestra se pasó a través de un filtro de fibra de vidrio con vacío para eliminar cualquier partícula sólida suspendida, luego se acondicionó y activó la fase estacionaria C₈, mediante el paso de 5 ml de metanol seguido de 5 ml de agua (grado HPLC) a gravedad, después y sin secar se pasó la muestra de agua a través del cartucho C₈ a un flujo aproximado de 4 y 5 ml/min (Figura 6). Los plaguicidas retenidos se eluyeron posteriormente con 10 ml de metanol y se colectaron en un matraz bola y se concentraron en un rotaevaporador a 55 °C, el recirculador a 5 °C y 120 rpm. El extracto concentrado se filtró con un acrodisco y aforó a 1 ml con acetonitrilo. Finalmente se transfirió a un vial de inyección (Figura 6e) y se almacenó a 4 °C hasta su análisis (Fraile, *et al.*, 2009).

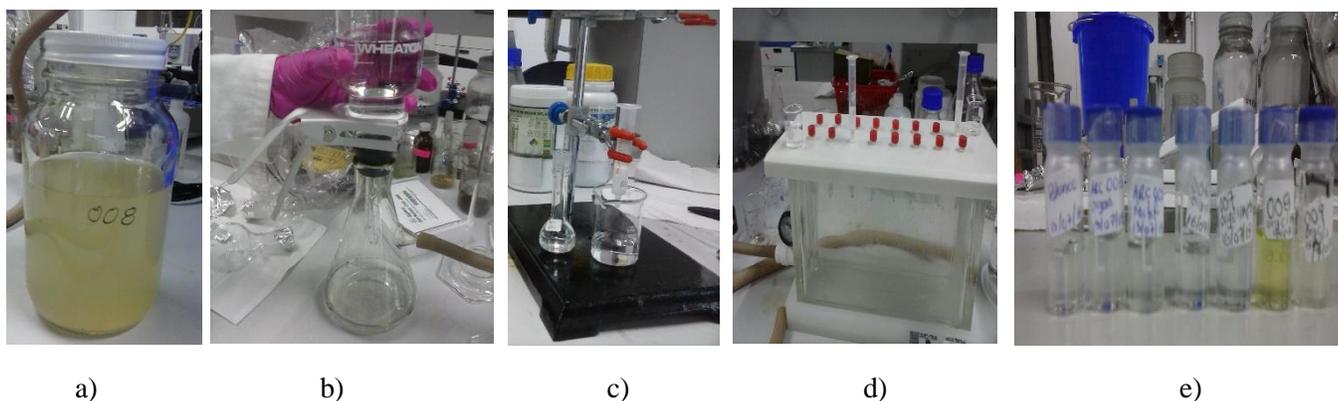


Figura 6. Preparación de muestra. a) Muestra de agua, b) filtración de muestra, c) Activación de cartucho, d) Extracción de muestra en fase sólida, e) Muestras preparadas para análisis.

Los análisis se realizaron en un cromatógrafo de líquidos (CL), acoplado a un detector de espectrometría de masas en tándem (MS), modelo MS Q-TOF G6545. Este equipo consta de un sistema de bombeo y de inyección automáticos usando una bomba binaria y espectrómetro de masas cuadrupolar y tiempo de vuelo (MS Q-TOF), se utilizó electrospray (ESI⁺) como modo de ionización. Se utilizó una columna de fase reversa C₁₈ 68x2 mm y un tamaño de partícula 4µm, la columna se termostató a 30°C. (Fraile, *et al.*, 2009).

Para la separación de los compuestos se utilizaron dos fases móviles: la composición de la fase móvil A fue una mezcla de agua/ácido fórmico (99.9:0.1 v/v), la fase B fue una mezcla de acetonitrilo/ácido fórmico (99.9:0.1 v/v). Las fases se filtraron con nylon 0.45 µm x 47 mm, posteriormente se llevaron 20 minutos a ultrasonido. El caudal fue de 0.25 mL/ min, los gradientes utilizados fueron los siguientes: 0 min, 25% de A; 6 min, 80% de A; 10 min, 25% de A.

En cuanto a las condiciones de operación del detector, la temperatura de la fuente de iones se fijó en 350 °C y el voltaje del capilar en 3,000 V, el gas de colisión fue Nitrógeno a una presión aproximada de 35 psig, el caudal del gas de ionización a presión atmosférica fue 0.250 ml/ min.

Para evaluar la eficiencia de recuperación, una muestra de agua se dividió en dos partes, una de ellas se fortificó con 20µl de una solución stock a 5,000 ng/mL mientras que la otra no fue adicionada, ambas siguieron el mismo proceso de extracción y preparación, finalmente se comparó el área de ambas muestras para conocer qué porcentaje de la masa agregada había sido recuperada (Anexo IV).

Las concentraciones ambientales de los plaguicidas se calcularon por interpolación de las gráficas de calibración obtenidas con un estándar externo, los valores de abundancia reportados para cada muestra (área) fueron convertidas a valores de concentración, estas áreas se dividieron entre el valor de la pendiente de la regresión ponderada y el volumen de muestra (en L), multiplicada por los porcentajes de recobro para cada temporada.

3.3.8. Interpretación estadística de los resultados.

Los resultados del cuestionario se analizaron a través de la estadística descriptiva (frecuencia y medias), para la interpretación de resultados de los parámetros físico químicos se aplicó estadística no paramétrica, se aplicó la prueba de Mann-Whitney para comparar la mediana de los datos de dos muestras y se usó la prueba estadística Kruskal-Wallis para determinar si las medianas de los parámetros medidos difieren entre las tres temporadas y para comparar las medianas de concentraciones de los herbicidas en cada temporada. La relación entre los parámetros medidos y los herbicidas se observó con una matriz de correlación (mediante el coeficiente de correlación de *Spearman*), seguido de un diagrama de clúster para la verificación de los resultados. En todas las pruebas se usó un nivel de confianza de 95% y $\alpha=0.05$. Este análisis estadístico se realizó con el programa *Statgraphics* versión centurión XVI. II.

CAPITULO 4

4.1. Resultados.

4.1.1. Selección de herbicidas.

El análisis de la información muestra que al menos siete ingredientes activos son usados, de los cuales el paraquat es la sustancia más empleada seguido del crosser, atrazina y picloram (Figura 7).

En general se encontró que el tipo de agricultura que se practica es totalmente de temporal (Anexo II) ya que no hay sistemas de regadío en la comunidad, el cultivo que predomina es el de maíz con aproximadamente 202 toneladas cosechadas cada año, seguido del ajonjolí y calabaza. La superficie cultivada por agricultor es en promedio (66.67% de los agricultores encuestados) entre 1 y 2 ha y el principal uso de su cosecha es para autoconsumo, seguido de venta y crianza de animales. Este instrumento, mostró también que el 100% de los agricultores encuestados usan herbicidas para atacar a las malezas, consideradas como un factor importante en el rendimiento de sus cosechas. Casi el 60% admitió usar más de 5L de herbicidas por hectárea, el 81% aceptó tener un cuerpo de agua cercano a sus parcelas, pero solo el 11% admitió que esta agua se usa para consumo humano.

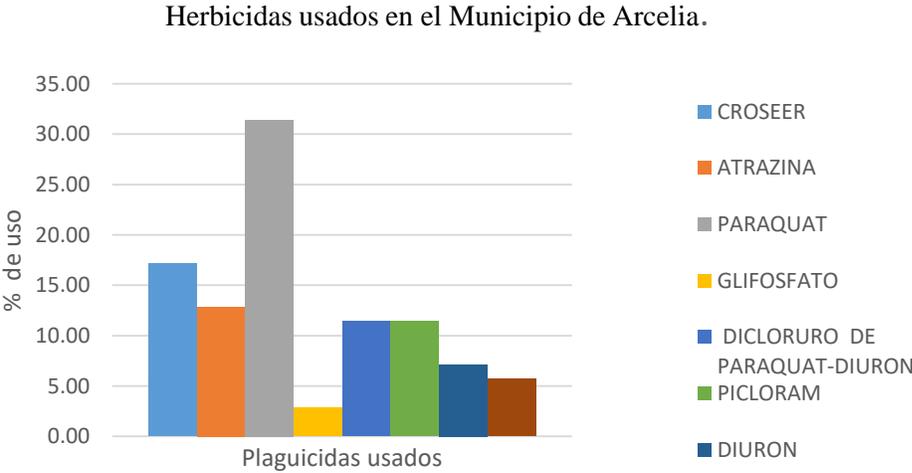


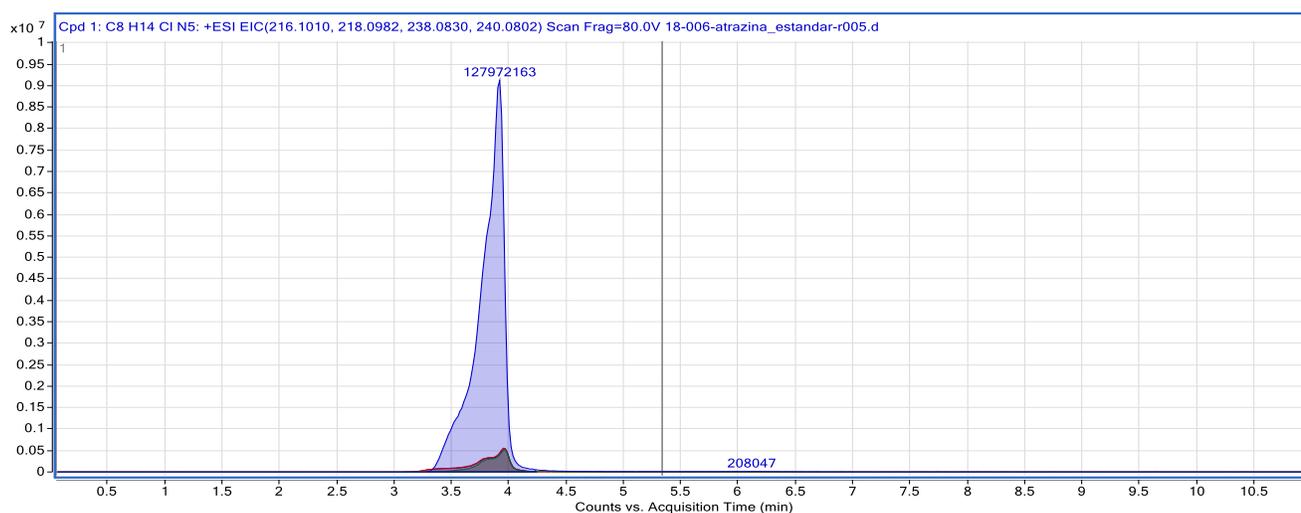
Figura 7. Herbicidas usados en el Municipio de Arcelia.

4.1.2. Identificación de herbicidas por cromatografía de líquidos y espectrometría de masas.

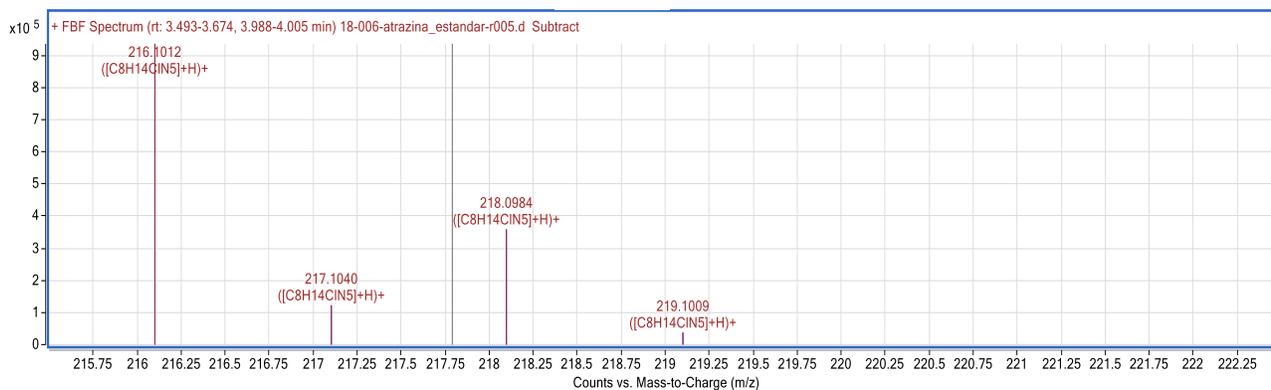
La presencia de los herbicidas atrazina y diuron se confirmó mediante su tiempo de retención como se observa en los cromatogramas obtenidos (Figura 8a y Figura 9a) y se confirmó inequívocamente a través del patrón de fragmentación de su espectro de masas que proporcionó la relación masa/carga exacta (Figura 8b y 9b) y la puntuación para cada herbicida (Tabla 7 y 8).

Tabla 7. Resultados de la relación m/z, masa objetivo y puntuación para cada réplica del herbicida atrazina.

Réplica	fórmula	m/z	masa obtenida	masa objetivo	puntuación
r004	C ₈ H ₁₄ Cl N ₅	216.1012	215.094	215.0938	99.07
r005	C ₈ H ₁₄ Cl N ₅	216.1013	215.094	215.0938	98.52



a)

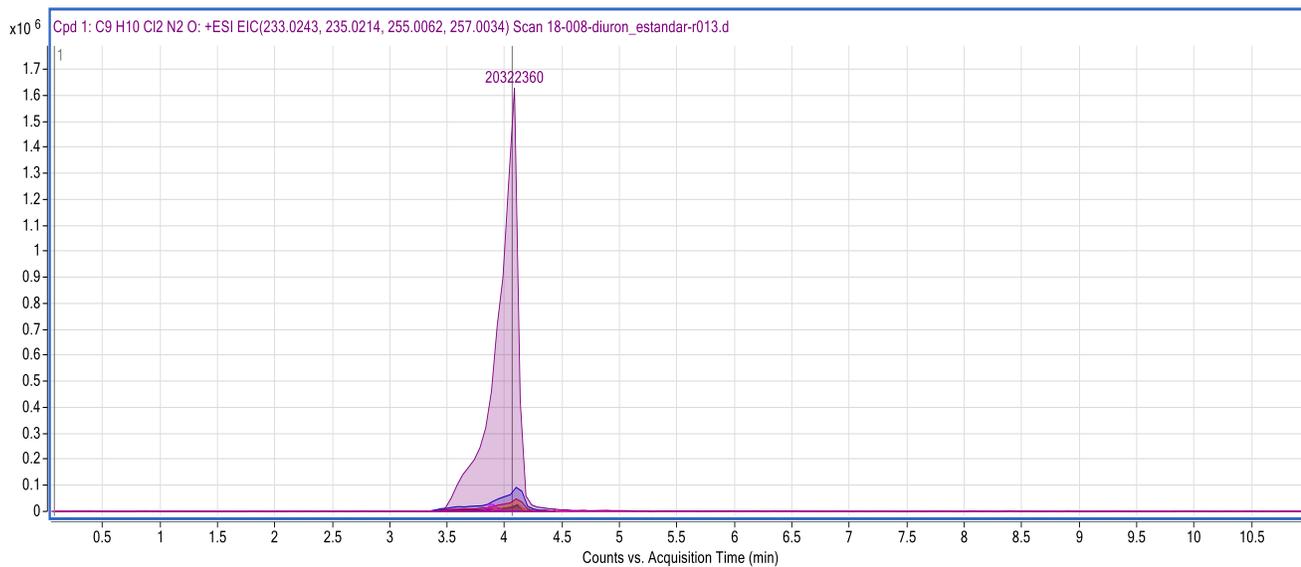


b)

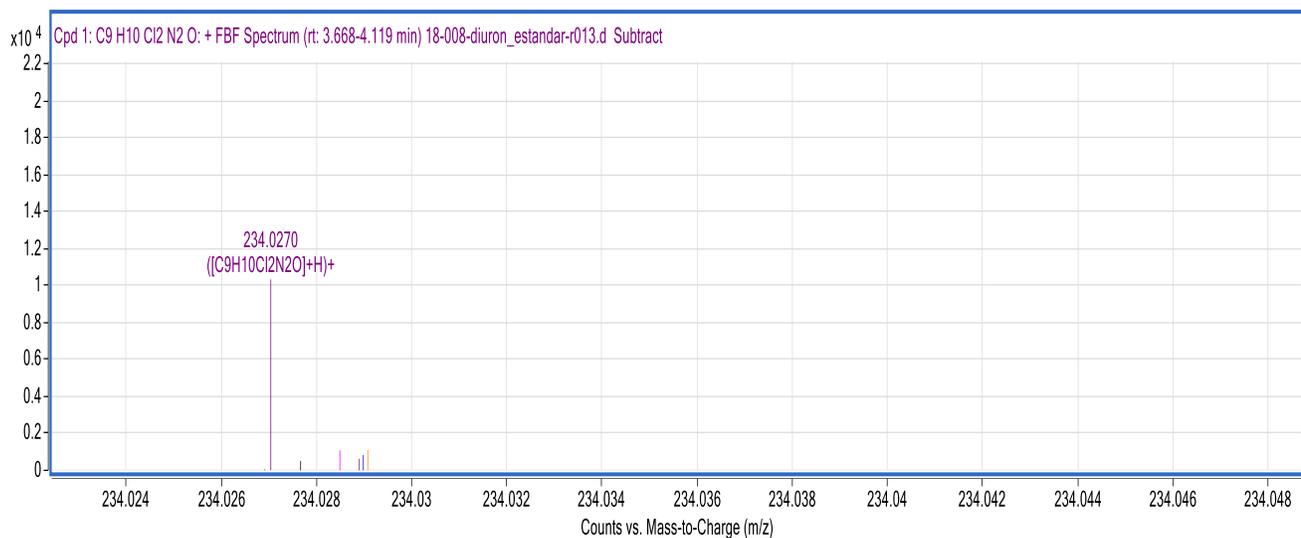
Figura 8. herbicida Atrazina, a) Cromatograma, b) Espectro de masas.

Tabla 8. Resultados de la relación m/z, masa objetivo y puntuación para cada réplica del herbicida Diuron.

Réplica	fórmula	m/z	masa obtenida	masa objetivo	puntuación
r013	C ₉ H ₁₀ Cl ₂ N ₂ O	233.0243	232.0167	232.017	99.42
r014	C ₉ H ₁₀ Cl ₂ N ₂ O	233.0243	232.0171	232.017	99.24



a)

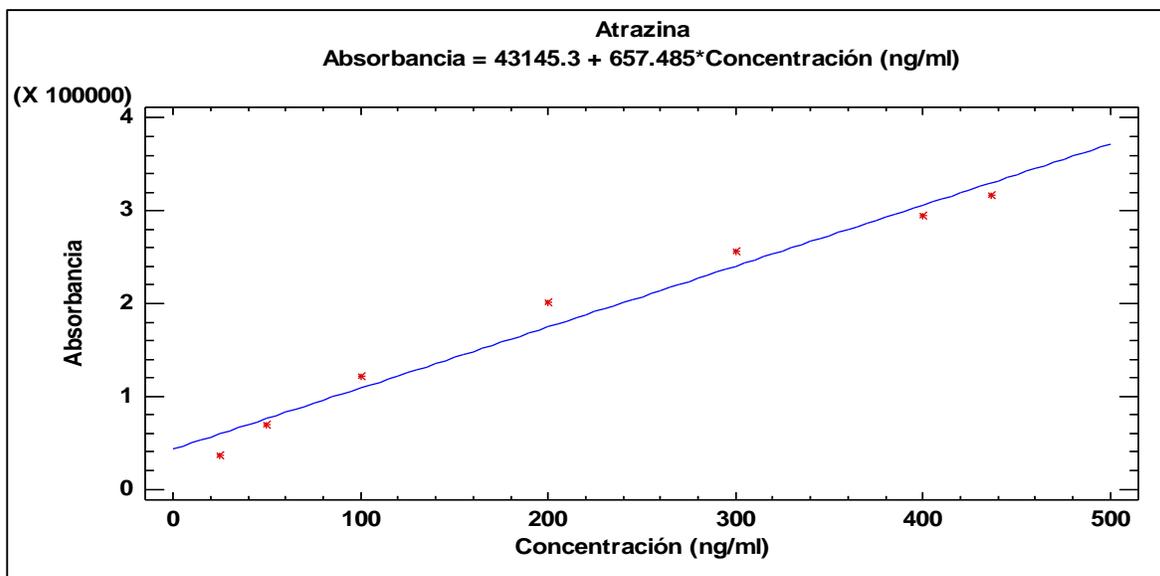


b)

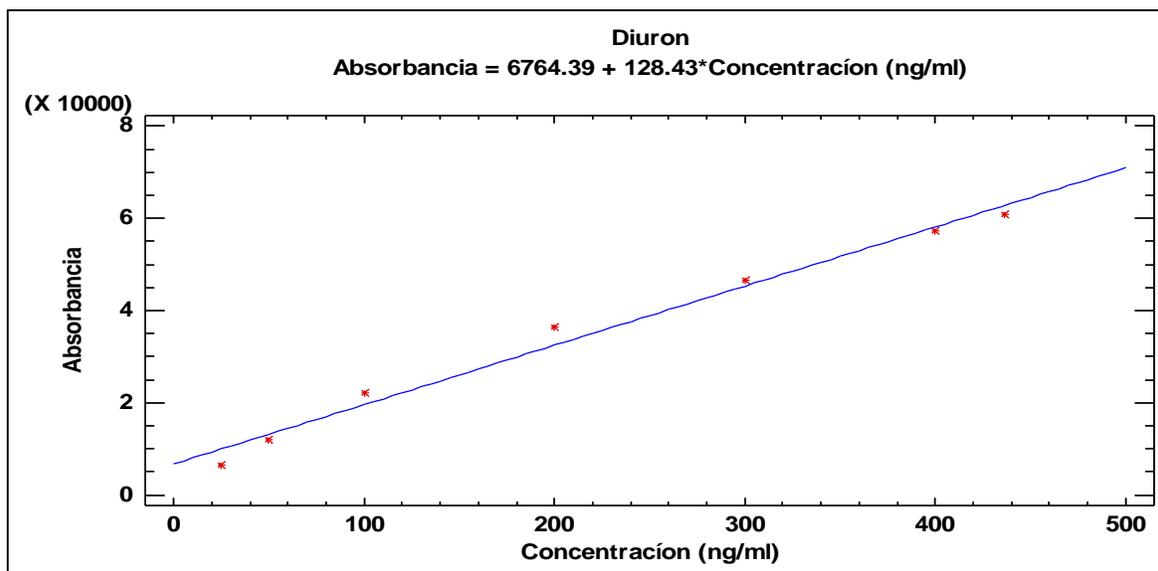
Figura 9. herbicida Diuron, a) Cromatograma, b) Espectro de masas.

4.1.3. Desempeño del método analítico.

El método cromatográfico acoplado a espectrometría de masas facilitó la identificación y cuantificación confiable de Atrazina y Diuron. El método instrumental tuvo respuesta proporcional en las distintas concentraciones ensayadas con coeficientes de determinación de 0.9782 y 0.98505 ($p < 0.05$), respectivamente (Figura 10). La comparación de las varianzas de la respuesta a través de las diferentes concentraciones mostró que las varianzas son heterocedasticas (con $\alpha = 0.05$ y $n-1$ GL), (ANEXO III).



a)



b)

Figura 10. Gráficas de calibración a) herbicida atrazina, b) herbicida diuron.

Los límites de detección del método para ambos herbicidas fueron 1.05 ng/L para atrazina y 1.88 ng/L para diuron (Anexo IV), mientras que los porcentajes de recobro (Anexo V), fueron satisfactorios en lluvia (Tabla 9).

Tabla 9. Porcentajes de recobro de los herbicidas en las dos temporadas de muestreo.

Compuesto	% de recobro (lluvia)	% de recobro (Fría)
Atrazina	107.17	8.33
Diuron	96.15	4.66

En la temporada fría los bajos recobros se pueden atribuir a varios factores, volatilización de los herbicidas (ya que habían transcurrido 4 meses desde la preparación de la mezcla), los altos valores de dureza y conductividad indican presencia de sales, estas pueden poseer una gran capacidad de adsorción de compuestos orgánicos, debido a la naturaleza hidrofóbica de estas sustancias (Agudelo, *et al.*, 2013). Algunos autores (Romero, *et al.*, 2005), han reportado bajos porcentajes de recobros en muestras con plaguicidas contribuyendo estos resultados a la polaridad de los plaguicidas y el pH del agua, a mayor alcalinidad hay riesgo de degradación de los plaguicidas.

4.1.4. Evaluación de la calidad del agua.

4.1.4.1. Niveles ambientales y conformidad con la normatividad.

La tabla 10 muestra los resultados de los parámetros físico químicos medidos para determinar la calidad del agua, en base a las normas (NOM-127-SSA1-1994, NOM-041-SSA1-1993) y el Reglamento de Calidad de Agua Potable N°32327 de la Presidencia de la República y el Ministerio de Salud de Costa Rica), que establecen los límites máximos permisibles de parámetros de calidad de agua potable (Tabla 12).

En general se encontró que la mayoría de los valores individuales de los parámetros medidos están conforme a la normatividad mexicana (Tabla 11). Una excepción es la conductividad, en la que los valores determinados fluctúan entre 377 y 829 $\mu\text{S}/\text{cm}$. La NOM-127-SSA1-1994 no establece un valor límite mínimo permisible para oxígeno disuelto, sin embargo, en los criterios ecológicos CE-CCA-001 (1989, SEMARNAT) el valor mínimo establecido es de 4 mg/L, que fue superado principalmente en las pozas El Arroyo y Ushe (Tabla 12).

4.1.4.2. Variación temporal.

La temperatura fue inferior a 30 °C en todas las muestras con valores que oscilaron entre 25.2 y 28.4 °C (Tabla 10), siendo este último valor, el más alto encontrado en el pozo de agua potable en la temporada

fría (Tabla 11). Los promedios de temperatura indican que los mayores valores de este parámetro se registraron en la temporada seca (abril), uno de los meses más calurosos en la región, aunque sin diferencias significativas ($p>0.05$), entre las temporadas estudiadas.

Tabla 10. Promedio de parámetros físico químicos medidos.

Parámetro	N	mínimo	máximo	mediana	σ	promedio	Coefficiente de variación %
Temperatura (°C)	14	25.2	28.4	26.9	1.0	26.9	3.7
pH	14	5.84	8.14	7.0	0.6	7.0	8.8
Conductividad ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	14	377	829	632.5	129.7	633.8	20.5
Oxígeno disuelto (ppm)	14	0.74	7.83	2.5	2.4	3.4	71.7
Dureza total	14	70.89	364.8	280.0	107.7	237.2	45.4
Dureza de calcio	9	84	262	152.0	55.5	168.4	33.0
ST	9	0.418	38.6	0.5	14.6	11.9	122.7
SVT	9	0.115	18.57	0.2	9.1	7.7	118.7
Turbiedad (NTU)	10	0.4	86.2	0.6	26.9	9.8	274.2
DQO	10	3	700	15.5	218.6	101.0	216.5
Alcalinidad total	4	116	158.26	119.7	20.1	128.4	15.6

σ : desviación estándar.

S.T: Sólidos Totales.

S.V.T: Sólidos volátiles Totales.

Por el contrario, el pH muestra variabilidad significativa ($p<0.05$), los valores ligeramente ácidos se obtuvieron en la temporada de lluvia, este efecto de la temporada es atribuido al ingreso de fertilizantes en el periodo de siembra (Strong *et al.* 2000).

Los valores de conductividad fluctuaron entre 377 y 829 $\mu\text{S}/\text{cm}$, encontrándose por encima del límite establecido por la norma en todos los sitios analizados y en las tres temporadas, este parámetro parece ser también afectado por las condiciones ambientales con los valores más altos en temporada fría, seguido por seca y lluvia (Figura 11b). En promedio los valores de oxígeno disuelto son más altos en lluvia, seguidos por seca y fría, en la temporada seca se encontró el valor que supera el establecido por los criterios ecológicos SEMARNAT, esto ocurrió en el sitio el arroyo, con un valor de 4.97 mg/L, mientras

que en la temporada de lluvia los sitios fueron poza el ushe (7.17 mg/L) y el arroyo nuevamente (7.83mg/L) y en la temporada fría otra vez la poza el ushe (7.33 mg/L). En cuanto a la dureza total, este parámetro osciló entre 70.89 y 364.8 mg/L, siendo la temporada fría la que presenta los mayores valores de este parámetro, el diagrama de clúster (Figura 12), muestra la relación entre variables, como se observa con la conductividad del agua, que está relacionada con la concentración de las sales en disolución.

Los valores encontrados de dureza cálcica oscilan entre 84 y 262 mg/L, considerando la clasificación de la Organización Mundial de la Salud (OMS), el agua del arroyo en la temporada de lluvia se clasifica como medianamente dura, el pozo de agua potable y el arroyo en la temporada seca junto con el pozo azul, pozo tello y la poza el ushe en la temporada de lluvia se clasifica como dura y los pozos, azul y el brocal en la temporada seca y el brocal en la temporada de lluvia se clasifican como muy dura. Aunque la temporada seca presenta los valores más altos de este parámetro, no hay diferencia estadísticamente significativa ($p>0.05$) entre las temporadas analizadas.

Los valores de solidos totales oscilaron entre 0.4 y 38.6 (mg/L) y 0.11 y 18.57 (mg/L) para los volátiles, aunque estos parámetros no están normados son bajos tomando como referencia el valor máximo de solidos disueltos totales (500 mg/L) por la NOM-127-SSA1-1994, no hay diferencias significativas ($P>0.05$) entre temporadas para este parámetro.

La claridad del agua (color aparente), es muy importante principalmente cuando está destinada al consumo del ser humano, la NOM-127-SSA1-1994 establece un máximo de 5 NTU para agua de consumo humano, este parámetro está dentro del límite marcado por la norma, excepto la poza el ushe en la temporada de lluvia (86.2 NTU), este resultado se puede atribuir a que la poza se localiza entre parcelas y su cauce proviene de otras localidades, aunque no se usa para beber podría afectar la vida de las especies que habitan en ella.

Los valores encontrados de DQO oscilan entre 3 y 700 mg/L, la poza el ushe y el arroyo en la temporada de lluvia, fueron los sitios con los valores más altos de este parámetro, con 200 y 700 mg/L respectivamente.

Tabla 11. Parámetros físico químicos medidos en cada punto de muestreo en las tres temporadas.

Temporada	Sitio	Temperatura (°C)	pH	Conductividad (µS/cm)	Oxígeno disuelto (ppm)	Dureza total	Dureza de calcio (CaCO ₃)	ST	SVT	Turbiedad (NTU)	DQO	Alcalinidad total
seca	Pozo azul	26.7	6.87	757	2.44	113.39	262	38.6	12.56			116
	pozo el brocal	26.4	6.96	639	2.56	91.29	216	26.63	18.54			117.5
	Pozo agua potable	27.8	7.31	577	2.72	70.89	176	19.14	18.56			158.26
	Poza agua (arroyo)	28.3	7.61	596	4.97	87.04	130	20.3	18.57			121.88
	Promedio	27.3	7.18	642.25	3.1725	90.65	196	26.16	17.0575	-	-	128.41
lluvia	Pozo azul	25.2	5.84	442	1.35	220	148			4.53	30	
	pozo el brocal	26.3	5.98	647	1.41	320	220			0.4	27	
	Pozo tello	27.5	6.57	626	2.08	324	152			0.43	15	
	Poza el ushe	27.6	6.58	377	7.17	184	128			86.2	200	
	arroyo	27.1	6.99	541	7.83	288	84			3.27	700	
	Promedio	26.74	6.392	526.6	3.968	267.2	146.4			18.966	194.4	
fría	Pozo azul	25.2	7.24	829	1.81	364.8		0.492	0.115	0.75	5	
	pozo el brocal	26.6	7.09	804	0.74	348.8		0.52	0.174	0.65	9	
	pozo tello	27.3	7.56	612	2.88	272		0.418	0.1439	0.62	5	
	pozo agua potable	28.4	7.2	773	1.9	336		0.5088	0.1862	0.58	3	
	poza el ushe	26.2	8.14	653	7.33	300.8		0.4642	0.1346	0.6	16	
	Promedio	26.74	7.446	734.2	2.932	324.48		0.4806	0.15074	0.64	7.6	

Tabla 12. Límites máximos permisibles de parámetros físico químicos en agua.

parámetro	LMP	Norma de referencia
Temperatura °C	18-30	Reglamento de Calidad de Agua Potable N°32327 de la Presidencia de la República y el Ministerio de Salud de Costa Rica
potencial de hidrógeno (pH)	6.5-8.5	NOM-127-SSA1-1994
Conductividad (µS/cm)	400	Reglamento de Calidad de Agua Potable N°32327 de la Presidencia de la República y el Ministerio de Salud de Costa Rica
Alcalinidad total (mg/L)	300	NOM-041-SSA1-1993
Sólidos disueltos totales	500	NOM-041-SSA1-1993
Dureza total como $CaCO_3$ (mg/L)	500	NOM-127-SSA1-1994
Turbiedad	5 NTU	NOM-127-SSA1-1994, OMS
oxígeno disuelto (mg/L)	4	Criterios ecológicos CE-CCA-001 (1989, SEMARNAT)

LMP: Límite máximo permisible.

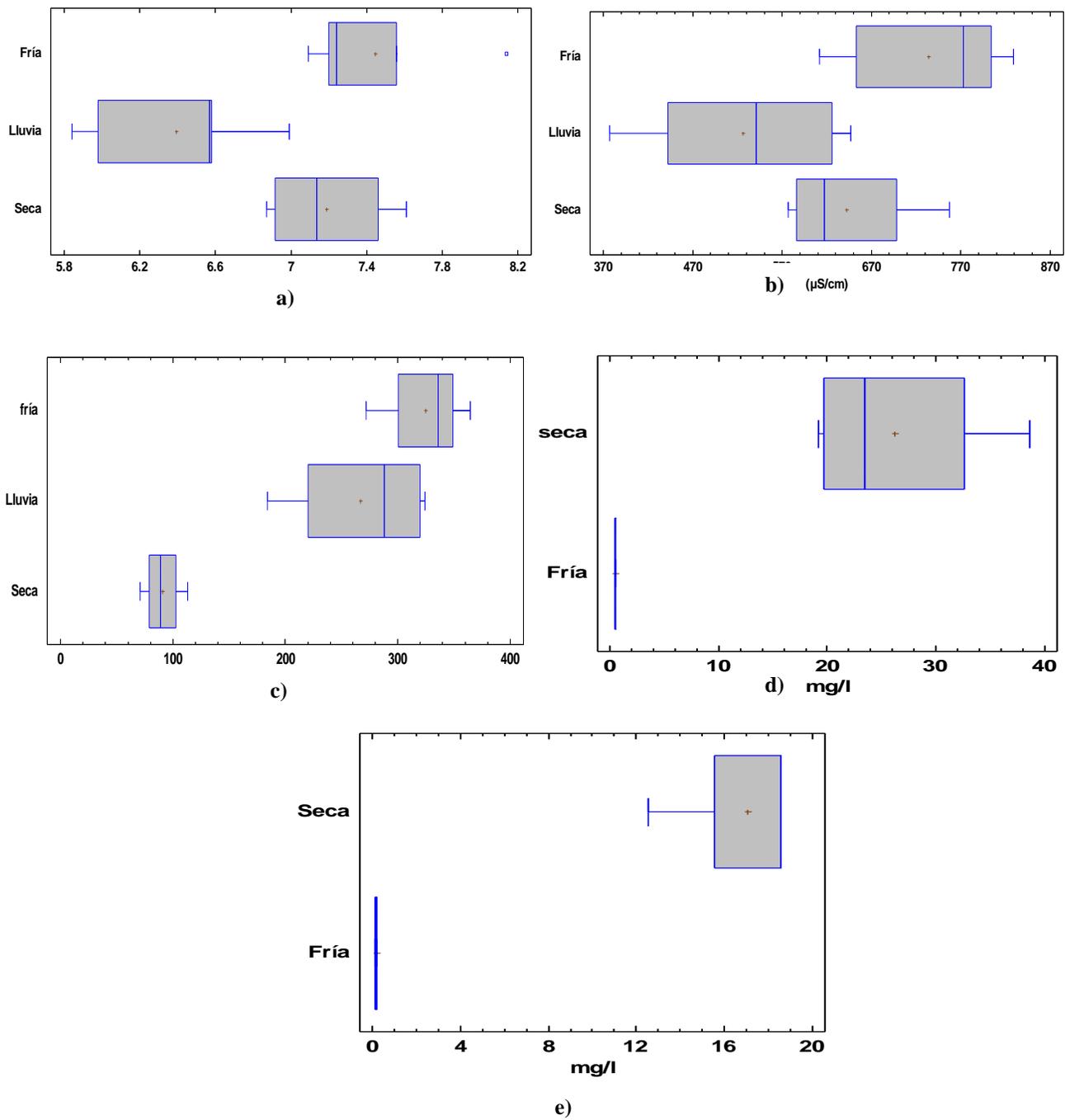


Figura 11. Medianas y medias de los parámetros con diferencia estadísticamente significativa a) pH, b) Conductividad, c) Dureza total, d) Sólidos totales y e) Sólidos volátiles totales.

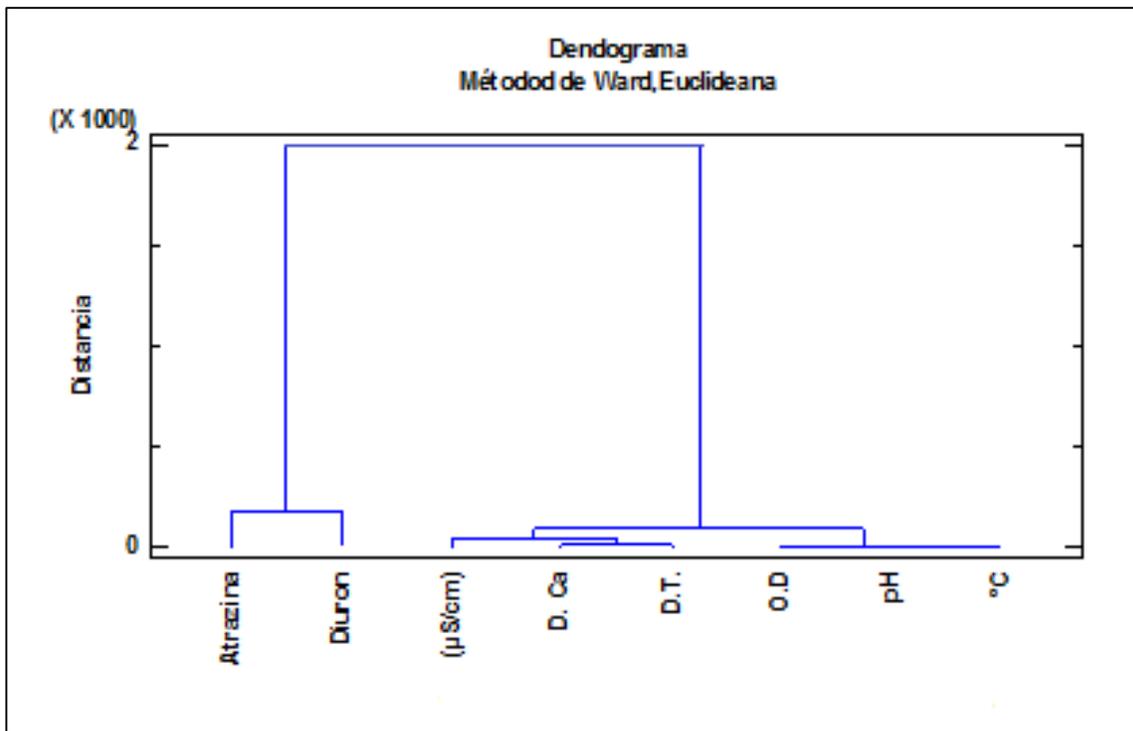


Figura 12. Diagrama de Clúster de los parámetros físico químicos.

4.1.4.3. Concentraciones ambientales de herbicidas en agua: variación temporal y sus posibles fuentes. El herbicida atrazina fue el compuesto más abundante con una concentración promedio de 150.18 ± 182.28 ng/L y un rango de 5.77 a 402.00 ng/L, mientras que el valor promedio para diuron fue 86.56 ± 100.56 ng/L con un rango de 15.45 a 157.66 ng/L. La frecuencia de determinación fue distinta entre temporadas, en lluvias se identificó atrazina en cuatro sitios, pozo el azul (286.15 ng/L), pozo el brocal (5.77 ng/L), pozo tello (12.07 ng/L) y el arroyo (44.92 ng/L), mientras que el diuron se encontró únicamente en el pozo el azul (15.45 ng/L) (Tabla 13). En la temporada fría, los herbicidas se encontraron en la poza el ushe, 402 ng/L (atrazina) y 157.66 ng/L (diuron). El valor de atrazina en el pozo azul en la temporada de lluvias, superó el límite máximo permisible en agua de consumo humano establecido por la Comunidad Europea (Tabla 14), los demás sitios están por debajo de los establecidos por la CE, EUA, Canadá, OMS, el proyecto NOM-México y EPA (Hansen, *et al.*, 2013). El diuron por su parte es un herbicida poco restringido y su concentración en ambas temporadas está por debajo del límite establecido por Canadá. La Figura 13 muestra las concentraciones encontradas para cada herbicida y su variación temporal.

Tabla 13. Estadística descriptiva de herbicidas.

Temporada	Sitios	Herbicidas	
		Atrazina [ng/L]	Diuron [ng/L]
Lluvias	Pozo azul	286.15	15.45
	Pozo el brocal	5.77	
	Pozo tello	12.07	
	Pozo de agua potable	44.92	
fría	Poza el ushe	402	157.66
	promedio	150.18	86.56
	σ	182.28	100.56
	mediana	44.92	86.56
	min	5.77	15.45
	Máx	402.00	157.66

σ : desviación estándar

Tabla 14. Límites permisibles de herbicidas en agua para consumo humano.

Plaguicida	Límites en agua para consumo humano (ng/l)							
	CE ¹	EUA	Canadá	OMS	NOM-127-SSA-19945	Proyecto NOM México	EPA	FAO
Atrazina	100	3000	5000	2000	-	2000	3000	3000
Diuron		-	150000		-	-	-	-

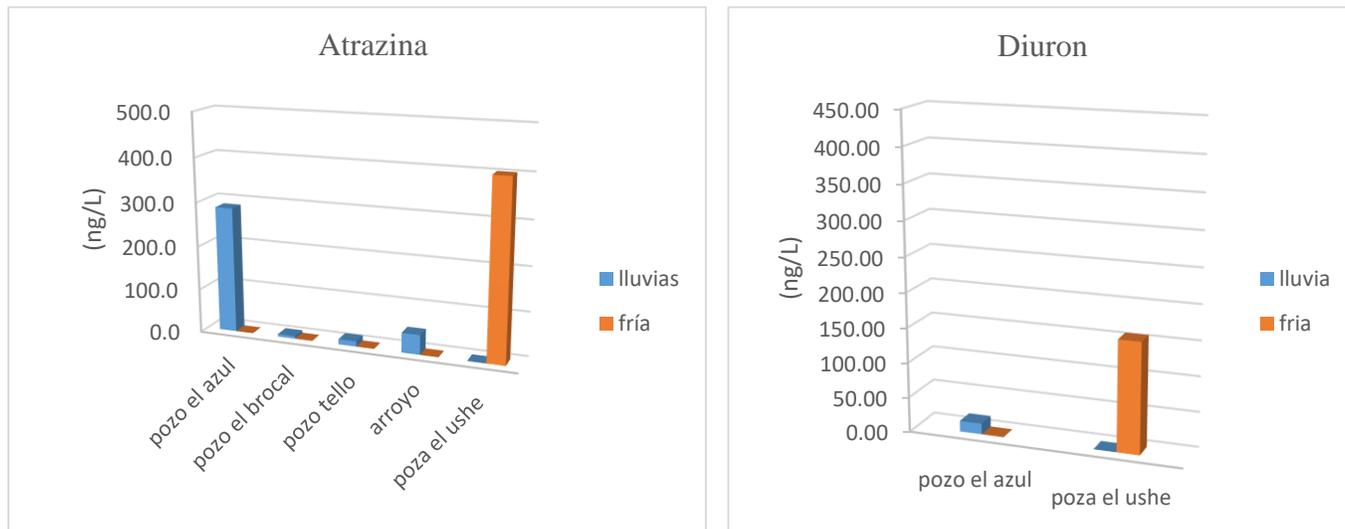


Figura 13. Concentraciones de herbicidas en temporadas de muestreo a) atrazina, b) diuron

4.2. Discusión.

El uso de agroquímicos en la agricultura ha contribuido a la contaminación de aguas superficiales y subterráneas, los resultados de este estudio sobre la presencia de herbicidas en agua, coinciden con estudios similares reportados por Farré y colaboradores (2007) en España, Fraile y colaboradores (2009), quienes encontraron residuos de atrazina y otros plaguicidas en cuerpos de agua procedentes de Navarra y Hansen y colaboradores (2013) encontraron atrazina en cuerpos de agua en México.

La mayor frecuencia de atrazina en lluvia, es posiblemente consecuencia de su reciente aplicación en el mes de muestreo (julio) y las bajas concentraciones en esta temporada se puede atribuir a efectos de dilución (Hansen, *et al.*, 2013). Las altas concentraciones de los herbicidas en la temporada fría (noviembre), podrían estar indicando acumulación de los mismos después de las aplicaciones realizadas en los meses posteriores del sembrado. Este patrón es muy similar a lo encontrado por Mobaser y colaboradores (2012), ellos hallaron que las lluvias abundantes y la aplicación de riegos excesivos, aumenta el riesgo de migración de herbicidas hacia cuerpos de agua por procesos de escurrimiento e infiltración. Esto ha sido también demostrado que posterior a la aplicación de la atrazina en suelos los eventos de lluvia favorecen su transporte por escurrimiento (Correia *et al.* 2007). Este mismo resultado encontró Ortiz y colaboradores (2013), quienes mencionan que, a través de procesos de infiltración, los plaguicidas pueden ser arrastrados por la lluvia hasta alcanzar cuerpos de agua, debido a que la degradación de atrazina en agua es lenta también permanecerá por mucho tiempo en el agua subterránea.

La Tabla 15 muestra algunos estudios donde se ha encontrado residuos de atrazina y diuron en cuerpos de agua. Los valores encontrados de los herbicidas en este estudio están dentro de las concentraciones encontradas por otros autores. Echeverry y colaboradores (2015), encontraron residuos de diuron en agua superficial en Cali Colombia, en su estudio encontraron concentraciones del herbicida inferiores a 1000 ng/L. Para atrazina se han reportado varios estudios y diferentes concentraciones, la mayoría de ellos superan las concentraciones encontradas en este estudio, a excepción de Nödler y colaboradores (2013) y Flores y colaboradores (2011), quienes reportan concentraciones de 31-41 (ng/L) y 20-48 (ng/L), en Turquía y Venezuela, respectivamente, en México Hansen y colaboradores (2013), reportaron concentraciones de atrazina de mas de 21000 ng/L en agua subterránea y 15010 ng/L en agua superficial.

Tabla 15. Valores reportados de concentraciones de atrazina y diuron en cuerpos de agua (ng/L)

Cuerpo de agua	lugar	Concentración (min-máx.)	Referencia
Diuron			
Agua superficial y subterránea	Guerrero, México	15.45-157.66	Este estudio
Agua superficial	Cali, Colombia	< 1000	Echeverry <i>et al</i> (2015)
Atrazina			
Agua superficial y subterránea	Guerrero, México	5.77-402	Este estudio
Subterráneo	Cuenca del río Baiyangdian, Chin	400 – 3290	Ye, <i>et al.</i> , (2001)
Subterráneo	Estambul y Dardanelos, Turquía	31 –41	Nödler. <i>et al.</i> , (2013)
Subterráneo	Zona Agrícola de Referencia, México	6230 – 21260	Hansen, <i>et al.</i> , (2013)
Superficial	Zona Agrícola de Referencia, México	4620 – 15010	Hansen, <i>et al.</i> , (2013)
Superficial	Laguna costera, Norte Adriático, Italia	2400 – 8200	Carafa, <i>et al.</i> , (2007)
Subterráneo	Estados Unidos de América	100 – 88000	Readman, <i>et al.</i> , (1993)
Acueducto	Zona agrícola del Estado Mérida, Venezuela	20-48	Flores, <i>et al</i> (2011)

Fraille y colaboradores (2009), encontraron residuos de atrazina con concentraciones de 400 ng/L (similares a este estudio), en muestras de agua procedentes de Navarra España, en su estudio encontraron que las concentraciones más altas de este herbicida fueron en invierno (diciembre-marzo). Según estudios de Schottler *et al.* (1994), entre el 55 y el 80 por ciento de la esorrentía de plaguicidas tiene lugar en el mes de junio.

Por otra parte, el coeficiente de partición n-octanol/agua (KW) y las constantes de la Ley de Henry son utilizados para prever la presencia de un plaguicida en el ambiente acuático (Orta, 2002). Atrazina y diuron presentan coeficientes de partición moderados y son compuestos no volátiles (según sus valores de constantes de la Ley de Henry), lo que indica que pueden persistir prioritariamente entre el suelo y el agua y no migrar al aire (Hansen, *et al.*, 2013).

La variación de los valores de pH en las tres temporadas, puede indicar el ingreso de fertilizantes (Strong *et al.* 2000), en la comunidad de estudio, estos productos son usados cada año como fuente de nutrientes para los cultivos, durante los meses de julio a septiembre la aplicación de fertilizantes y plaguicidas es constante, aunque en este estudio no se analizó esa influencia se ha demostrado que también esa actividad aumenta la migración de la atrazina debido a que la presencia tanto de carbono como de nitrógeno limitan su biodegradación, ya que los microorganismos del suelo utilizan los fertilizantes como fuentes de carbono y nitrógeno más disponibles en lugar de emplear los contenidos en la molécula de atrazina (Garcés *et al.* 2007).

Los altos valores de conductividad indica que los sitios analizados tienen alta presencia de iones, lo que permite relacionarlas con las sales disueltas, esta fuerte relación se observa en el diagrama de clúster (Figura 12) y se corrobora con las correlaciones de Spearman (Anexo VI). Robles y colaboradores (2002), mencionan que el grado de mineralización está relacionado con la geología y tipo de suelo, así como la presencia de sustancias solubles. Los altos valores de conductividad están asociados también a la presencia de plaguicidas, fertilizantes y descargas de aguas residuales (Pérez & Rodríguez, 2008), esta relación pudiera explicar los resultados de alta conductividad y presencia de herbicidas en el agua.

Müller y colaboradores (2012) encontraron que la conductividad hidráulica y la capacidad de retención del suelo influyen en la migración de la atrazina.

Las concentraciones encontradas en este estudio no superan los límites máximos permisibles para estos herbicida establecidos por las Normas y países que lo regulan, a excepción de la normatividad Española, sin embargo, en el momento en que los mecanismos de defensa y detoxificación de una persona expuesta no sean suficientes como para compensar la acción tóxica se produce el efecto nocivo que da lugar a manifestaciones crónicas y en caso de una dosis mayor, manifestaciones de tipo agudo (Sánchez, 2008). Aunque las concentraciones encontradas en este estudio están por debajo de las Normas, el hecho de encontrarlos presentes en el agua sugiere un monitoreo constante de estos y otros sitios cercanos para estudiar más a profundidad su comportamiento y considerar su presencia quienes hacen consumo directo de ella.

CAPITULO 5.

5.1. Conclusiones.

- El uso y manejo de herbicidas tiene una estrecha relación con el grado de conocimiento y responsabilidad en los procesos de aplicación del cual se genera el riesgo de intoxicación de las personas que tienen contacto directo con ellos y el deterioro del ambiente.
- El afán de obtener mejores resultados en las cosechas ha hecho que los agricultores incrementen las dosis de aplicación, recurran a la mezcla de herbicidas y se generen problemas de contaminación que afecten a la salud ante el desconocimiento de las consecuencias del consumo de agua contaminada con plaguicidas.
- El método descrito para el análisis de los plaguicidas de estudio resultó confiable para su identificación y cuantificación, en adición a la separación, la técnica proporciona información estructural que favorece la identificación inequívoca del compuesto.
- La detección de atrazina y diuron en cuerpos de agua superficial y subterránea, indican que los plaguicidas probablemente se transportaron desde el sitio de aplicación.
- La atrazina está presente en mayor proporción y concentración que diuron en los sitios analizados.
- La presencia de herbicidas en agua se puede atribuir a su solubilidad, frecuencia e intensidad de las lluvias, concentración del herbicida, su potencial de degradación y tiempo transcurrido desde la aplicación del herbicida y muestreo.
- La variabilidad de los límites máximos permisibles de los herbicidas atrazina y diuron en los países que los regulan, sugiere que no existe un acuerdo ampliamente reconocido sobre los efectos adversos que causan éstos y otros herbicidas y en qué concentraciones.
- Todos los puntos de muestreo se encuentran cercanos a parcelas de cultivo lo cual puede incidir en el arrastre o infiltración de contaminantes.

5.2. Perspectivas

Después de realizar el presente trabajo, analizar los resultados y comprarlos con otros estudios similares se puede recomendar varias cosas para mejora del mismo y de futuras investigaciones.

Realizar muestreos en sitios diferentes a los analizados en este estudio y de ser posible muestrear cada bimestre o trimestre, para así poder observar la persistencia o variabilidad de los herbicidas en las temporadas.

Para entender mejor la ruta de los herbicidas en un medio, sería necesario estudiar las propiedades y características del suelo donde fueron aplicados, el destino de un plaguicida está estrechamente relacionado con estas propiedades, ya que es allí donde pueden adsorberse, degradarse o lixiviarse (Orta, 2002).

Implementar un programa de capacitación en la comunidad de estudio sobre el uso y manejo de plaguicidas.

Dar a conocer los resultados de este estudio a las autoridades Municipales para que tomen acciones sobre el uso desmedido e inconsciente de plaguicidas.

Este estudio puede contribuir como evidencia para la implementación de futuras políticas públicas sobre el uso de sustancias químicas en la agricultura, así como implementar buenas prácticas agrícolas e implementar el reemplazo de estos herbicidas por otros menos tóxicos y similarmente efectivos.

En investigaciones futuras sería interesante estudiar un mecanismo de desintegración o eliminación de los herbicidas encontrados para el uso seguro del agua.

5.3. Referencias

Agudelo, D.M. y otros, 2013. Influencia de las condiciones fisicoquímicas del sedimento y la interfase agua-sedimento en la transferencia experimental del o,o-dietil o- 3,5,6 tricloro-2-piridinil fosforotiato (clorpirifos) y el 3,5,6 tricloro-2-piridinol (tcp), en el embalse riogrande II. *Revista Ingenierías Universidad de Medellín*, XII (23), pp. 13-22

Alfonso, M., Martínez, R. & Urdanivia MDLA. 1984. Descomposición del herbicida diuron por acción de los microorganismos de un suelo Ferralítico Amarillento Lixiviado. *Revista Ciencias de la Agricultura* I (9), pp.99-104.

Álvarez, A. y otros, 2006. Índice de calidad del agua en la cuenca del río Amajac, Hidalgo, México: Diagnóstico y Predicción. *Revista Internacional de BOTANICA EXPERIMENTAL* 75(1), pp.71-83.

Alvear, M., E., L., Anali, R. G. & Nelson, E. N., 2000. Efecto de la Aplicación de Herbicidas en Condiciones de Campo. *Departamento de Ciencias Químicas*, I(1), pp. 64-76.

Aparicio, V., Gonzalo, E. S. & Costa, J. L., 2017. *Colección divulgación*. Primera ed. Argentina: INTA, 2017.

APHA-AWWA-WPCF, 1992. *Métodos normalizados para el análisis de aguas potables y residuales*. Primera ed. Madrid: Ediciones Díaz de Santos.

Asela, M. D. p., Susana, S. & E., P. D., 2014. Efecto de los plaguicidas en el medio ambiente y la salud. *Revista de investigacion*, III(37), p. 16.

Badii, M. & Varela, S., 2008. Insecticidas Organofosforados: Efectos sobre la salud y el Ambiente. *Culcyt//Toxicología de Insecticidas*, I(28), pp. 5-17.

Barioglio, C. F., 2006. *Diccionario de las ciencias agropecuarias*. Primera ed. Argentina: Brujas.

Benítez, P. & Miranda, L., 2013. contaminación de aguas superficiales por residuos de plaguicidas en Venezuela y otros Países de Latinoamérica. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, I(29), pp.7-23.

Bravo, V., De la cruz, E., Berrocal, S. & Ramírez, F., 2016. *Importancia de los plaguicidas: peligros agudos en salud y efectos cancerígenos*. Costa Rica: s.n.

Chávez, L. A. y otros, 2018. análisis regional de la contaminación por plaguicidas organoclorados en leche humana en guerrero, México. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, II(34), pp. 225-235.

Correia, F.V. y otros, (2007). Atrazine sorption and fate in a Ultisol from humid tropical Brazil. *Chemosphere* 67, 847-854. F.V.

Córtex, P. y otros, 2008. Síntomas ocasionados por plaguicidas en trabajadores agrícolas.. *Revista Médica del Instituto Mexicano del seguro Social*, 46(2), pp. 145-152.

- Da, D., & Hermosín, M. C. (n.d.). Agricultura y plaguicidas.
- Damalas, C. A., & Eleftherohorinos, I. G. (2011). Pesticide Exposure , Safety Issues , and Risk Assessment Indicators, 1402–1419. <https://doi.org/10.3390/ijerph8051402>
- Delgado, G., 2003. *Mexico estructuras politica, economica y social..* segunda ed. Mexico: Pearson.
- Echeverry, G. y otros, 2015. Valoración del riesgo en salud en un grupo de población de Cali, Colombia, por exposición a plomo, cadmio, mercurio, ácido 2,4-diclorofenoxiacético y diuron, asociada al consumo de agua potable y alimentos. *Revista biomédica* 35(2), pp. 110-119.
- Efectos crónicos sobre la salud Riesgo de cáncer Riesgo para la reproducción Otros efectos a largo plazo Exámenes médicos Exposiciones combinadas. (2004).
- EPA Riesgos a la salud.pdf. (n.d.).
- Escofet, A., & Folgueiras, P. (2016). Elaboración y validación de un cuestionario para la valoración de proyectos de aprendizaje-servicio, 21, 929–949.
- Esqueda, V. A. & Tosquy, O. H., 2007. Efectividad de métodos de control de malezas en la producción de forraje del pasto Pangola. *Agronomía mesoamericana* , XVIII(1), pp. 1-10.
- FAO, 2002. *Agricultura Mundial, Hacia Los Años 2015/2030: Informe Resumido*, Roma: FAO.
- FAO, 2017. *FAO*. [En línea]
Available at: <http://www.fao.org>
[Último acceso: 01 Octubre 2017].
- Farré M. y otros, (2007). Part per trillion determination of atrazine in natural water samples by a surface plasmon resonance immunosensor. *Anal Bioanal Chem.* 388, 207–214.
- Ferrer, A., 2003. Intoxicación por plaguicidas. *Anales del sistema sanitario de Navarra* , XXVI(1), pp. 155-171.
- Flores, M. E. y otros, 2011. Residuos de plaguicidas en aguas para consumo humano en una comunidad agrícola del estado Mérida, Venezuela.
- Flores, R., 2012. *El suelo de cultivo y las condiciones climaticas*. Primera ed. España: Paraninfo.
- Fournier, D., Halasz, A., Spain, J., Fiurasek, P. y Hawari. J. 2002. Determination of key metabolites during biodegradation of hexahidro 1,3,5 Trinitro 1,3,5 Triazine with *Rhodococcus* sp Strain DN 22. *Applied and Enviromental Microbiology* 68: 166-172.
- Fraile, P., Izu, M., Castilleja, J. & Perez de Ciriza, J., 2009. Analisis de residuos de herbicidas en agua procedentes de Navarra mediante LC-MS/MS. *An. Sist. Sanit Navar.*, III(32), pp. 327-341.
- Garcia, C. & Rodriguez, G. D., 2012. Problemática y riesgo ambiental por el uso de plaguicidas en Sinaloa. *Ra Ximhai*, VIII(3), pp. 1-10.

García, J., 1997. Consecuencias indeseables de los plaguicidas en el ambiente. *agronomía mesoamericana*, VIII(1), pp. 119-135.

García, J. y otros, 2018. Estado actual de la investigación sobre plaguicidas en México. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 1(34), pp. 29-60.

Guerrero, E. d., 2001-2015. *Portal del Estado de Guerrero*. [En línea]

Available at: <http://www.Guerrero.gob.mx>

[Último acceso: 20 Junio 2017].

González, J.L. (2015), Estudios de biodegradación y mineralización a elevadas concentraciones del herbicida diuron empleando cepas bacterianas degradadoras específicas en condiciones de estrés.

Guillen, R. y otros, 2017. Evaluación de la biodegradación de atrazina pura y comercial (gesaprim) en suelos arenosos, limosos y arcillosos. *Internacional de contaminación ambiental*, I(33), pp. 63-72.

Hansen, A. y otros, 2013. Atrazina: Un herbicida polémico. *Internacional de contaminación ambiental*, I(29), pp. 65-84.

Harris D.R., Fuller D.Q. (2014) Agriculture: Definition and Overview. In: Smith C. (eds) *Encyclopedia of Global Archaeology*. Springer, New York, NY

Herrera, M. I. y otros, 2008. Deposición de herbicida en plantas dañinas en función del tipo de boquilla de pulverización y el volumen de solución. *Revista Ciencias Técnicas Agropecuarias*, XVII(4), pp. 1-5.

Hidalgo, C., 1999. *Simplificación del tratamiento de muestra en el análisis de residuos de herbicidas en agua mediante aplicación de las técnicas cromatográficas acopladas LC-LC y SPE-LC*. primera ed. Holanda: Universitat Jaume.

Hobbelink, H., 1992. *La biotecnología y el futuro de la agricultura mundial*. segunda ed. Uruguay: Nordan.

<https://www.inegi.org.mx/>

INEGI (2002-2007): Mapa de suelos, escala 1: 250,000. Instituto Nacional de Geografía y Estadística, México

Interdisciplinario, C. *et al.* (no date) "Comportamiento de plaguicidas persistentes en el medio ambiente"

Jimenez, R., 2017. *Introducción a la contaminación de suelos*. Tercera ed. España: Paraninfo.

Karam, M. Á., Ramírez, G., Bustamante, L. P. & Galván, J. M., 2005. *Plaguicidas y salud de la población*. *Ciencias de la salud humana*, XI(3), pp. 246-254.

Labrada, R., Caseley, R. & Parker, C., 1996. *Manejo de malezas para países en desarrollo*. primera ed. Roma: FAO.

Leal, S. y otros, 2014. Organochlorine Pesticide Residues in Agricultural Soils. *Terra Latinoamericana*, 32(1), pp. 1-11.

Mart, C. (2004). *Diseño y validación de cuestionarios*, 5.

Matthew, A., McMahon, A. & Valdés, A., 2011. *Análisis del extensionismo agrícola en México*. Paris: OCDE.

Mobaser J.A. y otros. (2012). Atrazine transport and distribution in field soils and comparison of the predictions made by leaching estimation and chemistry model-pesticide (LEACHP) model. *Scientific Research and Essays* 7, 3348-3356.

Morales, A. I., 2016. *Análisis del comportamiento ambiental de los herbicidas de mayor uso en la subcuenca río tecolutla, veracruz.* México: s.n.

Mugica, V. & Figueroa, J., 1996. *Contaminación ambiental causas y control*. Primera ed. México: Azcapotzalco.

Müller k. y otros. (2012). Impact of long-term wastewater irrigation on sorption and transport of atrazine in Mexican agricultural soils. *J. Environ. Sci. Health Part B* 47, 30-41.

Nacional, U., & Mar, D. (2014). Seminario de Actualización Técnica "Manejo de Malezas," (May).

Nelson L, D., 2015. El agua. En: A. L. Lehninger, ed. *Principios de Bioquímica*. E.U.: Omega, p. 1200.

Norambuena, H., 2003. Control biológico de malezas. *Manejo integrado de plagas y agroecología*, LXVIII(1), pp. 96-98.

NORMA OFICIAL MEXICANA NOM-127-SSA1-1994, "Salud ambiental, agua para uso y consumo humano-límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización".

NORMA OFICIAL MEXICANA NOM-041-SSA1-1993, Bienes y servicios. agua purificada envasada. especificaciones sanitarias.

Orta, L., 2002. Contaminación de las aguas por plaguicidas químicos. *Institución de Investigaciones de sanidad vegetal*, VI(3), pp. 55-62.

Ortíz, I., Ávila, M. A. & Torres, L. G., 2013. Plaguicidas en México: usos, riesgos y marco regulatorio. *Revista Latinoamericana de Biotecnología Ambiental y Algal*, IV(1), pp. 26-46.

Pérez, L., Castañeda, C., Ramos, M. & Tafoya, J. A., 2014. Control químico preemergente de la maleza en tomate de cáscara. *Interciencia*, XXXIX(6), pp. 422-427.

Pérez, G. & Rodríguez, A., 2008. Índice fisicoquímico de la calidad de agua para el manejo de lagunas tropicales de inundación. *Revista de Biología Tropical*, 56(4), pp. 1905-1918.

Ramirez, J. & Lacasaña, M., 2001. Plaguicidas: Clasificación, uso, toxicología y medición de la exposición. *Arch prev riesgos labor.*, II(4), pp. 67-75.

Ravelo, L. M., 2009. *Metodologías analíticas alternativas para la determinación de plaguicidas en aguas y productos agroalimentarios.* primera. ed. España.: Universidad de la laguna.

Robles, S. y otros, 2002. Descripción de las cuencas mediterráneas seleccionadas en el proyecto GUADALMED, 21(3-4), pp. 35-61.

- Rodríguez, J. 2009. Parámetros fisicoquímicos de dureza total en calcio y magnesio, pH, conductividad y temperatura del agua potable analizados en conjunto con las Asociaciones Administradoras del Acueducto, (ASADAS), de cada distrito de Grecia, cantón de Alajuela, noviembre del 2008. *Revista Pensamiento Actual* IX(12-13), pp. 125-134.
- Rosa, D., 2008. *Evaluación agro-ecológica de suelos*. Cuarta ed. España: Mundi.
- SAGARPA, 2006. *Clasificación y uso de los herbicidas por su modo de acción*. Mexico: INIFAP.
- Salgado, I. y otros, 2011. Efectos ambientales de contaminantes químicos en las aguas: una propuesta biotecnológica para su eliminación.. *Revista Cubana de Química.*, XXIII(3), pp. 87-95.
- Silva, S. & Correa, F., 2009. Análisis de la contaminación del suelo: revisión de la normativa y posibilidades de regulación económica.. *Semestre Económico*, XII(XXIII), pp. 13-34.
- Skoog, D. A., Holler, F. J. & Nieman, T. A., 2001. *Principios de análisis instrumental*. quinta ed. Madrid: Mc Graw Hill.
- Tóxicas, S., & Enfermedades, R. De. (n.d.). RESUMEN DE SALUD PÚBLICA.
- Trurman, E. M. & Mills, M., 1998. *Solid Phase Extraction principles and practice*. primera ed. New York: A Wiley-Interscience publication.
- Tsaboula, A., Papadakis, E., Vryzas, Z., Kotopoulou, A., Kintzikoglou, K., & Papadopoulou-mourkidou, E. (2016). Environmental and human risk hierarchy of pesticides : A prioritization method , based on monitoring , hazard assessment and environmental fate. *Environment International*, 91, 78–93. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2016.02.008>
- Vera, L. E., Meraz, J. L. & Padilla, P., 1997. Metodología en línea para la determinación de trazas de los herbicidas 2,4 D y 2,4-DB en agua.. *Revista Internacional de Contaminación ambiental*, II(13), pp. 63-71.
- Wells, M., Michael, J. & Neary, D., 1984. Determination of Picloram in Soil and Water by Reversed-Phase. *Arch. Environ. Contam. Toxicol*, XII(1), pp. 231-235.
- Willberth, C., Gabriela, H., Refugio, R. & Maria, A. R., 2014. Toxicidad en vitro de los herbicidas atrazina y parracuat sobre el crecimiento vegetativo y la esporulación de hongos saprobios del suelo.. *Rev In Contam Ambie*, I(4), p. 30.

- Anexos

ANEXO I: Cuestionario aplicado a los agricultores

Nombre: _____

Edad: _____ Escolaridad: _____

1- ¿QUÉ TIPO DE AGRICULTURA PRÁCTICA?

- a) De riego b) De temporal c) Ambas

2- ¿QUE PRODUCTOS CULTIVA?

3- ¿CUANTAS HECTÁREAS DE CULTIVO SIEMBRA CADA AÑO?

- a) De 1 a 2 b) De 3 a 5 c) Mas de 5

4- ¿CUANTAS TONELADAS DE PRODUCTO COSECHA AL AÑO POR HECTAREA?

5- ¿RECIBE ALGÚN TIPO DE ASESORÍA TÉCNICA PARA SUS CULTIVOS? SÍ, NO, ¿PORQUE?, ¿DE QUIEN?

6- LA ASESORIA QUE HA RECIBIDO, ¿LE HAN SIDO ÚTIL?

7- DE LA SIGUIENTE LISTA, SUBRAYE LOS FACTORES QUE CONSIDERA QUE AFECTAN EN LOS RENDIMIENTOS DE SU PRODUCCIÓN.

Escases de agua	Calidad de la semilla	Plagas	Vientos
Tipo de suelo	Malezas	Dosis de fertilizante	Métodos de labranza

8- QUE DESTINO FINAL TIENE SU CULTIVO

- a) Autoconsumo b) Comercialización c) Alimentación de animales d) Todas las anteriores

9- ¿CONSIDERA QUE EL CULTIVO QUE USTED PRACTICA ES RENTABLE?

- a) Si, bastante c) Según el precio de mercado d) Definitivamente no

10- EL TIPO DE AGRICULTURA QUE PRACTICA, ¿ES TRADICIONAL O UTILIZA MAQUINARIA?

11- ¿QUÉ TIPO DE MALEZAS CONOCE QUE AFECTE A SUS CULTIVOS?

12- ¿CÓMO ATACA LAS MALEZAS INDESEADAS DE SUS CULTIVOS

13- ¿QUÉ MARCAS DE HERBICIDAS CONOCE?

14- DE LOS HERBICIDAS QUE CONOCE, ¿CUÁLES USA EN MAYOR CANTIDAD?

15- ¿QUÉ DOSIS DE HERBICIDAS USA?

16- ¿CUÁNTOS LITROS DE HERBICIDAS USA POR HECTÁREA?

a) De 1 a 2

b) De 3 a 5

c) Mas de 5

17- ¿DE QUÉ MANERA DESECHA LOS ENVASES DE HERBICIDAS?

18- ¿CONOCE SI HAY CUERPOS DE AGUA CERCANOS A SUS CULTIVOS?

19- SI HAY CUERPOS DE AGUA, ¿SE USAN ESTOS PARA CONSUMO HUMANO?

20- ¿CONOCE EL DAÑO QUE OCASIONAN LOS QUÍMICOS DE HERBICIDAS AL AGUA Y AL SUELO?

ANEXO II: Resultados del cuestionario.

Nº	Agri-Enc	Agri de temp	producto	Categoría de Ha sembradas			ton de prod	uso de herbicidas		Ltrs por ha			Hay cuerpos de agua		El agua se usa para consumo H.	
				De 1 a 2	De 3 a 5	Mas de 5		si	no	De 1 a 2	De 3 a 5	Más de 5	si	no	si	no
1	1	1	maíz, ajonjolí	1			12	1			1		1			1
2	1	1	maíz, calabaza, frijol	1			3.5	1			1		1			1
3	1	1	maíz, ajonjolí		1		5	1				1	1		1	
4																
5	1	1	maíz	1			8 a 12	1			1		1			1
6	1	1	maíz, calabaza, frijol	1			8 a 9	1				1	1			1
7	1	1	maíz	1			5	1				1	1		1	
8	1	1	maíz	1			9	1			1			1		1
9	1	1	maíz, ajonjolí		1		10 a 12	1			1		1			1
10	1	1	maíz		1		8	1		1			1			1
11	1	1	maíz		1		8	1		1			1			1
12	1	1	maíz, sorgo		1		15	1					1	1		1
13	1	1	maíz	1			9	1			1				1	1
14																
15	1	1	maíz, ajonjolí	1			6	1					1	1		1
16	1	1	maíz	1			6	1			1				1	1
17																
18	1	1	maíz		1		5	1					1	1		1
19	1	1	maíz, ajonjolí	1			7	1					1		1	1
20	1	1	maíz	1			6	1					1	1		1
21	1	1	maíz, calabaza, comba	1			6	1					1	1		1
22																
23																
24	1	1	maíz, ajonjolí	1			5	1					1	1		1
25	1	1	maíz, calabaza	1			7	1			1			1		1
26																
27	1	1	maíz, calabaza, ajonjolí		1		8	1			1				1	1
28																
29	1	1	maíz			1	6	1					1	1		1
30																
31	1	1	maíz, calabaza	1			6	1					1	1		1
32	1	1	maíz	1			3	1					1	1		1
33	1	1	maíz, ajonjolí		1		15	1					1	1		1
34	1	1	maíz, ajonjolí	1			4	1					1	1		1
35	1	1	maíz, ajonjolí	1			7.5	1					1	1		1
total	27	27		18	8	1	172	27	0	2	9	16	22	5	3	24
													Presencia de cuerpos de agua			
27	100		% de Ha sembradas	66.67	29.63	3.70							si	no	si	no
35	77.1429												81.48	18.52	11.11	88.89

ANEXO III: Cálculo de la Heterocedasticidad.

Homocedasticidad de las gráficas de calibración

a) Atrazina

Hipótesis:

Nula $H_0 = \sigma_1^2 = \sigma_2^2$

Alternativa $H_0 = \sigma_1^2 = \sigma_2^2$

Criterio de rechazo: si $F_{cal} \geq F_{tab}$ se rechaza H_0

HOMOCEDATICIDAD		
VARA	F cal	F tab
295040.3	26.68	4.95
7872606.7	3.67	
28894405.1	1.96	
14737121.3	2.51	
37029840.3	2.76	
102253795.4	1.92	
195891193.1	663.9	

Tomando el valor de probabilidad (p) como 0.95 y $n-1$ grados de libertad, donde n_1 es el total de muestras y n_2 el número de réplicas (7-1 y 6-1).

Como $F_{cal} > F_{tab}$ ($663.9 > 4.95$), se rechaza la hipótesis nula y se concluye que si hay diferencia entre las varianzas y por lo tanto la gráfica de atrazina es heterocedastica.

b) Diuron

HOMOCEDATICIDAD		
VARA	F cal	F tab
36126.2	13.06	4.95
471796.6	5.82	
2744453.2	1.75	
4799519.1	1.36	
3525500.4	4.66	
757279.2	1.40	
539661.9	14.94	

Como $F_{cal} > F_{tab}$ ($663.9 > 4.95$), se rechaza la hipótesis nula y se concluye que si hay diferencia entre las varianzas y por lo tanto la gráfica de diuron es heterocedastica.

ANEXO IV: Cálculo de los límites de detección y concentración

Atrazina: Se calculó la masa (en ng) de la concentración de 25 ng/ml, un número de 5 inyecciones y un α de 95%, se obtuvo un valor T de 2.78.

$$C_1 = 25 \frac{\text{ng}}{\text{ml}} * \frac{1 \text{ml}}{1000 \mu\text{l}} = 0.025 \frac{\text{ng}}{\mu\text{l}}$$

$$m_1 = 0.025 \frac{\text{ng}}{\mu\text{l}} * 10 \mu\text{l} = 0.25 \text{ ng}$$

Ecuación para el cálculo de límite de detección y concentración mínima detectable.

$$IDL = \frac{t * RSD * \text{masa (ng)}}{100}$$

Donde t= es el valor de tablas (student) con $\alpha=0.05$ y n-1 G.L

t=2.78

$$RSD = \frac{SD}{X} * 100$$

A 25 ng/ml el promedio y desviación estándar de la señal analítica fueron:

PROM	35977.40
DESVISTA	543.18

$$RSD = \frac{543.18}{35977.40} * 100 = 1.51$$

Por lo tanto, el cálculo de límite de detección instrumental es:

$$IDL = \frac{t * \%RDS * \text{masa}}{100}$$

$$IDL = \frac{2.78 * 1.51 * 0.25 \text{ng}}{100} = 0.0105 \text{ng}$$

Con un volumen de inyección de 10 μl igual a 0.01ml, se calculó la concentración mínima detectable.

$$CL = \frac{DL}{\text{Vol de inyección}}$$

$$CL = \frac{0.0105ng}{0.01 \text{ ml}} = 1.05 \frac{ng}{ml}$$

Este límite se multiplica por el volumen de aforo (1ml) y se divide entre el volumen de muestra (1L)

$$CL = \frac{1.05 \frac{ng}{ml} * 1ml}{1L} = 1.05 \frac{ng}{l}$$

Diuron: dado que también se inyectó una solución de este herbicida a 25 ng/ml, la masa de este es la misma que para atrazina

$$m_1 = 0.025 \frac{ng}{\mu l} * 10 \mu l = 0.25 \text{ ng}$$

T de tablas (student) con $\alpha=0.05$ y n-1 G.L

t=2.57

A 25 ng/ml el promedio y desviación estándar de la señal analítica fueron:

PROM	6511
DESVESTA	190

$$RSD = \frac{190}{6511} * 100 = 2.92$$

Por lo tanto, el cálculo de límite de detección instrumental es:

$$IDL = \frac{t * \%RDS * masa}{100}$$

$$IDL = \frac{2.57 * 2.92 * 0.25ng}{100} = 0.018ng$$

Con un volumen de inyección de 10 μ l igual a 0.01ml, se calculó la concentración mínima detectable.

$$CL = \frac{0.018ng}{0.01 \text{ ml}} = 1.8 \frac{ng}{ml}$$

Este límite se multiplica por el volumen de aforo (1ml) y se divide entre el volumen de muestra (1L)

$$CL = \frac{1.8 \frac{ng}{ml} * 1ml}{1L} = 1.8 \frac{ng}{l}$$

ANEXO V. Eficiencia de recuperación.

La eficiencia de recuperación fue evaluada mediante la comparación de la relación del área de una muestra fortificada con 20µl de una solución stock a 50,000 ng/ml y el área de otra no fortificada

En dos probetas de 1L, se miden por separado dos litros de agua, una de ellas se fortifica con 20 µl de la solución de trabajo, a la otra probeta no se agrega nada.



Probeta 1: sin fortificar

Probeta 2: fortificada con 20 µl de sol. De trabajo.

$$\%R = \frac{A. \text{ compuesto extracto}}{A. \text{ compuesto estándar}} * 100$$

Para atrazina, el área del compuesto extracto fue:

Muestra	Abundancia
Pozo azul fortificada	198768.3
Pozo azul sin fortificar	68913.67
Estándar a 100 ng/ml	121164

$$\%R = \frac{198768.3 - 68913.67}{121164} * 100 = \mathbf{107.17}$$

Para diuron, el área del compuesto extracto fue:

Muestra	Abundancia
Pozo azul fortificada	21918.3
Pozo azul sin fortificar	671.5
Estándar a 100 ng/ml	22098

$$\%R = \frac{21918.3 - 671.5}{22098} * 100 = \mathbf{96.15}$$

ANEXO VI. Correlación Ordinal de Spearman entre herbicidas y parámetros físico químicos.

	atrazina	Conductividad	D.Ca	D.T.	diuron	O.D	pH	Temperatura
atrazina	1							
Conductividad	0.3	1						
	-5							
	0.5485							
D.Ca	0	0.85	1					
	-5	-9						
	1	0.0162						
D.T.	0.3	0.6308	-0.1	1				
	-5	-14	-9					
	0.5485	0.0229	0.7773					
diuron	1	1	1	-1	1			
	-2	-2	-2	-2				
	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000				
O.D	-0.1	-0.4813	-0.6167	-0.4769	1	1		
	-5	-14	-9	-14	-2			
	0.8415	0.0827	0.0811	0.0855	0.0000			
pH	-0.1	0.2396	-0.2167	-0.0681	1	0.4593	1	
	-5	-14	-9	-14	-2	-14		
	0.8415	0.3877	0.54	0.8059	0.0000	0.0977		
Temperatura	0.3	-0.275	-0.4	-0.3146	1	0.363	0.2508	1
	-5	-14	-9	-14	-2	-14	-14	
	0.5485	0.3214	0.2579	0.2566	0.0000	0.1906	0.3658	