



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL



CENTRO INTERDISCIPLINARIO DE
INVESTIGACIÓN PARA EL DESARROLLO INTEGRAL REGIONAL

CIIDIR-IPN UNIDAD MICHOACÁN

**“DETERMINACIÓN DE METALES PESADOS Y PLAGUICIDAS
ORGANOCORADOS EN AGUAS, SUELOS Y SEDIMENTOS EN EL
DISTRITO DE RIEGO 024 “CIÉNEGA DE CHAPALA”, MICHOACÁN”**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRO EN CIENCIAS EN
PRODUCCIÓN AGRÍCOLA SUSTENTABLE

PRESENTA:

IBQ. HÉCTOR ANDRADE PRADO

DIRECTORES DE TESIS:

Dra. MARTHA ALICIA VELÁZQUEZ MACHUCA

Dr. JOSÉ LUIS PIMENTEL EQUIHUA

JIQUILPAN DE JUÁREZ MICHOACÁN, DICIEMBRE DE 2018



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de Jiquilpan, Michoacán siendo las 12:00 horas del día 6 del mes de Diciembre del 2018 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de la Tesis, designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de CIIDIR Unidad Michoacán para examinar la tesis titulada:

Determinación de metales pesados y plaguicidas organoclorados en aguas, suelos y sedimentos en el distrito de riego 024 "Ciénega de Chapala", Michoacán.

Presentada por el alumno:

| Andrade | Prado | Héctor |
|------------------|------------------|---------------|
| Apellido paterno | Apellido materno | Nombre |

Con registro:

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| B | 1 | 6 | 1 | 2 | 4 | 9 |
|---|---|---|---|---|---|---|

aspirante de:

Maestría en Ciencias en Producción Agrícola Sustentable

Después de intercambiar opiniones los miembros de la Comisión manifestaron **APROBAR LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

LA COMISIÓN REVISORA Directores de tesis



Dra. Martha Alicia Velázquez Machuca



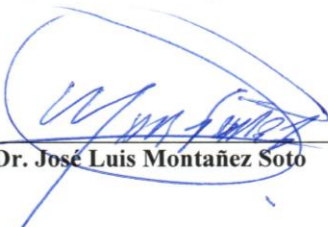
Dr. José Luis Pimentel Equihua



Dr. Guillermo Herrera Arreola



Dr. José Venegas González



Dr. José Luis Montañez Soto



Dra. Hortencia Gabriela Mena Violante.
PRESIDENTE DEL COLEGIO DE PROFESORES.





INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

CARTA CESIÓN DE DERECHOS

En la Ciudad de México, D.F. el día 30 del mes de noviembre del año 2018, el que suscribe IBQ. HÉCTOR ANDRADE PRADO alumno del Programa de Maestría en Ciencias en Producción Agrícola Sustentable, con número de registro B161249, adscrito al CIIDIR Unidad Michoacán, manifiesta que es el autor intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección de la Dra. Martha Alicia Velázquez Machuca y cede los derechos del trabajo titulado; Determinación de metales pesados y plaguicidas organoclorados en aguas, suelos y sedimentos en el Distrito de Riego 024 "Ciénega de Chapala", Michoacán, al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y/o director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a las siguientes direcciones; ibqhector@gmail.com y malivelazquez@hotmail.com. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

Héctor Andrade Prado

IBQ. Héctor Andrade Prado

DEDICATORIA

*Al amor de mi vida, mi esposa
Olivia Pérez, por su apoyo
incondicional y a mi pequeño
Héctor Leonel quien me motiva y
sorprende cada día.*

¡Los amo!

AGRADECIMIENTOS

A Dios, por bendecirme y permitirme alcanzar mis metas con salud y bienestar.

A mis padres Héctor Andrade Castillo (q.e.p.d) y Ma. Dolores Prado Torres pilares en mi vida, quienes me brindan siempre su amor para crecer como persona.

A mis hermanas Mapi y Blanca, por estar siempre en los momentos más importantes de mi vida y a mi pequeña sobrina Marypaz quien siempre me recibe con una sonrisa.

A mis compañeros y amigos de posgrado (12^a. Generación), quienes emprendimos juntos la travesía de formarnos como futuros investigadores.

A mis Profesores Dra. Martha, Dr. Pimentel, Dr. Montañez, Dr. Guillermo y Dr. Venegas, por su apoyo y consejos.

Finalmente, al IPN y al CONACyT, por todo el apoyo brindado para poder llevar acabo los estudios de posgrado.

ÍNDICE

| | |
|----------------------------------------------------------------------|----|
| ÍNDICE DE TABLAS | 9 |
| ÍNDICE DE FIGURAS | 10 |
| RESUMEN | 11 |
| ABSTRACT | 13 |
| INTRODUCCIÓN | 15 |
| OBJETIVOS | 17 |
| GENERAL..... | 17 |
| OBJETIVOS ESPECÍFICOS..... | 17 |
| 1. MARCO TEÓRICO..... | 18 |
| 1.1 Los metales pesados | 18 |
| 1.2 Distribución de los metales pesados..... | 18 |
| 1.2.1 Movilización de metales pesados en el suelo..... | 19 |
| 1.2.2 Metales pesados en sistemas hidrológicos..... | 20 |
| 1.3 Características generales de los metales pesados | 20 |
| 1.4 Toxicidad por metales pesados..... | 23 |
| 1.5 Los plaguicidas | 24 |
| 1.6 Clasificación de los plaguicidas..... | 24 |
| 1.7 Propiedades generales de los plaguicidas..... | 25 |
| 1.7.1 Presión de vapor..... | 26 |
| 1.7.2 La Solubilidad en agua | 27 |
| 1.7.3 Coeficiente de partición líquido/agua (K_{ow}) | 28 |
| 1.7.4 La Disociación y la Ionización..... | 29 |
| 1.7.5 Degradabilidad..... | 29 |
| 1.7.6 Coeficiente de adsorción de carbono orgánico (K_{oc})..... | 30 |
| 1.8 Movilidad ambiental de los plaguicidas | 32 |

| | |
|---------------------------------------------------------------------------|----|
| 1.9 Efecto de los plaguicidas sobre el medio ambiente | 35 |
| 1.9.1 Contaminación del aire | 36 |
| 1.9.2 Contaminación del suelo..... | 36 |
| 1.9.3 Contaminación del agua | 36 |
| 1.10 Plaguicidas de tipo insecticida | 37 |
| 1.10.1 Plaguicidas organoclorados..... | 39 |
| 1.11 Métodos de detección de plaguicidas. | 39 |
| 1.11.1 Cromatografía de gases | 40 |
| 1.12 Consumo de plaguicidas..... | 42 |
| 1.12.1 Situación en México..... | 43 |
| 2. MATERIALES Y MÉTODOS | 46 |
| 2.1 Zona de estudio | 46 |
| 2.2 Estrategias de muestreo | 47 |
| 2.3 Caracterización fisicoquímica de muestras ambientales..... | 48 |
| 2.3.1 Análisis convencionales de agua de riego | 48 |
| 2.3.2 Análisis convencionales de suelo agrícola y sedimentos..... | 48 |
| 2.4 Extracción y cuantificación de plaguicidas organoclorados..... | 49 |
| 2.4.1 Extracción Líquido-Líquido | 49 |
| 2.4.2 Extracción Sólido-Líquido | 50 |
| 2.5 Análisis estadísticos..... | 50 |
| 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN..... | 51 |
| 3.1 Puntos de muestreo | 51 |
| 3.2 Análisis convencionales de las aguas de riego..... | 52 |
| 3.2.1 pH (Potencial de hidrógeno) | 52 |
| 3.2.2 Conductividad eléctrica (CE) y Solidos disueltos totales (SDT)..... | 53 |

| | |
|-----------------------------------------------------|----|
| 3.2.3 Clasificación y RAS..... | 54 |
| 3.2.4. Boro en aguas de riego..... | 55 |
| 3.3 Caracterización de suelos..... | 56 |
| 3.3.2 Conductividad eléctrica (CE) en suelos..... | 56 |
| 3.3.3 Porcentaje de materia orgánica (% MO)..... | 57 |
| 3.3.4 Textura de los suelos..... | 57 |
| 3.3.5 Capacidad de intercambio catiónico (CIC)..... | 58 |
| 3.4 Caracterización de los sedimentos..... | 58 |
| 3.5 Metales pesados en suelos/sedimentos..... | 60 |
| 3.6 Análisis estadísticos multivariados..... | 60 |
| 3.7 Determinación de plaguicidas..... | 66 |
| 4. CONCLUSIONES..... | 72 |
| 5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... | 73 |

ÍNDICE DE TABLAS

| Tabla | | Página |
|-------|------------------------------------------------------------------------------------|--------|
| 1 | Clasificación de los plaguicidas en base a su toxicidad aguda (DL ₅₀). | 25 |
| 2 | Los plaguicidas y su presión de vapor. | 26 |
| 3 | Constante Ley de Henry (H _c). | 27 |
| 4 | Rangos de la K _{oc} (mL/g carbono orgánico). | 31 |
| 5 | Clasificación de algunos de los insecticidas por su modo de acción. | 38 |
| 6 | Plaguicidas usados en México, prohibidos en otros países. | 44 |
| 7 | Caracterización fisicoquímica de las aguas de riego. | 53 |
| 8 | Clasificación aguas de riego. | 55 |
| 9 | Definición de la fracción inorgánica del suelo. | 57 |
| 10 | Clasificación de suelos (Textura). | 58 |
| 11 | Caracterización de sedimentos. | 59 |
| 12 | Análisis de componentes principales (ACP) de muestras de agua. | 61 |
| 13 | Correlación entre variables y los factores en "Suelos". | 63 |
| 14 | Correlación entre las variables y los factores en muestras de sedimentos. | 65 |
| 15 | Compuestos detectados en aguas de riego. Ciénega de Chapala. 2017. | 66 |
| 16 | Compuestos detectados en suelos agrícolas. Ciénega de Chapala. 2017. | 68 |
| 17 | Compuestos detectados en sedimentos de canales y drenes. Ciénega de Chapala. 2017. | 69 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| Figura | | Página |
|--------|------------------------------------------------------------------------------------|--------|
| 1 | Relación K_{wo} n-octanol/agua y la solubilidad de algunos compuestos orgánicos. | 29 |
| 2 | Transporte y transformación de los plaguicidas en el medio ambiente. | 32 |
| 3 | Distribución y contaminación de los plaguicidas en el medio ambiente. | 35 |
| 4 | Acumulación del DDT en la cadena trófica. | 37 |
| 5 | Distrito de Riego 024 "Ciénega de Chapala". | 46 |
| 6 | Puntos de muestreo. Distrito de Riego 024. | 51 |
| 7 | Diagrama de clasificación de aguas de riego. | 54 |
| 8 | Dendograma. Clases, muestras de agua. | 62 |
| 9 | Dendograma. Clases de muestras de suelo. | 64 |
| 10 | Dendograma "Clasificación de muestras de sedimentos". | 66 |

RESUMEN

La presencia de metales pesados y plaguicidas en los ecosistemas de México ha ocasionado un problema de contaminación ambiental, esto como resultado de varias de las actividades cotidianas del hombre. Existen reportes de la presencia de metales pesados y plaguicidas organoclorados (POC) en ríos, lagos, suelos, especies vegetales, animales e inclusive en alimentos. Sin embargo, no se cuenta con información detallada sobre la concentración de estos contaminantes en matrices ambientales del Distrito de Riego 024 "Ciénega de Chapala". En este contexto el objetivo del trabajo de investigación consistió en determinar la concentración de metales pesados y POC en aguas, suelos y sedimentos recolectados del Distrito de Riego 024. Se recolectaron 20 muestras de agua de riego, sedimentos (canales y/o drenes principales) y suelos agrícolas. Se hizo la caracterización fisicoquímica de aguas (pH, CE, iones mayores Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , CO_3^{2-} , HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , C_{Org} , Metales Disueltos), sedimentos y suelos (pH, CE, M.O., CIC, BI, B, P-Olsen-, metales disponibles-DTPA- y metales totales Fe, Mn, Cu, Zn, Pb, Cd, Sr-). Se emplearon análisis estadísticos multivariados (análisis de componentes principales "ACP", clasificación ascendente jerárquica "CAJ") para agrupar las variables. En agua, los resultados indicaron que sólo el 45% son aptas para riego de acuerdo con los límites de referencia. Las variables fisicoquímicas que se asociaron significativamente a la calidad del agua son la CE (0.2 - 2.7 dS/m) y las concentraciones de HCO_3^- , Cl^- y Na^+ ($r > 0.9$). Los suelos presentaron un pH de 7.4 - 9.3, CE de 605 - 5970 $\mu\text{S}/\text{cm}$ y textura arcillosa. De acuerdo con "ACP", se encontraron 6 factores que explican el 80% de la varianza; de manera preliminar, estos factores se asocian con: F1 influencia geotérmica; F2 acarreo de sales; F3 intemperismo de rocas basálticas; F4 aguas residuales; F5 prácticas agrícolas y F6 riego con aguas subterráneas salinas. La concentración media (mg/kg) de metales pesados totales fue: Fe, 10,459.8, el cual sobrepasó los límites de referencia establecidos por la NOM-021 RECNAT-2000, seguido Mn, Zn, Pb y Sr (224.5, 43.3, 14.1, y 0.8, respectivamente). En sedimentos, 60% de las muestras presentaron pH neutro (6.6 - 7.3) y se agruparon en 5 Clases asociadas significativamente con los valores de CE, M.O., %Arcillas, CIC y la

concentración de Fe y Pb ($r= 0.75; 0.72; 0.94; 0.93; 0.67$ y 0.72). Con respecto a los residuos de plaguicidas, en las muestras de agua de riego solamente se detectó el Diazinón, plaguicida organofosforado, mientras que en suelo fue el Endrin (organoclorado). En sedimentos se encontraron residuos de Diazinon y Ciproconazol (fungicida del grupo de los azoles). Los resultados encontrados indican que la residualidad de los plaguicidas organoclorados en la zona es muy baja, a pesar de las elevadas aplicaciones de estos productos que se han reportado en las zonas agrícolas. Sin embargo, es recomendable continuar con el monitoreo de estos compuestos e incluir en los estudios de contaminación otros plaguicidas como los organofosforados y los azoles detectados en este trabajo. Otros compuestos de interés para continuar estos estudios son el Ftalato de dibutilo, el Etilenglicol y los metales Pb y Cu.

Palabras clave: Metales Pesados, POC, análisis multivariados, GC-MS, Distrito de Riego 024.

ABSTRACT

The presence of heavy metals and pesticides in the ecosystems of Mexico has caused a problem of environmental contamination, this as a result of several of the daily activities of man. There are reports of the presence of heavy metals and organochlorine pesticides (OCPs) in rivers, lakes, soils, plant species, animals and even in food. However, there is no detailed information on the concentration of these contaminants in environmental matrices of Irrigation District 024 "Ciénega de Chapala". In this context, the objective of the research work was to determine the concentration of heavy metals and OCPs in water, soil and sediment collected from Irrigation District 024. Twenty samples of irrigation water, sediments (channels/ or main drains) and agricultural soils were collected. The physicochemical characterization of water was done (pH, EC, major ions - Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , CO_3^{2-} , HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , C_{Org} , Dissolved Metals), sediments and soils (pH, EC, OM, CIC, IB, B, P-Olsen- available metals-DTPA- and total metals -Fe, Mn, Cu, Zn, Pb, Cd, Sr-). Multivariate statistical analyzes (analysis of principal components "APC", hierarchical ascending classification "HAC") were used to group the variables. In water, the results indicated that only 45% are suitable for irrigation in accordance with the reference limits. The physicochemical variables that were significantly associated with water quality are the EC (0.2—2.7 dS / m) and the concentrations of HCO_3^- , Cl^- and Na^+ ($r > 0.9$). Soils presented a pH of 7.4—9.3, EC of 605—5970 $\mu\text{S} / \text{cm}$ and clay texture. According to "APC", 6 factors were found that explain 80% of the variance; in a preliminary way, these factors are associated with: F1 geothermal influence; F2 transport of salts; F3 weathering of basaltic rocks; F4 wastewater; F5 agricultural practices and F6 irrigation with saline groundwater. The mean concentration (mg / kg) of total heavy metals was: Fe, 10,459.8, which exceeded the reference limits established by NOM-021 RECNAT-2000, followed by Mn, Zn, Pb and Sr (224.5, 43.3, 14.1, and 0.8, respectively). In sediments, 60% of the samples presented neutral pH (6.6—7.3) and were grouped into 5 classes significantly associated with the values of CE, % OM, Clays, CIC and the concentration of Fe and Pb ($r = 0.75, 0.72; 0.94, 0.93, 0.67$ and 0.72). Regarding pesticide residues, in the irrigation water samples only Diazinón, organophosphate

pesticide was detected, while in soil it was the Endrin (organochlorine). Residues of Diazinon and Ciproconazole (fungicide of the azole group) were found in sediments. The results found indicate that the residual of organochlorine pesticides in the area is very low, despite the high applications of these products that have been reported in agricultural areas. However, it is advisable to continue with the monitoring of these compounds and include in the pollution studies other pesticides such as organophosphates and azoles detected in this work. Other compounds of interest to continue these studies are dibutyl phthalate, ethylene glycol and the metals Pb and Cu.

Keywords: Heavy Metals, POC, multivariate analysis, GC-MS, Irrigation District 024.

INTRODUCCIÓN

La contaminación ambiental está relacionada directamente con las actividades antrópicas, tales como: la industria, la tecnología, las actividades agropecuarias, la minería, el urbanismo y el uso excesivo de productos químicos diversos que son aplicados directamente en el medio ambiente y transportados finalmente a los cuerpos de agua superficiales o subterráneos y ser bioacumulados por la biota. Tales actividades alteran el equilibrio de la cadena trófica y causan problemas de salud humana (Covarrubias y Peña, 2017).

Los metales pesados son componentes naturales de los suelos, son el resultado de los procesos de meteorización de las rocas, emisiones volcánicas, lixiviación, etcétera y estos se encuentran en forma de sales minerales. Algunos metales pesados son esenciales para los seres vivos requeridos en pequeñas concentraciones, tales como Cu, Mn, Fe y Zn, pero la mayoría son considerados altamente peligrosos cuando estos sobrepasan los límites máximos permitidos causando efectos ecológicos negativos (Londoño-Franco *et al.*, 2016).

Las necesidades alimentarias de la población mundial están relacionadas con la expansión de la llamada revolución agrícola moderna (Revolución Verde) adoptada por los países en vías de desarrollo a mediados del siglo XX (FAO, 2017). En México se reporta que durante el periodo de 2008-2014, de las más de 25 millones de hectáreas de superficie agrícola, se ha sembrado una superficie de 21.8 a 22.2 millones de hectáreas y en ellas se realizan prácticas agrícolas que hacen uso de sustancias químicas, incluidos los plaguicidas organoclorados (POC), para el control de las principales plagas y enfermedades que afectan los cultivos (SIAP 2015).

Los POC, al igual que la acumulación de metales pesados en matrices ambientales, han originado problemas de salud pública y ambiental, esto debido a que los POC son potencialmente carcinógenos, mutagénicos, alteradores endocrinos y causantes de efectos negativos de desarrollo y reproducción en humanos además de que pueden contaminar suelos, cuerpos de agua superficial o subterránea y el aire (OMS, 2015).

Los mecanismos generales de transporte de los POC en los diferentes elementos del medio natural, se relacionan con las propiedades fisicoquímicas de estos y los diferentes factores abióticos. Los POC pueden estar dispersos en cuerpos de agua, ya sea por escurrimiento, infiltración y erosión de los suelos en los lugares donde se han aplicado y en función de sus propiedades de solubilidad, degradabilidad y adsorción pueden ser retenidos y/o bioacumulados e inclusive movilizarse hacia la atmósfera por volatilización (Orta, 2002; Aparicio *et al.*, 2015).

Algunos trabajos de investigación mundial y nacional han evaluado la contaminación por metales pesados y residuos de POC en aguas superficiales, especies animales, alimentos, suelos y sedimentos (Hernández-A y Hansen, 2011; Corro-Espino, 2015; Farshid, 2015). En el Distrito de Riego 024 -Ciénega de Chapala- del Estado de Michoacán, no se cuenta con un historial que indique la concentración y distribución geográfica de metales pesados y POC en muestras ambientales. Los trabajos realizados en la zona se centran en la evaluación de la hidroquímica del agua, la determinación indirecta de residuos de plaguicidas en cebollín y en suelos y la evaluación de la contaminación de fuentes difusas sin identificar ni cuantificar POC (Estrada *et al.* 2008; Chávez *et al.* 2010; Inocencio *et al.* 2011; Álvarez-Bernal, 2013; Santoyo *et al.* 2014).

OBJETIVOS

GENERAL

Determinar la concentración de metales pesados y plaguicidas organoclorados en aguas, suelos y sedimentos procedentes del Distrito de Riego 024 "Ciénega de Chapala" Michoacán.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Analizar las propiedades fisicoquímicas de las aguas de riego, suelos agrícolas y sedimentos de la zona de estudio.
2. Cuantificar los metales pesados (Fe, Mn, Cu, Zn, Sr, Ni, Cd y Pb) y los plaguicidas organoclorados en aguas de riego, suelos y sedimentos.
3. Analizar la relación entre las variables fisicoquímicas del agua, los suelos y sedimentos con las concentraciones de metales pesados y plaguicidas organoclorados detectadas.

1. MARCO TEÓRICO

1.1 Los metales pesados

Los metales pesados son aquellos elementos químicos con altas densidades, mayores a los 5 g/cm^3 , masa y peso atómico que supera los 50 g/mol y que generalmente suelen ser tóxicos, incluso a concentraciones muy bajas. La tabla periódica de los elementos químicos incluye al menos 70 elementos metálicos y metaloides de los cuales solo 59 pueden ser considerados como “metales pesados” (Galán y Romero, 2008).

Algunos de estos elementos son: cobalto (Co), cobre (Cu), estaño (Sn), hierro (Fe), manganeso (Mn), cadmio (Cd), mercurio (Hg), plomo (Pb), arsénico (As), cromo (Cr), molibdeno (Mo), níquel (Ni), selenio (Se) y zinc (Zn) (Concon, 2009).

1.2 Distribución de los metales pesados.

a) Distribución geogénica.

Los metales pesados se encuentran distribuidos de manera natural en el medio ambiente, forman parte del proceso de formación del suelo, pasan de formar parte de la roca madre a ser geodisponibles, es decir liberados, por diferentes procesos mecánicos, químicos o biológicos, como la meteorización de las rocas, las emisiones volcánicas y procesos de lixiviación (Londoño-Franco *et al.*, 2016).

La geodisponibilidad de los metales pesados depende de la estructura y el tipo de enlace atómico de los minerales de las rocas, siendo algunos más estables y resistentes. Los silicatos (Si-O) son de los más estables, mientras que algunos minerales como el cuarzo, caolinita, albita y calcita tienen una vida media (en años) de 34 000 000, 6 000 000, 575 000 y 0.43, respectivamente (Lasaga y Berner, 1998).

El proceso de meteorización de las rocas depende de varios factores bióticos y abióticos, siendo la actividad microbiana fundamental para la liberación de los metales atrapados en los minerales de las rocas. La biodegradación de los minerales permite

solubilizarlos y dar paso a su incorporación en la cadena trófica (Galán y Romero, 2008).

b) Distribución antropogénica

Varias de las actividades del hombre tales como la minería, la metalurgia, la agricultura, la industria automotriz, generación de desechos domésticos, entre otras, son las responsables en el aporte y distribución de metales pesados en el ambiente, aumentando considerablemente los niveles de concentración de los elementos hasta ocasionar problemas de contaminación de cuerpos de agua y suelos (Laino-Guanes *et al.*, 2015).

1.2.1 Movilización de metales pesados en el suelo.

Cuando existe un aporte externo de metales pesados al suelo las condiciones fisicoquímicas de éste repercuten directamente en la movilización de los metales: al inicio de la incorporación externa ocurre una rápida retención para posteriormente dar inicio a reacciones químicas lentas. Las variaciones de pH, la composición iónica de la solución del suelo, la capacidad de intercambio catiónico y/o aniónico, la presencia de carbonatos, materia orgánica, la granulometría, entre otras, son las variables de importancia que permiten la disponibilidad, el desplazamiento o retención de los metales en el suelo (Sauquillo *et al.*, 2003).

García y Dorronsor (2005) mencionan que los metales pesados incorporados al suelo suelen seguir cuatro vías fundamentales.

1. Ser retenidos en el suelo (disueltos en la fase acuosa y/o ocupando espacios de intercambio);
2. Absorbidos en los constituyentes inorgánicos del suelo (fragmentos de roca, sales, agua);
3. Asociados con el contenido de materia orgánica del suelo (ácidos húmicos, fúlvicos y huminas) y;
4. Precipitados como sólidos puros o mixtos.

1.2.2 Metales pesados en sistemas hidrológicos

El transporte de los metales en sistemas hidrológicos está controlado por la interacción física, química y biológica entre los compuestos minerales y el agua. Las reacciones de intercambio iónico, de adsorción-desorción, biodegradación, óxido-reducción, fotólisis e hidrólisis, coagulación entre otras, son ejemplos característicos de dicho transporte. La mayoría de los metales pesados muestran gran afinidad con la materia particulada de los sedimentos (materia orgánica, arcillas, los oxi-hidróxidos de hierro y manganeso) o bien son suspendidos o disueltos en la columna de agua (Hansen *et al.*, 1995).

1.3 Características generales de los metales pesados

- Cadmio

Es relativamente raro en la naturaleza y se asocia al zinc, de color blanco ligeramente azulado, con peso atómico de 112 g/mol y densidad relativa de 8 g/cm³; presenta ocho isotopos estables y once radioisótopos inestables de tipo artificial. Se le encuentra en la naturaleza como sulfuro de cadmio (CdS) y la greenockita es el único mineral, todo lo que se produce es obtenido como subproducto de la fundición y refinado de los minerales de zinc. El cadmio se usa en una gran variedad de productos como pinturas, plásticos, pilas, baterías, abonos, etc. Es considerado uno de los contaminantes más peligrosos en el agua, se introduce en la cadena trófica y puede ser bioacumulado por los peces y plantas (Greenwood y Earnshaw, 1997).

- Plomo

El plomo (Pb) con numero atómico 82, peso atómico de 207 g/mol, de color azulado, forma sales, óxidos y varios compuestos organometálicos. Es raramente encontrado en la naturaleza como metal libre, siendo constituyente de varios minerales como la galeana (PbS), la anglesita (PbSO₄) y cerrusita (PbSO₃). Al ser un catión divalente se une de manera estrecha a los grupos sulfhidrilos de las proteínas ocasionando su desnaturalización. La exposición a dosis elevadas puede ocasionar problemas de salud e inclusive ocasionar la muerte, provoca retraso del desarrollo mental,

hipertensión y enfermedades cardiovasculares. La absorción de plomo se almacena en los riñones, hígado, encéfalo y mayor concentración en los huesos por semejanza con el calcio (Greenwood y Earnshaw, 1997)

- Cobre

Con número atómico 29, es un metal no ferroso, presente en los minerales de bornita (Cu_5FeS_4), covelita (CuS), enargita ($\text{Cu}_3\text{As}_5\text{S}_4$), entre otros. El Cu tiene gran utilidad debido a sus propiedades fisicoquímicas, eléctricas y mecánicas características; es un elemento muy abundante en la naturaleza y se obtiene de los minerales como la calcocita, covelita, calcopirita, bornita y enargita, tiene dos isótopos naturales estables ^{63}Cu y ^{65}Cu y nueve isótopos inestables radioactivos. Es un elemento ampliamente utilizado en la fabricación de equipos eléctricos, maquinaria industrial, materiales de construcción, en aleaciones metálicas para la producción de instrumentos musicales, cosméticos, tuberías, circuitos eléctricos, monedas, etcétera, además de ser utilizado en compuestos como plaguicidas. La exposición aguda al metal puede ocasionar necrosis hepática e inclusive la muerte en ganado ovino y bovino (Greenwood y Earnshaw, 1997; Londoño-Franco, 2016).

- Zinc

Se presenta en la naturaleza como menas de sulfato, carbonato y silicato hidratado, acompañado frecuentemente con otros metales (hierro y cadmio), con número atómico 30 y peso atómico de 65.37 g/mol, de color gris con 15 isótopos, cinco de ellos estables, utilizado en aleaciones metálicas, considerado como un contaminante importante en la minería y otros procesos industriales. El Zinc es un elemento químico considerado como un micronutriente esencial para la salud humana y otros organismos vivos, forma parte de la síntesis de ácidos nucleicos y forma parte de la estructura de varias enzimas; sin embargo, el aumento de la concentración debida a las actividades antrópicas ocasiona problemas de contaminación de los cuerpos de agua superficiales y subterráneos y los suelos. Se biomagnifica en especies acuáticas o terrestres alterando los procesos fisiológicos de éstas (Hansen *et al.*, 1995)

- Hierro

Considerado como el cuarto elemento más abundante de la corteza terrestre (5%), con número atómico 26 y peso atómico de 55.847 g/mol, es un elemento con cuatro isótopos estables, es maleable de color gris plateado, con propiedades magnéticas y eléctricas. El principal mineral que lo contiene es la hematita (Fe_2O_3) seguido de la limonita ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$). El hierro es utilizado para la obtención de aceros estructurales, en la industria para la fabricación de una gran variedad de artículos como imanes, tintes, etcétera. Es considerado también como un micronutriente esencial para el ser humano y otros organismos vivos (plantas) interviene en varias funciones fisiológicas (Nordberg, 2012).

- Manganeso

Elemento químico con número atómico 25 y peso atómico de 54.938 g/mol. Es uno de los metales de transición, bastante reactivo y considerado dentro de los elementos traza esenciales. Está ampliamente distribuido en el suelo, los sedimentos, las rocas, el agua y los productos biológicos. Los óxidos, carbonatos y silicatos son las formas minerales más comunes que contienen manganeso. Este elemento puede presentarse en ocho estados diferentes de oxidación siendo los más importantes el +2, +3 y +7. Es utilizado en la producción de acero como reactivo para reducir el oxígeno y el azufre, en la aleación para la fabricación de aceros especiales; es usado como fertilizante y en otros procesos industriales. La concentración elevada ocasiona problemas en el torrente sanguíneo y el aparato digestivo por ingestión de alimentos o agua contaminada y ocasionar finalmente intoxicaciones. Un exceso de este elemento en el suelo altera el desarrollo óptimo de las plantas (Greenwood y Earnshaw, 1997).

- Estroncio

El estroncio con peso atómico de 87.62 g/mol es el elemento menos abundante del grupo de los metales alcalinotérreos: En la naturaleza se encuentra principalmente en los minerales de celestita (SrSO_4) y la estroncianita (SrCO_3), es ampliamente utilizado en la pirotecnia, producción de imanes, para el refinamiento de otros metales, la

fabricación de cerámicas, vidrios, pigmentos de pinturas, lámparas fluorescente e inclusive medicamentos. El cuerpo humano absorbe el estroncio como si fuese calcio y debido a su similitud química la forma inestable de este elemento puede ocasionar varias enfermedades en los huesos (Greenwood y Earnshaw, 1997).

1.4 Toxicidad por metales pesados

Actualmente la humanidad afronta una serie de problemas ecológicos y de salud pública como resultado de las actividades cotidianas, generando paulatinamente problemas de contaminación que rompen con el equilibrio natural de los ecosistemas. Existen varios reportes de la presencia de metales pesados en varias matrices: lagos, ríos, alimentos, suelos, aire, ambientes marinos y costeros, especies animales y vegetales, entre otras (Hernández y Hansen, 2011; Corro-Espino, 2015; Farshid, 2015). Las principales fuentes de contaminación por metales pesados en las matrices estudiadas son originadas por las descargas no controladas de desechos de la industria minera, refinerías, liberación de efluentes industriales, la utilización excesiva de agroquímicos, descargas domésticas, emisiones vehiculares, entre muchas otras.

El aumento de la contaminación finalmente recae e interactúa dentro de las cadenas tróficas siendo los organismos vivos (plantas, animales y el ser humano) los más afectados. La toxicidad que generan los metales pesados en los organismos vivos, a nivel molecular, se efectúa a través de tres mecanismos principales: el primero relacionado con el bloqueo de grupos funcionales generado por la afinidad de los cationes metálicos con los grupos sulfhidrilos de las proteínas ocasionando su desnaturalización; el segundo relacionado con el desplazamiento de centros catiónicos en enzimas, por la presencia del metal pesado en su forma divalente, y finalmente por la formación de compuestos reactivos con el oxígeno, resultado de la autooxidación del metal, ocasionando modificaciones y daños irreversibles en compuestos celulares (carbohidratos, ADN, proteínas y lípidos) (Covarrubias y Peña, 2017).

1.5 Los plaguicidas

Existen varias definiciones que engloban el concepto de los plaguicidas, sin embargo, La Agencia de Protección del Medio Ambiente de los Estados Unidos, “US EPA” (2017) menciona que los plaguicidas son una mezcla compleja de sustancias químicas que se destinan para controlar la propagación de agentes dañinos y/o vectores de enfermedades que afectan directamente la producción agropecuaria.

La mezcla compleja de estas sustancias son el resultado del diseño e innovación de procesos industriales de síntesis química, que las sitúa en el “top” de los mejores controladores para el combate de plagas y en los productos más consumidos en la agricultura (Karam *et al.*, 2004).

Los plaguicidas han permitido reducir las pérdidas de producción de alimentos, sin embargo, es necesario destacar que el uso indiscriminado y no controlado puede, sin lugar a dudas, ocasionar daños al ambiente y convertirse en un peligro para el hombre, deteriorando la flora y fauna silvestre, contaminando los suelos y los cuerpos de agua (mantos freáticos, aguas continentales y costeras), causando intoxicaciones de grado diverso y la aparición de tumores cancerígenos, malformaciones, mutaciones genéticas, esterilidad, entre otros (COFEPRIS, 2015).

1.6 Clasificación de los plaguicidas

La Organización Mundial de la Salud (2015) ha desarrollado una clasificación orientada a agrupar los plaguicidas de acuerdo a varios aspectos. Según su grado de peligrosidad para el ser humano, los clasifica en cuatro clases, tal como se muestra en el Tabla 1, expresado como el valor DL₅₀ (Dosis Letal Media).

Por otro lado, la Comisión Intersecretarial para el Control del Proceso y uso de Plaguicidas, Fertilizantes y Sustancias Tóxicas “CICOPLAFEST” (2015), clasifica a los plaguicidas de acuerdo a su concentración, los organismos que ataca, su modo de acción del ingrediente activo, la composición química, su persistencia, el uso al que se destinan y familia química.

Tabla 1. Clasificación de los plaguicidas en base a su toxicidad aguda (DL₅₀).

| Clase | Por vía oral | | Por vía dérmica | |
|---------------------------------|--------------|------------|-----------------|-----------|
| | Sólidos | Líquidos | Sólidos | Líquidos |
| Ia Extremadamente tóxico | ≤ 5 | ≤ 20 | ≤ 10 | ≤ 40 |
| Ib Altamente tóxico | 5 - 10 | 20 - 200 | 10 - 100 | 40 - 400 |
| II Moderadamente tóxico | 50 - 500 | 200 - 2000 | 100 - 1000 | 40 - 4000 |
| III Ligeramente tóxico | > 500 | > 2000 | > 1000 | > 4000 |

Fuente: OMS, 2015.

También los plaguicidas son clasificados de acuerdo al tiempo de permanencia en el medio que van desde unas cuantas semanas hasta aquellos que permanecen por varios años; los que permanecen hasta 4 semanas son “ligeramente persistentes”, de 4 a 26 semanas “poco persistentes”, los moderadamente persistentes permanecen en un rango de 27 a 52 semanas, los que superan la permanencia que va de 1 a 20 años son los “altamente persistentes” y finalmente están los “permanentes”, cuya persistencia en el medio supera los 20 años.

En la clasificación por familia química se tienen los siguientes grupos: organoclorados, organofosforados, carbamatos, piretroides, carboxamidas, organoestánicos, clorfenoxi, triazinas, bupiridílicos, derivados de los ácidos tricloroacéticos, entre otros (CICOPLAFEST, 2015).

1.7 Propiedades generales de los plaguicidas

Dentro de las propiedades generales de los plaguicidas, existen ciertas propiedades fisicoquímicas características que determinan su distribución en diferentes medios y organismos, como son el aire, el suelo, el agua, los sedimentos, las plantas y los

animales (Navarro y Barba, 1996; Jekel y Reemtsma, 2006). Esta amplia distribución se relaciona con:

1.7.1 Presión de vapor

La presión de vapor es una característica fisicoquímica propia de las sustancias orgánicas que describe el grado de volatilidad, dependiendo del estado físico en que ésta se encuentre y de la temperatura del medio ambiente. Es entonces que la volatilidad expresa la transformación de estado del plaguicida hacia la fase gaseosa. La presión de vapor determina entonces el grado de volatilidad de las sustancias. Así, aquellas sustancias con presión de vapor superior a 10^{-3} mm de Hg a 25°C son relativamente muy volátiles (Tabla 2) lo que les permite expresar gran movilidad; en cambio las sustancias menos volátiles son aquellas cuyas presiones de vapor están entre 10^{-6} y 10^{-8} mm de Hg a 25°C . Las sustancias no volátiles tienen presiones menores a los 10^{-7} mm de Hg, lo que les permite interactuar con otras moléculas y permanecer en medios como el suelo y el agua por periodos de tiempo más prolongados.

Tabla 2. Los plaguicidas y su presión de vapor.

| Presión de vapor (mm de Hg a 25°C) | Afinidad al suelo/agua | Plaguicida |
|-----------------------------------------------------|------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|
| $< 1.0 \times 10^{-7}$ | Muy alta | No volátil *altamente persistentes en suelos y agua |
| $< 1.0 \times 10^{-8}$ | Alta | Ligeramente volátil *se pueden solubilizar en agua o ser retenidos en el suelo |
| $> 1.0 \times 10^{-3}$ | Baja | Volátil *alto potencial |

Fuente: <http://plaguicidasuacaauagro.blogspot.mx/2015/09/quimica-y-fisica-de-los-plaguicidas.html>

La volatilidad de las sustancias puede ser cuantificable a partir de la constante de la Ley de Henry, la cual guarda una relación directa entre la presión de vapor en estado líquido y de su solubilidad en agua, es decir, la distribución del plaguicida entre las moléculas de agua que constituyen los suelos y la atmósfera. En el siguiente cuadro (Tabla 3) se muestran los límites del valor de la constante de Henry y la volatilidad de los plaguicidas (García y Dorronsoro, s.f.).

Tabla 3. Constante Ley de Henry (H_c)

| Volatilidad del plaguicida | | Rangos de Valor H_c (atm m ³ /mol) | | |
|-----------------------------|----------------------------------------|-------------------------------------------------|----------------------------------------------------|--|
| No volátil | | $< 3 \times 10^{-7}$ | H_c Baja | |
| | El plaguicida puede disolverse en agua | | Presión de vapor baja | |
| Baja volatilidad | | 3×10^{-7} a 1×10^{-5} | Alta solubilidad | |
| | | | Tiene potencial para lixiviarse | |
| Volatilidad moderada | | 1×10^{-5} a 1×10^{-3} | H_c Alta | |
| | El plaguicida puede evaporarse | | Presión de vapor alta | |
| Alta volatilidad | | $> 1 \times 10^{-3}$ | Solubilidad baja | |
| | | | Alto potencial para volatilizarse del suelo húmedo | |

Fuente: <http://plaguicidasuacaauagro.blogspot.mx/2015/09/quimica-y-fisica-de-los-plaguicidas.html>

1.7.2 La Solubilidad en agua

La solubilidad en agua se describe como la cantidad de un plaguicida que será disuelto en un volumen conocido de agua. Mientras la concentración del plaguicida disuelto

sea mayor a las 500 ppm se verá reflejado en la alta movilidad en suelos, cuerpos de aguas superficiales y subterráneos, entre otros elementos del ecosistema, en tanto que aquellos con solubilidad superior a las 25 ppm no son consideradas como acumulables en los organismos vivos y, finalmente, las sustancias con solubilidad inferiores a las 25 ppm tienden a ser retenidas en las partículas que constituyen los suelos y a acumularse en aquellos organismos que se encuentran en la cúspide de la cadena alimenticia (Jenkins y Thomson, 1999).

1.7.3 Coeficiente de partición líquido/agua (K_{ow})

El K_{ow} es la propiedad de los plaguicidas que describe directamente la cantidad del plaguicida que puede ser disuelto en agua y cuanto de éste en un líquido específico con ciertas características, y a la par, de manera indirecta describe la solubilización y absorción por los organismos vivos. El coeficiente K_{ow} es uno de los más utilizados para comprobar si un compuesto puede acumularse en los organismos vivos (plantas y animales), puede además aportar información sobre el grado de lipoafinidad e hidrofobicidad. Para el caso de los plaguicidas, el líquido n-octanol es el empleado para determinar esta propiedad ya que su polaridad es similar a la materia orgánica del suelo y a la pared celular de los organismos vivos (Mckay, 1991; citado por Santoyo *et al.* 2014).

También es importante mencionar que el K_{ow} puede estimar la amplia distribución de los plaguicidas como contaminantes en los suelos agrícolas y los cuerpos de agua destinados para el riego, e inclusive aquellos que no los son como los cuerpos de agua subterránea. La Figura 1., muestra la interacción entre el K_{ow} del n-octanol/agua de algunos compuestos orgánicos.

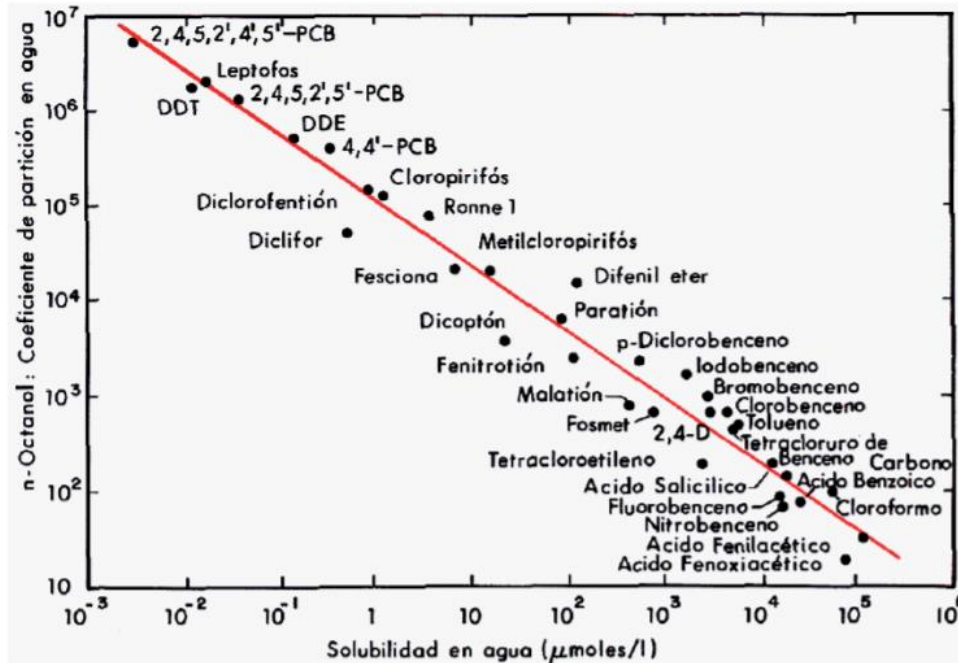


Figura 1. Relación K_{wo} n-octanol/agua y la solubilidad de algunos compuestos orgánicos Fuente: (Canter, 1987).

1.7.4 La Disociación y la Ionización

Ambas propiedades describen la capacidad de las sustancias químicas, como los plaguicidas, que pueden solubilizarse y que a su vez consiguen o no disociar a otras sustancias que no son capaces de hacerlo por sí mismas, tales como las sustancias no iónicas sin carga positiva (cationes) o bien carga negativa (aniones) (Navarro y Barba, 1996).

1.7.5 Degradabilidad

La degradabilidad engloba aquellas propiedades químicas y biológicas de los plaguicidas. Esta propiedad describe la actividad permanente o no de un plaguicida, en función de su descomposición con respecto al tiempo, y puede ser química (“hidrólisis”), por acción de la radiación de la luz (“fotodegradación”) y/o biológica por la acción microbiana (“biodegradación”) (Bradii *et al.*, 2007, citado por Santoyo *et al.* 2014).

La hidrólisis corresponde a la descomposición de los compuestos orgánicos por la interacción del agua y es dependiente de la temperatura y el pH de los suelos. En cambio, la fotodegradación corresponde a la ruptura química de los compuestos causada por la energía radiante. Los procesos de descomposición a través de sistemas biológicos (acción microbiana) es conocido como biodegradación, la cual disminuye la probabilidad de persistencia y/o acumulación de los compuestos orgánicos (Navarro y Barba, 1996).

Si bien las diferentes reacciones químicas (redox, hidrólisis de sustitución) de las sustancias están reguladas por agentes inorgánicos y la microflora del suelo, específicamente estas reacciones se ven influenciadas por la interacción de varios factores químicos, físicos y biológicos, tales como la acción metabólica y enzimática de los microorganismos, las radiaciones lumínicas (rayos UV) y el pH de los componentes del medio (Lu *et al.*, 2006; Van der Linden *et al.*, 2009; citado por Santoyo *et al.*, 2014).

La transformación química de los plaguicidas no siempre produce compuestos químicos con grados de toxicidad inferiores a los del compuesto original. Cuando la transformación del compuesto genera un producto menos tóxico, se dice que ocurre su inactivación; en cambio sí sucede lo contrario, el proceso de activación del compuesto se produce (Navarro y Barba, 1996).

1.7.6 Coeficiente de adsorción de carbono orgánico (K_{oc})

La alta concentración de polifenoles que forman parte de la composición de la materia orgánica, sin lugar a duda brindan una amplia superficie de contacto, lo cual le permite generar interacciones organolíficas con la amplia gama de plaguicidas empleados en la agricultura. Los plaguicidas pueden contener cargas neutras, positivas y negativas en sus estructuras químicas, las cuales permiten dicha interacción. Los porcentajes de concentración de materia orgánica en los suelos son variables y determinan la K_{oc} descrita como la unidad de medida de la capacidad del plaguicida a ser adsorbido (retenido) por la materia orgánica que forma parte de la composición de los suelos y/o los sedimentos (Alfaro, 2013).

El K_{oc} es específico e independiente de las propiedades fisicoquímicas del suelo y sus valores varían entre 1 y 10 000 000, de acuerdo con la Tabla 4. La fórmula para obtener el K_{oc} usa la constante K_d (constante de adsorción suelo/agua) y la concentración de materia orgánica en el suelo, expresada como el porcentaje de carbono orgánico (% OC) (Ec. 1)., (Santoyo *et al.*, 2014).

$$Ec. 1 \quad K_{oc} = \frac{K_d \times 100}{\% OC} \quad \text{donde el \% OC} = \frac{\text{Materia orgánica}}{1.72}$$

Tabla 4. Rangos de la K_{oc} (mL/g carbono orgánico)

| Adsorción del plaguicida al suelo | | Valores del coeficiente | |
|-----------------------------------|------------------------------------------|-------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Muy débil | El plaguicida puede ser volátil | < 10 | K_{oc} BAJO <ul style="list-style-type: none"> El plaguicida puede distribuirse en cuerpos de agua o aire El plaguicida puede no ser fijado a la materia orgánica del suelo La vía de exposición al plaguicida puede ser la inhalatoria |
| Débil | | 10 a 100 | |
| Moderada | | 100 a 1000 | |
| De moderada a fuerte | El plaguicida puede ser soluble en grasa | 1000 a 10000 | K_{oc} ALTO <ul style="list-style-type: none"> El plaguicida se puede fijar en suelo, sedimento, biota y materia orgánica El plaguicida puede moverse en aguas superficiales La vía de exposición al plaguicida puede ser por la cadena alimenticia |
| Fuerte | | 10000 a 100000 | |
| Muy Fuerte | | ➤ 10000 | |

Fuente: <http://plaguicidasuacaauagro.blogspot.mx/2015/09/quimica-y-fisica-de-los-plaguicidas.html>

1.8 Movilidad ambiental de los plaguicidas

El transporte ambiental de los plaguicidas está relacionado con los mecanismos de movilidad mediante los cuales se transportan dichos compuestos en el medio ambiente. La movilidad de los plaguicidas puede determinarse a través de los estudios de adsorción/desorción, lixiviación y volatilidad (Figura 2), que ayudan a identificar las diferentes formas de transporte y destino final eventual del plaguicida en el medio (Aparicio *et al.*, 2015).

Las características de importancia general en el transporte del plaguicida son la composición, pH, estructura, peso molecular, ionización, retención por las partículas del suelo, volatilidad, solubilidad, concentración, biodisponibilidad, persistencia y bioacumulación (Candela *et al.*, 1994; citado por Santoyo *et al.*, 2014).

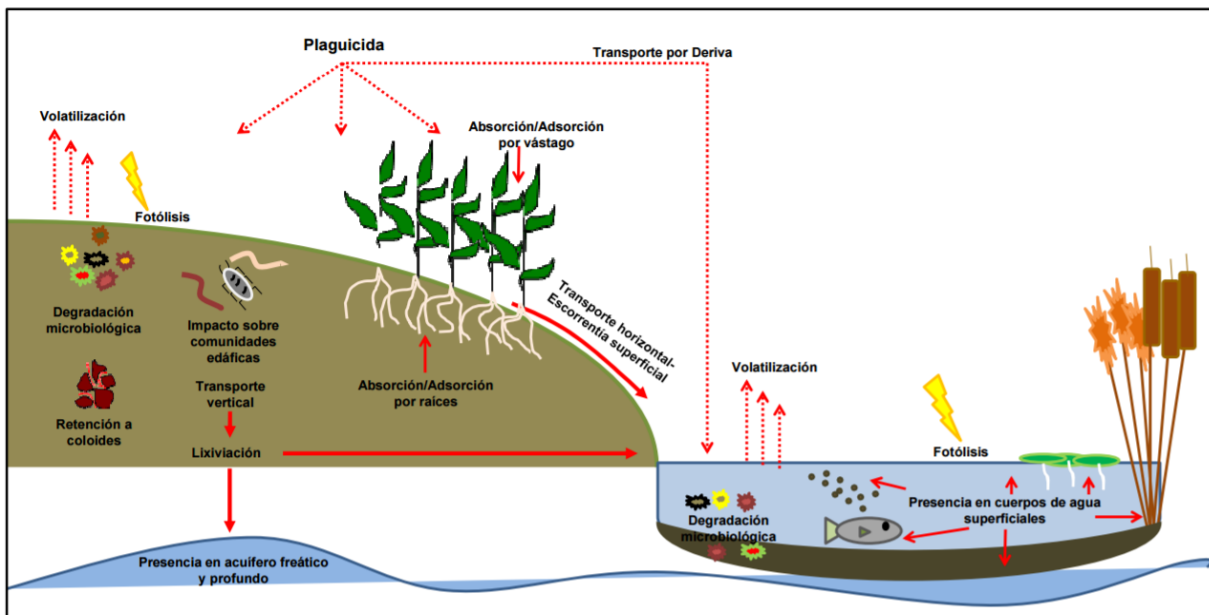


Figura 2. Transporte y transformación de los plaguicidas en el medio ambiente Fuente: (Aparicio *et al.*, 2015)

Existen propiedades específicas de un suelo que intervienen en los procesos de disipación de los plaguicidas: el porcentaje de carbono orgánico, la textura, estructura

y composición de estos, la capacidad de intercambio catiónico y el pH (Aparicio *et al.*, 2015).

Si bien la retención de los plaguicidas se lleva a cabo por un complejo intercambio iónico con el suelo, en el cual se ve involucrada la polaridad de la materia orgánica y el porcentaje de arcillas, este proceso reduce la capacidad de intercambio catiónico y aniónico, y a la par, el área superficial específica. La presencia de porcentajes elevados de materia orgánica y arcillas en el suelo favorecen la retención de plaguicidas y la estructuración del suelo lo que permite, a su vez, la movilidad en el suelo. Es por ello que la variabilidad espacial de las propiedades fisicoquímicas del suelo y de los demás componentes ambientales, permiten la distribución y destino final del plaguicida (Navarro y Barba, 1996).

En sí, los procesos de retención de plaguicidas en el suelo son procesos físicos donde se produce la acumulación del plaguicida por dos procesos distintos: el primero se desarrolla junto a los espacios iónicos de la superficie o en el interior de las partículas de suelo y es conocido como sorción; por otro lado, los procesos de adsorción permiten la unión entre los espacios iónicos de las partículas del suelo con las cargas positivas y/o negativas del plaguicida y dicha unión dependerá de las características químicas del plaguicida, los factores abióticos, la humedad del suelo así como la naturaleza y estado de saturación coloidal del mismo, (Navarro y Barba, 1996; Maitre *et al.*, 2008).

Por otro lado, el mecanismo más simple de movimiento general de solutos en el suelo, incluyendo a los plaguicidas, es el transporte convectivo que se desarrolla a través del flujo del agua; otros mecanismos importantes que también intervienen son la difusión y dispersión en menor escala. Por su parte, la difusión ocurre cuando las variaciones de concentración de plaguicidas son más frecuentes, mientras que la dispersión inicia con las variaciones de velocidad de flujo del agua a través de los espacios porosos del suelo (Costa *et al.*, 1994; Aparicio *et al.*, 2015).

La lixiviación es otro mecanismo de transporte de plaguicidas a través del suelo. Es un proceso frecuente que ocurre por efecto de las precipitaciones pluviales y/o la irrigación de los cultivos, mediante el cual los plaguicidas pueden ser transportados

hacia el subsuelo por la infiltración. La magnitud del proceso depende de la naturaleza química del plaguicida y el pH del suelo, que se favorece por la capacidad de intercambio iónico, las altas temperaturas ambientales y la precipitación pluvial (del Puerto *et al.*, 2014; Stoorvogel *et al.*, 2003; citado por Santoyo *et al.*, 2014).

La dispersión de plaguicidas en la atmósfera es un mecanismo de transporte donde un porcentaje del plaguicida retenido en el suelo o el follaje puede volatilizarse y ser transportado por el viento, el cual depende de la presión de vapor y la solubilidad del plaguicida, además de las condiciones abióticas del ecosistema (García y Dorronsoro, s.f.).

Otro mecanismo de transporte de los plaguicidas en el suelo es la erosión, que puede actuar como portador cuando sus partículas constituyentes son arrastradas por el viento o las aguas de escorrentía de un lugar a otro (Navarro y Barba, 1996). La bioacumulación constituye una de las vías de transporte, que mediante la acción degradadora de los microorganismos del suelo, transforman la composición y estructura química del plaguicida dando lugar a compuestos más simples, (no siempre menos tóxicos y persistentes). Los efectos de transformación de los compuestos ocurren principalmente en los estratos superficiales del suelo donde se encuentra presente una gran cantidad de microorganismos capaces de sintetizar los plaguicidas en condiciones aeróbicas y anaeróbicas (Torres *et al.*, 1999; citado por Santoyo *et al.*, 2014; Aparicio *et al.*, 2015).

El mecanismo efectuado mediante la absorción de plaguicidas por las plantas suele ser en proporciones variables y depende de factores como: la naturaleza del cultivo, las propiedades fisicoquímicas del compuesto, las condiciones climatológicas, el tipo de suelo y el nivel de contaminación del mismo. Cuando un plaguicida es adsorbido por las plantas es evidente su clara disminución de la concentración en los suelos, estableciéndose un estado de equilibrio directo entre las concentraciones de materia activa disuelta y la adsorbida (Navarro y Barba, 1996).

1.9 Efecto de los plaguicidas sobre el medio ambiente

La aplicación de plaguicidas en los suelos interviene en la circulación y reciclaje de sustancias benéficas para los ecosistemas. Una utilización excesiva e incontrolada de los plaguicidas en el medio agrícola ha producido una notoria contaminación y degradación del medio ambiente. La contaminación ambiental por plaguicidas se genera directamente por el uso indiscriminado en las actividades agrícolas, específicamente en las destinadas al control de plagas, enfermedades y malezas, los derrames accidentales a la hora de su transporte y/o almacenamiento, el desecho directo de los residuos en suelos y cuerpos de agua y la mala capacitación de los usuarios en la aplicación de los compuestos (Navarro y Barba, 1996; del Puerto *et al.*, 2014).

Los residuos de plaguicidas fácilmente se dispersan en el medio ambiente convirtiéndose en fuentes contaminantes peligrosas para otros insectos benéficos, los animales, plantas, el suelo, el agua y el aire (Figura 3).

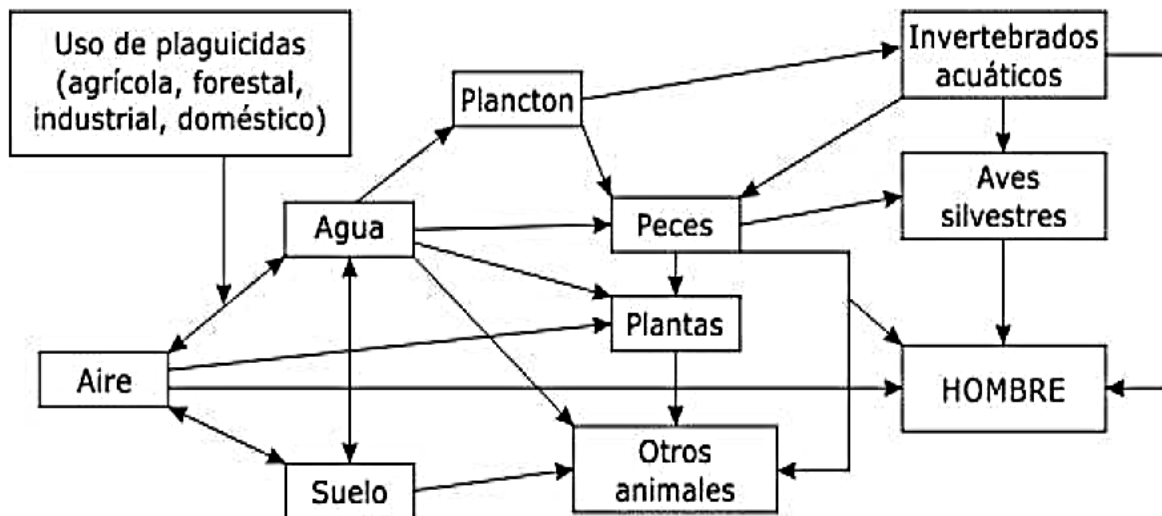


Figura 3. Distribución y contaminación de los plaguicidas en el medio ambiente Cremlin, (1990). Fuente: (del Puerto *et al.*, 2014).

1.9.1 Contaminación del aire

El empleo de plaguicidas en las prácticas agrícolas, forestales y urbanas generan problemas de contaminación que afectan directamente a la salud humana. Las aplicaciones aéreas de estos productos suelen ser transportadas por las corrientes de aire y ser depositadas en los suelos y/o a su vez transformadas por acción de las radiaciones lumínicas y la interacción de las partículas de agua presentes en la atmósfera, que finalmente se van acumulando y elevando la concentración que lo contaminan (NPIC, 2015). |

1.9.2 Contaminación del suelo

La contaminación de un suelo por plaguicidas se debe principalmente a las aplicaciones directas, excesivas y no controladas sobre éste. La influencia de algunos factores que regulan la distribución final en los suelos puede ser clasificada en: dependientes del suelo (influenciada por las propiedades fisicoquímicas) y en dependientes del plaguicida, tales como la naturaleza química del compuesto y la estabilidad a ser degradado. Dentro de los impactos negativos que genera el uso de plaguicidas sobre el suelo están la disminución de la actividad microbiana, la pérdida de biomasa y los efectos nocivos hacia la salud de humana que a su vez tienen relación directa con las condiciones ecológicas, la variabilidad de suelos y las técnicas de producción agrícola (Silva y Correa, 2009).

1.9.3 Contaminación del agua

La contaminación del agua por plaguicidas involucra a varios mecanismos, los directos como las aplicaciones en los cursos de agua y los indirectos que pueden ser por infiltración a los cuerpos de agua superficiales o subterráneos, aplicaciones aéreas, la descarga de las industrias productoras de plaguicidas, entre otros. Los principales efectos de contaminación se ven reflejados en la acumulación del plaguicida en el agua, en los sedimentos y la bioacumulación en las especies del ecosistema acuático (del Puerto *et al.*, 2014).

La contaminación del aire, el suelo y el agua, ciertamente trae consigo efectos adversos en las cadenas tróficas. Al entrar en la cadena alimenticia se distribuyen en ellas, se bioacumulan en cada uno de los niveles tróficos y finalmente se bioconcentran en los tejidos celulares de los organismos hasta alcanzar una concentración letal para uno de ellos, acabando incluso con las especies útiles para la agricultura (insectos polinizadores, depredadores). La Figura 4 muestra la acumulación de un plaguicida a través de la cadena trófica (Aparicio *et al.*, 2015).

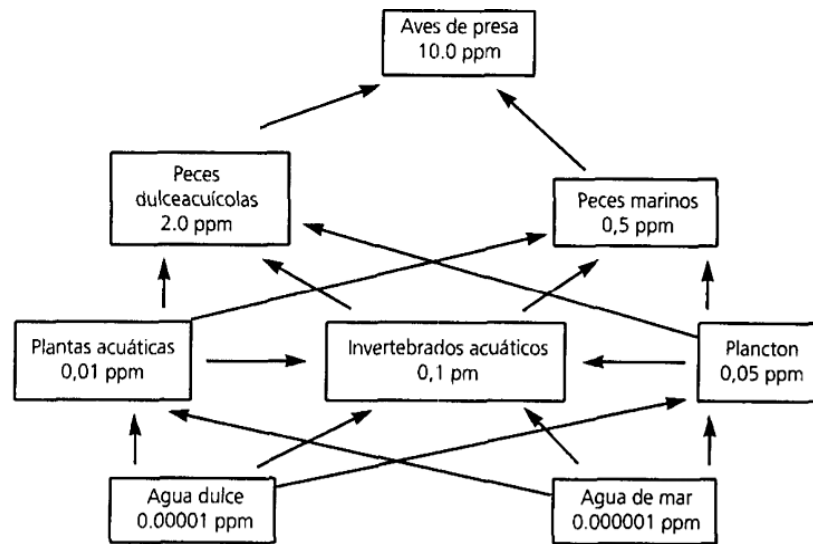


Figura 4. Acumulación del DDT en la cadena trófica. Fuente: (Edwards, 1973).

1.10 Plaguicidas de tipo insecticida

Los insecticidas son productos fitosanitarios que están formulados para controlar una o varias especies de insectos, generalmente por la inhibición de enzimas y son clasificados en función de su estructura y modo de acción. Varios de éstos actúan sobre el sistema nervioso central del insecto, mientras que otros son reguladores del crecimiento o de endotoxinas. La clasificación de los insecticidas particularmente está en función de sus mecanismos de acción (Tabla 5) descritos a continuación (USEPA, 2016).

Tabla 5. Clasificación de algunos de los insecticidas por su modo de acción.

| Clasificación | Descripción | Modo de acción |
|------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Organoclorados | Compuestos químicos orgánicos, cuya estructura principal está formada por una cadena de átomos de carbono y como grupos sustituyentes al átomo de cloro. | Actúan sobre las neuronas del insecto causando un desequilibrio de sodio/potasio, previniendo la transmisión normal de los impulsos nerviosos. |
| Organofosforado | Compuestos químicos orgánicos derivados del ácido fosfórico. | Causa inhibición de la enzima acetilcolinesterasa y la acumulación de acetilcolina en las uniones neuromusculares, causando espasmos de los músculos y la muerte del insecto. |
| Carbamatos | Compuestos orgánicos derivados de grupos carbamatos. | Causa inhibición de la enzima acetilcolinesterasa |
| Piretroides | Compuestos orgánicos obtenidos de ciertas especies de plantas (crisantemo). | Mantienen abiertos los canales de sodio en las membranas neuronales, afectando el sistema nervioso periférico y central. |

Fuente: Adaptado de Radcliffe *et al.*, 2009. (USEPA, 2016).

La mayoría de los plaguicidas de tipo insecticida están estrechamente relacionados con alteraciones negativas de salud pública, como perturbaciones del sistema nervioso central, efectos negativos de desarrollo y reproductivos, incluso algunos son considerados potencialmente carcinogénicos y mutagénicos. A pesar de que existen normativas que regulen y establecen límites permisibles en varios países alrededor del mundo, los problemas de salud incrementan constantemente (Anne-Marie *et al.*, 2015).

1.10.1 Plaguicidas organoclorados

Los plaguicidas organoclorados (POC) son plaguicidas orgánicos sintéticos altamente persistentes, lo que les permite permanecer estables en el medio ambiente por periodos de degradación que van desde unos cuantos meses hasta 25 años y posteriormente formar compuestos menos nocivos (Yu, 2008). Los POC son ampliamente utilizados en el sector agrícola como insecticidas, acaricidas específicos, herbicidas y fungicidas y de acuerdo con sus propiedades fisicoquímicas pueden ser transportados hacia el aire o cuerpos de agua, ser retenidos en las partículas de suelo o bien bioacumularse en las cadenas tróficas (Coscolla, 1983).

El endosulfán, perteneciente al grupo de los organoclorados, es un plaguicida de uso global considerado como un hidrocarburo clorado extremadamente tóxico, causante de envenenamientos en varios países del mundo, bioacumulable y muy persistente. Afecta el sistema nervioso central de los insectos, utilizado como un insecticida no sistémico con propiedades acaricidas, funge como alterador endocrino y causa efectos negativos de reproducción y desarrollo en varias especies animales. (FAO, 2011).

1.11 Métodos de detección de plaguicidas.

La composición química de los plaguicidas hace que su detección sea difícil, los procedimientos de análisis no son universales y se debe adaptar el procedimiento para cada caso particular dependiendo del plaguicida y muestra a analizar. (Hernández y Beltrán, 1995).

Los bajos niveles de concentración y las propiedades fisicoquímicas de los plaguicidas, obligan a desarrollar metodologías analíticas altamente sensibles y específicas, que

permitan detectar mínimas cantidades de los compuestos de interés y cuantificarlas. Por tal motivo, estos métodos deben ser eficientes con capacidad de analizar el mayor número de muestras en tiempos cortos (Aparicio *et al.*, 2015).

1.11.1 Cromatografía de gases

Históricamente, la cromatografía de gases (GC) ha sido la técnica de separación predominante en el análisis de plaguicidas. En los años 60's, la técnica más desarrollada fue la cromatografía gaseosa acoplada a detectores de nitrógeno-fósforo (NPD), fotométrico de llama (FPD), captura de electrones (ECD), fluorescencia (FD) y ultravioleta (UVD). Posteriormente, entre los años 70's y 80's, el acoplamiento de la espectrometría de masas (MS) permitió el desarrollo de métodos de GC altamente sensibles y selectivos (Hernández y Beltrán, 1995).

En consecuencia, a la amplia distribución de estas sustancias en el medio natural el desarrollo de metodologías analíticas ha permitido monitorear su presencia siendo actualmente la cromatografía de gases (GC) y la cromatografía líquida (LC) acoplada a detectores selectivos de masas (espectrometría de masas "MS") las más ampliamente aplicadas debido a sus características intrínsecas que ofrece, alta selectividad y sensibilidad, y la capacidad de confirmación. Sin embargo, estas metodologías analíticas requieren de procesos específicos de extracción y/o separación de plaguicidas, debido a que son compuestos químicos polares y relativamente no volátiles, y tales procesos requieren de una etapa previa de reprivatización mediante el uso de columnas con agentes de derivación como el diazometano, diazopentano, yoduro de metilo, acetonitrilo, etc., según sea el caso (Martínez *et al.*, 2009)

a) GC-MS

Los países más desarrollados, incluidos los de la Unión Europea, se han dado a la tarea de implementar regulaciones estrictas que brinden seguridad alimentaria y protección ambiental. Actualmente las Regulaciones Europeas vigilan detenidamente, los posibles casos de contaminación generados por la aplicación de plaguicidas en la producción de alimentos. Estas regulaciones demandan técnicas de análisis de

residuos de plaguicidas que sean rápidas, sencillas, de bajo costo, eficaces, eficientes y seguras (QuEChERS) y es, por tanto, que la Cromatografía de Gases – Espectrometría de Masas (GC-MS) ha resultado ser una herramienta esencial, no limitada, ya que permite una buena ionización de los compuestos. La GC-MS ha evolucionado a tal grado que cuenta con estrategias complementarias que reducen los tiempos de análisis con ciertas capacidades que les permiten además procesar analitos termolábiles en una amplia gama de alimentos y matrices ambientales (aguas, suelos, biota). Tales complementos mejoran la sensibilidad y selectividad del equipo, lo que le permite cuantificar residuos a nivel de traza y los instrumentos como la trampa de iones lineal de triple cuádruplo (QqLIT) y el de triple cuádruplo (QqQ), que son las herramientas alternativas que visualizan mejores resultados en el análisis de plaguicidas (Villaverde *et al.*, 2016)

b) LC-MS

La cromatografía líquida acoplada a detectores selectivos de masas (LC-MS), es sin lugar a duda uno de los procesos analíticos de mayor excelencia en la determinación y cuantificación de residuos de plaguicidas, ofreciendo un panorama analítico en la seguridad ambiental y la salud humana. Sin embargo, existen varios detectores de masas que han sido aplicados con éxito en la determinación de residuos de plaguicidas, tales como, detector de cuádruplo individual, de triple cuádruplo (QqQ), trampa de iones tridimensional (³DIT), trampa de iones lineal (QqLIT), entre otros, todos ellos caracterizados por ser precisos, de alta resolución, con capacidad de análisis en tándem y una alta velocidad de exploración. Cada uno de los detectores a su vez presenta ventajas y desventajas que dependen de cierta manera de los requisitos de los análisis particulares. Por ejemplo, el QqQ es altamente sensible para monitorizar selectivamente un ion molecular específico (modo SRM), con rangos de límite de detección (DL) en ppt (partes por trillón), pero cuya desventaja es que puede causar falsos positivos, dar falsos negativos si el modo SRM se ve afectado por los efectos de matriz y por tanto sólo es útil para el análisis de objetivos (Masiá *et al.*, 2014).

c) Otros métodos

La cromatografía en capa fina (CCF) se basa en la distribución del analito entre el disolvente y una capa fina de adsorbente, que generalmente es sílice u óxido de aluminio, que se ha enlazado físicamente a una placa plana de vidrio o plástico. Es una técnica mucho menos eficiente que la GC-MS o HPLC y es utilizada como técnica semicuantitativa (FAO, 1994). La determinación por electroforesis capilar (EC), basada en la distinta movilidad de las sustancias bajo la acción de un campo eléctrico, con sensibilidad y resolución de los compuestos más baja, es considerado como un método semicuantitativo (Picó *et al.*, 2003). La electroquímica analítica es definida como el estudio de los procesos de reacción que ocurren en la interface conductor – disolución y que son generados espontáneamente o por medio de una perturbación externa (de tipo eléctrico). La electroquímica, sin embargo, es una opción metodológica que permite el análisis de metales pesados, aniones, sulfuros, nitritos, nitratos y otros compuestos orgánicos en aguas y alimentos, a niveles de partes por trillón, billón y millón (ppt, ppb y ppm) (Lara *et al.*, 2015).

1.12 Consumo de plaguicidas

El consumo de plaguicidas utilizados para controlar plagas en la agricultura, es uno de los paquetes tecnológicos de más rápida adopción en la historia de la producción de alimentos. Su difusión masiva comenzó después de la II Guerra Mundial y se acentuó desde los años 60's con la "Revolución Verde" basada en el uso de paquetes tecnológicos que incluyen variabilidad genética de semillas para consumo humano, sistemas de riego, el uso de fertilizantes y plaguicidas (Brodesser *et al.*, 2006; Oerke, 2006; March *et al.*, 2010; citados por March, 2014).

La continua necesidad de producir más alimentos para una población con rápido crecimiento, ha hecho que estos compuestos tengan un papel fundamental para garantizar la protección y calidad de los diferentes cultivos (FAO, 1996). En 2005 el volumen de plaguicidas formulados alcanzo casi 6×10^6 ton. Tilman *et al.* (2002) estimaron que de continuar en aumento y de no ocurrir cambios en el manejo de plagas

en años venideros se alcanzarán las 6.5×10^6 ton de ingrediente activo (citado por March, 2014).

Un alto consumo de plaguicidas sin lugar a duda corresponde a los países en desarrollo. Países de América Latina como Brasil (2013) reportan un consumo de 239,625 ton de herbicidas, 70,424 ton de insecticidas y 44,310 ton de fungicidas y bactericidas; Argentina (2014) con 194,258 ton de herbicidas, y México (2014) con 42,223 ton de fungicidas y bactericidas, 37,433 ton de insecticidas y 31,195 ton de herbicidas (FAOSTAT, 2017).

1.12.1 Situación en México

En México se han usado plaguicidas desde fines del siglo pasado, siendo el primer plaguicida sintético utilizado el DDT; posteriormente, se agregaron insecticidas organoclorados, organofosforados y carbamatos, algunos herbicidas y fungicidas (Albert, 2015).

El consumo de plaguicidas se distribuye en las principales zonas agrícolas de algunos estados de la República, como los estados de Sinaloa, Chiapas, Veracruz, Jalisco, Nayarit, Colima, Sonora, Baja California, Tamaulipas, Michoacán, Puebla y Oaxaca, siendo este grupo de estados el que mayor porcentaje refleja de uso y aplicación de plaguicidas (González *et al.*, 2010; SSA, 2012; Albert 2015) y son éstos los estados clave en la alimentación de la población mexicana y a la exportación de productos.

Para el país las restricciones de uso de plaguicidas surgen debido a la presión internacional hecha bajo ciertos tratados, convenios y acuerdos tales como el Protocolo de Montreal, el cual está diseñado para evaluar las afectaciones sobre la capa de ozono, los Convenios de Estocolmo y Rotterdam ambos con objeto de proteger la salud humana y reducir los daños al medio ambiente ocasionados por aquellos compuestos de plaguicidas más persistentes. La FAO también proporciona información para establecer prácticas agrícolas eficientes y seguras. Actualmente estas regulaciones estas supervisadas por varias instancias gubernamentales; SAGARPA, La Secretaria de Salud, SEMARNAT, entre otras, las cuales han emitido

leyes y normativas para el uso, transporte, producción, importación y manejo de plaguicidas. Las normativas oficiales mexicanas que son de carácter obligatorio engloban las evaluaciones de impacto ambiental, sanitarias, fitosanitarias, de higiene y seguridad industrial (Bejarano, 2017).

La falta de regulación ha permitido el uso indiscriminado de plaguicidas, que en otros países han sido restringidos debido al grado de toxicidad y los riesgos que presenta a la salud humana, las poblaciones de insectos benéficos y al medio ambiente. Sin embargo, gracias a las regulaciones internacionales y de otros países, se han identificado 30 plaguicidas que han sido prohibidos en otras naciones y permitidos en el país, de acuerdo al catálogo oficial de plaguicidas (Arellano y Rendón, 2016). La Tabla 6 muestra algunos de ellos.

Tabla 6. Plaguicidas usados en México, prohibidos en otros países.

| Plaguicida | Tipo | Prohibido en: | Restringido en: | Razones de su restricción y/o prohibición | Cultivos donde se emplea |
|-------------------|-------------|-------------------------------------|--------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 2, 4-D | Herbicida | Dinamarca, Belice, Noruega y Suecia | UE | Es un alterador endocrino, catalogado como moderadamente tóxico por la OMS | Maíz, arroz, caña de azúcar, cebada, sorgo, entre otros. |
| Carbofurán | Insecticida | Unión Europea | Argentina, Belice, China | Alterador endocrino, altamente tóxico para las abejas. Catalogado altamente peligroso por la OMS y como sustancia peligrosa por el Convenio de Rotterdam | Chile, maíz, arroz, alfalfa, cafeto, calabacita, caña de azúcar, fresa, melón, papa, pepino, sandía, tabaco, sorgo. |

Tabla 6. Plaguicidas usados en México, prohibidos en otros países. (Continuación).

| Plaguicida | Tipo | Prohibido en: | Restringido en: | Razones de su restricción y/o prohibición | Cultivos donde se emplea |
|--------------------------|-------------|--------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Endosulfán | Insecticida | Belice, Filipinas, Singapur, Colombia, Suecia, Nueva Zelanda | Canadá, Dinamarca, Dominica, Finlandia, Holanda, Noruega, Venezuela, Yugoslavia | Sometido a regulación internacional OSPAR. Neurotóxico agudo para insectos y mamíferos, incluyendo al humano. Considerado como uno de los plaguicidas de la docena sucia, catalogado como sustancia peligrosa prioritaria en aguas superficiales en Europa. Categorizado como medianamente tóxico por la OMS | En México está autorizado en 20 cultivos, entre los que están, el maíz, algodón, frijol, diversas hortalizas y café) |
| Paratión metílico | Insecticida | Perú, Dinamarca | | Catalogado como extremadamente tóxico en el Convenio de Rotterdam | Algodón, cebolla, cacahuate, frijol, jitomate, maíz, trigo, entre otros |
| Triazofos | Insecticida | Unión Europea | | Catalogado como altamente peligroso por la OMS y ha sido prohibido por su alta toxicidad | Arroz, maíz, sorgo, frijol, tomate, papa, cebolla, melón, sandía |

Adaptado de la lista de 30 agrotóxicos que se utilizan en México Fuente: (Greenpeace, 2016).

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 Zona de estudio

La delimitación de la zona de estudio se determinó basándose en el área que comprende el Distrito de Riego 024 "Ciénega de Chapala" (Figura 5) que integra a su vez tres Módulos de Riego: I La Palma de La Ciénega, A.C., II Cumuato, A.C., y III Ballesteros de San Cristóbal, A.C. (CONAGUA, 2005).

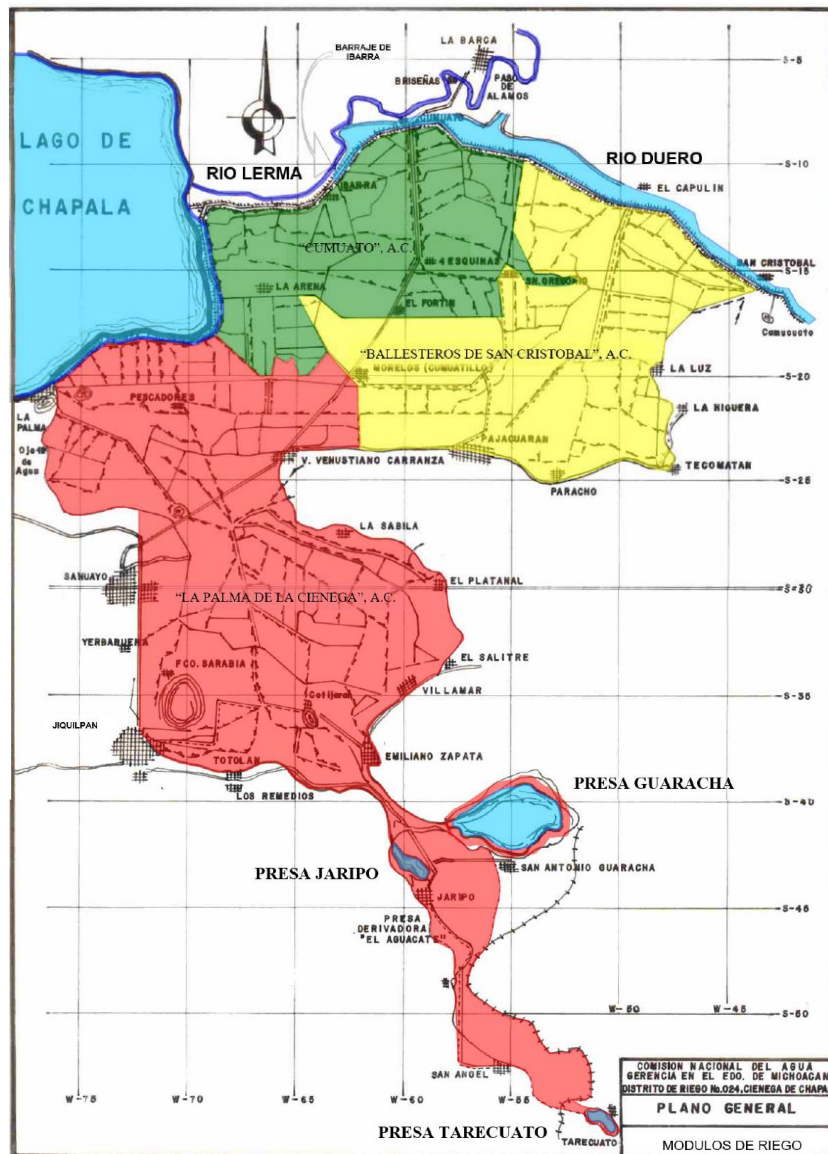


Figura 5. Distrito de Riego 024 "Ciénega de Chapala". Fuente: (CONAGUA, 2017).

La zona de estudio es una planicie de desecación que abarca una superficie de 59, 119. 69 ha, dicho territorio está integrado por nueve municipios: Ixtlán, Vista Hermosa, Briseñas, Pajacuarán, Venustiano Carranza, Sahuayo, Jiquilpan, Villamar y Tingüindín.

2.2 Estrategias de muestreo

Se realizó un muestreo aleatorio en la zona de estudio con la finalidad de coleccionar un total de 60 muestras experimentales previo al inicio de temporada de lluvias en el mes de junio de 2017. En dicho muestreo se coleccionaron 20 muestras de agua de riego procedentes de canales o drenes principales, 20 muestras de sedimentos de los canales o drenes y 20 muestras de suelo agrícola. Para la selección de los puntos de muestreo se debió cumplir con los siguientes requisitos: la zona de muestreo se consideró como un sitio de uso intensivo de plaguicidas, los drenes elegidos para la toma de muestras de agua y sedimentos fueron de fácil acceso y cercanos a los caminos saca cosechas principales. Para las muestras de suelo los predios seleccionados fueron parcelas cultivadas con gramíneas u hortalizas cercanas a los drenes seleccionados. Además, se coleccionaron dos muestras de suelo procedentes de la zona boscosa del municipio de Mazamitla, Jalisco y la localidad de Paredones perteneciente al municipio de Jiquilpan, Michoacán, como testigo para el análisis comparativo.

Las muestras de agua y sedimentos fueron coleccionadas con un muestreador con capacidad de 1 L y depositadas en frascos color ámbar previamente lavados con solución ácida, mientras que para los suelos se tomaron 3 submuestras por cada sitio seleccionado a una profundidad de 0-30 cm; las submuestras fueron homogeneizadas en un contenedor y mediante la técnica “cuartos opuestos” se obtuvo muestras compuesta de aproximadamente 2 kg, las cuales fueron depositadas en bolsas negras de polietileno. Previo a su análisis las muestras de agua y sedimentos permanecieron en refrigeración a 4°C (Beltranena *et al.*, 2005; US EPA, 2017).

La distribución de los puntos de muestreo se hizo de acuerdo al siguiente criterio: 10 sitios de muestreo en el Módulo de Riego I “La Palma de La Ciénega, A.C.”, 5 en el

Módulo de Riego II “Cumuato, A.C.”, y 5 en el Módulo de Riego III “Ballesteros de San Cristóbal, A.C.

2.3 Caracterización fisicoquímica de muestras ambientales

2.3.1 Análisis convencionales de agua de riego

Para las muestras de agua recolectadas los parámetros que se determinaron fueron: pH (método potenciométrico), conductividad eléctrica (CE) y sólidos disueltos totales (SDT) por el método conductimétrico; alcalinidad (CO_3^{2-} y HCO_3^-) por titulación con ácido sulfúrico 0.1 N; cloruros (Cl^-) por el método argentométrico con nitrato de plata 0.05 N; sulfatos (SO_4^{2-}) por el método turbidimétrico con solución acondicionadora y cloruro de bario analizada a 420 nm en espectrofotómetro UV-Vis (Perkin Elmer); Boro: cuantificación con Azometina, iones mayores (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ y K^+) y metales disueltos (Fe, Mn, Cu, Zn, Cd, Pb) por espectrometría de absorción atómica (espectrofotómetro de Absorción Atómica (AAS), Modelo SensAA). Todos los procedimientos incluyen la preparación de reactivos y el montaje de técnicas de análisis descritos en el manual de Eaton *et al.*, (2005).

Con las determinaciones obtenidas de las concentraciones de Ca^{2+} , Mg^{2+} y Na^+ se hizo la determinación del RAS (Relación de absorción de sodio) para posteriormente realizar la clasificación de las aguas de riego por medio del diagrama de la USDA propuesto por Richards (1954).

2.3.2 Análisis convencionales de suelo agrícola y sedimentos

Previo a la caracterización, las muestras de suelo y sedimento se secaron en contenedores de plástico a temperatura ambiente, para su posterior molienda y tamizado (tamiz de 2.0 mm), una vez tamizadas fueron almacenadas en bolsas de plástico. Los parámetros determinados fueron: pH método potenciométrico en solución, relación suelo:agua (1:2), conductividad eléctrica (CE): método del extracto de saturación; textura: procedimiento de Bouyoucos; y porcentaje de materia orgánica (% MO) a través del contenido de carbono orgánico (método Walkley-Black); Capacidad de intercambio catiónico (CIC) y bases intercambiables: extracción con

acetato de amonio 1 N, pH 7.0. RAS y PSI: cálculo matemático propuesto por Richards (1954). La determinación de micronutrientes disponibles (Fe, Mn, Cu, Zn) por extracción con DTPA, determinación de Boro por extracción con CaCl_2 0.02M y cuantificación con Azometina; determinación de fósforo: método Olsen y metales totales por el “método EPA-3051A” (Fe, Mn, Cu, Zn, Cd, Pb, Sr, Ni). Los procedimientos de análisis utilizados fueron los descritos en la Norma Oficial Mexicana NOM-021-RECNAT-2000 y La Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (SEMARNAT, 2000; US EPA, 2017).

2.4 Extracción y cuantificación de plaguicidas organoclorados

Los procedimientos analíticos para la determinación de los plaguicidas organoclorados en esta investigación son los propuestos por La Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (US EPA, por sus siglas en inglés): Método 6630C (Eaton *et al.*, 2005) para la extracción en muestras de agua y EPA-3540C para la extracción en suelos y sedimentos. Ambos métodos se basan en la extracción de los residuos de POC con solventes orgánicos y la cuantificación-verificación por cromatografía de gases acoplado a masas (GC-MS). (US EPA, 2017).

2.4.1 Extracción Líquido-Líquido

Se realizó la extracción líquido-líquido para las muestras de agua de acuerdo al procedimiento del Método 6630 C, utilizando como solvente de extracción el cloruro de metileno (Diclorometano). Se tomó un volumen de 250 mL de muestra en un embudo de separación, se adicionó 1mL de estándar de “surrogado” (decachlorobifenilo) más 30 mL del solvente y se agitó de manera manual durante 10 minutos; posteriormente, se dejó en reposo la muestra hasta la separación de fases y se colectó la fase orgánica en un matraz Erlenmeyer de 250 mL. El procedimiento se repitió dos veces más en la misma muestra y se procedió a concentrar en un rotavapor hasta un volumen aproximado de 1mL; al concentrado se le adicionaron 30 mL de hexano y se reconcentró en rotavapor nuevamente hasta aproximadamente 1 mL. Se recuperó el concentrado en viales color ámbar y se refrigeró a 4°C hasta su cuantificación por GC-MS (US EPA, 2017).

2.4.2 Extracción Sólido-Líquido

La extracción de plaguicidas organoclorados en muestras de suelo siguió el proceso metodológico propuesto por la EPA (Método 3540C). El método consistió en mezclar 5 g de muestra seca y tamizada con 5 g de sulfato de sodio anhidro, se agregó a la mezcla 1 mL de estándar de “surrogado” y se realizó la extracción en equipo Soxhlet durante un periodo de 6 horas con 150 mL de la solución extractante Hexano:Acetona (1:1) (v:v); se enfrió el extracto y se filtró en papel Whatman #42 con sulfato de sodio anhidro. Posteriormente, se concentró el extracto en un rotavapor a 1 mL, aproximadamente. Se recuperó el concentrado en viales color ámbar y se refrigeró a 4°C hasta su cuantificación por GC-MS (Ruíz-Suárez, 2016).

La extracción de POC en sedimentos se hizo de acuerdo al siguiente procedimiento. Las muestras húmedas de sedimentos se secaron por liofilización, se molieron y tamizaron en malla 2 mm. Se pesaron 10 g de sedimento seco y tamizado, se adicionó 1 mL de “surrogado” y se procedió hacer la extracción en equipo Soxhlet durante 24 horas con 150 mL de cloruro de metileno; posteriormente, se procedió a concentrar en rotavapor hasta 1 mL, se adicionaron 30 mL de hexano al concentrado y se reconcentró para posteriormente seguir con el procedimiento de limpieza para eliminar azufre en las muestras, de acuerdo al método EPA 3660B. El concentrado se transfirió a un frasco de vidrio para mezclar y agitar con 1 mL de solución de sulfito de tetrabutilamonio y 2 mL de 2-propanol, durante 1 minuto para permitir la formación de cristales de sulfito de sodio. Se adicionó a dicha mezcla 5 mL de agua libre de orgánicos, se agitó y dejó en reposo por 10 minutos. Se transfirió la parte orgánica (hexano) a viales color ámbar y se refrigeró a 4°C hasta su cuantificación por GC-MS (US EPA, 2017).

2.5 Análisis estadísticos

Se emplearon análisis estadísticos multivariados (análisis de componentes principales ACP y clasificación ascendente jerárquica CAJ) para estudiar la asociación entre los parámetros fisicoquímicos de las muestras agua, suelo y sedimentos y la concentración de residuos de metales pesados y de los POC's, utilizando el paquete estadístico XLStat.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Puntos de muestreo

En la zona de estudio se tienen pocos estudios sobre contaminantes orgánicos en los suelos, aguas de riego y sedimentos, especialmente los relacionados con plaguicidas organoclorados. Con estos antecedentes, y considerando la amplitud de la superficie agrícola del Distrito de Riego #24 Ciénega de Chapala, la Figura 6 muestra la ubicación de los sitios de muestreo seleccionados con la denotación siguiente: P1-P10 corresponden a las muestras procedentes del Módulo de Riego “La Palma”, C1-C5 al Módulo de “Cumuato” y B1-B5 las muestras procedentes del Módulo III “Ballesteros.”

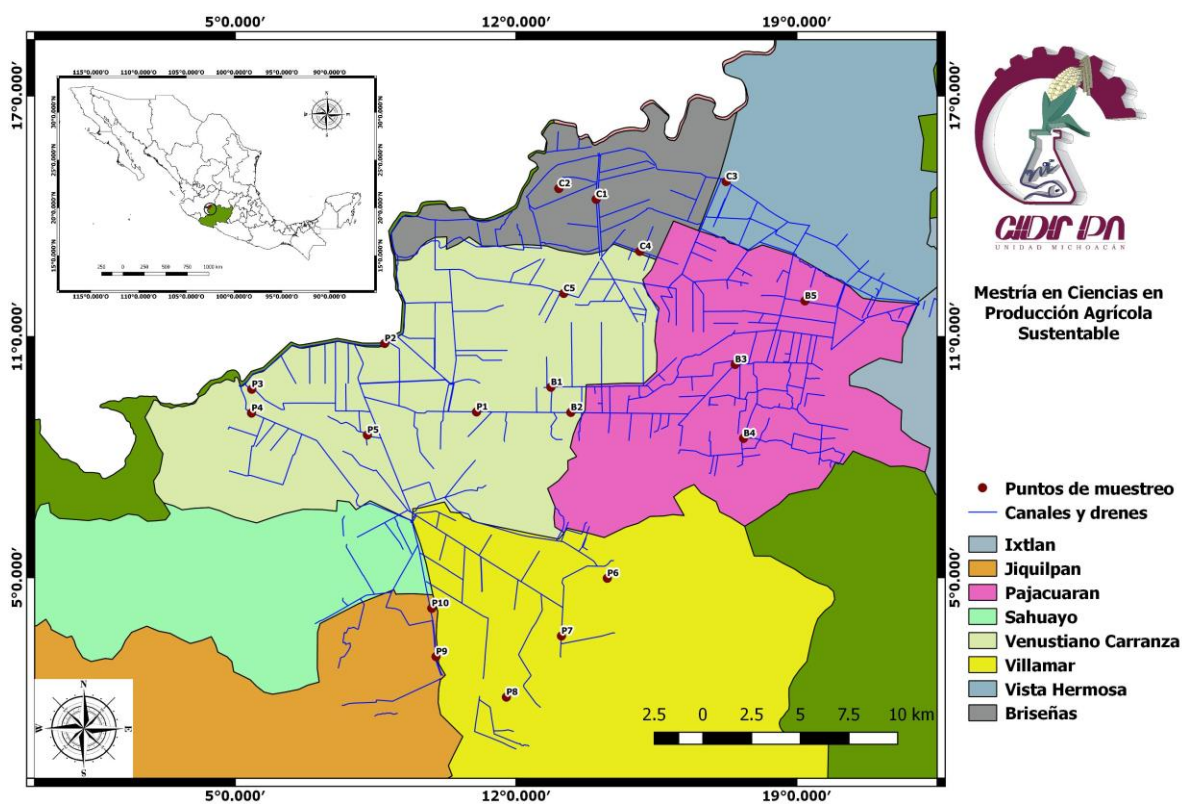


Figura 6. Puntos de muestreo. Distrito de riego 024. Fuente: (Elaboración propia).

3.2 Análisis convencionales de las aguas de riego

Las variables para la clasificación de las aguas de riego presentaron un amplio rango de valores (Tabla 7). Estrada *et al.* (2008) mencionan que la calidad del agua está relacionada directamente con la calidad fisicoquímica de los suelos agrícolas. Con base en los resultados obtenidos, la caracterización de las 20 muestras procedentes de los principales canales y drenes seleccionados para el estudio se han clasificado como sigue.

3.2.1 pH (Potencial de hidrógeno)

Los valores de pH obtenidos se encuentran dentro del rango de pH (7.1 – 8.4) y de acuerdo con Ayers & Westcot (1994) estos están dentro de los valores de referencia y límites máximos permisibles como criterio de calidad para uso de agua de riego en la agricultura. Por otra parte, es importante mencionar que el pH está relacionado con la alcalinidad del agua, es decir, con el contenido de algunos compuestos de carbonatos, bicarbonatos e iones hidroxilo (OH^-). Las muestras C3, P1, P3, P4, P5 y P9 presentaron los mayores valores de pH (> 8.1) y de carbonatos (CO_3^{2-}), con concentraciones de 0.67, 0.59, 0.87, 0.99, 0.63 y 0.79 (meq L^{-1}), respectivamente, confirmando la asociación entre estas dos variables como lo mencionan Palacios y Aceves (1970).

Tabla 7. Caracterización fisicoquímica de las aguas de riego.

| Muestra | pH | ¹ CE | ² SDT | *CO ₃ ²⁻ | *HCO ₃ ⁻ | *Cl ⁻ | *SO ₄ ²⁻ | *Ca ²⁺ | *Mg ²⁺ | *Na ⁺ | *K ⁺ | ² B |
|---------|-----|-----------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|--------------------------------|-------------------|-------------------|------------------|-----------------|----------------|
| C1 | 7.1 | 1311 | 656 | 0.00 | 8.65 | 1.69 | 4.92 | 3.70 | 3.23 | 9.13 | 0.44 | 0.21 |
| C2 | 7.3 | 377 | 188 | 0.00 | 2.99 | 0.38 | 0.71 | 1.20 | 0.84 | 1.27 | 0.31 | 0.00 |
| C3 | 8.4 | 1408 | 705 | 0.67 | 10.66 | 1.75 | 5.08 | 2.30 | 3.74 | 11.86 | 0.38 | 1.02 |
| C4 | 8.0 | 1624 | 814 | 0.00 | 11.85 | 2.19 | 5.26 | 3.08 | 3.94 | 11.34 | 0.79 | 0.57 |
| C5 | 7.8 | 714 | 357 | 0.00 | 5.14 | 1.15 | 1.40 | 2.02 | 2.63 | 4.48 | 0.47 | 0.00 |
| B1 | 8.0 | 404 | 203 | 0.00 | 3.78 | 0.38 | 0.57 | 1.28 | 2.01 | 2.23 | 0.24 | 0.00 |
| B2 | 7.9 | 529 | 264 | 0.00 | 4.83 | 0.55 | 0.48 | 1.76 | 1.34 | 3.05 | 0.28 | 0.00 |
| B3 | 7.9 | 453 | 226 | 0.00 | 3.82 | 0.66 | 0.68 | 1.45 | 1.05 | 2.39 | 0.26 | 0.00 |
| B4 | 7.8 | 426 | 213 | 0.00 | 3.74 | 0.44 | 0.57 | 1.33 | 1.10 | 2.42 | 0.19 | 0.00 |
| B5 | 7.8 | 294 | 147 | 0.00 | 2.57 | 0.16 | 0.42 | 0.93 | 0.77 | 1.27 | 0.17 | 0.00 |
| P1 | 8.1 | 1323 | 662 | 0.59 | 10.21 | 2.46 | 2.58 | 3.00 | 2.85 | 9.10 | 0.93 | 0.51 |
| P2 | 7.8 | 1335 | 667 | 0.00 | 11.30 | 2.40 | 1.47 | 2.52 | 3.02 | 8.64 | 0.96 | 0.31 |
| P3 | 8.2 | 1822 | 911 | 0.87 | 10.94 | 3.12 | 4.60 | 3.42 | 3.58 | 11.35 | 0.83 | 0.60 |
| P4 | 8.2 | 2743 | 1372 | 0.99 | 14.84 | 3.33 | 13.99 | 2.84 | 4.06 | 24.33 | 0.67 | 1.98 |
| P5 | 8.4 | 1248 | 624 | 0.63 | 9.16 | 2.90 | 1.85 | 1.77 | 2.96 | 9.54 | 1.05 | 0.56 |
| P6 | 7.4 | 636 | 319 | 0.00 | 6.47 | -0.11 | 1.06 | 1.38 | 1.70 | 6.04 | 0.05 | 0.00 |
| P7 | 7.4 | 1719 | 859 | 0.00 | 16.38 | 3.44 | 0.44 | 3.49 | 3.38 | 13.23 | 0.93 | 0.83 |
| P8 | 7.8 | 657 | 329 | 0.00 | 5.68 | 0.55 | 1.26 | 2.37 | 2.28 | 3.85 | 0.32 | 0.00 |
| P9 | 8.2 | 945 | 472 | 0.79 | 9.56 | 1.20 | -0.14 | 2.51 | 2.87 | 5.91 | 0.47 | 0.00 |
| P10 | 7.8 | 1126 | 563 | 0.00 | 11.59 | 1.53 | 0.62 | 2.10 | 3.41 | 5.97 | 0.71 | 0.00 |

¹Conductividad Eléctrica (μS/m)
²Sólidos Disueltos Totales (ppm)
* Aniones y Cationes (meq L⁻¹)

3.2.2 Conductividad eléctrica (CE) y Sólidos disueltos totales (SDT)

La salinidad de las aguas está relacionada con la presencia de los principales solutos inorgánicos disueltos los cuales permiten la conducción de electricidad (Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, K⁺, CO₃²⁻, HCO₃⁻, Cl⁻, NO₃⁻ y SO₄²⁻). Por otro lado, el parámetro de STD infiere sobre los niveles de contaminación por compuestos orgánicos e inorgánicos y además se relaciona con la CE (Ayers & Westcot, 1994).

En este sentido, el 50% de las muestras son clasificadas como aguas salinas a muy salinas ($CE\ 1.1-2.7\ dS\ m^{-1}$), mientras que el resto son aguas bajas en sales de excelente y buena calidad ($CE < 0.4$; $CE\ 0.4 - 0.8\ dS\ m^{-1}$) (Palacios y Aceves, 1970).

3.2.3 Clasificación y RAS.

Para conocer la calidad química de las aguas colectadas se utilizó la clasificación de Richards (1954), la cual evalúa la relación entre la CE y la relación de absorción de sodio (RAS). De acuerdo con los cálculos de RAS y el diagrama de clasificación de aguas de riego (Figura 7) se tienen los siguientes resultados (Tabla 8).

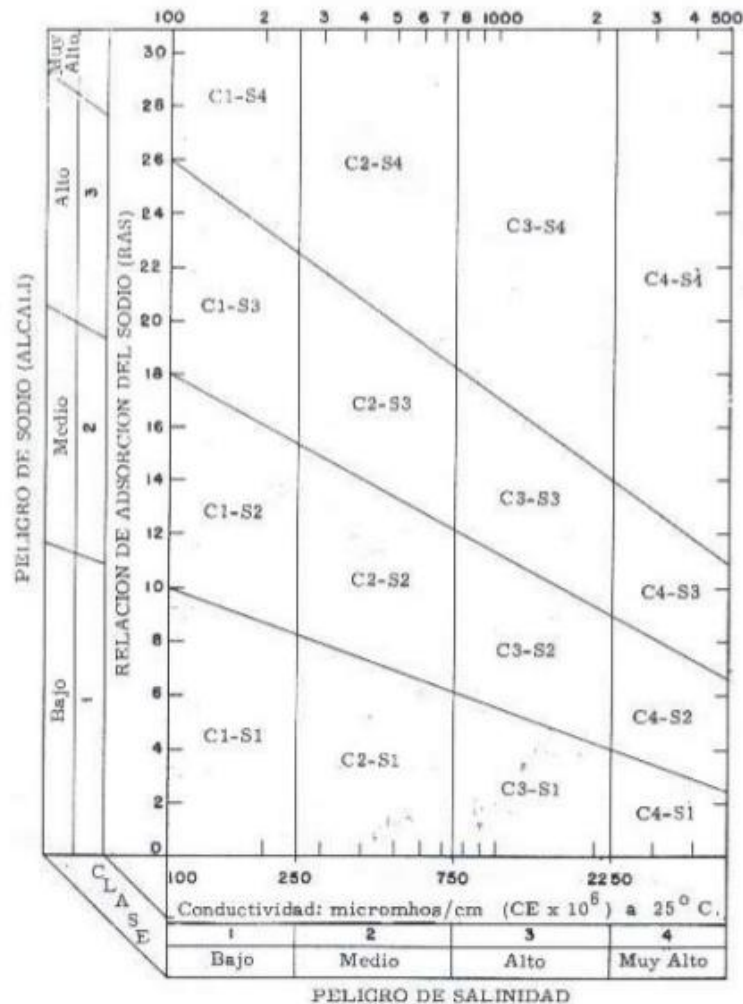


Figura 7. Diagrama de clasificación de aguas de riego (Fuente: adaptado por Richards, 1994)

Tabla 8. Clasificación aguas de riego.

| Muestra | CE | RAS | Clasificación | Muestra | CE | RAS | Clasificación |
|-----------|------|------|---------------|------------|------|-------|---------------|
| C1 | 1311 | 4.91 | C3-S1 | P1 | 1323 | 5.32 | C3-S1 |
| C2 | 377 | 1.26 | C2-S1 | P2 | 1335 | 5.19 | C3-S1 |
| C3 | 1408 | 6.82 | C3-S2 | P3 | 1822 | 6.07 | C3-S2 |
| C4 | 1624 | 6.05 | C3-S2 | P4 | 2743 | 13.09 | C4-S3 |
| C5 | 714 | 2.94 | C2-S1 | P5 | 1248 | 6.21 | C3-S2 |
| B1 | 404 | 1.74 | C2-S1 | P6 | 636 | 4.87 | C2-S1 |
| B2 | 529 | 2.45 | C2-S1 | P7 | 1719 | 7.14 | C3-S2 |
| B3 | 453 | 2.14 | C2-S1 | P8 | 657 | 2.53 | C2-S1 |
| B4 | 426 | 2.20 | C2-S1 | P9 | 945 | 3.60 | C3-S1 |
| B5 | 294 | 1.37 | C2-S1 | P10 | 1126 | 3.60 | C3-S1 |

Los valores de RAS obtenidos en la zona de estudio oscilaron de 1.26 a 13.09, donde solamente las muestras C2, B1 y B5 fueron clasificadas como aguas bajas en sodio y de condición ideal para su uso ($RAS < 2$). El 85% de las muestras se clasifican como aguas moderadamente sódicas y sódicas ($2.1 < RAS \leq 9$), sólo la muestra P4 mostró problemas serios de Na^+ con una concentración de 24.33 meq L^{-1} . El 45 % de las muestras son clase C2-S1 (aptas para riego), el 50 % son aguas de mediana calidad debido a la presencia considerable de sales (C3-S1; C3-S2) cuyo uso debe ser destinado a cultivos tolerantes a sales y suelos con buen drenaje. Sólo la muestra P4 (C4-S3) es un agua no apta para riego debido a las altas concentraciones de sales (Palacios y Aceves, 1970).

3.2.4. Boro en aguas de riego.

El boro (B) es considerado un micronutriente esencial y potencialmente tóxico para las plantas cuando excede ligeramente los valores óptimos. Está presente generalmente en todas las aguas superficiales y subterráneas y se considera como uno de los constituyentes más tóxicos de las aguas de riego (Mancilla-Villa *et al.*, 2014) si la

concentración es superior a $1000 \mu\text{g L}^{-1}$ (Ayers y Westcot, 1989). En este sentido, los valores obtenidos en el análisis se encuentran en un rango de $0 - 1985 \mu\text{g L}^{-1}$, teniendo que el 55% de las muestras analizadas no presentaron concentraciones detectables y solo las muestras C3 y P4 (1020 y $1985 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente) sobrepasan el límite de referencia.

3.3 Caracterización de suelos

La fertilidad de los suelos agrícolas es una cualidad específica que permite a los suelos proporcionar los compuestos apropiados para el desarrollo de los principales cultivos, y en ese sentido, potencializar la producción y satisfacer las necesidades alimentarias. Por tal motivo y en base a los resultados obtenidos, la interpretación de los resultados de las 20 muestras de suelo agrícola procedentes de parcelas cercanas a los principales canales y drenes seleccionados, se han clasificado como sigue.

3.3.1 pH (Potencial de hidrógeno) en suelos.

El pH del suelo está directamente influenciado por la interacción de los cationes intercambiables, la composición y concentración de sales solubles y compuestos específicos como el yeso (CaSO_4) y carbonatos (CO_3^{2-}) (SAGARPA, 2010). A groso modo, los suelos son moderadamente alcalinos en función de los valores de pH ($7.3 - 8.3$). Dicha alcalinidad es posible que se deba a la presencia de concentraciones de carbonatos de calcio (CaCO_3), a excepción de la muestra P6 considerada como suelo muy alcalino (pH 9.2) debido a la presencia de carbonato de sodio (Landon, 1984).

3.3.2 Conductividad eléctrica (CE) en suelos.

Los valores de CE medidos en el extracto de saturación permiten inferir sobre la concentración de sales en el suelo. Sin embargo, el valor se ve afectado por varios factores como la calidad de las aguas de riego, la textura y porosidad del suelo, la temperatura ambiental, entre otros (Landon, 1984). En este sentido, los valores obtenidos están en un rango de $0.6 - 5.9 \text{ dS m}^{-1}$ y, de acuerdo con la clasificación de las normativas nacionales que especifican la fertilidad y salinidad en función de la CE, el 75 % de suelos son considerados ligeramente salinos a salinos (NOM-021-

REC/NAT-2000). La salinidad de los suelos puede ocurrir de manera natural debido al acarreo y depósito de contenidos de sales provenientes de la meteorización de las rocas, el riego con aguas con altos contenidos de sales, al ambiente geotérmico de la zona de estudio o de manera intencionada por las malas prácticas agrícolas (riegos inapropiados, drenaje insuficiente y el abuso en la aplicación de productos químicos (fertilizantes y plaguicidas) (SoCo, 2009).

3.3.3 Porcentaje de materia orgánica (% MO)

Se entiende por materia orgánica a todo aquel residuo de origen animal o vegetal que este descompuesto, parcialmente descompuesto y sin descomposición. La materia orgánica es fuente de energía y alimento de la microbiota presente en el suelo, la cual es descompuesta por diferentes mecanismos hasta formar el humus (ácidos fúlvicos, ácidos húmicos y huminas) que se acumulan en el suelo (Jaramillo, 2002). Los valores de materia orgánica obtenidos están dentro del rango 1.48 – 4.98 % y de acuerdo con las normativas nacionales son suelos con bajos contenidos de materia orgánica (NOM-021-REC/NAT-2000).

3.3.4 Textura de los suelos

La textura corresponde a la propiedad exclusiva de la fase sólida del suelo, es decir, la fracción inorgánica constituida por partículas pequeñas llamadas separados (Arena [A], Limo [L] y Arcilla [Ar]) definidas como se muestra en la Tabla 9.

Tabla 9. Definición de la fracción inorgánica del suelo

| SEPARADO | RANGO DE DIÁMETRO DE PARTICULA (mm) | | |
|----------------|-------------------------------------|--------------|-------------|
| | USDA | ISSS* | DIN y BSI** |
| ARENA | 2 - 0.05 | 2 – 0.02 | 2 – 0.08 |
| LIMO | 0.05 – 0.002 | 0.02 – 0.002 | 0.08- 0.002 |
| ARCILLA | < 0.002 | < 0.002 | < 0.002 |

* Sociedad Internacional de la Ciencia del Suelo.

** DIN: Instituto Alemán de Estándares; BSI: Instituto Británico de Estándares

Fuente: tomado de (Jaramillo, 2002) p. 165

En general, las 20 muestras de suelo son de textura arcillosa “Clase R” (Tabla 10) puesto que los porcentajes de Ar son > 40%, esto debido a que parte de la zona de estudio predominan suelos vertisoles con elevados porcentajes de arcilla (CETENAL, 1974; NOM-021-RECNAT-2000)

Tabla 10. Clasificación de suelos (Textura).

| Muestra | % A | % L | % Ar | Clase | Muestra | % A | % L | % Ar | Clase |
|-----------------------------|-------|-------|-------|-------|------------|-------|-------|-------|-------|
| C1 | 15.12 | 9.64 | 75.24 | R | P1 | 27.12 | 20.00 | 52.88 | R |
| C2 | 11.12 | 13.64 | 75.24 | R | P2 | 25.12 | 21.64 | 53.24 | R |
| C3 | 23.12 | 19.64 | 57.24 | R | P3 | 25.12 | 17.64 | 57.24 | R |
| C4 | 16.76 | 20.36 | 62.88 | R | P4 | 23.12 | 17.64 | 59.24 | R |
| C5 | 17.12 | 25.64 | 57.24 | R | P5 | 22.76 | 24.00 | 53.24 | R |
| B1 | 29.12 | 23.64 | 47.24 | R | P6 | 21.12 | 14.00 | 64.88 | R |
| B2 | 25.12 | 26.00 | 48.88 | R | P7 | 26.76 | 14.36 | 58.88 | R |
| B3 | 18.76 | 24.36 | 56.88 | R | P8 | 22.76 | 24.00 | 53.24 | R |
| B4 | 29.12 | 27.64 | 43.24 | R | P9 | 14.76 | 10.00 | 75.24 | R |
| B5 | 13.12 | 21.64 | 65.24 | R | P10 | 18.76 | 8.00 | 73.24 | R |
| R: Textura arcillosa | | | | | | | | | |

3.3.5 Capacidad de intercambio catiónico (CIC)

La CIC es la medida de la capacidad de los suelos de adsorber cationes, es decir, esta medida equivale a la cantidad de sitios disponibles para contener los cationes en el suelo. Los cationes que participan en el intercambio comúnmente son el Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ y NH_4^+ y tal intercambio a su vez es influenciado por el pH (Jaramillo, 2002). Los rangos obtenidos en el análisis de las muestras son clase alta y muy alta con CIC 25-40 y CIC > 40 Cmol (+) Kg^{-1} , respectivamente. Los valores elevados de CIC están relacionados con los porcentajes de arcilla y materia orgánica presentes en el suelo (Otero *et al.*, 1998; NOM-021-RECNAT-2000).

3.4 Caracterización de los sedimentos

Los sedimentos son partículas pequeñas procedentes del intemperismo natural de las rocas y la erosión de los suelos, que son acarreados y depositados en los propios

cauces de un río, en lagos, lagunas, presas y el mar. De acuerdo con la normativa nacional se tiene que el 60 % de las muestras analizadas, en función de los valores de pH, son clase neutra (pH 6.6 – 7.3); las muestras C4 y B5 son ligeramente ácidas y las restantes son moderadamente alcalinas (pH 7.4 – 8.5). Respecto a los porcentajes de materia orgánica, son clase baja a media ($1 < \% \text{ MO} \leq 10.9$). El análisis textural de las muestras permite inferir sobre su clase, teniendo que el 95 % de las muestras son clase R (arcillosas), únicamente la muestra B1 corresponde a la clase Cr (Franco arcillosa) con $\% \text{ A} = 41.48$ (NOM-021-RECNAT-2000). Los resultados se resumen en la siguiente Tabla.

Tabla 11. Caracterización de sedimentos

| Muestra | pH | CE | % MO | % A | % L | % Ar | *Ca | *Mg | *Na | *K | *CIC |
|------------|------|-------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|-------|
| C1 | 7.3 | 579 | 1.90 | 23.48 | 18.00 | 58.52 | 10.33 | 4.62 | 2.41 | 3.38 | 44.41 |
| C2 | 6.83 | 2533 | 4.19 | 17.48 | 16.00 | 66.52 | 8.39 | 7.95 | 3.07 | 2.95 | 53.62 |
| C3 | 7.12 | 703 | 1.71 | 17.48 | 10.00 | 72.52 | 10.02 | 9.34 | 1.99 | 2.72 | 53.07 |
| C4 | 6.55 | 2284 | 5.29 | 27.48 | 16.00 | 56.52 | 8.71 | 7.79 | 2.91 | 2.47 | 54.46 |
| C5 | 7.01 | 675 | 1.22 | 23.48 | 32.00 | 44.52 | 6.05 | 5.09 | 1.81 | 2.12 | 34.35 |
| B1 | 7.76 | 110.6 | 0.61 | 41.48 | 28.00 | 30.52 | 4.48 | 4.54 | 0.62 | 1.38 | 25.42 |
| B2 | 6.86 | 1075 | 4.30 | 21.48 | 24.00 | 54.52 | 6.88 | 4.96 | 1.12 | 2.16 | 39.10 |
| B3 | 7.52 | 238.6 | 1.07 | 37.48 | 20.00 | 42.52 | 8.79 | 5.26 | 0.80 | 3.06 | 31.84 |
| B4 | 7.37 | 375 | 2.21 | 21.48 | 24.00 | 54.52 | 8.30 | 3.58 | 0.67 | 1.94 | 34.91 |
| B5 | 6.3 | 1075 | 4.23 | 21.48 | 18.00 | 60.52 | 7.39 | 5.26 | 0.74 | 1.52 | 53.35 |
| P1 | 6.63 | 1072 | 1.79 | 33.48 | 14.00 | 52.52 | 6.20 | 4.69 | 1.66 | 3.07 | 28.49 |
| P2 | 6.98 | 857 | 2.36 | 27.48 | 20.00 | 52.52 | 10.25 | 5.10 | 2.43 | 3.92 | 37.43 |
| P3 | 7.24 | 984 | 3.16 | 17.48 | 18.00 | 64.52 | 11.59 | 9.51 | 1.68 | 3.57 | 51.67 |
| P4 | 7.6 | 2382 | 3.39 | 19.48 | 8.00 | 72.52 | 9.89 | 7.89 | 13.72 | 5.44 | 58.93 |
| P5 | 7.58 | 947 | 2.40 | 23.84 | 7.64 | 68.52 | 12.71 | 9.02 | 2.99 | 5.84 | 48.04 |
| P6 | 7.39 | 1499 | 2.67 | 23.48 | 14.00 | 62.52 | 17.96 | 7.62 | 3.37 | 5.94 | 56.42 |
| P7 | 7.47 | 1266 | 3.16 | 15.84 | 5.64 | 78.52 | 12.16 | 12.69 | 2.11 | 6.04 | 66.19 |
| P8 | 7.25 | 758 | 1.83 | 27.84 | 21.64 | 50.52 | 8.54 | 5.01 | 0.52 | 1.49 | 40.50 |
| P9 | 7.64 | 650 | 1.75 | 17.48 | 12.00 | 70.52 | 18.56 | 16.23 | 2.57 | 3.40 | 60.33 |
| P10 | 7.38 | 1391 | 1.87 | 17.48 | 10.00 | 72.52 | 16.99 | 13.92 | 1.98 | 4.28 | 61.72 |

*BI: bases intercambiables y CIC ($\text{Cmol}(+) \text{ Kg}^{-1}$)

3.5 Metales pesados en suelos/sedimentos

Las concentraciones medias de los metales pesados (mg/kg) totales detectadas en los suelos fueron: Fe con 10,459.8, resultado similar al obtenido por Corro-Espino (2015) –Fe: 13,728.3—17,023.08 mg/kg, el cual sobrepasa los límites de referencia establecidos por la NOM-021 RECNAT-2000, seguido de las concentraciones de Mn, Zn, Pb y Sr con 224.5, 43.3., 14.1 y 0.8 mg/kg, respectivamente. Cabe señalar que de acuerdo a lo estipulado por Galán y Romero (2008) el Fe, Mn y Zn al ser considerados como micronutrientes esenciales no pueden ser considerados con certeza como contaminantes.

En sedimentos la concentración media de los metales pesados detectados siguió el mismo patrón de la matriz de suelos, con 9,965.2, 168.7, 24.8, 23.85 y 0.15 (mg/kg) para Fe, Mn, Zn, Pb y Sr, respectivamente. Herrera *et al.*, (2012) mencionan que las acumulaciones de metales pesados en sedimentos guardan estrecha relación con el tamaño de partículas que lo constituyen (arena, limos y arcillas), la materia orgánica presente y las variaciones de pH.

3.6 Análisis estadísticos multivariados

a) Aguas de canal/dren

El análisis estadístico “ACP” arrojó dos factores principales que explican la química de las aguas superficiales de la zona de estudio, con un 83.91% de la varianza total. Este análisis permitió también identificar las variables fisicoquímicas que se asociaron significativamente a la calidad del agua (Tabla 12), teniendo altas correlaciones ($r > 0.9$) para el Factor 1.

Tabla 12. Análisis de componentes principales (ACP) de muestras de agua.

| | F1 | F2 |
|-------------------------------|---------------|---------|
| pH | 0.3982 | -0.4870 |
| CE | 0.9849 | -0.0709 |
| CO ₃ ²⁻ | 0.6622 | -0.5086 |
| HCO ₃ ⁻ | 0.9424 | 0.2755 |
| Cl ⁻ | 0.9327 | 0.1637 |
| SO ₄ ²⁻ | 0.7273 | -0.5532 |
| Ca ²⁺ | 0.7750 | 0.3116 |
| Mg ²⁺ | 0.9026 | 0.1184 |
| Na ⁺ | 0.9602 | -0.1748 |
| K ⁺ | 0.7585 | 0.3740 |
| %C _{org} | 0.6503 | 0.5804 |

La clasificación ascendente jerárquica (CAJ) agrupó las muestras en tres clases asociadas significativamente ($r > 0.99$) Figura 8. Los perfiles de las clases indican que la variable de Conductividad Eléctrica (CE) es la que influyó en dicho agrupamiento.

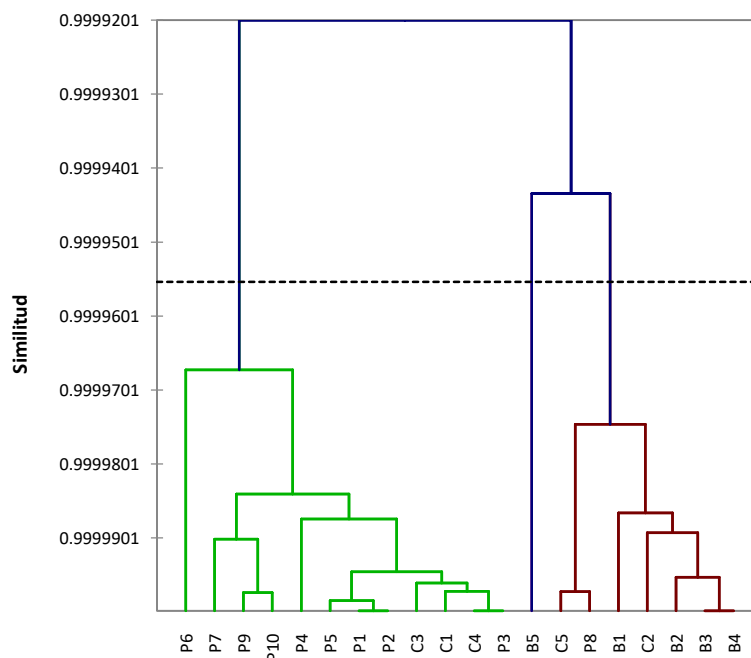


Figura 8. Dendrograma. Clases, muestras de agua.

b) Suelos

De acuerdo con el ACP, se encontraron 6 factores que explican el 86.2% de la varianza; de manera preliminar, estos factores se asocian con: F1, influencia geotérmica; F2, acarreo de sales; F3, intemperismo de rocas basálticas; F4, aguas residuales; F5, prácticas agrícolas y F6, riego con aguas subterráneas salinas (Tabla 13). Las variables con mayor carga factorial son F1: Na; F2: % arcilla; F3: CE; F4: Zn (DTPA); F5: Sr y F6: P con $r > 0.6806$.

Tabla 13. Correlación entre variables y los factores en "Suelos".

| | F1 | F2 | F3 | F4 | F5 | F6 |
|-----------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| pH | 0.6788 | -0.1163 | 0.5241 | -0.2980 | 0.0452 | -0.1223 |
| CE | 0.6585 | 0.0066 | 0.6896 | -0.0527 | 0.0450 | -0.0743 |
| MO | -0.3591 | 0.1374 | -0.0979 | -0.3751 | -0.3024 | 0.4887 |
| Arena | 0.3234 | -0.8062 | 0.0698 | 0.1687 | 0.0378 | -0.0138 |
| Limo | -0.4769 | -0.8048 | 0.1619 | -0.0098 | 0.0353 | -0.0457 |
| Arcilla | 0.1123 | 0.9499 | -0.1391 | -0.0889 | -0.0430 | 0.0360 |
| Ca | 0.7024 | 0.2661 | -0.2530 | 0.0312 | 0.5715 | -0.0060 |
| Mg | 0.2846 | 0.6000 | -0.4996 | 0.0593 | 0.4071 | 0.0140 |
| Na | 0.8540 | 0.3673 | 0.1539 | -0.1446 | 0.0195 | 0.0472 |
| K | 0.7008 | 0.1001 | 0.5118 | 0.2217 | -0.0638 | 0.3408 |
| CIC | 0.1536 | 0.8998 | -0.2399 | 0.0589 | 0.0026 | 0.1172 |
| P | -0.2002 | -0.4030 | 0.0316 | 0.0341 | 0.3633 | 0.7296 |
| B | 0.6779 | 0.0389 | 0.4789 | -0.0208 | -0.3045 | 0.3811 |
| Fe (DTPA) | -0.6227 | 0.3941 | 0.1122 | -0.2070 | -0.0931 | 0.3775 |
| Mn (DTPA) | -0.4232 | 0.2240 | 0.4055 | -0.5735 | 0.1365 | -0.0425 |
| Zn (DTPA) | -0.1146 | 0.0836 | 0.1166 | 0.8951 | -0.1496 | 0.0257 |
| Fe | -0.4151 | 0.4101 | 0.5649 | 0.2053 | 0.3269 | -0.1754 |
| Mn | -0.4446 | 0.1145 | 0.5195 | -0.2284 | 0.4466 | -0.2601 |
| Zn | -0.4556 | 0.4285 | 0.4088 | 0.6363 | 0.0768 | 0.0755 |
| Pb | -0.7183 | 0.3976 | 0.4274 | 0.0063 | 0.1037 | 0.1183 |
| Sr | 0.0830 | -0.4932 | -0.1556 | 0.0397 | 0.6806 | 0.3377 |

El análisis Clúster arrojo tres grupos estadísticamente significativos con una similitud (> 0.98) tal como se muestra en el siguiente dendograma (Figura 9). Los perfiles de las clases indican que las variables de CE y la concentración de Fe en las muestras son las que permiten el agrupamiento.

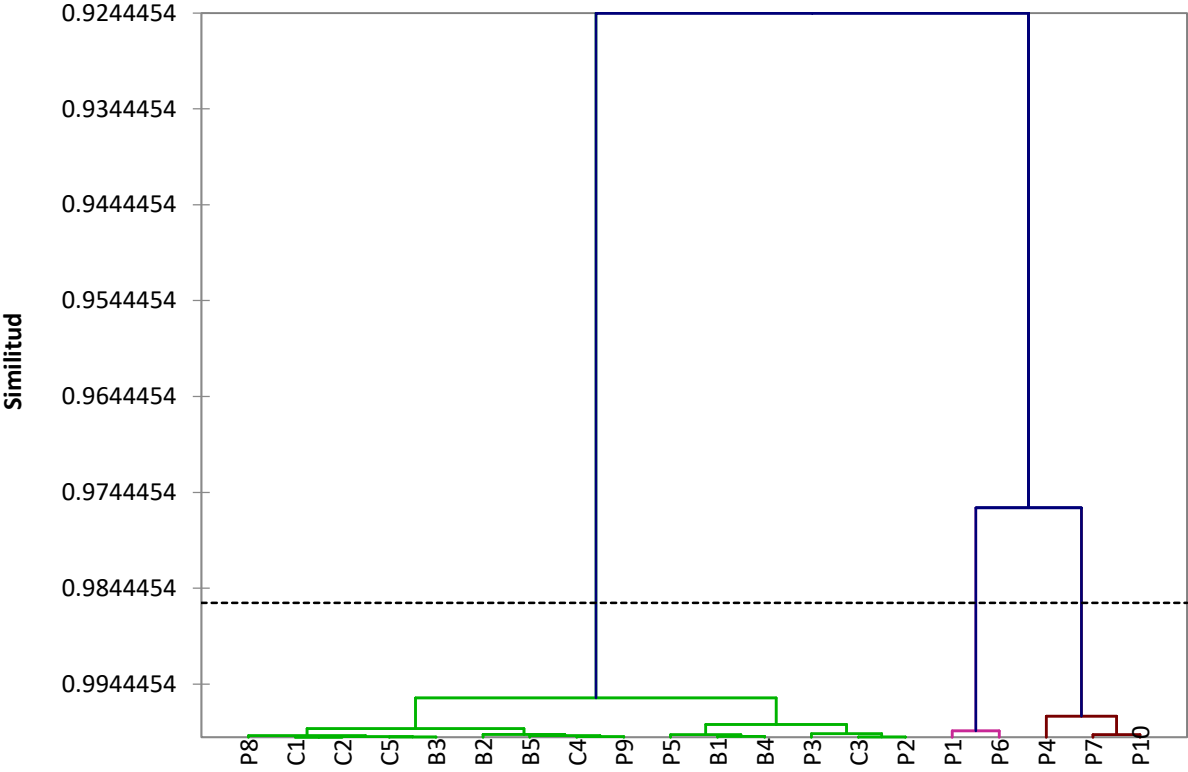


Figura 9. Dendograma. Clases de muestras de suelo.

c) Sedimentos

En sedimentos el análisis estadístico (ACP) arrojo 5 Factores que explican el 84.47% del total de la varianza (Tabla 14). Las variables con mayor carga en cada factor son: F1: % arcilla y CIC; F2: % MO y Pb; F3: Na y Zn; F4: Sr y F5: Fe; con $r > 0.55$.

Tabla 14. Correlación entre las variables y los factores en muestras de sedimentos.

| Variable | F1 | F2 | F3 | F4 | F5 |
|----------|---------|---------|---------|---------|---------|
| pH | 0.1251 | -0.8891 | -0.0691 | -0.2281 | 0.2112 |
| CE | 0.6603 | 0.4137 | 0.4542 | 0.0356 | -0.1278 |
| MO | 0.4511 | 0.7261 | 0.2209 | 0.0478 | -0.1032 |
| Arena | -0.7615 | -0.2334 | 0.3326 | 0.2223 | 0.2320 |
| Limo | -0.8647 | 0.1697 | -0.0621 | -0.2861 | -0.0505 |
| Arcilla | 0.9465 | 0.0376 | -0.1580 | 0.0364 | -0.1060 |
| Ca | 0.6876 | -0.3234 | -0.5178 | 0.0888 | 0.1871 |
| Mg | 0.7562 | -0.2962 | -0.3837 | 0.0426 | -0.0571 |
| Na | 0.5746 | -0.1744 | 0.6589 | -0.2255 | 0.0666 |
| K | 0.7385 | -0.3815 | 0.0894 | 0.2031 | 0.0968 |
| CIC | 0.9355 | 0.0771 | -0.1695 | -0.0460 | 0.0009 |
| Fe | -0.1320 | 0.4495 | -0.4682 | 0.0803 | 0.6725 |
| Mn | 0.1997 | -0.4408 | 0.5303 | -0.4754 | 0.3886 |
| Zn | 0.3744 | 0.2755 | 0.5501 | 0.4466 | 0.3249 |
| Pb | 0.1614 | 0.7251 | -0.1455 | -0.2584 | 0.4035 |
| Sr | -0.3336 | -0.3819 | 0.0956 | 0.6584 | 0.1012 |

El análisis Clúster agrupó las muestras de sedimentos en 5 clases asociadas significativamente, con una similitud ($r > 0.99$) (Figura 10).

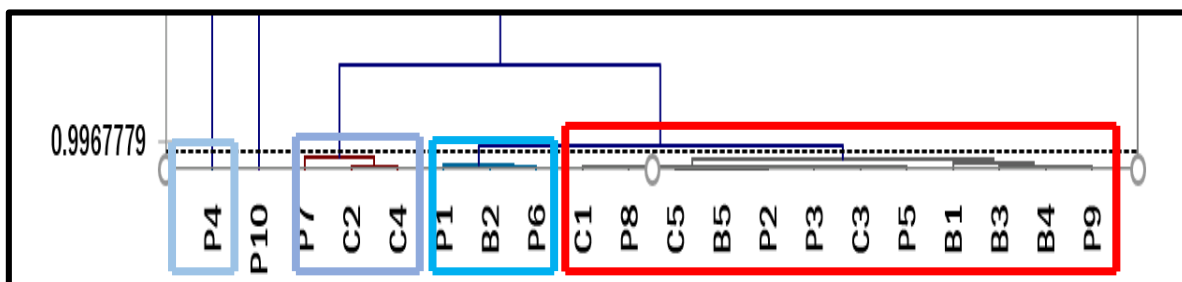


Figura 10. Dendrograma "Clasificación de muestras de sedimentos".

3.7 Determinación de plaguicidas

3.7.1 Aguas de riego.

No se detectaron residuos de plaguicidas organoclorados en las aguas de riego y solamente un organofosforado (Diazinón) y compuestos utilizados en la fabricación de herbicidas. Un resumen de los compuestos detectados en esta matriz ambiental, así como sus usos, se muestra en la Tabla 15

Tabla 15. Compuestos detectados en aguas de riego. Ciénega de Chapala. 2017.

| Principales compuestos detectados (Match ≥ 800) | Usos del compuesto |
|--------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1. Tributilamina ($C_{12}H_{27}N$) con peso molecular de 185.36 g/mol. | Compuesto higroscópico (poco soluble en agua) utilizado en la fabricación de otros compuestos químicos, incluidos los agroquímicos (herbicidas y pesticidas). |
| 2. Ftalato de dibutilo ($C_{16}H_{22}O_4$) con peso molecular de 278.3 g/mol | Compuesto orgánico utilizado en la industria como plastificante, aditivo de adhesivos, tintas y productos cosméticos. |

Tabla 15. Compuestos detectados en aguas de riego. Ciénega de Chapala. 2017. (continuación).

| Principales compuestos detectados (Match \geq 800) | Usos del compuesto |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 3. Ácido ftálico, éster isobutílico de hept-4-ilo ($C_{19}H_{28}O_4$) con peso molecular de 320.42 g/mol | Los ésteres de ftalato (PAE) se utilizan ampliamente en diferentes productos, incluidos los industriales y comerciales. Productos, como pastillas farmacéuticas, detergentes, envases, pinturas y pesticidas. |
| 4. Ácido ftálico, di (2-propilpentil) éster ($C_{24}H_{38}O_4$) con peso molecular de 390.55 g/mol | Sin referencia |
| 5. Hexil pentadecil sulfito ($C_{21}H_{44}O_3S$), con peso molecular de 376.64 g/mol | La sal de sodio del ácido tricloro-acético es utilizada como un herbicida. |
| 6. Ácido tricloro-acético, hexadecil éster (CAS: 74339-54-1) (match = 730) ($C_{18}H_{33}Cl_3O_2$) con peso molecular de 387.81 g/mol | Es un plaguicida organofosforado usado para controlar insectos en el suelo, plantas ornamentales y postcosecha de frutas y hortalizas. |
| 7. Diazinón (match = 700) | Sin referencia |
| 8. 1-1 dicloropropano (CAS: 78-99-9)(match = 700) ($C_3H_6Cl_2$) con peso molecular de 112.99 g/mol | La sal de sodio del ácido tricloro-acético es utilizada como un herbicida |
| 9. Ácido tricloro-acético, tridecil éster (CAS: 74339-51-8) (Match = 712) | |

3.7.2 Suelos agrícolas

En los suelos agrícolas solamente se detectó el Endrin como residuo de plaguicida organoclorado (Tabla 16), aunque con un Match de 428, lo que indica una relativamente baja asociación de la molécula detectada con aquella consignada en las bibliotecas del instrumento GC-MS. Otros compuestos detectados y sus usos se muestran en la Tabla 16.

Tabla 16. Compuestos detectados en suelos agrícolas. Ciénega de Chapala. 2017.

| Principales compuestos detectados (Match \geq 800) | Usos del compuesto |
|-------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1. Ciclooctasulfuro (S_8) con peso molecular de 256.52 g/mol | Es el alótropo común del azufre (S) que se encuentra en la naturaleza, encontrado principalmente en lugares propensos a actividades volcánicas |
| 2. 2-etil, 2- metiloxirano ($C_5H_{10}O$) con peso molecular de 86.13 g/mol | Sin referencia |
| 3. Endrin ($C_{12}H_8Cl_6O$) (Match = 428) | El endrin es un compuesto químico perteneciente a la familia de los ciclodienos policlorados. Es un insecticida utilizado ampliamente en la agricultura para combatir plagas. Es un compuesto descrito como carcinogénico y tóxico para animales y humanos, causando efectos secundarios como dolor de cabeza, náuseas, vómitos, convulsiones, etcétera. Está incluido dentro la lista de los contaminantes orgánicos persistentes por el Convenio de Estocolmo, prohibido en varios países europeos y los Estados Unidos de América. |
| 4. P-cresol ($CH_3C_6H_4$) con peso molecular de 108.13 g/mol. | Para-Cresol, es un compuesto orgánico, sólido incoloro que es ampliamente utilizado como intermediario en la producción de otros productos químicos. |

3.7.3 Sedimentos

No se detectaron residuos de plaguicidas organoclorados en sedimentos, aunque sí del grupo de los organofosforados (Diazinón) y residuos de fungicidas del grupo de los azoles (Ciproconazol). Otros residuos de contaminantes y sus usos se presentan en la Tabla 17.

Tabla 17. Compuestos detectados en sedimentos de canales y drenes. Ciénega de Chapala. 2017.

| Principales compuestos detectados (Match ≥ 800) | Usos del compuesto |
|--------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1. Diazinón | <p>El (o, o-dietil-o- [2-isopropil-6-metil-4-pirimidinil] fosforotioato) es un compuesto químico, perteneciente a la familia de los plaguicidas organofosforados.</p> <p>Es utilizado de manera amplia y efectiva alrededor del mundo con aplicaciones en agricultura y horticultura para el control de insectos en cultivos, plantas ornamentales, césped, frutas y verduras y como pesticida en productos domésticos y agrícolas. La alta exposición al compuesto conduce a una intoxicación aguda por inhibición irreversible de la enzima acetilcolinesteras (AChE), ocasionando el síndrome colinérgico (pupilas estrechas, salivación exesiva, broncoconstricción, confusión mental, convulsiones, temblores y en algunos casos la muerte).</p> <p>Considerado por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA) y la Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura como un compuesto de moderada y alta peligrosidad para la salud humana.</p> |

Tabla 17. Compuestos detectados en sedimentos de canales y drenes. Ciénega de Chapala. 2017. (continuación).

| Principales compuestos detectados (Match ≥ 800) | Usos del compuesto |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 2. Ftalato de dibutilo | Compuesto orgánico utilizado en la industria como plastificante, aditivo de adhesivos, tintas y productos cosméticos. |
| 3. Palmitato de isopropilo (CH ₃ (CH ₂) ₁₄ COOCH(CH ₃) ₂ con peso molecular de 298.51 g/mol | Es el éster del alcohol isopropílico y ácido palmítico. Es utilizado en la industria cosmética para la elaboración de productos de la piel (humectantes) |
| 4. bis (2-etilhexil) ftalato (disooctil ftalato) (C ₂₄ H ₃₈ O ₄) con peso molecular de 390.56 g/mol | El "DEHP" es el miembro más común de la clase de los ftalatos, que se utilizan como plastificantes. Es el diéster del ácido ftálico y el 2-etilhexanol de cadena ramificada. Se utiliza además como agente de penetración para fungicidas |
| 5. Diacetona alcohol (2-pentanone,4-hydroxy-4-methyl) (CH ₃ C(O)CH ₂ C(OH)(CH ₃) ₂) con peso molecular de 116.16 g/mol | Compuesto líquido utilizado como solvente de laca, barnices, etc. |
| 6. Ácido nonanóico (C ₉ H ₁₈ O ₂) | Es un ácido graso producido naturalmente, se produce como éster en el aceite pelargonium, incluido en unas 200 especies de plantas herbáceas, utilizado ampliamente en la industria perfumera, en la formulación de herbicidas y repelentes (glifosato) |

Tabla 17. Compuestos detectados en sedimentos de canales y drenes. Ciénega de Chapala. 2017. (continuación).

| | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1. Etilenglicol (2,2'-oxydi (etan-1-ol) (HOCH ₂ CH ₂) ₂) | Es un líquido incoloro, prácticamente inodoro, venenoso e higroscópico con un sabor dulce, se utiliza en la fabricación de resinas de poliéster saturadas e insaturadas , poliuretanos y plastificantes. |
| 2. 4-Clorofenol CAS 106-48-9 | Los clorofenoles son un grupo de sustancias químicas que se forman al agregar cloros al fenol (compuesto aromático derivado del benceno). Estos compuestos se utilizan como plaguicidas, antisépticos, etc. Son capaces de adherirse a las partículas de suelo y ser depositados como sedimentos en los cuerpos de agua. |
| 3. Ciproconazol | Es un tipo de fungicida agrícola de la clase de los azoles, utilizado en cultivos de cereales con el efecto de inhibir el citocromo fúngico P-450-(CYP)-enzima ergosterol sintetasa. |

4. CONCLUSIONES

Las propiedades fisicoquímicas de las muestras de agua y suelos agrícolas analizados indican que, en la zona de la Ciénega de Chapala, estas matrices ambientales limitan la productividad de algunos cultivos debido a altas concentraciones salinas y alto pH; para el caso de los suelos, se suma la presencia en algunos puntos de altas concentraciones de boro y bajos contenidos de materia orgánica. En relación con la presencia de metales pesados, destacan las elevadas concentraciones de Fe y moderadas de Pb y baja o nula detección de Cu. Con respecto a los residuos de plaguicidas, en las muestras de agua de riego solamente se detectó el Diazinón, plaguicida organofosforado, mientras que en suelo fue el Endrin (organoclorado). En sedimentos se encontraron residuos de Diazinon y Ciproconazol (fungicida del grupo de los azoles). Los resultados encontrados indican que la residualidad de los plaguicidas organoclorados en la zona es muy baja, a pesar de las elevadas aplicaciones de estos productos que se han reportado en las zonas agrícolas. Sin embargo, es recomendable continuar con el monitoreo de estos compuestos e incluir en los estudios de contaminación otros plaguicidas como los organofosforados y los azoles detectados en este trabajo. Otros compuestos de interés para continuar estos estudios son el Ftalato de dibutilo, el Etilenglicol y los metales Pb y Cu.

5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Albert A. L (2015). *Panorama de los plaguicidas en México*. La Jornada. Vía Orgánica [en línea]. <http://viaorganica.org/panorama-de-los-plaguicidas-en-mexico/23/03/2017>
- Alfaro P. R. (2013). *Herbicidas asociados a la Caña de Azúcar y su potencial de contaminación del Medio Ambiente*. Departamento de Investigación y Extensión de la Caña de Azúcar.
- Anne-Marie Saillenfait, Dieynaba Ndiaye, Jean-Philippe Sabaté. (2015). *Pyrethroids: Exposure and health effects – An update*, In International Journal of Hygiene and Environmental Health, Volume 218, Issue 3, Pages 281-292, ISSN 1438-4639, <https://doi.org/10.1016/j.ijheh.2015.01.002>. (<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1438463915000048>)
- Arellano A. O.; Rendón O. J. (2016). La huella de los plaguicidas en México. GreenPeace. [en línea] http://www.greenpeace.org/mexico/Global/mexico/Graficos/2016/comida-sana/Plaguicidas_en_agua_ok_EM.pdf
- Aparicio V., De gerónimo E., Hernández G. K., Pérez D., Portocarrero R., Vidal C. (2015). *Los plaguicidas agregados al suelo y su destino en el ambiente*. Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria. 1ª ed. Balcarce, Buenos Aires. 73 p.
- Ayers, R. S. & Westcot, D., (1994). *Water quality for agriculture*. 29 ed. Sacramento: FAO. irrigation and drainage paper.
- Bejarano G. F. (2017). *Los plaguicidas altamente peligrosos en México*. 1 ed. Red de Acción sobre Plaguicidas y alternativas en México, A. C. (RAPAM). Texcoco, Edo. de México.
- Benítez-D y Miranda-C. (2013). *Contaminación de aguas superficiales por residuos de plaguicidas en Venezuela y otros países de Latinoamérica*. Rev. Int. Contam.

Ambie. 29 (). 7-23p. [en línea]
<http://www.revistascca.unam.mx/rica/index.php/rica/article/viewFile/41043/383>
84

Beltranena E. O., Álvarez V. L., Herrera H. K., Vázquez J. M., Kenneth M. L. (2005). *Práctica para la reducción de muestras de agregados a tamaños de ensayo*. Comisión Guatemalteca de Normas. Ministerio de Economía. COGUANOR NTG 41010 H11

Canter D. F. (1987). *Facet theory: Approaches to social research*. New York: Springer-Verlag.

CETENAL, (1974). *Carta edafológica (F-13-D-88) Villa Chavinda. Escala 1:50 000*. Comisión de Estudios del Territorio Nacional. Villa Chavinda, Michoacán, México.

Chávez A., Velázquez M., Martínez E., Venegas J., Montañez J.L., Vázquez G. (2011). *Hidroquímica de las aguas superficiales de la Ciénega de Chapala e índice de Calidad de Agua*. (Tesis de Maestría) CIIDIR-IPN-Unidad Michoacán. Jiquilpan Michoacán.

CICOPLAFEST (2015). *Catálogo oficial de plaguicidas*. Comisión Intersecretarial para el Control del Proceso y uso de Plaguicidas, Fertilizantes y Sustancias Tóxicas. [en línea]. http://www.rap-al.org/db_files/PlaguiAL_InfoPa_Mexico_CatalogoPlaguiCiclopDoc.pdf
17/03/2017.

COFEPRIS (2015). *Plaguicidas*. Comisión Federal para la Protección contra Riesgos Sanitarios, México [en línea]. <http://www.cofepris.gob.mx/AZ/Paginas/Plaguicidas%20y%20Fertilizantes/PlaguicidasYFertilizantes.aspx>. 16/03/2017.

Concon, J.M. (2009). *Heavy metals in food*. In: Food Toxicology, Part B: Contaminants and Additives. New York, Dekker, 3(4), p.1043-1045.

- Corro Espino A. (2015). *Evaluación y simulación de la contaminación por metales pesados en la subcuenca de la Ciénega de Chapala, Michoacán. (Tesis de Maestría) CIIDIR-IPN-Unidad Michoacán. Jiquilpan Michoacán.*
- Coscolla, R. (1983). *Residuos de plaguicidas en alimentos vegetales.* Mundi-Prensa. Madrid, España.
- Costa J.L., Knighton, R.E., Prunty L. (1994). *Model comparison of unsaturated steady-state solute transport in a field plot.* Soil Science Society of America Journal 58:1277-1287
- Covarrubias S. A; Peña Cabrales J. J. (2017). *Contaminación ambiental por metales pesados en México: problemáticas y estrategias de fitorremediación.* Revista Internacional de Contaminación Ambiental. 33() 7-21p ISSN 01884999. Disponible en: <<http://www.revistascca.unam.mx/rica/index.php/rica/article/view/RICA.2017.3.3.esp01.01>>. Fecha de acceso: 23 enero de 2018 doi:<http://dx.doi.org/10.20937/RICA.2017.33.esp01.01>.
- del Puerto R. A. M; Suárez T. S; Palacio E. D. E. (2014). *Efectos de los plaguicidas sobre el ambiente y la salud.* Revista Cubana de Higiene y Epidemiología, 52(3), 379p. [en línea]. http://scieloprueba.sld.cu/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1561-30032014000300010&lng=es&tlng=es. 25/03/2017
- Eaton A.D., Rice E.W., Baird R.B., Clesceri L.S. (2005). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater.* 22nd Edition APA, AWWA. Edition: 2012, ISBN: 97808755530130, Hardback.
- Estrada F., Silva J. T., Ortiz M., Cortes H., Venegas J., Ochoa S. (2008). *Calidad del agua subterránea como factor de degradación de los suelos de la Ciénega de Chapala. (Tesis de Maestría) CIIDIR-IPN-Unidad Michoacán. Jiquilpan Michoacán.*
- FAO. (1994). *Manuales para el control de calidad de los alimentos. (Análisis de residuos de plaguicidas).* Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación. Roma.

- FAO. (1996). *Weed Managemen for Developing Countries*. Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación. Anuario estadístico, Roma.
- FAO. (2011). *Endosulfán*. Convenio de Rotterdam. Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación. [en línea] http://www.pic.int/Portals/5/DGDs/DGD_Endosulfan_ES.pdf 06/04/2017
- FAO. (2017). *Los efectos sociales y económicos de la modernización de la agricultura*. [en línea] <http://www.fao.org/docrep/x4400s/x4400s10.htm>. 17/04/2017.
- FAOSTAT (2017). *Estadísticas*. [en línea]. <http://www.fao.org/faostat/en/#data/RP/visualize>. 16/03/2017.
- Farshid K. (2015). *Assessment of Organochlorine Pesticide Residues in Water, Sediments and Fish from Lake Tashk, Iran*, In *Achievements in the Life Sciences*, 9 (2), Pages 107-111, ISSN 2078-1520, <https://doi.org/10.1016/j.als.2015.12.003>.
- Galán H. E. y Romero B. A. (2008). *Contaminación de suelos por Metales Pesados*. *Revista de la Sociedad Española de Mineralogía*. 10 ().
- García I., y Dorronsoro C. (s.f.). *Contaminación por fitosanitarios. Plaguicidas*. Universidad de Granada. España. [en línea]. <http://www.edafologia.net/conta/tema13/factor.htm> 17/03/2017.
- García, I. y Dorronsoro, C. 2005. *Contaminación por Metales Pesados*. En *Tecnología de Suelos*. Universidad de Granada. España. Departamento de Edafología y Química Agrícola. <http://edafologia.ugr.es>.
- González A. C. A.; Robledo M. Ma de L.; Medina D. I.; Velázquez F. J.; Girón P. M.; Quintanilla V. B.; Ostrosky W. P.; Pérez H. N.; Rojas G. A. (2010). *Patrón de uso y venta de plaguicidas en Nayarit, México*. *Int. Contam. Ambie.* 26 (3) 221-228pp.

GREENWOOD N. N, and A. EARNSHAW. (1997). *Zinc, Cadmium and Mercury*, In Chemistry of the Elements (Second Edition), edited by, Butterworth-Heinemann, Oxford, Pages 1201-1226, ISBN 9780750633659, <https://doi.org/10.1016/B978-0-7506-3365-9.50035-3>.

GREENWOOD N. N, and A. EARNSHAW. (1997). *Copper, Silver and Gold*, In Chemistry of the Elements (Second Edition), edited by, Butterworth-Heinemann, Oxford, Pages 1173-1200, ISBN 9780750633659, <https://doi.org/10.1016/B978-0-7506-3365-9.50034-1>.

Hansen M, A.; León Z, A.; Bravo I, L. (1995). *Fuentes de contaminación y enriquecimiento de metales en sedimentos de la cuenca Lerma-Chapala*. Ingeniería Hidráulica en México X (3) 55-69 p.

Hernández-A y Hansen. (2011). *Uso de plaguicidas en dos zonas agrícolas de México y evaluación de la contaminación de agua y sedimentos*. Rev. Int. Contam. Ambie. 27(2). 115-127p [en línea] <http://www.scielo.org.mx/pdf/rica/v27n2/v27n2a3.pdf>

Hernández F.; Beltrán J. (1995). *Análisis de residuos de plaguicidas en aguas*. Grupo de Investigación de Medio Ambiente y Recursos Naturales. Universidad Jaime I. Castellón. 321-35pp.

Inocencio D., Velázquez M., Pimente J.L., Venegas J., Montañez J.L., Ortega M. (2011). *Hidroquímica de las aguas subterráneas en la cuenca del río Duero. Elementos para una gestión sustentable del recurso hídrico*. (Tesis de Maestría). CIIDIR-IPN-Unidad Michoacán. Jiquilpan Michoacán

Jaramillo J. D. F. (2002). *Introducción a la ciencia del suelo*. Universidad Nacional de Colombia. 63-7 pp. [en línea] <http://www.bdigital.unal.edu.co/2242/1/70060838.2002.pdf>

- Jekel, M., Reemtsma, T., (2006). *Organic Pollutants in the Water Cycle, in Properties, Occurrence, Analysis and Environmental Relevance of Polar Compounds*. ed. W.C. Society.: Berlin.
- Jenkins J.J and Thomson P.A. (1999). *OSU Extension Pesticide Properties Database*. Oregon State University Extension Service, January.
- Karam, M., Ramírez, G., Bustamante, L. y Galván, J. (2004). *Plaguicidas y salud de la población*. *Ciencia Ergo Sum.*, 11(3), 246-254pp.
- Laino G. R. M.; Bello M. R.; Gonzalez E. M.; Ramírez M. N.; Jiménez O, F.; Musálem C, K. (2015). *Concentracion de metales en agua y sedimentos de la cuenca alta del río Grijalva, frontera México-Guatemala*. *Tecnología y Ciencias del Agua* VI (4). 61-74 p.
- Landon J. R (1984). *Booker tropical soil manual: a handbook for soil survey and agricultural land evaluation in the tropics and subtropics*.
- Lara S. A. E., García C. J. M., Chaparro A. S. P. (2015). *Validación del método voltamétrico para la determinación de residuos de paraquat aplicado en cultivos de papa*. *Acta Agronómica*, 64(4), 336-341pp. [en línea] <https://dx.doi.org/10.15446/acag.v64n4.44521>. 23/03/2017
- Lasaga, A.C. & Berner, R.A. (1998). *Fundamental aspects of quantitative models for geochemical cycles*. *Chemical Geology*.145(), 161-175 p.
- Londoño Franco, L. F., Londoño Muñoz P. T., Muñoz García F. G. (2016). *Los riesgos de los metales pesados en la salud humana y animal*. *Biotechnología en el Sector Agropecuario y Agroindustrial*. 14(2) 145-153 p.
- Maitre M.I., Lorenzatti E., Lenardón A. Enrique S. (2008). *Adsorción-desorción de glifosato en dos suelos argentinos*. *Natura Neotropicalis* 39:19-31p.
- Mancilla-Villa, O., Bautista-Olivas, A., Ortega-Escobar, H., Ramírez-Ayala, C., Reyes-Ortigoza, A., Flores-Magdaleno, H., . . . Guevara-Gutiérrez, R. D. (2014).

Contenido de boro en el agua superficial de Puebla, Tlaxcala y Veracruz/ content of boron in surface water in Puebla, Tlaxcala, and Veracruz. *Tecnología y Ciencias Del Agua*, 5(5), 97-109. Retrieved from <https://search.proquest.com/docview/1655883445?accountid=189277>

March G.J. (2014). *Agricultura y plaguicidas: un análisis global*. 1ª ed. Río Cuarto: FADA Fundación Agropecuaria para el desarrollo de Argentina. Argentina.

Martínez Vidal, P. Plaza-Bolaños, R. Romero-González, A. Garrido Frenich. (2009). *Determination of pesticide transformation products: A review of extraction and detection methods*. *Journal of Chromatography A*. Volume 1216, Issue 40, Pages 6767-6788, ISSN 0021-9673, <http://dx.doi.org/10.1016/j.chroma.2009.08.013>

Masiá A, Cristina Blasco, Yolanda Picó. (2014). *Last trends in pesticide residue determination by liquid chromatography–mass spectrometry*. *Trends in Environmental Analytical Chemistry*. Volume 2, Pages 11-24, ISSN 2214-1588, <http://dx.doi.org/10.1016/j.teac.2014.03.002>.

Navarro G. S. y Barba N. A. (1996). *Comportamiento de los plaguicidas en el medio ambiente*. Secretaría General Técnica. Murcia Núm. 9/95 HD.

NCBI (2017). *PubChem Compound Database; CID=1486*. National Center for Biotechnology Information. [en línea] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/1486> 06/04/2017

Nordberg, G. (2012). *Metales: propiedades químicas y toxicidad*. Capítulo 63. *Enciclopedia de la salud y seguridad en el trabajo*. 63.21-63.23 p.

NPIC (2015). *Air and pesticides*. National Pesticide Information Center. [en línea] <http://npic.orst.edu/envir/air.html> 25/03/2017

OMS (2015). *The WHO Recommended Classification of Pesticides by Hazard and Guidelines to Classification*. World Health Organization.

- Ochoa J. C. (2015). *Plaguicidas utilizados en la Región Ciénega de Chapala y su efecto sobre la salud*. (Tesis de Licenciatura). UCEM. Sahuayo de Morelos, Michoacán.
- Orta Arrazcaeta, Lissette; (2002). *Contaminación de las aguas por plaguicidas químicos*. *Fitosanidad*, 55-62 p.
- Ortíz, I; Avila-Chávez, M.A; Torres, L.G. (2013). Plaguicidas en México: usos, riesgos y marco regulatorio. *Revista Latinoamericana de Biotecnología Ambiental y Algal*. 4(1). 26-46. Recuperado de <https://www.globalsciencejournals.com/article/10.7603%2Fs40682-013-0003-1>
- Otero, L., & Ortega Sastriquez, F., & Morales, M. (1998). Participación de la arcilla y la materia orgánica en la capacidad de intercambio catiónico de Vertisoles de la provincia Granma. *Terra Latinoamericana*, 16 (3), 189-194.
- Palacios V. O y Aceves N. E. (1970). Instructivo para el muestreo, registro de datos e interpretación de la calidad del agua para riego agrícola.
- Picó, Y.; A., Juan; Font, G.; (2003). Revisión de los métodos de determinación de residuos de plaguicidas organofosforados en alimentos. *Revista de Toxicología*. 12 (3) 166-175p.
- Richards L. A. (Ed). (1954) *Diagnosis and improvement of saline and alkali soils*. US Dept Agric Handbook 60. USDA, Washington DC.
- Rivera-Chávez (2013). *Gestión ambiental en la subcuenca del lago de Chapala sobre fuentes de contaminación puntual y difusa: establecimiento de una plataforma múltiple de participación*. (Tesis de Maestría) CIIDIR-IPN-Unidad Michoacán. Jiquilpan Michoacán.
- Ruiz-Suárez L. (2016). Distribución ambiental y evaluación de los riesgos de los plaguicidas organoclorados en la Cuenca del Río Coatán en el sureste de México (Tesis doctoral). El Colegio de la Frontera Sur. ECOSUR. Tapachula, Chiapas. 64-5 p.

- Santoyo M. S., Ochoa E. S., y Ramírez J. Ma. (2014). *Determinación de residuos de plaguicidas anticolinesterásicos en suelo y en el cultivo de cebollín, en el municipio de Villamar, Michoacán*. (Tesis de Maestría) CIIDIR-IPN-Unidad Michoacán. Jiquilpan Michoacán.
- SAGARPA. (2010). *Salinidad del suelo*. Secretaria de Agricultura, Ganadería, Desarrollo Rural, Pesca y Alimentación. [en línea] <https://www.cofupro.org.mx/cofupro/images/contenidoweb/indice/publicaciones-nayarit/FOLLETOS%20Y%20MANUALES/FOLLETOS%20IMTA%202009/folleto%206%20salinidaddelsuelo.pdf>
- Sauquillo, A., Rigol, A. and Rauret, G. (2003). Overview of the use of Leaching Extraction Tests for Risk Assessment of Trace Metals in Contaminated Soils and Sediments. *Trends in Analytical Chemistry*, 22: 152-159 p.
- SEMARNAT. (2000). *Secretaria de Medio Ambiente y Recursos Naturales*. Norma Oficial Mexicana NOM-021-RECNAT-2000, Que establece las especificaciones de fertilidad, salinidad y clasificación de suelos. Estudios, muestreos y análisis.
- SIAP. 2015. Atlas agroalimentario 2015. Consultado en: <http://www.gob.mx/siap/acciones-y-programas/publicaciones-siap-2010-2015?idiom=es> (15/08/2016)
- Silva A. S; Correa R. F. J. (2009). *Análisis de la contaminación del suelo: revisión de la normativa y posibilidades de regulación económica*. Semestre Económico. 12 (23). Medellín, Colombia. 13-34p.
- SoCo. (2009). Salinización y sodificación. Ficha Informativa No. 4. Sustainable Agriculture and Soil Conservation [en línea] <http://agriflife.jrc.ec.europa.eu/documents/ESFactSheet-04.pdf>

- SSA. (2012). *Comunicado de prensa no. 327*. Secretaria de Salud. [en línea] http://www.salud.gob.mx/ssa_app/noticias/datos/2012-09-13_5923.html
12/04/2017
- Torres G. E. M. (2017). Evaluación de la biodegradación de un insecticida piretroide en muestras de suelo del cultivo de papa mediante la adición de *Trichoderma harzianum* y *Pleurotus ostreatus*. (Tesis de Licenciatura) Universidad Politécnica Salesiana. [en línea] <http://dspace.ups.edu.ec:8080/handle/123456789/13679>
- USEPA (2016). *Insecticides*. United States Environmental Protection Agency [en línea] https://www3.epa.gov/caddis/ssr_ins_int.html
- USEPA (2017). *Types of Pesticides*. United States Environmental Protection Agency [en línea]. <https://www.epa.gov/ingredients-used-pesticide-products/basic-information-about-pesticide-ingredients>. 16/03/2017.
- Villaverde J. J., Beatriz Sevilla-Morán, Carmen López-Goti, José Luis Alonso-Prados, Pilar Sandín-España. (2016). *Trends in analysis of pesticide residues to fulfil the European Regulation (EC) No. 1107/2009.*, In TrAC Trends in Analytical Chemistry, Volume 80, Pages 568-580, ISSN 0165-9936, <https://doi.org/10.1016/j.trac.2016.04.017>.
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0165993615301916>)
- Yu, S. J. (2008). The toxicology and biochemistry of insecticides. Chapter 11. Pesticides in Environment. CRC Press. Boca Raton, FL, USA.