



---

---

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE YUCATÁN

FACULTAD DE INGENIERÍA  
UNIDAD DE POSGRADO E INGENIERÍA

“PLAGUICIDAS ORGANOFOSFORADOS EN EL AGUA  
SUBTERRÁNEA DEL TRANSECTO MÉRIDA-PROGRESO,  
YUCATÁN”

**TESIS**

PRESENTADA POR:

**M.I.A. ALFONSO LORENZO FLORES**

EN OPCIÓN AL GRADO DE  
**DOCTOR EN INGENIERÍA**  
**OPCIÓN AMBIENTAL**

MÉRIDA, YUCATÁN, MÉXICO

2017

Carta de autorización de impresión de tesis

Dr. Quintal

Aunque este trabajo hubiere servido para EXAMEN DE GRADO y hubiere sido aprobado por el H. SÍNODO, sólo su AUTOR es responsable de las doctrinas emitidas en él.

## Agradecimientos.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada para la realización de los estudios de Doctorado en Ingeniería opción Ambiental. CVU 418930.

Al Fondo Sectorial CONAGUA-CONACYT, por el financiamiento del proyecto **“Evaluación de la calidad del agua subterránea que subyace a la ciudad de Mérida y su impacto en la zona costera del estado de Yucatán”**, Clave: 148167. Responsables: Dr. Eduardo Hidalgo Graniel Castro (QEPD) y Dr. Germán Giácoman Vallejos.

Los resultados parciales de esta tesis fueron difundidos por medio de:

### **1. Ponencias en congresos nacionales e internacionales**

- a) “Movilidad y transporte de plaguicidas organofosforados en suelos del acuífero cárstico de la Península de Yucatán, México”, en el XXXIV Congreso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y ambiental, realizado del 2 al 6 de Noviembre de 2014 en Monterrey Nuevo León, México.
- b) “Evaluación espacio-temporal de la presencia de plaguicidas organofosforados en el agua subterránea del acuífero de Yucatán, Transecto Mérida-Progreso”, en el IV Congreso Internacional y XX Congreso Nacional de Ciencias Ambientales, ANCA., que se llevó a cabo del 3 al 5 de junio de 2015, en la ciudad de Puebla, México.
- c) “Absorption of pesticides in soil, as protection from groundwater in karst landscape”, en “The Graduate Student Research Day Poster Contest”, que se llevó a cabo el 27 de octubre de 2015, en la Universidad de Florida, en la Ciudad de Gainesville, E.U.

- d) "Frecuencia de detección de plaguicidas organofosforados en agua subterránea de la zona noroeste de Yucatán, México", en el XXXV Congreso Interamericano AIDIS / Colombia, que se llevó a cabo del 22 al 24 de agosto de 2016 en la ciudad de Cartagena de Indias, Colombia.
- e) "Evaluación de la contaminación del agua subterránea por plaguicidas organofosforados, en una zona vulnerable de Yucatán, México", en el Congreso de Hidrogeología ALHSUD, 2016, que se llevó a cabo del 22 al 26 de Agosto en la ciudad de Mérida, Yucatán, México.
- f) "Evaluación de la contaminación por plaguicidas del agua subterránea en Yucatán, México", en la XVIII Convención Científica de Ingeniería y Arquitectura (CCIA 18), que se llevó a cabo del 21 al 25 de noviembre de 2016, en La Habana, Cuba.

## **2. Revistas indexadas en el JR**

- g) "Adsorption of organophosphorus pesticides in tropical soils: The case of karst landscape of northwestern Yucatan", en la revista "Chemosphere", volumen número 166, páginas 292-299, publicado en octubre de 2016.

## Resumen

Debido a su impacto negativo en la calidad del agua y en los ecosistemas terrestre y acuático, la presencia de plaguicidas en el agua subterránea se ha convertido en un tema de interés social para las agencias de protección ambiental en todo el mundo. México se encuentra entre los cuatro países latinoamericanos que más utiliza plaguicidas, siendo los organofosforados los más aplicados. La alta toxicidad de estas sustancias radica en que inhiben la actividad de la enzima acetilcolinesterasa, generando efectos nocivos en los sistemas, nervioso, inmunológico, respiratorio, endocrino y reproductivo de los humanos y otros seres vivos. En este escenario, el estado de Yucatán, localizado en el sureste de México, con un acuífero kárstico, enfrenta actualmente un serio problema de contaminación del agua subterránea, única fuente de abastecimiento, generado por la descarga aguas residuales de origen industrial, agropecuario y doméstico. El objetivo de esta investigación fue evaluar la presencia de los plaguicidas organofosforados en el agua subterránea y su movilidad en suelo del transecto Mérida-Progreso, Yucatán. Con este fin, se realizó una evaluación del comportamiento espacio-temporal de la contaminación por plaguicidas organofosforados, mediante un muestreo en 28 pozos de observación y 8 piezómetros brotantes, distribuidos en el área de estudio, durante las temporadas de lluvias, nortes y secas de 2014 a 2015. Los datos obtenidos en el monitoreo se sometieron a un manejo estadístico que incluyó un análisis descriptivo y multifactorial, para caracterizar la presencia espacial y temporal de los plaguicidas estudiados y se generaron mapas de isoconcentraciones mediante Sistemas de Información Geográfica (SIG). Para caracterizar la movilidad de los plaguicidas seleccionados, que define su comportamiento ambiental, se utilizaron muestras de suelo de cuatro comisarias: Komchén, Xcanatún, Chablekal y Mocochoá, localizadas en el norte de la Ciudad de Mérida, para determinar los coeficientes de adsorción ( $K_d$ ) y de carbón orgánico ( $K_{CO}$ ) correspondientes, siguiendo la directiva 106 de la OCDE (OCDE 2000). Los datos se ajustaron a los modelos de Henry, Langmuir y Freundlich para calcular los coeficientes de adsorción y determinar el modelo que mejor describe el comportamiento de los plaguicidas en el suelo del área de estudio. Los plaguicidas seleccionados, se determinaron mediante extracción en fase sólida y cromatografía de

gases, en las muestras de agua y suelo. Los plaguicidas se detectaron indistintamente en pozos localizados dentro y fuera de la zona urbana, a diferentes profundidades de la columna de agua: en agua somera, en el espesor de agua dulce y en el espesor de agua salada a mayor profundidad. La temporada de lluvia presentó la mayor frecuencia de detección. Durante la temporada de lluvias y nortes las concentraciones máximas se localizaron en el espesor de agua dulce y somero, que se utiliza para abastecer a la población, alcanzando también la zona costera. Durante la temporada de secas las concentraciones máximas del dimetoato, paratión metílico y diazinón se registraron en los pozos de la zona de descarga en la costa, que puede verse afectada por las concentraciones de plaguicidas organofosforados detectados. El análisis multifactorial y los mapas de isoconcentraciones mostraron las implicaciones de la heterogeneidad del acuífero kárstico en flujo de agua subterránea y la distribución de los plaguicidas. Las concentraciones determinadas en el área de estudio están por encima de los valores de referencia establecidos por las agencias reguladoras de Estados Unidos y la Unión Europea en dos órdenes de magnitud. El modelo de Freundlich fue el que mejor representó el comportamiento de los sistemas de adsorción estudiados. Los valores de los coeficientes de adsorción  $K_f$  y  $K_{co}$ , indicaron que los cuatro plaguicidas estudiados tienen débil adsorción y alta movilidad en el suelo del sitio de estudio, lo que representa un alto riesgo de contaminación para el acuífero. Los resultados derivados de esta investigación serán útiles en el diseño de medidas tendientes a la gestión sustentable del sistema suelo-agua y al desarrollo de nuevas investigaciones sobre el comportamiento de plaguicidas en la zona no saturada y en el agua subterránea, en regiones con acuíferos kársticos, como el de la Península de Yucatán.

## Abstract

Because of its negative impact on water quality and terrestrial and aquatic ecosystems, the presence of pesticides in groundwater has become an issue of social concern for environmental protection agencies worldwide. Mexico is among the four Latin American countries that use pesticides, being the most applied organophosphates pesticides. The high toxicity of these substances is that inhibit the activity of the enzyme acetyl cholinesterase, generating harmful effects on immune, nervous, respiratory, reproductive and endocrine systems of human and other living beings. In this scenario, the state of Yucatan, located in southeastern Mexico, with a karst aquifer, currently facing a serious problem of groundwater pollution, the only source of supply, generated by the discharge wastewater from industrial, agricultural and domestic origin. The objective of this research was to evaluate the organophosphorus pesticides presence in groundwater and their mobility in the soil of the transect Mérida-Progreso, Yucatán. An evaluation spatial-temporal behavior of pollution by organophosphorus pesticides was performed. A sampling was conducted in 28 observation wells and 8 piezometers, distributed in the study area during the rainy, cold fronts (called locally “nortes”) and dry seasons from 2014 to 2015. The monitoring data obtained were subjected to statistical management, which included a descriptive and multivariate analysis to characterize the spatial and temporal presence of pesticides studied. Through Geographic Information Systems (GIS) concentrations, maps were generated. To characterize pesticides mobility, which defining the environmental behavior, soil samples from four places were used: Komchén, Xcanatún, Chablekal and Mocochoá communities, located north of Merida. This samples were used to determine the coefficients of adsorption ( $K_d$ ) and the adsorption coefficient normalized to the organic carbon ( $K_{oc}$ ), following the directive 106 of the OECD. The data were fitted to Henry, Langmuir and Freundlich models to determine the best model that describes the behavior of pesticides in soil studied. Selected pesticides were analyzed through solid phase extraction and gas chromatography, both in water and soil samples. The pesticides were detected in wells located either inside or outside the urban area, at different depths of the water column: in shallow water, in the thickness of freshwater and the saltwater thickness deeper. The rainy season had the highest frequency of detection. During the rainy season and

nortes, maximum concentrations were located in thickness freshwater shallow and the thickness of freshwater, which is used to supply the population, also reaching the coastal zone. During the dry season, the maximum concentrations of dimethoate, methyl parathion and diazinon were recorded in the wells of the discharge area on the coast. This concentration can generating affectations in the coastal ecosystem. Multivariate analysis and maps generated by GIS showed the implications of heterogeneity of karst aquifer groundwater flow and the pesticides distribution. The determined concentrations in the study area are higher than the reference values established by regulatory agencies in United States of America and European Union in two orders of magnitude. The Freundlich model was the one that best described the behavior of the adsorption systems studied.  $K_f$  values and  $K_{oc}$  coefficients indicated that the four studied pesticides have weak adsorption and high mobility on soils studied. It representing a high risk of groundwater pollution in the study area. The results from this research will be useful in the design of measures for the sustainable management of groundwater-soil system and the development of new research on the behavior of pesticides in the unsaturated zone and groundwater in regions with karst aquifers, such as the Yucatan Peninsula.

## ÍNDICE

Introducción .....	1
Objetivos .....	6
CAPÍTULO I	
1. Marco teórico .....	7
1.1 El agua subterránea y la contaminación por plaguicidas .....	7
1.1.1 Definición de agua subterránea y acuífero.....	7
1.1.2 La zona no saturada .....	8
1.1.3 Acuíferos kársticos y la contaminación del agua subterránea .....	9
1.1.4 Modelos de transporte de solutos.....	10
1.2 Propiedades y clasificación de los plaguicidas .....	11
1.2.1 Plaguicidas organofosforados .....	14
1.2.1.1 Mecanismo de toxicidad.....	16
1.2.1.2 Reacciones de transformación.....	16
1.2.1.3 Persistencia.....	17
1.3 Procesos que definen el destino de los plaguicidas en el ambiente .....	18
1.3.1 Transporte .....	18
1.3.2 Degradación .....	19
1.3.3 Adsorción .....	20
1.3.3.1 Adsorción y contenido de materia orgánica del suelo.....	21
1.3.3.2 Cinética de adsorción .....	22
1.3.3.3 Coeficiente de reparto de adsorción .....	22
1.3.3.4 Isotermas de Adsorción.....	23
1.3.3.5 Desorción .....	23
1.4 Técnicas de detección de plaguicidas en muestras de agua y suelo.....	24
1.5 Sistemas de información geográfica y la gestión de plaguicidas .....	25
1.6 Características fisicoquímicas de los plaguicidas seleccionados .....	26

## CAPÍTULO II

2. Características del área de estudio.....	29
2.1 Ubicación.....	29
2.2 Población.....	29
2.3 Clima.....	30
2.4 Hidrogeología .....	30
2.5 Geología y estratigrafía.....	32
2.6 Suelo.....	33
2.7 Red de pozos de monitoreo .....	34

## CAPÍTULO III

3. Metodología .....	35
3.1 Materiales y reactivos .....	35
3.2 Evaluación del método analítico.....	36
3.3 Análisis de plaguicidas en muestras de agua y suelo .....	36
3.4 Evaluación espacio-temporal de los plaguicidas en el agua subterránea .....	37
3.4.1 Muestreo de agua subterránea .....	37
3.4.2 Extracción y análisis de plaguicidas en muestras de agua. ....	39
3.4.3 Análisis de datos.....	40
3.4.4 Tratamiento de datos a través de sistemas de información geográfica (SIG).....	41
3.5 Adsorción de plaguicidas en suelos.....	42
3.5.1 Materiales y reactivos .....	42
3.5.2 Muestreo y caracterización de suelos .....	42
3.5.3 Preparación de las muestras de suelo.....	44
3.5.4 Experimentos de adsorción .....	44
3.5.5 Experimentos de desorción .....	46
3.5.6 Extracción y análisis de plaguicidas de sobrenadantes acuosos .....	47
3.5.7 Modelos de Isotermas.....	48
3.5.8 Determinación del coeficiente de adsorción de carbón orgánico $K_{CO}$ .....	49
3.5.9 Muestreo de suelos cultivados y tratados con plaguicidas .....	50
3.5.10 Extracción de plaguicidas en suelo cultivados .....	50

## CAPÍTULO IV

4. Resultados y discusión .....	51
4.1. Evaluación del método analítico.....	51
4.2 Evaluación espacio-temporal de plaguicidas organofosforados en agua subterránea .	52
4.2.1 Análisis estadístico descriptivo.....	52
4.2.1.1 Frecuencia de detección por temporada de muestreo.....	53
4.2.1.2 Frecuencia de detección de los plaguicidas por espesores de la columna de agua en cada temporada de muestreo .....	55
4.2.1.3 Frecuencia de detección en la zona de descarga .....	58
4.2.2 Análisis Multivariado .....	59
4.2.2.1 Análisis de correlación.....	60
4.2.2.2 Análisis de componentes principales (ACP) .....	60
4.2.2.3 Análisis de escalamiento multidimensional (AEM) .....	63
4.2.3 Evaluación espacial mediante SIG .....	66
4.3. Adsorción de plaguicidas en suelos .....	71
4.3.1 Caracterización de las muestras de suelo.....	71
4.3.2. Determinación de tiempo de equilibrio.....	72
4.3.3. Isotermas de adsorción .....	75
4.3.4. Coeficientes de adsorción normalizados al carbón orgánico del suelo .....	80
4.3.5 Desorción.....	82
4.4 Concentraciones de los plaguicidas en suelo de parcelas del sitio de estudio .....	83
Conclusiones .....	86
Recomendaciones .....	88
Referencias .....	89
Apéndices.....	102

## Lista de Tablas.

Tabla 1. Clasificación de plaguicidas (Geyikçi 2011). .....	12
Tabla 2. Tipos toxicológicos de los plaguicidas (INECC 2015). .....	12
Tabla 3. Características fisicoquímicas de los insecticidas de estudio (INECC 2015). .....	26
Tabla 4. Límites máximos permisibles en agua potable (Lewis 2016). .....	28
Tabla 5. Coordenadas geográficas de los pozos de observación.....	38
Tabla 6. Parámetros de evaluación del método cromatográfico.....	51
Tabla 7. Límites de detección (LD) y límites de cuantificación (LC). .....	52
Tabla 8. Concentraciones por temporada de muestreo (n=63). .....	53
Tabla 9. Matriz de cargas de componentes principales.....	61
Tabla 10. Caracterización de las muestras de suelo.....	71
Tabla 11. Valores de $K_d$ , obtenidos con el modelo lineal de Henry.....	76
Tabla 12. Coeficientes de adsorción de Langmuir ( $q_{max}$ , $b$ ). Valores promedio $\pm$ error estándar. ....	78
Tabla 13. Coeficientes de adsorción de Freundlich ( $K_f$ , $1/n$ ). Valores promedio $\pm$ error estándar. ....	78
Tabla 14. Valores de los coeficientes de carbón orgánico. ....	81
Tabla 15. Coeficientes de desorción de Freundlich ( $K_{fd}$ , $1/n$ ). .....	83

## Lista de Figuras.

Figura 1. Formula general vía de degradación por hidrólisis (Singh y Walker 2006)...	14
Figura 2. Reacciones de degradación en plaguicidas organofosforados degradación (Manzanilla et al. 1997).....	15
Figura 3. Procesos que definen el destino de los plaguicidas en el ambiente.....	18
Figura 4. Sitio de estudio.....	29
Figura 5. Climograma de la temporada de muestreo 20145-2015.....	31
Figura 6. Perfil estratigráfico de la zona de estudio.....	32
Figura 7. Esquema conceptual de las profundidades de muestreo.....	39
Figura 8. Sitios de muestreo de suelo.....	43
Figura 9. Proceso de extracción en fase solida (Modificado de Assist-impact 2011).....	47
Figura 10. Frecuencia de detección por temporada y espesor de agua.....	56
Figura 11. Gráfico de ACP, para lluvias (a), nortes (b) y secas (c), en el espesor de agua dulce.....	63
Figura 12. Análisis MDS para lluvias (a), nortes (b) y secas (c), en agua dulce.....	64
Figura 13. Planos de isoconcentraciones de plaguicidas ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ), en muestra tomadas en temporada de lluvia (noviembre 2014), en el espesor de agua dulce (a) sulfotep, (b) dimetoato, (c) paratión metílico y (d) diazinón.....	68
Figura 14. Planos de concentraciones de plaguicidas con valores mayores a $50 \mu\text{g L}^{-1}$ , en muestra tomadas en temporada de lluvia (noviembre 2014), en el espesor de agua dulce.....	69

Figura 15. Planos de concentraciones de plaguicidas con valores mayores a $100 \mu\text{g L}^{-1}$ , en la zona urbana, en muestra tomadas en temporada de lluvia (noviembre 2014), en el espesor de agua dulce.....	69
Figura 16. Cinética de adsorción de los plaguicida sulfotep (a), dimetoato (b), paratión metílico (c) y diazinón (d) en muestras de suelo compuesta de cuatro comisarias localizadas al norte de la ciudad de Mérida.....	73
Figura 17. Isotermas de adsorción de los plaguicida sulfotep (a), dimetoato (b), paratión metílico (c) y diazinón (d) en muestra de suelo de cuatro comisaríaas localizadas al norte de la ciudad de Mérida.....	75
Figura 18. Concentraciones de plaguicidas organofosforados en muestras de suelo cultivado con hortalizas.....	84

## Introducción

El agua dulce del planeta es un recurso limitado. De acuerdo con las cantidades estimadas por la UNESCO (UNESCO 1978), el 97.5 % del agua del planeta es agua salada y solo el 2.5 % es agua dulce. Del porcentaje total de agua dulce solo el 30 % corresponde al agua subterránea.

Uno de los usos de mayor importancia del agua subterránea es el consumo humano y la relevancia de esta fuente de abastecimiento crece junto con la demanda continua de mayores volúmenes de agua para la población y sus procesos de producción. Actualmente, en todo el mundo la accesibilidad al agua subterránea está en riesgo debido a la contaminación antropogénica.

Del universo de sustancias que contaminan el agua subterránea destacan los plaguicidas, cuyo uso se ha intensificado en las últimas décadas. En 1960 el consumo mundial de plaguicidas fue de 850 millones de dólares y en 2005 creció a 31,191 millones de dólares (Zhang et al. 2011). En las zonas urbanas se utiliza en el control de vectores que afectan la salud humana. En las zonas agrícolas se utiliza en la protección de la producción agropecuaria contra parásitos y organismos nocivos y en incrementar el rendimiento de las cosechas para abastecer a la población (Mostafalou y Abdollahi 2013). Sin embargo, ante los beneficios del uso de plaguicidas se deben considerar los efectos secundarios en el ambiente, en la salud humana y en la calidad del agua subterránea, derivados de sus características toxicológicas (Martínez et al. 2004).

De acuerdo con Zhang et al. (2011), anualmente se rocían 4.6 millones de toneladas de plaguicidas químicos en todo el mundo y se considera que menos del 1 % de las sustancias aplicadas llega realmente a la plaga objetivo (Arias et al. 2008). La cantidad restante se esparce a través del aire y se depositan en el suelo, en cuerpos de agua y en seres vivos distintos a los que originalmente estaban destinados (González et al. 2012). El uso indiscriminado de estos agroquímicos ha traído como consecuencia dos fenómenos: la resistencia de las especies a los plaguicidas y la acumulación de residuos en el ambiente. Cabe resaltar que la contaminación difusa

generada por el uso de plaguicidas contamina grandes volúmenes de agua subterránea y su restauración resulta en muchos casos impráctica y sumamente costosa (Foster et al. 2002).

Debido a que el deterioro de la calidad del agua subterránea representa uno de los impactos ambiental adverso más significativo asociado con el uso de plaguicidas, el estudio de la presencia de plaguicidas en el agua subterránea se ha convertido en un tema de interés social para las agencias de protección ambiental en todo el mundo (Ouyang et al. 2016). La contaminación de los acuíferos de América del Norte y Europa, por plaguicidas en concentraciones mayores al límite europeo ( $0.1 \mu\text{g L}^{-1}$  por sustancia), ha sido reconocida con el incremento del monitoreo de la calidad del agua subterránea durante en los últimos años (Baran et al. 2007).

En América Latina, México se encuentra en el grupo de los países que más utiliza plaguicidas, junto con Brasil, Colombia y Argentina (Castellanos 2008). Desde 1994 a 2008 la producción de plaguicidas en México se duplicó, al pasar de 45 mil toneladas a 91 mil toneladas (INEGI 2009). De acuerdo con Sánchez et al. (2011), en México más del 50 % de los plaguicidas utilizados en la agricultura y la floricultura han sido organofosforados. Singh y Walker (2006) también reportaron que los compuestos organofosforados son los plaguicidas más utilizados, con un estimado de 34 % de las ventas totales de plaguicidas a nivel mundial, el 66 % restante se distribuye entre otros tipos de plaguicidas, que en porcentajes individuales no superan a los organofosforados. Los plaguicidas organofosforados generan efectos nocivos en la salud humana, en los sistemas inmunológico, nervioso, respiratorio, endocrino y reproductivo, también amenazan la supervivencia de aves, peces, insectos y pequeños organismos acuáticos que forman la base de la cadena alimenticia (Kegley et al. 1999). A pesar de las evidencias que los relacionan con efectos cancerígenos, a la fecha ningún ingrediente activo está clasificado como un cancerígeno humano (Blair et al. 2014). De acuerdo con Vagi et al. 2010, los plaguicidas organoclorados han sido desplazados por los organofosforados, debido a que se les considera compuestos de rápida descomposición y de bajo potencial de bioacumulación en los organismos acuáticos. La creciente resistencia de los vectores a los plaguicidas organoclorados, ha sido otra de las causas de la

sustitución de los plaguicidas organoclorados por los plaguicidas organofosforados (Popivanov et al. 2015; Cisse et al. 2015).

El estado de Yucatán, localizado en el sureste de México, actualmente también enfrenta el problema de contaminación de su acuífero con plaguicidas. Pérez et al. (2012) indican que el incremento del uso los plaguicidas en la región paso de 609 ton en 1990 a 4,800 ton en 2005. Esta problemática se ve agravada por el escaso espesor de su suelo y su acuífero kárstico que es susceptible a la contaminación y que es considerado como muy vulnerable (Bolio et al. 2010).

Debido a su paisaje kárstico y sus características hidrogeológicas, Yucatán no cuenta con cuerpos de agua superficiales, pero cuenta con disponibilidad abundante de agua subterránea con la que abastece a su población a través de pozos de bombeo. En este escenario, el problema actual de gestión del agua en Yucatán tiene que ver con la calidad del agua, que se ve afectada por la disposición directa al acuífero de las aguas residuales domésticas, industriales y agropecuarias.

En Yucatán se han realizado investigaciones sobre los efectos adversos en la salud de poblaciones expuestas a plaguicidas en comunidades de Yucatán. Velázquez (2004) y Álvarez (2007) estudiaron la presencia de plaguicidas organoclorados en muestras de leche materna. Este último reportó pp-DDE en concentraciones máximas de 85.664 ng mL<sup>-1</sup> y mínimas de 0.438 ng mL<sup>-1</sup>.

De 2001 a 2012, en la Universidad autónoma de Yucatán se realizaron investigaciones sobre los problemas de salud pública generados por exposición a plaguicidas en los municipios de Akil, Dzidzantun, Hunucmá, Muna, Tixmehuac y Motúl, (Sánchez 2001; Vivas 2001; Segura 2002; Uh 2004; Zapata 2006; Polanco 2006; Sánchez 2007; Tec 2010; Escalante 2012). En estos estudios, los plaguicidas más utilizados fueron los orgafosforados: malatión, metamidosfos, paratión metílico, diazinón, clorpirifos etil, ometoato y etión; seguidos de los plaguicidas carbamatos: carbarilo, metomilo, aldicard, carboforán y oximil.

Pérez y Landeros (2009) evaluaron el efecto de los plaguicidas organofosforados en 42 individuos de *Turdus grayi* en un cultivo de papaya en Yaaxhóm, Oxcutzcab, en 2004 y reportando una inhibición de actividad de la enzima acetilcolinesterasa promedio de 49.43 % en los especímenes estudiados.

Se han realizado también algunos estudios sobre la detección de plaguicidas organofosforados en el agua subterránea y en suelo en sitios de cultivo en los municipios de Dzinzantún, Tekax, Oxcutzcab, Tzucacab y Akil, de la zona sur del estado de Yucatán (Cab 2000; Carvajal 2010; Pérez y Landeros 2009).

En las investigaciones mencionadas, ha quedado pendiente el estudio de los siguientes aspectos ambientales de los plaguicidas: a) La evaluación espacio-temporal de los plaguicidas organofosforados en el agua subterránea, para conocer su estado actual y b) el proceso de adsorción de los plaguicidas organofosforados en el suelo de Yucatán, indispensable para conocer su comportamiento en el ambiente.

Los estudios de evaluación de calidad del agua subterránea para consumo humano se realizan bajo el criterio de niveles máximos permisibles de plaguicidas (Ouyang et al. 2016). En este sentido, los estudios de monitoreo de la calidad del agua subterránea son el medio de evaluación que sirven para: dar a conocer la situación actual de la contaminación, el impacto ambiental por no aplicar la legislación vigente, la ausencia de legislación o la falta de las medidas de protección no implementadas (Gonçalves et al. 2007). El conocimiento del comportamiento temporal y espacial de las concentraciones de plaguicidas en el agua subterránea, permite implementar medidas que prevengan o mitiguen sus efectos en la salud humana y el ambiente.

El estudio del comportamiento de los plaguicidas en el suelo se ha abordado mediante parcelas experimentales de campo y estudios de laboratorio (Beltrán et al. 1995; Sánchez et al. 1997; Dierksmeier et al. 2002; Candela 2003; Cooke et al. 2004; Olvera et al. 2008; Vagi et al. 2010; Wauchope et al. 2012). El uso del coeficiente de adsorción  $K_d$  y el coeficiente de adsorción de carbono orgánico  $K_{co}$  de un plaguicida, son los parámetros básicos utilizados por la comunidad científica y las agencias reguladoras en todo el mundo, para describir el comportamiento y destino ambiental de los plaguicidas (Wauchope et al. 2012). Los estudios de laboratorio en lote (*batch*) y cinéticos en columnas de suelo han explicado muchos de los principios básicos involucrados en la determinación del comportamiento de los plaguicidas en condiciones de laboratorio (OCDE 2000). Los estudios *batch*, de

régimen estático con la máxima posibilidad de adsorción, proporcionan información de las características de equilibrio y a la cinética de adsorción (Candela 2003). Los estudios cinéticos en columnas de suelo permiten controlar la velocidad de flujo y obtener de este modo coeficientes de distribución más apegados a la realidad. Ambos procedimientos de determinación de coeficientes de adsorción son complementarios. Se puede considerar que los experimentos *batch* son un caso particular de los procedimientos en columna con flujo nulo (Candela 2003).

Del grupo de plaguicidas organofosforados más utilizados en Yucatán, en actividades industriales, agrícolas y domésticas, se encuentran los insecticidas: diazinón, dimetoato, paratión metílico y sulfotep, que han sido detectados en muestras de agua subterránea en concentraciones superiores a  $5 \mu\text{g L}^{-1}$ , en recientes campañas de monitoreo en la zona noroeste de Yucatán (Alcaraz 2013). Esto compuestos, clasificados como altamente tóxicos, pueden tener efectos nocivos en el agua subterránea, en la salud pública y en el ambiente (Sánchez et al. 2011). Se infiere que, además de las características kársticas de la región, la tipología de los suelos de la zona norponiente de Yucatán genera que los insecticidas diazinón, dimetoato, paratión metílico y sulfotep sean débilmente retenidos por el suelo y migren rápidamente al acuífero.

Con estos antecedentes, el propósito de este trabajo de investigación titulado "Plaguicidas organofosforados en el agua subterránea del transecto Mérida-progreso, Yucatán", fue la evaluación de la problemática ambiental que enfrenta el acuífero por los insecticidas diazinón, dimetoato, paratión metílico y sulfotep. Los resultados derivados de esta investigación serán útiles en el diseño de medidas tendientes a la gestión sustentable del sistema suelo-agua y al desarrollo de nuevas investigaciones sobre el comportamiento de plaguicidas en la zona no saturada y en el agua subterránea, en regiones con acuíferos kársticos, como el de la Península de Yucatán.

# Objetivos

## Objetivo general

Evaluar la presencia en el agua subterránea de los plaguicidas organofosforados y su movilidad en suelo del transecto Mérida-Progreso, Yucatán.

## Objetivos específicos

- I. Determinar el comportamiento espacio-temporal de las concentraciones de los plaguicidas organofosforados: diazinón, dimetoato, sulfotep y paratión metílico en el agua subterránea de la zona de estudio denominada transecto Mérida-Progreso.
- II. Integrar los datos obtenidos en campo y en laboratorio mediante herramientas de análisis estadísticos y mapas realizados en Sistemas de Información Geográfica (SIG), para describir el comportamiento espacio-temporal de los plaguicidas estudiados.
- III. Determinar los coeficientes de adsorción y la movilidad de cuatro plaguicidas organofosforados: diazinón, dimetoato, paratión metílico y sulfotep, en muestras de suelo de cuatro comisarias localizadas al norte de Mérida, Yucatán, dentro de la zona de estudio.

# CAPÍTULO I

## 1. Marco teórico

### 1.1 El agua subterránea y la contaminación por plaguicidas

#### 1.1.1 Definición de agua subterránea y acuífero.

Se define al agua subterránea como aquella que se encuentra debajo de la superficie del suelo y se mueve a través de las zonas saturadas de agua, llenando los espacios porosos alrededor de la roca, grava, arena y otros materiales (Price 2003). A las formaciones geológicas o estratos constituidos por poros, pasajes o fisuras interconectadas entre sí, capaces de almacenar agua y cederla con facilidad se les denomina acuíferos (Gupta 2011). En un acuífero, la naturaleza de los intersticios, su interconexión y su arreglo están determinados por la estructura geológica. El conocimiento de la geología de una región es esencial para comprender el movimiento y almacenamiento del agua subterránea. El coeficiente de permeabilidad de un acuífero es el factor gobernante del flujo de agua y su estimación es crítica, debido a la anisotropía de la porosidad de los materiales naturales que lo componen (Serrano 1997).

En los acuíferos de tipo confinado, el agua se encuentra contenida entre estratos impermeables. En un acuífero de tipo libre, el agua tiene una superficie libre donde la presión hidrostática es igual a la presión atmosférica, llamado nivel freático, y éste marca el límite entre la zona no saturada o zona de aireación y la zona freática o de saturación (Gupta 2011). El nivel freático de un acuífero libre fluctúa a lo largo del año, disminuyendo a medida que se extrae el agua por medio de pozos de bombeo o se descarga en arroyos y manantiales, y se eleva con la recarga producto de la lluvia, que al mismo tiempo puede transportar contaminantes a los acuíferos (Fishel 1997).

### 1.1.2 La zona no saturada

La zona no saturada de un acuífero libre, localizada encima del nivel freático, es la defensa natural más importante contra la contaminación del agua subterránea (Echeverri 1998). El tiempo que requiere un plaguicidas para alcanzar el agua subterránea disminuye a medida que la profundidad de ésta disminuye (Geyikçi 2011). Un acuífero profundo, con un espesor considerable de la zona no saturada, brinda mejores condiciones y más tiempo para la adsorción y la degradación de plaguicidas, en comparación con un acuífero superficial (Buttler et al. 1998).

Un componente de la zona no saturada es el suelo, que es la capa superficial de la corteza terrestre donde se desarrolla la vida vegetal y animal (LaGrega et al. 1996) y además funciona como filtro y reactor donde se transforman los contaminantes que son vertidos en su superficie (Olvera et al. 2008). Por éste hecho, el suelo es considerado como la defensa natural más importante contra la contaminación del agua subterránea, por su posición estratégica entre la superficie y el nivel freático (Evangelou 1998).

Durante el movimiento descendente de los plaguicidas, a través de la zona no saturada, se presentan diversos procesos de naturaleza física, química y biológica, que pueden alterar su concentración o generar transformaciones químicas (Geyikçi 2011). Estas transformaciones dependen de las características fisicoquímicas de los plaguicidas y de las propiedades del medio poroso (Echeverri 1998).

La permeabilidad de las capas geológicas juega un papel importante en la protección del agua subterránea (Serrano 1997). Si los materiales ubicados encima del nivel freático son muy gruesos, como rocas altamente fracturadas, grava o arena los contaminantes arrastrados con el agua pueden alcanzar el acuífero más fácilmente que en presencia de capas menos permeables formadas por arcilla o roca sólida (Ford y Williams 2007).

De acuerdo con Geyikçi (2011), los plaguicidas aplicados en la superficie pueden alcanzar el agua subterránea por medio de escorrentías y lixiviación. La escorrentía por lluvia, que conduce a los plaguicidas directamente al agua subterránea, se presenta recurrentemente en acuíferos kársticos, a través de sumideros y lecho de roca porosa o fracturada. En la lixiviación, el movimiento de los contaminantes se

realiza por la infiltración de la lluvia o el agua de riego a través del suelo. En este proceso, el contenido de materia orgánica, de arcilla y la permeabilidad del suelo influyen en la posibilidad de que los plaguicidas se filtren en el suelo. En suelos con alto contenido de materia orgánica, alto contenido de arcilla y la baja permeabilidad es menos probable que los plaguicidas lleguen al agua subterránea (Serrano 1997). En suelos con textura fina, los macroporos generados por raíces y agujeros producidos por lombrices también pueden contribuir a la lixiviación de plaguicidas. De acuerdo con Geyikçi (2011), el flujo por los macroporos a menudo da lugar a una rápida lixiviación de contaminantes a través de vías de flujo preferencial, antes de que puedan degradarse o ser adsorbidos por el suelo, por lo que este hecho debe ser considerado en la evaluación del riesgo de contaminación del agua subterránea con plaguicidas.

### 1.1.3 Acuíferos kársticos y la contaminación del agua subterránea

El término 'karst' se utiliza para describir formaciones geológicas que resultan de la disolución de roca como la caliza y la dolomita por acción del agua (Kaçarog 1999). La roca caliza al disolverse forma canales y huecos que dan lugar a flujos preferenciales, que favorecen el transporte de contaminantes hacia el agua subterránea (Ford y Williams 2007). El transporte de los contaminantes en los acuíferos kársticos es extremadamente rápido y la atenuación es muy limitada como consecuencia de sus propiedades hidrogeológicas, por esta razón estos acuíferos son considerados muy vulnerables a la contaminación generada en zonas agrícolas y urbanas (Ford y Williams 2007). Estas condiciones están presentes en el acuífero cárstico de la península de Yucatán, que lo hace también vulnerable (Graniel et al. 1999).

La escorrentía por lluvia genera flujos de agua contraminada a través de conductos de disolución sin hacer contacto con la capa superior del suelo que es química y biológicamente reactiva (Allaire et al. 2009), favoreciendo así el transporte de contaminantes hacia el agua subterránea, fuente de abastecimiento para el consumo humano y actividades agrícolas e industriales.

De acuerdo con Aisopou et al. (2015), la variabilidad espacio-temporal de las concentraciones de plaguicidas en el agua subterránea, pueden estar influenciadas por los siguientes factores:

- a) Las propiedades fisicoquímicas de los compuestos.
- b) Los procesos de adsorción, transporte y degradación.
- c) Las fuentes de plaguicidas y los métodos de aplicación.
- d) La extensión espacial del área de recarga.
- e) El contacto entre el agua superficial y subterránea.
- f) La heterogeneidad del subsuelo.
- g) La hidrogeología del acuífero.
- h) El historial de aplicación de plaguicidas.

Cabe mencionar que la restauración de un acuífero contaminado con plaguicidas es costosa y difícil, debido a la alta dilución en un medio menos eficaz en la degradación de plaguicidas, aunado a la tasa de rotación del agua subterránea que puede requerir largos periodos de tiempo (Foster et al. 2002). Esta situación disminuye la disponibilidad del agua subterránea y puede aumentar el riesgo de efectos adversos en los consumidores.

#### 1.1.4 Modelos de transporte de solutos

En el transporte de contaminantes en un medio poroso intervienen fenómenos como la difusión molecular, que consiste en el proceso de mezcla entre dos fluidos; la dispersión mecánica, que es el proceso de mezclado generado por las oscilaciones de velocidad de un fluido en movimiento; la adsorción producida por la transferencia de un material disuelto en un fluido a la superficie de un sólido por medio del contacto directo y las reacciones químicas o procesos físicos o biológicos (Serrano 1997). Todos los fenómenos anteriores pueden limitar el tiempo de permanencia de un compuesto en su forma original (Echeverri 1998). Por otro lado, la heterogeneidad de los materiales geológicos naturales hace del estudio del transporte de contaminantes en sistemas de flujo de agua subterránea un tema complejo (Kresic 1997). En este escenario, se han desarrollado modelos basados

en ecuaciones diferenciales para describir el transporte de solutos en materiales porosos, considerando el flujo de los solutos hacia adentro y hacia afuera de un volumen elemental fijo en la región de flujo (Wauchope et al. 2004).

## 1.2 Propiedades y clasificación de los plaguicidas

La Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura, FAO por sus siglas en inglés (Food and Agriculture Organization), define los plaguicidas como “cualquier sustancia destinada a prevenir, atrasar, repeler o combatir cualquier plaga, incluidas las especies no deseadas de plantas o animales, durante la producción, almacenamiento, transporte, distribución y elaboración de alimentos, productos agrícolas o alimentos para animales” (FAO 2013). Las fuentes potenciales de contaminación por plaguicidas incluyen los sitios utilizados para su almacenamiento, aplicación, mezcla, carga, disposición y limpieza derivada de actividades urbanas, industriales y agropecuarias (Foster et al. 2002). Debido a su alto grado de toxicidad los plaguicidas requieren especial atención. De acuerdo con Geyikçi (2011), son múltiples los efectos adversos en el ambiente: a) daños a organismo no objetivo (organismos acuáticos, la vida silvestre y el ser humano); b) generación de plagas secundarias; c) evolución de organismos resistentes a los plaguicida; d) su inclusión en la denominada "cadena alimenticia".

En la Tabla 1 se resumen las distintas clasificaciones de los plaguicidas. En particular la clasificación por su composición química es relevante, porque define su comportamiento ambiental (Sawyer et al. 2003).

Una de las propiedades que caracterizan a los plaguicidas es su persistencia, definida como la capacidad de retener sus características físicas, químicas y funcionales en el medio en el cual es transportado o distribuido, durante un período limitado después de su emisión (LaGrega 1996). La vida media ( $DT_{50}$ ) se define como el tiempo requerido para que la mitad del plaguicida presente después de una aplicación se transforme en productos de degradación (Sawyer et al. 2003). Si la vida media y la persistencia es mayor a la frecuencia con la que se aplican, los plaguicidas tienden a acumularse tanto en los suelos como en los seres vivos (INECC 2015).

Tabla 1. Clasificación de plaguicidas (Geyikçi 2011).

Clasificación	Tipo
Por su composición química	Organofosforados, organoclorados, carbamatos, piretroides.
De acuerdo con el organismo que controlan	Insecticidas, fungicidas, herbicidas.
Por su forma de acción	Inmediata, residual.
Por su forma de aplicación	Fumigante, depósito, polvos, adhesivos, láminas.
Por su penetración	Digestivos, respiratorios, tegumentarios, deshidratantes
Por su formulación	Puros, aerosoles, suspensiones, emulsiones.

El Departamento de Regulación de Plaguicidas en California E.U., determinó que un plaguicida que tiene una vida media mayor a 9 días en un suelo en contacto con el aire puede tener potencial para contaminar el agua subterránea (INECC 2015). Entre los factores relevantes que afectan la persistencia de los plaguicidas en el suelo se encuentra la adsorción de plaguicidas a arcilla o fracciones orgánicas, la precipitación, la temperatura, la actividad microbiana, la concentración de iones de hidrógeno (pH) y el método de aplicación del plaguicida (LaGrega 1996). Cada plaguicida se ubica dentro de una categoría toxicológica que depende de la dosis letal  $DL_{50}$  en  $mg\ kg^{-1}$ . La Tabla 2 muestra las categorías definidas por tipo toxicológico, de acuerdo a los intervalos de  $DL_{50}$ .

Tabla 2. Tipos toxicológicos de los plaguicidas (INECC 2015).

Categoría	Tipo toxicológico	$DL_{50}$ en $mg\ kg^{-1}$ de masa corporal
Extremadamente tóxico	I	< 5.0
Altamente tóxico	II	5.0 - 50.0
Moderadamente tóxico	III	50.0 - 500.0
Ligeramente tóxico	IV	> 500.0

La Directiva Europea 98/83/CE (Unión Europea 1998), estableció un valor paramétrico de concentraciones permisibles en agua para consumo humano para cada plaguicida individual de  $0.1 \mu\text{g L}^{-1}$  y para el total de plaguicidas de  $0.5 \mu\text{g L}^{-1}$  para los plaguicidas aldrín, dieldrín, heptacloro y heptacloroepóxido, fue fijado en  $0.03 \mu\text{g L}^{-1}$ . Organismos como la OMS y países como Australia, Canadá, Nueva Zelanda y Estados Unidos, han establecido un valor concreto para cada plaguicida cuya presencia en el agua sea posible, con base en estudios toxicológicos (De la Cruz et al. 2012). La Norma Oficial Mexicana que indica los límites máximos permisibles de agua para uso y consumo humano (NOM-127-SSA1-1994), solo incluye las concentraciones permisibles de los siguientes plaguicidas: aldrín y dieldrín (separados o combinados)  $0.03 \mu\text{g L}^{-1}$ , clordano (total de isómeros)  $0.20 \mu\text{g L}^{-1}$ , DDT (total de isómeros)  $1 \mu\text{g L}^{-1}$ , gamma-HCH (lindano)  $2 \mu\text{g L}^{-1}$ , hexaclorobenceno  $1 \mu\text{g L}^{-1}$ , heptacloro y epóxido de heptacloro  $0.03 \mu\text{g L}^{-1}$ , metoxicloro  $20 \mu\text{g L}^{-1}$ , 2,4-D.  $30 \mu\text{g L}^{-1}$ .

De acuerdo con la Tabla 1, son tres los grupos principales en que se pueden clasificar los plaguicidas por el organismo que controlan: herbicidas, insecticidas y fungicidas. Los insecticidas, por su composición química se agrupan en: organoclorados, carbamatos, piretroides y organofosforados (Sawyer et al. 2003). Los insecticidas organoclorados están compuestos de hidrocarburos con alto contenido de átomos de cloro. Un ejemplo es el DDT, de difícil degradación y con alta capacidad de acumulación en el tejido graso de los animales.

Los carbamatos, son insecticidas orgánicos derivados del ácido carbámico ( $\text{NH}_2\text{COOH}$ ) que presenta un grupo funcional formado por un éster carbamato. Un ejemplo es el insecticida aldicarb. Estos insecticidas matan insectos causando la inactivación reversible de la enzima acetilcolinesterasa.

Los insecticidas piretroides son sustancias obtenidas por síntesis, estables en la atmósfera y a la exposición solar, considerados altamente tóxicos para las plagas en dosis bajas y fácilmente degradables en el suelo; un ejemplo es la permetrina.

Debido a que en este trabajo nos enfocamos en los insecticidas organofosforados, a continuación se describen sus características con mayor detalle.

### 1.2.1 Plaguicidas organofosforados

Los plaguicidas organofosforados (PO) son compuestos fosforilos o tiosfosforilos neutros, con algunas excepciones. La mayoría de ellos son derivados de ésteres, por lo que tienen muchos sitios que son vulnerables a la hidrólisis (Singh y Walker 2006). Su fórmula general se presenta en la Figura 1. El grupo fosforilo polarizado produce una carga positiva sobre el átomo de fósforo el cual llega a ser muy electrofílico y reactivo con nucleófilos. Este es el principio fundamental de las diferentes reacciones en las que pueden involucrarse estos compuestos (Manzanilla et al. 1997). El grupo funcional (átomo o conjunto de átomos unidos a una cadena carbonada), representada en la fórmula general por los grupos R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> de la Figura 1, son principalmente del grupo arilo o alquilo, que puede ser directamente unido a un átomo de fósforo (fosfinatos) o a través de oxígeno (fosfatos) o un átomo de azufre (fosfotioatos).

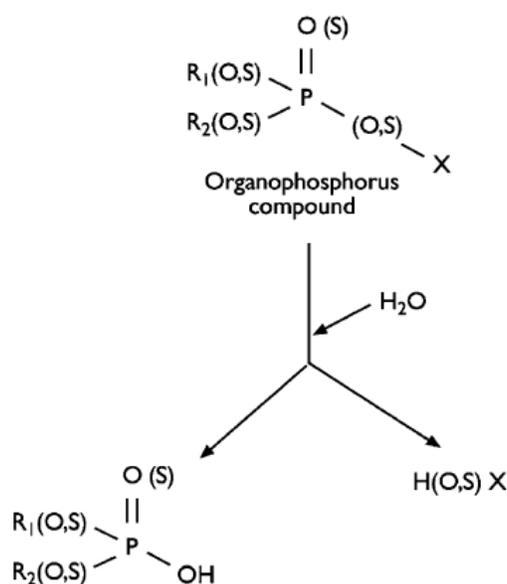


Figura 1. Fórmula general y vía de degradación por hidrólisis (Singh y Walker 2006).

El grupo X puede pertenecer a una amplia gama de grupos alifáticos, aromáticos o heterocíclicos. El grupo X es también conocido como un grupo saliente, porque en la hidrólisis del enlace éster se libera del fósforo. La degradación microbiana a través

de hidrólisis de los enlaces del P alquilo y del P arilo se considera el paso más importante en la degradación de estas sustancias (Singh y Walker 2006).

Otras reacciones implicadas son la oxidación, alquilación y desalquilación (Figura 2). Órganos como la piel de los mamíferos, con elevado contenido de lípidos, puede constituirse en una importante vía de entrada (Pérez et al. 2012). El pH está muy ligado a la estabilidad de los plaguicidas organofosforados, por lo que se considera que a un pH fuertemente alcalino se descomponen (Manzanilla et al. 1997).

Olvera et al. (2008) menciona que los plaguicidas organofosforados son agroquímicos con una alta capacidad de acumulación en la superficie del suelo, lo que indica que predominantemente se separarán de la fase líquida y se adsorberán fuertemente a las partículas sólidas, minimizando así su disponibilidad para transportarse hacia las capas inferiores del suelo. Sin embargo, en presencia de una mayor cantidad de agua y de plaguicidas solubles asociados o absorbidos en las partículas, los plaguicidas organofosforados tienen el potencial para moverse a través del perfil del suelo y pueden alcanzar el agua subterránea (Cooke et al. 2004).

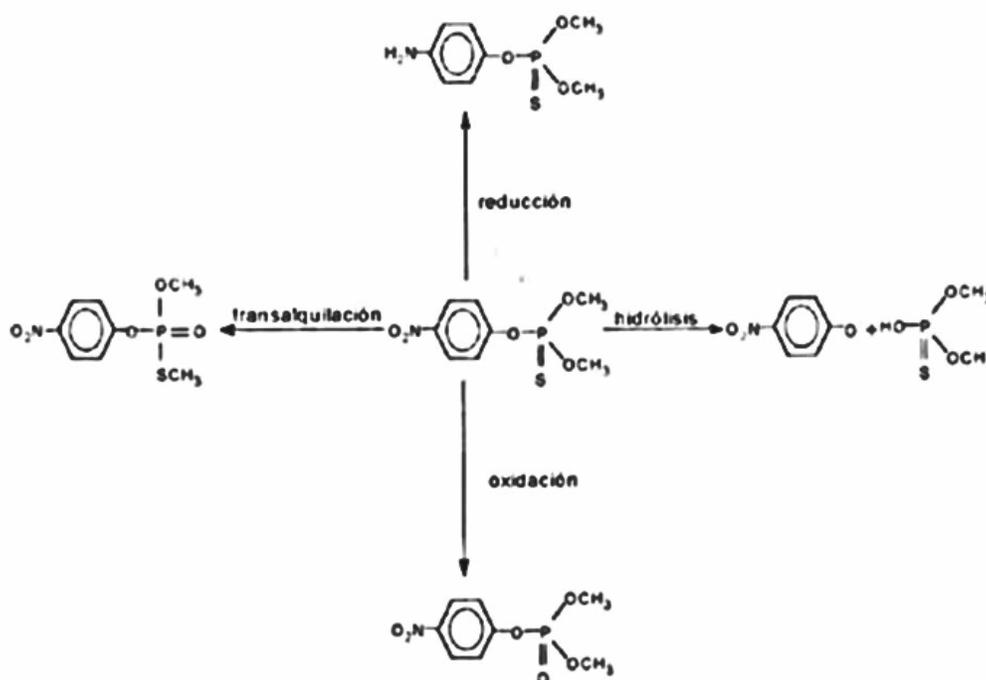


Figura 2. Reacciones de degradación en plaguicidas organofosforados (Manzanilla et al. 1997).

### 1.2.1.1 Mecanismo de toxicidad

El mecanismo de toxicidad de los plaguicidas organofosforados en los insectos y mamíferos es a través de la inhibición de la actividad de la enzima acetilcolinesterasa, debido a la formación de un enlace directo entre la enzima y el plaguicida (fosforilación), que produce un aumento de la acetilcolina en la sinapsis del nervio, zona de transferencia de información de una neurona a otra, con los consiguientes signos clínicos de toxicidad (Ragnarsdottir 2000). De acuerdo con Frederick y Fishel (2012), “la acetilcolinesterasa es una enzima esencial para el funcionamiento normal del sistema nervioso del cuerpo humano y de otros vertebrados, aves, e insectos. En el cuerpo, la acetilcolinesterasa inactiva el químico mensajero acetilcolina, el cual es normalmente activo en las uniones entre nervios y músculos, entre nervios y glándulas, y en las sinapsis entre ciertos nervios en el sistema nervioso central. Cuando los niveles de acetilcolinesterasa son bajos por la excesiva inhibición, el sistema nervioso puede funcionar mal, lo cual puede conducir a la muerte”. Esta inhibición de la acetilcolinesterasa provoca convulsiones, parálisis y finalmente la muerte de los insectos y mamíferos (Balali y Saber 2012). Algunos organofosforados tienen la capacidad de inhibir la fotosíntesis afectando el fitoplancton, origen de la cadena trófica (Albert 1990).

### 1.2.1.2 Reacciones de transformación

Algunas reacciones comunes de transformación de estos plaguicidas son la reducción, la oxidación, la hidrólisis, el reagrupamiento y la conjugación (Figura 2). Estas reacciones pueden degradar a los plaguicidas organofosforados en muchos subproductos, algunos podrían ser más tóxicos que el compuesto original y otros inocuos (Manzanilla et al. 1997). Asimismo, la transformación de los plaguicidas puede favorecer la migración de metabolitos hacia la columna de agua subterránea, debido al cambio de polaridad y afinidad por el suelo (Narváez et al. 2012). Las reacciones de acoplamiento oxidativo están influidas por catalizadores abióticos (productos químicos inorgánicos, arcilla, etc.) y enzimas vegetales y microbianas (Manzanilla 1997). La actividad de los microorganismos presentes en suelo juega un papel relevante en la degradación de los plaguicidas (Arias et al. 2008). Algunas

propiedades del sistema suelo-agua como la temperatura, el pH, la conductividad y el potencial de óxido-reducción, alteran la interacción de los plaguicidas con los sedimento y favorecen su liberación hacia la columna de agua (Ragnarsdottir 2000). El pH altera el carácter iónico de numerosos compuestos orgánicos y su solubilidad; el potencial redox afecta la estabilidad química de las sustancias, lo que conduce a cambios en la afinidad por el sedimento (Narváez et al. 2012).

### 1.2.1.3 Persistencia

Se ha considerado que los plaguicidas organofosforados tienen una menor persistencia que los organoclorados, debido a que los procesos de transformación ambiental se efectúan con mayor eficiencia sobre los enlaces fosfoester de estas moléculas. No obstante, factores como la estructura química del compuesto, tipo de suelo, contenido en materia orgánica, contenido y naturaleza de los minerales de la arcilla presentes en el suelo, composición granulométrica, pH, humedad y temperatura pueden influir decisivamente en el grado y tiempo de degradación (Sánchez y Sánchez 1984; Edwards 1975). Ragnarsdottir (2000) indica que la vida media de un plaguicida organofosforado (PO) sujeto a hidrólisis en condiciones de laboratorio es de 10 días y se incrementa a un año si el pH del agua es 6 y la temperatura de 5 °C, lo que sugiere que los PO pueden persistir en el medio ambiente durante largos períodos de tiempo en determinadas condiciones, llegando a ser tan persistentes como los organoclorados. En este sentido, plaguicidas con una vida media corta como el aldicarb han sido encontrados en agua subterránea (EXTOXNET 2013). Dentro del grupo de los organofosforados, el diazinón es uno de los más persistentes, con una vida media de hasta 90 días, a diferencia del malatión y el paratión que con una vida media de 1 a 10 días, dependiendo de las condiciones de aplicación. Sin embargo, el paratión al oxidarse puede bioacumularse en forma de paraoxón que es más persistente que su antecesor (Sánchez et al 1997). En general, los valores de persistencia y movilidad de un plaguicida en el suelo que se reportan en la literatura sólo describen su comportamiento en condiciones determinadas (EXTOXNET 2013), por lo que estos valores no se pueden generalizar en condiciones distintas.

### 1.3 Procesos que definen el destino de los plaguicidas en el ambiente

Se considera que son tres los principales procesos íntimamente relacionados, que definen el destino de los plaguicidas en el ambiente: el transporte, la degradación y la adsorción (Candela 2003). La Figura 3 ilustra los procesos a los que están sujetos los plaguicidas en el ambiente, después de su aplicación.

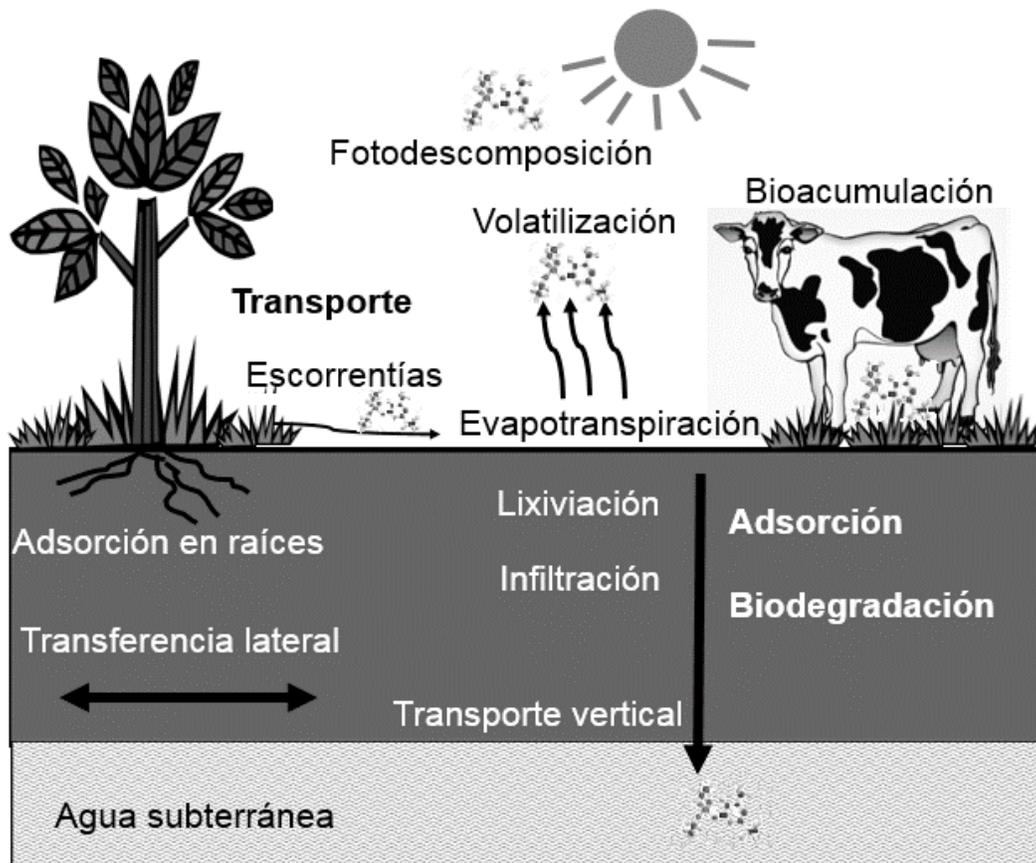


Figura 3. Procesos que definen el destino de los plaguicidas en el ambiente.

#### 1.3.1 Transporte

Originalmente, al entrar al ambiente los plaguicidas quedan expuestos al movimiento del aire y el agua, que actúan como mecanismos que los transportan hacia otros sitios. Estos procesos de transporte están condicionados por factores climáticos, ecológicos y por las propiedades fisicoquímicas de los plaguicidas (presión de vapor, solubilidad en el agua y el coeficiente de adsorción).

El transporte de un plaguicida a través de suelo consiste en el movimiento del soluto, disperso en una fase móvil como el agua, a través de un medio poroso. Los plaguicidas pueden ser transportados en los distintos compartimientos ambientales a través de tres procesos: la volatilización, la escorrentía y la lixiviación (Candela 2003).

La solubilidad de un plaguicida afecta a su potencial de lixiviación, es decir su transporte con el agua que se infiltra a través del suelo. Un plaguicida con una solubilidad mayor que  $30 \text{ mg L}^{-1}$  tiende a ser transportado por escorrentía superficial y puede ser lixiviado hacia el agua subterránea (INECC 2015). Por otro lado, si el plaguicida es altamente volátil (con alta presión de vapor) y no es muy soluble en agua, es probable que se pierda a la atmósfera y estará menos disponible para lixiviar hacia el agua subterránea (INECC 2015). El Apéndice 1 contiene una Tabla con un resumen de la revisión bibliográfica de los estudios de movilidad y transporte de plaguicidas.

### 1.3.2 Degradación

La degradación de un plaguicida es su transformación en el medio ambiente a compuestos no tóxicos o inocuos. Este proceso es fundamental para la atenuación de los niveles de residuos de plaguicidas en el suelo y se rige por factores abióticos y bióticos, incluyendo esta última la catálisis enzimática por microorganismos (LaGrega et al. 1996). Son tres los tipos de degradación de plaguicidas: microbiana, química y fotoquímica (Warren et al. 1992). El resultado de las reacciones químicas que se dan en los compartimientos ambientales (aire, suelo y agua) es la desactivación parcial de los plaguicidas, mientras que los microorganismos del suelo pueden degradar por completo muchos plaguicidas a dióxido de carbono, agua y otros componentes inorgánicos (Wauchope 2002). Las tasas de degradación de un plaguicida dependen de las propiedades microbiológicas, físicas y químicas del suelo, de las propiedades del plaguicida y los factores ambientales como la humedad, el movimiento del aire y la exposición del plaguicida a la luz (LaGreda 1996). Un plaguicida con una mayor vida media, es decir una mayor persistencia, estará expuesto a más tiempo a procesos de lixiviación y escorrentía. Existen

modelos como la cinéticas de primer orden y cinéticas de Monod, que describen la biodegradación de plaguicidas, y los que combinan parámetros de difusión, adsorción y biodegradación (Cox et al. 2003). El Apéndice 2 contiene un cuadro sinóptico con un resumen de los procesos principales que determinan el destino ambiental de los plaguicidas.

### 1.3.3 Adsorción

La adsorción es la transferencia de una sustancia denominada adsorbato, hacia la superficie de un sólido denominado adsorbente, donde el adsorbato es retenido a consecuencia de fuerzas de atracción intermoleculares con las moléculas del adsorbente (Sawyer et al. 2003). La adsorción del plaguicida en el suelo regula su disponibilidad para los microorganismos degradadores. De acuerdo con Arias et al. (2008), una vez adsorbidos los productos químicos en el suelo son menos accesibles a los microorganismos y limita su degradación, así como para su transporte.

La adsorción física o fisiosorción, en la que intervienen las fuerzas intermoleculares de Van der Waals relativamente débiles, es un proceso generalmente rápido y reversible, que se da a bajas temperaturas (Sawyer et al. 2003).

La adsorción química o quimiosorción, implica la formación de un enlace químico entre la molécula del adsorbato y la superficie del adsorbente, generando calor del orden de la energía de enlace. Este proceso puede darse en un amplio intervalo de temperaturas y requiere de una energía de activación que lo hace lento e irreversible. Los procesos de adsorción de moléculas orgánicas, como los plaguicidas, comparten características de ambos procesos, por lo que no se incluyen estrictamente en ninguno de los dos tipos (Islas 1999).

La adsorción de un plaguicida, presente en la fase líquida, sobre las partículas sólidas del suelo, ocurre debido a las interacciones entre la superficie activa de las partículas del suelo y el plaguicida. Este proceso controlan las concentraciones de los plaguicidas en las fases acuosas y gaseosa del suelo (Candela 2003). La cantidad adsorbida depende de la composición del suelo (contenido de materia

orgánica) de las características fisicoquímicas del plaguicida (solubilidad) y de su concentración en la disolución (Olvera et al 2008).

La adsorción juega un papel fundamental en la advección y dispersión dinámica de transporte, la persistencia, la transformación y la bioacumulación de los plaguicidas. En el proceso de adsorción las moléculas de plaguicidas cargados positivamente son atraídas y se unen a partículas de arcilla cargadas negativamente (Thompson y Goyne 2012). Los suelos con alto contenido de materia orgánica o arcilla son más adsorbentes que los suelos gruesos y arenosos, debido a que sus partículas tienen más superficie de contacto donde los plaguicidas pueden unirse. La capacidad de adsorción es dependiente del pH de la fase acuosa, ya que éste afecta las características de la superficie, los tipos de especies del adsorbato que se encuentran en fase acuosa y las interacciones con la superficie adsorbente (Thompson y Goyne 2012).

#### 1.3.3.1 Adsorción y contenido de materia orgánica del suelo

Los impactos ecotoxicológicos de plaguicidas en los ecosistemas terrestres y acuáticos dependen principalmente de su comportamiento en el suelo. La materia orgánica que contiene el suelo es considerado como el factor más importante de la adsorción de plaguicidas hidrófobos en los suelos, al generar que la velocidad de transporte se vea afectada, en particular su desplazamiento vertical. La materia orgánica disuelta en el suelo puede unir débilmente a los plaguicidas poco solubles en agua, lo que favorece su movilidad (Sánchez et al. 1997), por otro lado, los suelos con alto contenido de materia orgánica tienden a retener más agua, dando lugar a una reducción de agua disponible para la lixiviación. De acuerdo a Wauchope et al. (2002), los suelos húmedos tienden a absorber menos plaguicidas que los suelos secos debido a que las moléculas de agua compiten con el plaguicida para los sitios de unión.

La adsorción de compuestos neutros depende del contenido de materia orgánica del suelo, debido a que la naturaleza molecular de la materia orgánica del suelo determina la sorción de los plaguicidas no iónicos (Arias et al. 2008). Los plaguicidas que tienen más probabilidades de unirse covalentemente a la materia húmica del

suelo tienen funcionalidades similares a los componentes de humus. La absorción de ácidos orgánicos débiles depende del pH del suelo, en parte debido a su equilibrio ácido-base y a los efectos del pH sobre otras propiedades del suelo, tales como la carga eléctrica y la fuerza iónica. Componentes del suelo como las arcillas y óxidos de Hierro, son importantes en la absorción de los plaguicidas iónicos (Arias et al. 2008).

### 1.3.3.2 Cinética de adsorción

La cinética de adsorción estudia la velocidad a la que se produce la adsorción, considerada como el cambio de una cantidad dada durante un período de tiempo específico. Esta velocidad de adsorción aporta información sobre la disponibilidad de los plaguicidas en la fase líquida (Ho, 2004). La cinética de adsorción de los plaguicidas en el suelo permite entender los caminos de reacción, el mecanismo de adsorción y la migración a través de la matriz del suelo. Una rápida absorción de un compuesto resulta en una lenta migración a través del suelo y una reducción del potencial de contaminar cuerpos de agua superficiales o subterráneos (Singh et al. 2014). En la mayoría de los productos químicos orgánicos la cinética de adsorción es un proceso de dos pasos: un paso rápido inicial que da cuenta de la mayor parte del total de sorción y que es seguido por un paso mucho más lento que tiende hacia el equilibrio. El estudio de la cinética de adsorción de los plaguicidas en los suelos permite la determinación del tiempo de equilibrio de los procesos de adsorción, que es necesario para la obtención de las isotermas de adsorción.

### 1.3.3.3 Coeficiente de reparto de adsorción

La capacidad de un plaguicida a ser adsorbido en un sustrato como el suelo se denomina coeficiente de adsorción. El método indirecto más común para determinar el comportamiento de los plaguicidas en el suelo es mediante el uso de un coeficiente de adsorción ( $K_d$ ) (Wauchope et al. 2002). El coeficiente de adsorción ( $K_d$ ) es la relación de la concentración del plaguicida en la fase sólida del suelo ( $C_s$ ) y la concentración de la misma en la fase acuosa en equilibrio ( $C_e$ ) Ecuación (1):

$$K_d = C_s / C_e \quad (1)$$

Un elevado coeficiente de adsorción indica que el plaguicida será retenido por el suelo y cuanto menor sea el coeficiente de adsorción es mayor el potencial de lixiviación del plaguicida (EXTOXNET 2013). Este coeficiente también es utilizado en algunos modelos para caracterizar la disponibilidad del plaguicida para la biodegradación (Cooke et al. 2004, Cox 2003).

#### 1.3.3.4 Isotermas de Adsorción

La representación gráfica del equilibrio termodinámico entre el soluto adsorbido y el soluto en fase acuosa se representa mediante las llamadas “isotermas de adsorción”, definidas como la relación entre la masa de soluto adsorbido y la concentración del soluto en fase acuosa, una vez que se ha alcanzado el equilibrio. Existen modelos matemáticos que permiten describir las isotermas de adsorción, tales como los modelos de Henry, Freundlich, Langmuir, etc., los cuales se emplean para ajustar los datos experimentales obtenidos, a fin de conocer la tendencia de un plaguicida a ser retenido por un suelo (Poggi et al. 2002). Los modelos utilizados se explican ampliamente en la metodología utilizada en los experimentos de adsorción.

#### 1.3.3.5 Desorción

La desorción es el proceso por el cual el sorbato es liberado de la superficie del adsorbente. Este proceso puede presentarse por una disminución de la concentración del sorbato en la fase acuosa o por un cambio de temperatura, debido a que los procesos de adsorción son inherentemente exotérmicos y son favorecidos por una disminución de la temperatura (Islas 1999). En general, la desorción de un contaminante es más difícil de llevar a cabo debido a un cierto grado de irreversibilidad en el proceso de adsorción conocido como histéresis. La histéresis significa que, dados dos procesos físicos inversos en el mismo sistema, en este caso adsorción y desorción de un contaminante dentro de una matriz sólida, estos

procesos siguen diferentes rutas en el espacio físico de coordenadas. Si la histéresis es nula, ambas rutas podrían coincidir (Poggi et al. 2002).

#### 1.4 Técnicas de detección de plaguicidas en muestras de agua y suelo

La química analítica se encarga del análisis, detección y cuantificación de sustancias contaminantes como los plaguicidas y permite comprender el comportamiento de estos compuestos y su interacción con los sustratos y las matrices, generalmente complejas (Manzanilla et al. 1997).

El análisis de plaguicidas organofosforados involucra la identificación y determinación de concentraciones trazas en muestras de agua y sustratos como el suelo. El análisis requiere de un proceso de extracción y concentración, con el fin de obtener un extracto final compatible con el método analítico (Jiménez et al. 2011). Los métodos tradicionales de extracción líquido-líquido, extracción Soxhlet y la extracción sólido-líquido, requieren del uso de grandes volúmenes de solventes tóxicos. La técnica de extracción en fase sólida (EFS) tiene la ventaja de poder usarse como un proceso de extracción y purificación simultánea, mediante la utilización de un pequeño volumen de disolvente orgánico (Jiménez et al. 2011). Durante la extracción en fase sólida se hace pasar la muestra a través de un adsorbente sólido que tiene la capacidad de retener selectivamente los analitos, hasta que estén lo suficientemente concentrados antes de que se interrumpa la retención y el analito pase de largo. Posteriormente, se produce la elución de los analitos para su cuantificación. Los adsorbentes utilizados en los cartuchos pueden ser no selectivos, como las fases de sílice enlazadas o derivativas con cadenas de átomos de carbono  $C_8$  o  $C_{18}$  y diversos polímeros (Castro 2002).

Uno de las técnicas de mayor sensibilidad y selectividad para el análisis de compuestos orgánicos, como los plaguicidas, es la técnica de cromatografía de gases (CG) que permite separar los componentes de una muestra debido a su diferente afinidad entre dos fases inmiscibles entre sí, una estacionaria (un sólido) y otra móvil (un gas inerte como el helio o nitrógeno); en la que cada soluto tendrá asociado un tiempo de retención distinto (Sawyer et al. 2003; Harris 2007). Esta técnica se empezó a utilizar en 1954 y fue durante los años de 1956 a 1962 cuando

se sentaron sus bases. Mediante el refinamiento del uso de columnas capilares, técnicas de derivatización y detectores específicos, se ha hecho posible la detección de muchos compuestos orgánicos y sus residuos (Castro 2002). Los detectores de CG más utilizados en el análisis de residuos de plaguicidas organofosforados son el detector de captura de electrones (DCE) y el detector de nitrógeno y fósforo (DNF), siendo este último por su afinidad el más utilizado en la determinación de los plaguicidas organofosforados.

### 1.5 Sistemas de información geográfica y la gestión de plaguicidas

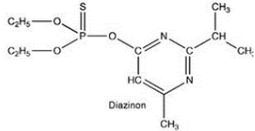
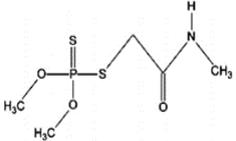
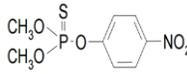
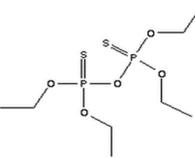
Los Sistemas de Información Geográfica (SIG) son herramientas que permiten la recolección, almacenamiento, análisis y procesamiento de información georreferenciada de puntos de muestreo de agua subterránea, para resolver problemas complejos de planificación y gestión, mediante la representación y salida de datos (Thapinta y Hudak 2003). Actualmente estos sistemas se utilizan para el análisis de las estrategias del uso sostenible de los recursos naturales y para la evaluación del riesgo de exposición humana a sustancias contaminantes como los plaguicidas (Arias- Estévez et al. 2008). Un programa SIG, como el ArcMap 10, proporciona una forma de extraer información relevante de una base de datos con las características y parámetros de la zona de estudio y las concentraciones de los plaguicidas obtenidas durante las campañas de monitoreo (Uzoma y Okon 2011). Permite también el estudio del destino de los plaguicidas en el suelo o agua subterránea y puede ser utilizado como una herramienta para procesar los datos de entrada y los resultados de las simulaciones basadas en modelos de distribución de transporte de plaguicidas. Como un acercamiento a las posibilidades de los SIG, países como Italia, España y Francia cuentan con el “Mediterranean Land Evaluation Information System Decision Support System” (De la Rosa et al. 2004), que es un conjunto de herramientas útiles para la toma de decisiones, en una amplia gama de esquemas agro-ecológicos. Este programa tiene como objetivo proporcionar espacios para una mayor cooperación en la investigación interdisciplinaria y en la aplicación del conocimiento, para resolver los problemas de la contaminación de acuíferos. Otras contribuciones científicas recientes de los SIG

se basan en el uso de indicadores para la estimación de la actividad catabólica de plaguicidas (Arias- Estévez et al. 2008). El Instituto Nacional de Estadística y Geografía de México (INEGI 2016), cuenta con una amplia base de datos del territorio nacional de acceso libre, gestionada a través de SIG.

## 1.6 Características fisicoquímicas de los plaguicidas seleccionados

Los cuatro insecticidas seleccionados: sulfotep, dimetoato, paratión metílico y diazinón, son catalogados de amplio espectro, de uso agrícola, urbano, industrial, pecuario y doméstico (INECC 2015). La Tabla 3 indica las características fisicoquímicas de los insecticidas de estudio.

Tabla 3. Características fisicoquímicas de los insecticidas de estudio (INECC 2015).

	Diazinón	Dimetoato	Paratión metílico	Sulfotep
Formula unitario	$C_5H_{12}NO_3PS_2$	$C_{12}H_{21}N_2O_3PS$	$C_8H_{10}NO_5PS$	$C_8H_{20}O_5P_2S_2$
Peso molecular	304.35	229.28	263.21	322.32
Estructura química				
Tipo toxicológico	Muy tóxico para organismos acuáticos	Muy tóxico	Extremadamente tóxico	Extremadamente tóxico en organismos acuáticos
Punto de fusión	83 °C	41 °C	35 °C	131 °C
Presión de vapor	11.97 (mPa, 25 °C)	0.247 (mPa, 25 °C)	0.20 (mPa, 25 °C)	14.00 (mPa, 25 °C)
Solubilidad	40 (mg/L, 25 °C)	23,800 (mg/L, 25 °C)	55 (mg/L, 20 °C)	30 (mg/l , 20 °C)
Log Kow	3.69	0.704	3.30	3.99

Log Kow= coeficiente octanol-agua

De acuerdo con la Directiva 76/464/EEC (Comisión Europea 2013), estos insecticidas son prioritarios a ser vigilados o monitoreados en agua por su toxicidad. Los cuatro insecticidas se utilizan para controlar insectos masticadores y chupadores como pulgones, arañas rojas y moscas blancas, ácaros y moscas de la fruta; en cultivos como cebada, maíz, trigo, frijol, sorgo, soya, cacahuate, algodón, alfalfa, pastizales, calabaza, melón, sandía, chile, tomate, cebolla, col, chícharo, rábano, manzano, peral, nogal, aguacate, durazno, ciruelo, mango, piña, coliflor, repollo, brócoli, lechuga, tomate, pimentón, ají, apio, zanahoria, alcachofa vid, cítricos, hortalizas, cereales y plantas ornamentales (INECC 2015).

En el uso doméstico y jardinería se utilizan en el control de moscas, pulgas, cucarachas, alacranes, tarántulas, arañas, ciempiés, milpiés, grillo topo, pescadito de plata, hormiga, polilla, grillos, tijerillas, cochinillas, garrapatas y avispas (Rodríguez et al. 2011, INECC 2015). En el uso pecuario se utilizan en el control de plagas de garrapatas, ácaros, piojos, moscas, mosca del cuerno y sarna de ganado bovino, porcino, ovino y equino.

El sulfotep es un insecticida, fumigante y acaricida que se sintetiza mediante una reacción de tetraetilo pirofosfato (TEPP) con azufre. Fue comercializado por Bayer desde 1946. Se detecta en el ambiente debido a su uso y como residuo contaminante durante la fabricación de otros plaguicidas (INECC 2015). En particular su presencia se relaciona como residuo (impureza) del clorpirifos (Baygon Trampas), que también es un plaguicida organofosforado de múltiples usos con una vida media de hasta 1 año.

El dimetoato es uno de los insecticidas organofosforados más utilizados en todo el mundo. Fue introducido por la empresa American Cyanamid Co. en 1955. Su capacidad de penetración le permite distribuirse por toda la planta, por lo que es poco afectado por la lluvia. Su poder tóxico se ejerce sobre la plaga por contacto, ingestión del follaje y por succión de los jugos de plantas tratadas (INECC 2015).

El diazinón es un insecticida y acaricida de uso común como collar o jabón en pastilla para las mascotas del hogar en el control de piojos, pulgas y garrapatas en perros y gatos. En el uso urbano se incluye el control de vectores como el mosquito.

Su presencia en el ambiente además proviene de residuos contaminantes durante su proceso de manufactura (Rodríguez et al. 2011).

El paratión metílico es un plaguicida de uso agrícola e industrial fabricado en Estados Unidos desde el año 1952. Por su toxicidad la EPA ha restringido su uso, siendo ilegal su aplicación en el interior de viviendas.

El ser humano puede estar expuestos a estos insecticidas a través del consumo de alimentos, leche o agua que contienen residuos de esta sustancia (INECC 2015).

Los niveles máximos permisibles en agua potable para los organismos reguladores de la Unión Europea, de la Organización de las Naciones Unidas, de Estados Unidos, de Canadá y México, se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4. Límites máximos permisibles en agua potable (Lewis 2016).

Organismo regulador	Plaguicida ( $\mu\text{g/L}$ )			
	Sulfotep	Dimetoato	Paratión metílico	Diazinón
Directiva 98/83/EC	0.1	0.1	0.1	0.1
OMS	n/p	6	n/p	n/p
USEPA	n/p	n/p	30	7
Canada Drinking Water Standards and Criteria	n/p	20	n/p	20
Secretaria de salud (México)	n/p	n/p	n/p	n/p

n/p= no publicado

## CAPÍTULO II

### 2. Características del área de estudio

#### 2.1 Ubicación

El área de estudio se localiza entre las coordenadas 20° 50' y 21° 20' de latitud norte y entre las coordenadas 89° 50' y 89° 20' de longitud oeste, en la porción noroeste de la Provincia Fisiográfica Plataforma de Yucatán. Cubre un área de 1600 km<sup>2</sup> aproximadamente y comprende los municipios de Mérida, Progreso, Ixil, Ucú, Conkal, Chicxulub Pueblo y Mocochoá (Figura 4).

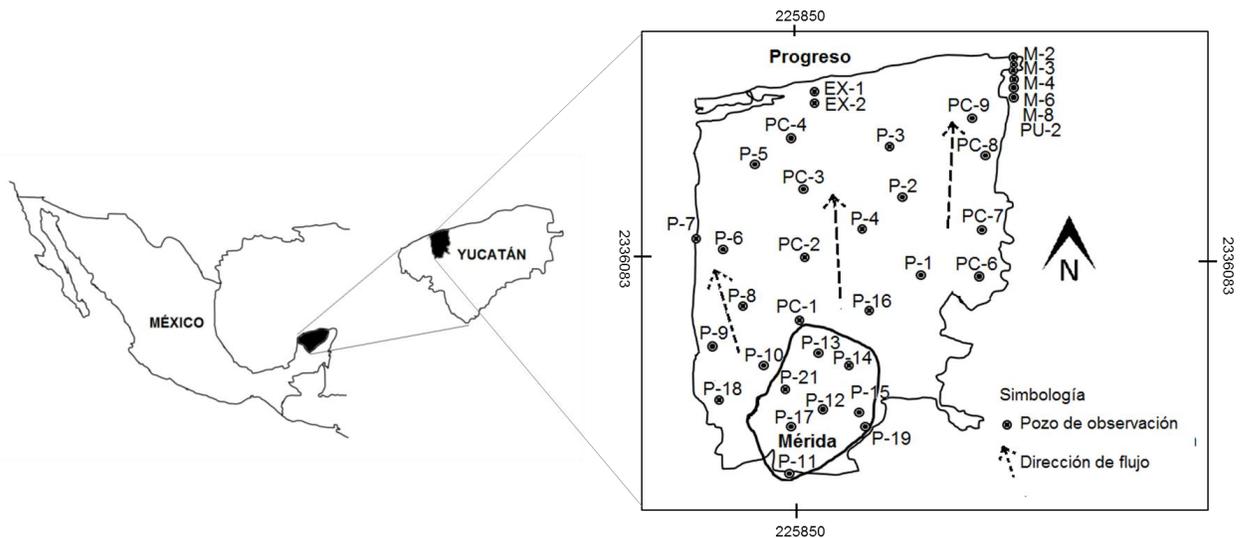


Figura 4. Sitio de estudio.

#### 2.2 Población

El área de estudio forma parte de la llamada Zona metropolitana de Mérida (ZMM). La ZMM es uno de los principales polos de desarrollo económico de México, por el alto nivel de vida que ofrece a sus habitantes, en aspectos como la seguridad, educación, servicios de salud y abasto de agua para consumo humano. En las últimas décadas la población de la ZMM ha presentado un crecimiento acelerado,

al pasar de 293 hab/km<sup>2</sup> en el año 1990, a 450 hab/km<sup>2</sup> en el año 2010 (Iracheta y Bolio 2012).

### 2.3 Clima

En ausencia de montañas, el clima predominante es cálido subhúmedo, con temperatura promedio en el año de 26.2 °C y temperaturas más altas que oscilan de 27 a 34 °C (CONAGUA 1997). La precipitación media anual es de 1162.6 mm. Un alto porcentaje de lluvia ocurre en verano debido a los fenómenos convectivos y a los ciclones. El porcentaje de lluvia invernal (alrededor del 8 % del total) es producido por los frentes fríos, conocidos localmente como nortes. La intensidad de lluvia decrece hacia el norte y crece hacia el sur debido a la penetración de las masas de aire que arrastran nubosidad del Océano Atlántico y Mar Caribe, que son regidas por los vientos alisios, las depresiones tropicales y las masas de aire polar (Herrera 2013). La evaporación potencial varía de 1500 a 2000 mm (CONAGUA 2015), con valores bajos al sur de la península y altos en la zona norte. El climograma de la Figura 5 muestra los valores promedio mensuales de la precipitación y temperatura del periodo de estudio, que abarcó las temporadas de lluvia, nortes y secas.

### 2.4 Hidrogeología

La península de Yucatán no cuenta con corrientes o cuerpos de agua superficiales, debido a que el agua de lluvia se infiltra rápidamente a través de fracturas y dolinas, producidas por la disolución de la roca caliza. De acuerdo con Graniel et al. (1999), el acuífero de la región es kárstico de tipo libre, heterogéneo y anisotrópico, de doble porosidad, que se caracteriza por la presencia de grietas, fisuras y conductos preferenciales. Estas características dan lugar a un sistema hidrológico subterráneo con un flujo de agua turbulento a través de conductos de disolución y fracturas, del continente hacia la costa, con dirección radial de sur a norte. El drenaje subterráneo es visible a través de dolinas de colapso, formaciones kársticas conocidas localmente como cenotes. El lente de agua dulce del acuífero, de hasta 35 m de espesor en la zona que cubre la ciudad de Mérida, disminuye su espesor hacia la línea de costa. El lente de agua dulce yace sobre agua salobre, llamada también zona de mezcla

o interface salina que, debido a la intrusión de la cuña del agua de mar hacia el continente, avanza más de 40 km dentro de la península (Graniel et. Al 1999).

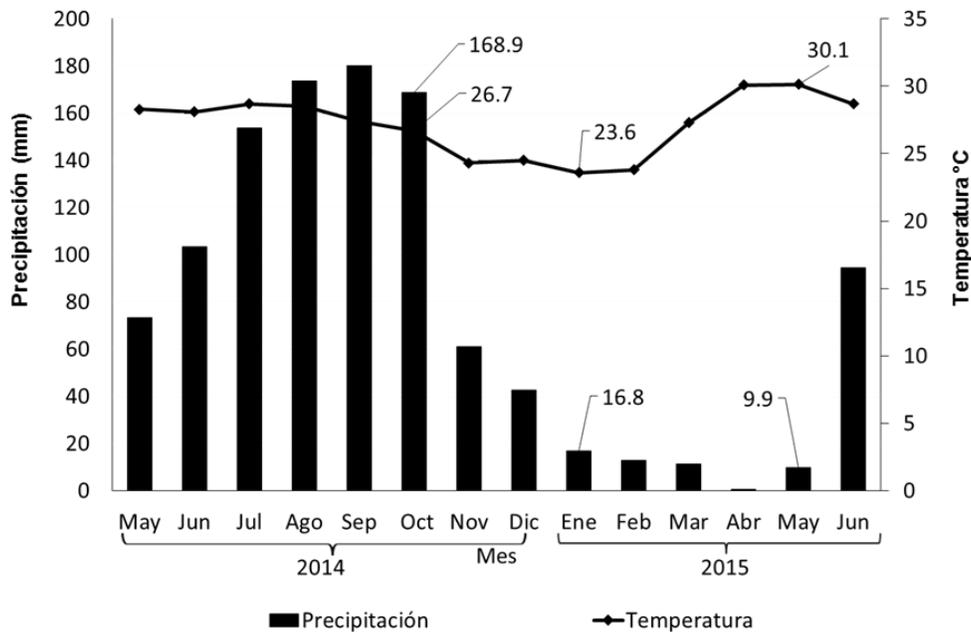


Figura 5. Climograma de la temporada de muestreo 2014-2015.

La orografía en esta región es plana, ligeramente ondulada, con pendiente hacia la costa. Al sur de la ciudad de Mérida existen numerosas dolinas de colapso, cuya distribución espacial en forma de arco, conocido como el semicírculo de cenotes, genera una zona de flujo preferencial con descarga hacia la costa (Herrera 2013). La zona de estudio recibe aportaciones de agua subterránea por flujo horizontal proveniente del sur, de la precipitación pluvial en la zona y las descargas directas de aguas residuales al acuífero, generadas por descargas domiciliarias, actividades industriales, de servicios y agropecuaria. El nivel freático se encuentra a una profundidad de 8 m aproximadamente en la zona centro de la ciudad de Mérida y disminuye hacia la costa. La descarga de agua subterránea se presenta en la zona de humedales costeros, con alta densidad de manglar.

## 2.5 Geología y estratigrafía

El subsuelo del Mérida está compuesto por rocas calcáreas marinas de edad Terciaria en la mayor parte de la zona de estudio y rocas marinas y depósitos continentales del Cuaternario (Graniel 1999). De acuerdo con Villasuso et al. (2011) los cortes litológicos elaborados con las muestras recuperadas durante la perforación de pozos de observación localizados en el transecto Mérida-Progreso, describen una columna regional formada inicialmente por laja o caliche superficial de 2 a 3 m de espesor, siendo éste mayor hacia la costa disminuyendo hacia el continente. Al caliche superficial lo subyace una unidad de calizas arcillo arenosas conocidas localmente como “sascab” con espesores entre 5 y 12 m, que disminuye hacia la costa. Por debajo de las calizas arcillo arenosas se localiza una unidad de arenas calcáreas (calcarenitas) con espesores entre 5 y 10 m, esta unidad presenta algunos horizontes de calizas recristalizadas compactas blancas y presencia de fósiles. A mayor profundidad se encuentra una unidad de calizas de origen arrecifal compuestas de restos de conchas con abundantes huellas de disolución con zonas recristalizadas (Figura 6).

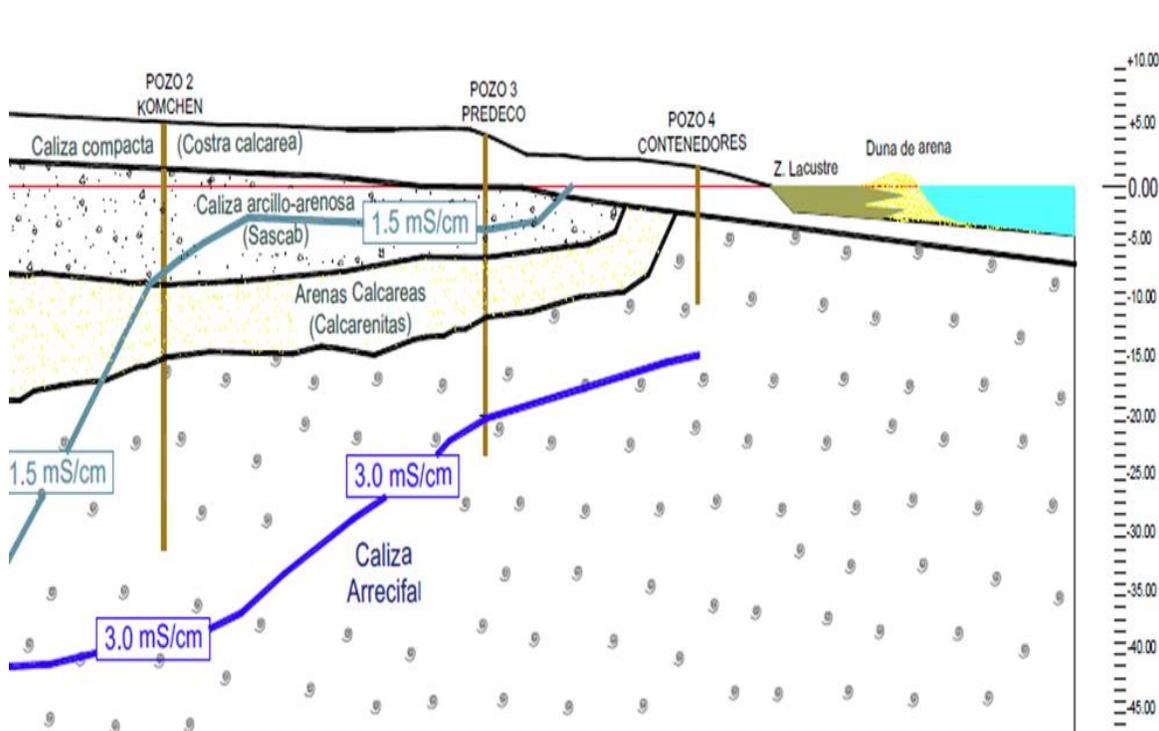


Figura 6. Perfil estratigráfico de la zona de estudio (Villasuso et al. 2011).

## 2.6 Suelo

En la Península de Yucatán predominan suelos poco profundos Leptosoles (LP), (menos de 50 cm de profundidad), también conocidos en otras clasificaciones como Litosoles y Redzinas, con excepción de los de origen aluvial. El término Leptosol deriva del vocablo griego "leptos", que significa delgado, haciendo alusión a su espesor reducido.

Estos suelos cubren más del 80 % de la superficie de Yucatán y están formados por una capa superficial abundante en humus muy fértil (horizonte mólico) de color oscuro, generalmente arcillosos, de reciente formación y escaso grado de desarrollo dogenético (Bautista et al. 2005). La tasa de formación y desarrollo del suelo está restringido por roca caliza en la superficie que forma una coraza calcárea o reblandecida, de extrema dureza, conocida el nombre común de laja (*chaltún* en maya) (Herrera 2013). Por su ubicación dentro de un sistema tropical, los suelos de la península son susceptibles a la disminución de la materia orgánica, a la acidificación y a la lixiviación de nutrientes, en particular presentan incremento del sodio intercambiable y la disminución del humus. La erosión hídrica de la península es ligera menor a 10 ton/ha/año, debido a la topografía del terreno, pero la erosión eólica es importante y se considera severa (de 50 a 200 ton/ha/año) y extrema (mayor a 200 ton/ha/año) (Herrera 2013). Los suelos de la península son susceptibles a los problemas de desertificación, debido a la pérdida irreversible de la capacidad productiva de los ecosistemas (Herrera 2013). El escaso poder filtrante de la zona no saturada, con un suelo delgado y la presencia de grietas y conductos preferenciales proporciona una limitada protección natural al acuífero por lo que se le cataloga como muy vulnerable.

En la zona de estudio la vegetación predominante es el bosque tropical caducifolio, con una altura media que no supera 8 m (Ceccon et al. 2002) y la superficie está cubierta por también por suelo Leptosol, con una profundidad <10 cm y un alto contenido de materia orgánica (> 20 %), que yace sobre la roca la caliza meteorizada.

## 2.7 Red de pozos de monitoreo

La red de pozos monitoreo utilizada en este estudio (Figura 4) está formada por 28 pozos de observación, previamente construidos y 8 piezómetros brotantes ubicados en la zona próxima a la línea de costa, visibles por su efecto de artesianismo. La profundidad de los pozos varía de acuerdo a la distancia a la costa entre 13 m al norte y 56 m al sur, permitiendo identificar la interface salina. Los pozos de observación fueron perforados con un diámetro de 10" (248 mm) y ademados con 6 m tubería lisa de PVC de 8" (200 mm) en la parte superior, para evitar la infiltración de agua de la superficie. Los pozos están protegidos con un brocal de concreto cubierto con una tapa de acero. Cada uno de los pozos de observación cuenta con coordenadas geográficas y su cota respecto al nivel medio de mar, referenciado a Bancos de Nivel establecidos por el INEGI.

## CAPÍTULO III

### 3. Metodología

#### 3.1 Materiales y reactivos

La cristalería utilizada durante la caracterización y determinación de las concentraciones de plaguicidas organofosforados, en muestras de suelo y agua, fue sometida a un lavado grado cromatográfico con detergente extran®, seguido de un enjuague con agua destilada, un secado, un posterior lavado con hexano (solvente no polar) y finalmente un lavado con acetona (solvente polar).

Se utilizaron dos estándares analíticos: el “Organophosphorus Pesticides Mix 2” EPA 8270, marca SUPELCO, número de catálogo 47908, con grado de pureza >99 %, con volumen de 1 mL, que contiene nueve plaguicidas organofosforados: dimetoato, paratión metílico, sulfotep, disulfoton, famfur, paratión, forate, tionazin y trietil tiofosfato en concentración de 2,000 µg/mL, disueltos en hexano: acetona (80:20) obtenido de SUPELCO, Bellefonte, PA (USA). Adicionalmente, se utilizó también el estándar analítico de diazinón, marca Pestanal, producto 45428, ampula con 250 mg, No. CAS: 333-41-5, con pureza grado analítico de 98.5 %, obtenido de Sigma-Aldrich (Alemania). Los cuatro compuestos seleccionados para este estudio fueron: diazinón (O, O-dietil O-2-isopropil-6-metilpirimidin-4-il fosforotioato), dimetoato (O, O-dimetil S-metilcarbamoilmetil fosforoditioato), paratión metílico (O, O-dimetil O-4-nitrofenil fosforotioato) y sulfotep (tetraetil ditiopyrofosfato). La estructura química y las principales propiedades fisicoquímicas y toxicológicas de los cuatro plaguicidas de interés se muestran en la Tabla 3.

En la técnica de extracción fueron utilizados los cartuchos C<sub>18</sub>, marca CHROMABOND de Macherey-Nagel (Bethlehem, PA, USA) de 500 mg de sílice y un volumen de 6 mL, con poro de 60 Å, estable en un rango de pH de 2-8, tamaño de partícula de 45 micras y superficie específica de 500 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>.

Todos los solventes utilizados durante la fase analítica del estudio: metanol, el metil tert-butil éter (MTBE), el hexano, el éter etílico y el agua, fueron de grado HPLC, marca J.T. Baker (USA).

### 3.2 Evaluación del método analítico

Para dar certeza a los datos obtenidos en laboratorio, el método analítico utilizado fue evaluado de acuerdo a los parámetros establecidos por la Guía Europea: “The Fitness for purpose of Analytical methods”, de Eurachem (Magnusson y Örnemark 2014). Se determinó la media del porcentaje de recuperación ( $n=18$ ) para los plaguicidas seleccionados. La especificidad del método se evaluó mediante la identificación en una corrida simultánea de CG-NPD y CG-EM, donde se analizaron los picos cromatográficos y se compararon con los estándares de referencia. Fue utilizado el método IUPAC Instrumental (Currie 1995) para calcular el límite de detección (LD) y el límite de cuantificación (LC). Se calcularon LD (Ec. 2) y LC (Ec. 3), utilizando la ecuación de regresión de respuesta analítica contra el valor de concentración.

$$LD = b \cdot (K \cdot S_b) / m \quad (2)$$

$$LC = b \cdot (K \cdot S_b) / m \cdot n^{1/2} \quad (3)$$

donde  $m$  es la pendiente,  $n$  el número de concentraciones,  $K$  es la constante que usualmente se considera igual a 10 para el LC e igual a 3 para el LD,  $S_b$  es la desviación estándar correspondiente a la señal del blanco y  $b$  es la pendiente de la curva de calibración, obtenida al representar la respuesta del método frente a la concentración de analito.

### 3.3 Análisis de plaguicidas en muestras de agua y suelo

Después del proceso de extracción y purificación, los plaguicidas organofosforados se determinaron por cromatografía de gases en un equipo Thermo Trace GC 1300 Ultra con auto muestreador, marca Thermo Scientific, acoplado a un detector nitrógeno-fósforo (NPD). En la separación de los compuestos se utilizó una columna cromatográfica capilar marca Altech Heliflex® AT-5MS, de 30 m de longitud x 0.25 mm de diámetro interno con espesor de fase de 0.25 micrómetros. Se utilizó como gas acarreador helio de ultra alta pureza a un flujo de  $1.3 \text{ mL min}^{-1}$  y nitrógeno cromatográfico como gas “Make up” a un flujo de  $15 \text{ mL min}^{-1}$ . El volumen de inyección de la muestra fue de  $1 \mu\text{L}$ . La temperatura inicial para el horno fue  $60 \text{ }^\circ\text{C}$

manteniéndose durante un minuto, posteriormente se usó una rampa de temperatura con incrementos de  $30\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  hasta  $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ , manteniéndose dicha temperatura un minuto, a continuación se realizaron incrementos de  $2\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  hasta alcanzar los  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  y se mantuvo por 2 min. Finalmente, se realizaron incrementos de  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  hasta  $240\text{ }^{\circ}\text{C}$  y se mantuvo por 3.50 min. El tiempo de corrida fue de 65 min. El inyector utilizó una temperatura de  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$  en la modalidad sin división “splitless” 1:50 ( $50\text{ mL min}^{-1}$  de gas helio), con un tiempo de espera de 2 min. En el detector NPD, se utilizó una temperatura de  $270\text{ }^{\circ}\text{C}$ , hidrógeno a  $3\text{ mL min}^{-1}$  y aire de cero a  $80\text{ mL min}^{-1}$ . La cuantificación de los plaguicidas se realizó por el método de patrón externo, mediante la integración automática de las áreas de los picos del cromatograma, correspondientes a cada plaguicida. Las curvas de calibración utilizadas para los plaguicidas tuvieron un rango de los 20 a los  $2000\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$ .

### 3.4 Evaluación espacio-temporal de los plaguicidas en el agua subterránea

#### 3.4.1 Muestreo de agua subterránea

El muestreo se llevó a cabo en la red de monitoreo formada por 28 pozos de observación y 8 piezómetros brotantes ubicados cerca de la costa. Se realizaron tres muestreos dirigidos a la detección de los plaguicidas de interés: en época de lluvia durante octubre de 2014, en la temporada de nortes, en el mes de enero de 2015 y durante la temporada de estiaje, durante el periodo de mayo de 2015. La precipitación media mensual fue de 168, 17 y 10 mm para la temporada de lluvias, nortes y secas respectivamente. La ubicación de los pozos de observación se representa en la Figura 4. Las coordenadas geográficas de los pozos de observación se presentan en la Tabla 5.

Para evaluar la presencia de los plaguicidas en la columna de agua se tomaron muestras simples, para cada punto y momento particular, en el espesor de agua dulce (conductividad eléctrica  $\leq 2,500\text{ }\mu\text{S/cm}$ ), y en el espesor de agua salada (conductividad eléctrica en un rango de  $2,500\text{-}40,000\text{ }\mu\text{S/cm}$ ). Adicionalmente se tomaron muestras simples a 1 m de profundidad, por debajo del nivel freático, en 18 pozos, localizados fuera de la zona urbana. La Figura 7 muestra el diagrama

esquemático de la profundidad a la que se tomaron las muestras de agua, considerando la conductividad del agua. Los resultados se agruparon de acuerdo a la profundidad donde fue tomada la muestra. En campo se midieron, para cada muestra, los parámetros fisicoquímicos del agua subterránea: temperatura, pH, conductividad y potencial de óxido-reducción (ORP), utilizando un equipo multiparámetros modelo Hidrolab MS5, de la marca Hidrolab.

Tabla 5. Coordenadas geográficas de los pozos de observación.

Clave	Ubicación	Latitud Norte	Longitud Oeste	Clave	Ubicación	Latitud norte	Longitud Oeste
P-1	Megalita	21.09942142	-89.5186462	P-19	Aquaparque	20.94701256	-89.576808
P-2	Crio	21.17818292	-89.5397547	P-21	CONAGUA	20.98370164	-89.6563703
P-3	BAGG	21.22411912	-89.5511166	PC-1	Matemáticas	21.04916959	-89.644563
P-4	Sac Nicté	21.1420714	-89.5841139	PC-2	Komchén	21.11583625	-89.6390185
P-5	Dzizilché	21.1525333	-89.6905174	PC-3	PREDECO	21.18468051	-89.6472111
P-6	Sierra Papacal	21.12282605	-89.7278176	PC-4	Contenedores	21.23298413	-89.6572666
P-7	San Miguel	21.13084977	-89.7574193	PC-6	Mocochá	21.09668004	-89.4580999
P-8	Cheumán	21.06704068	-89.7065882	PC-7	Hacienda Too	21.14376529	-89.4519102
P-9	Ucú	21.02808186	-89.7359046	PC-8	Xluch	21.18494713	-89.4503083
P-10	Anicabil	20.99371866	-89.6857446	PC-9	Vazquez	21.22041587	-89.4535902
P-11	UDS	20.89972127	-89.656682	PU-2	Puente 2	21.307665	-89.422757
P-12	Bomberos	20.96638794	-89.6206085	M-2	Manantial 2	21.317705	-89.426025
P-13	Tecnológico	21.0111422	-89.6206085	M-3	Manantial 3	21.316384	-89.426331
P-14	SAGARPA	21.00291104	-89.6262359	M-4	Maniantial 4	21.315199	-89.426206
P-15	Pacabtún	20.96257405	-89.5822742	M-6	Maniantial 6	21.314067	-89.426246
P-16	Tixcuytún	21.06621253	-89.5702541	M-8	Maniantial 8	21.312524	-89.426537
P-17	Observatorio	20.94637302	-89.6518058	EX - 1	Exbasureo 01	21.276958	-89.631766
P-18	Chalmuch	20.97301298	-89.7287341	EX - 4	Exbasureo 04	21.276769	-89.631487

El muestreo de agua se realizó en condiciones estáticas en los pozos de observación. Las muestras fueron recolectadas utilizando una botella muestreadora vertical y colocadas en botellas de borosilicato color ámbar con capacidad de un litro. Las botellas fueron etiquetadas para su identificación (con fecha, número de

pozo y profundidad) y fueron preservadas a una temperatura de 4 °C hasta el inicio de su análisis en el laboratorio de Ingeniería Ambiental de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Autónoma de Yucatán. Previamente al proceso de extracción, las muestras se filtraron y se dejaron fuera del cuarto frío hasta alcanzar la temperatura ambiente.

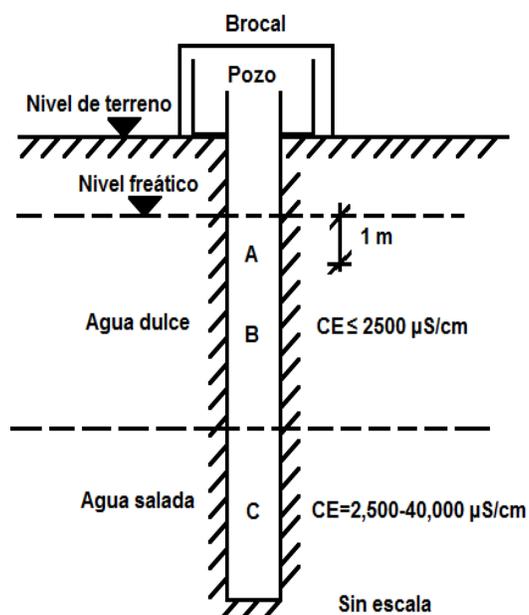


Figura 7. Esquema conceptual de las profundidades de muestreo.

### 3.4.2 Extracción y análisis de plaguicidas en muestras de agua.

Un volumen de 500 mL de cada muestra se hizo pasar a través un cartucho C<sub>18</sub> de extracción en fase sólida, mediante una bomba de vacío, previamente acondicionado con metanol (5 mL) y MTBE (5 mL). Las impurezas se lavaron con 10 mL de agua grado HPLC y los compuestos organofosforados se extrajeron con MTBE (5 mL). El extracto de MTBE se secó en un rotavapor y el residuo se disolvió en 1 mL de hexano. Los viales se sellaron para su inyección y determinación por cromatografía de gases (Ver inciso 4.3). Se utilizaron los estándares y reactivos indicados en el inciso 2.1

### 3.4.3 Análisis de datos.

Se utilizaron análisis estadísticos univariados y multivariados, para interpretar los datos de monitoreo y sus factores más significativos. El análisis univariado permite una descripción general de los datos recabados en campo y en laboratorio. Los análisis estadísticos multivariados ayudan en la determinación de factores más significativos, patrones de agrupamiento, la deducción de las variables correlacionadas y la definición de las fuentes de variación de los datos. Además, estos análisis permiten entender o interpretar las relaciones internas de una matriz de datos compleja, que contiene datos de parámetros obtenidos en campo y concentraciones determinadas en laboratorio (Gonçalves et al. 2007; Melo et al. 2012). Inicialmente, los datos fueron examinados por medio de parámetros descriptivos, como frecuencias, valores mínimos y máximos, mediana, valores por encima y por debajo de un límite de referencia. El manejo estadístico se realizó mediante el programa Statgraphics Centurion XVI.

El análisis multivariado incluyó un análisis de varianza multifactorial (ANOVA) de los datos de las concentraciones de los plaguicidas, utilizando tres factores: uso de suelo (urbano y no urbano), la profundidad donde fue tomada la muestra (superficial, en el espesor de agua dulce y en el espesor de agua salada) y la temporada de muestreo (lluvias, nortes y secas) para conocer si existen diferencias estadísticamente significativas entre las concentraciones y los factores. Se efectuó un análisis de correlación lineal entre plaguicidas y los diferentes parámetros fisicoquímicos del agua (pH, conductividad, Sólidos disueltos totales (SDT), temperatura, potencial de óxido-reducción (ORP, por sus siglas en inglés)). Se realizó un análisis de componentes principales (ACP), que examina la posibilidad de representar adecuadamente la información de un conjunto de datos, con  $n$  observaciones de  $p$  variables, mediante un número menor de variables construidas como combinaciones lineales de las variables originales, para describir las causas de la variabilidad de un conjunto de datos y ordenarlas por importancia. Para determinar el agrupamiento de los puntos de muestreo se realizó un análisis de Escalamiento Multidimensional (MDS, por sus siglas en inglés), que permite visualizar posibles agrupaciones de datos con características similares, utilizando el

método de grupo promedio y la distancia euclidiana. La tendencia de agrupamiento permite la deducción de las variables correlacionadas, así como la definición de las fuentes de variación de datos (Gonçalves et al. 2007).

#### 3.4.4 Tratamiento de datos a través de sistemas de información geográfica (SIG)

En la elaboración de mapas mediante SIG, se utilizó la información del estado de Yucatán, correspondiente a los límites de los municipios y mapas de información de uso de la tierra, disponibles en la página del sitio web del Instituto Nacional de Estadísticas y el Geografía (INEGI). Estos archivos fueron cargados en el programa ArcMap 10 y proyectados al sistema de coordenadas WGS 1984 UTM ZONE 16N, de la zona geográfica donde se localiza el área de estudio. Se estableció un polígono para delimitar el área de estudio y con la información obtenida en cada pozo de observación se elaboró una tabla de atributos que contiene las concentraciones de los cuatro plaguicidas (diazinón, paratión metílico, sulfotep y dimetoato) y los parámetros fisicoquímicos del agua subterránea medidos en campo. A este archivo le fue asignado el mismo sistema de coordenadas geográficas que los archivos "shapefile" de los puntos correspondientes a la localización de los pozos de muestreo.

Se utilizaron herramientas de interpolación para generar los mapas de la distribución de isoconcentraciones de los plaguicidas seleccionados en el área de estudio. Esto se logró mediante el uso del análisis geoestadístico del programa de ArcMap 10. La herramienta del asistente de geoestadística permitió seleccionar entre varios métodos de interpolación. Mediante la modificación de parámetros y la optimización del modelo numérico de los métodos de interpolación se determinó que, para el limitado número de puntos de muestreo, el método de interpolación de ponderación por distancia presentó los mejores resultados. Con este método, la interpolación de un punto se realizó asignando pesos a los datos del entorno en función inversa de la distancia que los separa (Inverse Distance Weighting, IDW). La interpolación polinómica global también fue evaluada, pero los resultados no fueron satisfactorios.

Por otro lado, el uso de método Krigging requería contar con más puntos de muestreo.

Los archivos de mapa de bits de concentración resultantes se ajustaron para incluirlos dentro del polígono del área de estudio. Se generaron nuevos archivos de mapa de bits que mostraron la distribución de las concentraciones de plaguicidas que excedían concentraciones preestablecidos, con el objeto de identificar las zonas con alto riesgo de contaminación. El archivo de uso del suelo de la zona de estudio se convirtió a formato raster (matriz de píxeles que contienen un valor que representa información) para poder utilizarlo y combinarlo con los mapas de bits de isoconcentraciones mediante la herramienta de álgebra de mapas, para visualizar altas concentración en las áreas urbanas, donde se concentra un alto porcentaje de la población que es abastecida con agua de pozos interurbanos. Estos trabajos se realizaron durante una estancia en la Universidad de Florida, con el apoyo del estudiante de doctorado Mario Humberto Cortázar Cepeda.

### 3.5 Adsorción de plaguicidas en suelos

#### 3.5.1 Materiales y reactivos

Se utilizaron los estándares y reactivos indicados en el inciso 3.1. Los experimentos de adsorción se realizaron siguiendo la Directiva 106 de la OCDE. Una solución de agua destilada y cloruro de calcio ( $\text{CaCl}_2$ ) 0.01 molar (M), fue preparada para utilizarse como disolvente de la fase acuosa para todos los experimento en *batch*. Esta solución mantiene la fuerza iónica constante, minimiza el intercambio catiónico y mejora el procedimiento de centrifugación (OCDE 2000).

#### 3.5.2 Muestreo y caracterización de suelos

El muestreo de suelo se realizó en la región noroeste de la Península de Yucatán en las comisarías de Komchén, Xcanatún, Chablekal y Mocochoá, localizadas al norte de la Ciudad de Mérida, Yucatán (Figura 8). Son localidades urbanas periféricas, con intensa actividad hortícola para consumo local (Iracheta y Bolio 2012). Siguiendo la Directiva 106 de la OCDE (OCDE 2000), se utilizaron muestras de suelo sin historial de uso agrícola. En cada una de las cuatro comisarias se

seleccionaron tres sitios de muestreo de suelo no tratados con plaguicidas, en puntos disponibles, distribuidos en el territorio de las comisarias. En estos sitios fue realizado un muestreo sistematizado con transecto fijo para cubrir el área de muestreo.

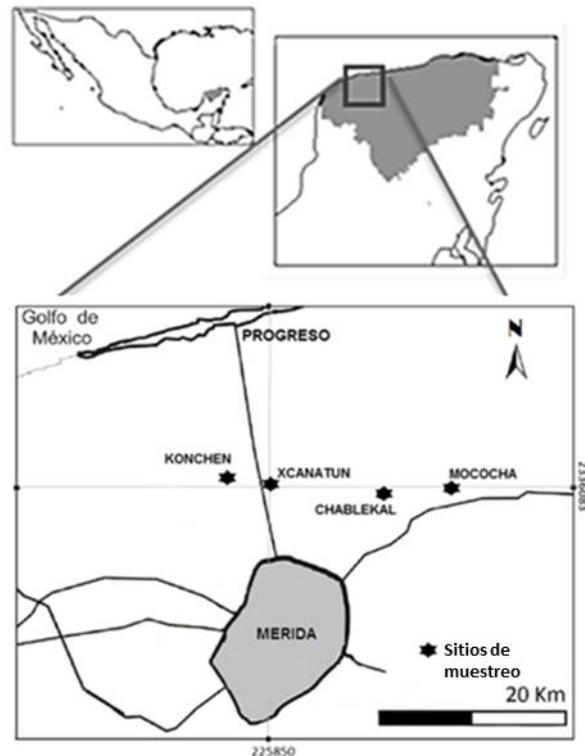


Figura 8. Sitios de muestreo de suelo.

El muestreo fue iniciado en un punto seleccionado al azar y se continuó con muestreos en 10 sub áreas contiguas definidas por un patrón de muestreo, en zigzag, a intervalos fijos siempre que la vegetación permitió el acceso libre para tomar la muestra. Se ubicaron los sitios con coordenadas UTM utilizando un GPS. Se colectaron y mezclaron 10 sub muestras por cada sitio, para formar una muestra compuesta (NOM-21-SEMARNAT-2000). Las muestras se tomaron de 0 a 10 cm de profundidad; previamente se retiró la hojarasca y la materia orgánica superficial. Con la muestra compuesta se asume que en el análisis se obtiene una estimación válida de la superficie de estudio, que de otra forma se obtendría con la media de

los análisis individuales de las muestras simples. El apéndice 3 contiene la información de cada muestra recabada en campo.

### 3.5.3 Preparación de las muestras de suelo

Después de recogidas, las muestras de suelo fueron transportadas al laboratorio en bolsas de plástico. Todas fueron homogeneizadas, secadas al aire a temperatura ambiente, se pasaron por un tamiz de 2 mm y se almacenaron a temperatura ambiente en la oscuridad, hasta el momento de su análisis.

Mediante el método del densímetro de Bouyoucos (NOM-021-SEMARNAT-2000), se obtuvieron los porcentajes de arena, limo y arcilla de las muestras de suelo y se clasificaron conforme al diagrama triangular de texturas del Departamento de Agricultura de los Estados Unidos (USDA, por sus siglas en inglés). Se determinó el pH del suelo en solución de  $\text{CaCl}_2$  de 0.01 M con una relación de fase de suelo/líquido de 1:2 con medidor digital de pH de lectura directa. El porcentaje de carbono orgánico se determinó por el método de digestión húmeda y colorimetría (NOM-021-SEMARNAT-2000). El porcentaje de materia orgánica (MO %) contenida de la suelo se calculó multiplicando el porcentaje de carbono orgánico por 1.724, factor resultante de considerar que un 58 % de la materia orgánica del suelo es carbono. La densidad real se determinó mediante el método del picnómetro (NOM-021-SEMARNAT-2000). La capacidad de intercambio catiónico (CIC) de los suelos se determinó por el método del acetato de amonio pH 7-centrifugación-adsorción atómica (NOM-021-SEMARNAT-2000).

### 3.5.4 Experimentos de adsorción

Estos experimentos se llevaron a cabo siguiendo la Directiva 106 de la OCDE (OCDE 2000). Para determinar el tiempo de equilibrio a utilizar en las isothermas de adsorción se utilizó una muestra compuesta de suelo de los cuatro sitios de estudio. En tubos de centrifugación Corex de 25 mL, fueron puesto en contacto, en proporción 1:5 de suelo/solución acuosa, 2 g de suelo y 10 mL de dilución de la mezcla de plaguicidas organofosforados, a una concentración de  $400 \mu\text{g L}^{-1}$ , en solución acuosa de  $\text{CaCl}_2$ , 0.01 M. Los tubos fueron cerrados herméticamente con

tapones y empaques de teflón, posteriormente se colocaron en un agitador mecánico a 120 rpm, a  $27 \pm 1$  °C, para dar lugar al proceso de adsorción. El tiempo de contacto fue de 0 a 72 horas; 48 horas más de lo sugerido por la directiva 106 de la OCDE. Cada muestra fue tratada por triplicado para el cálculo de su desviación estándar. Posteriormente fueron retiradas en intervalos de tiempo de 2, 6, 12, 24, 48, y 72 horas, y se centrifugaron a 2,500 rpm, por 15 minutos. Para separar el suelo de la fase acuosa, el sobrenadante fue decantado y filtrado para eliminar impurezas que puedan interferir en el proceso de extracción por fase sólida. La capacidad de adsorción ( $q$ ) del suelo fue calculado a partir de la diferencia de concentración inicial de la solución  $C_0$  ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) y la concentración residual en solución en un tiempo determinado  $C_r$  ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) (Ecuación 4):

$$q = [(C_0 - C_r) V] / m \quad (4)$$

Donde  $V$  es el volumen de la solución en litros y  $m$  es la masa de suelo seco en gramos.

Fuero preparados viales de control sin suelo, con 10 mL de dilución del mix de plaguicidas a una concentración de  $400 \mu\text{g L}^{-1}$ , en  $\text{CaCl}_2$ , 0.01 M. Estos viales fueron sometidos al mismo proceso de prueba, con el fin de comprobar la estabilidad de la sustancia de ensayo en solución de  $\text{CaCl}_2$  y su posible adsorción a las superficies de los recipientes de ensayo. También fueron preparados viales en blanco con 2 g de suelo y un volumen de 10 mL de solución de  $\text{CaCl}_2$ , 0.01 M, libre de plaguicidas y se sometieron al mismo procedimiento de prueba. Estos sirvieron como un control durante el análisis, para detectar interferencia de compuestos o suelos contaminados. Los viales de control y los blancos, fueron realizados por duplicado. Los experimentos para la determinación de las isotermas de adsorción se realizaron siguiendo la directiva 106 de la OCDE. Fueron preparadas diluciones de plaguicidas en solución acuosa de  $\text{CaCl}_2$ , 0.01 M en concentraciones de 75, 100, 200, 300 y  $400 \mu\text{g L}^{-1}$  de la mezcla de plaguicidas organofosforados. Cada sistema de adsorción en lote consistió de 2 g de suelo mezclado con 10 mL de cada una de las diluciones de plaguicidas, en tubos de centrifugación tipo Corex, de 25 mL cerrados herméticamente con tapones y empaques de teflón. Cada sistema fue realizado por

triplicados (tres experimentos por cada nivel de concentración y tipo de suelo). Los tubos fueron colocados en un agitador mecánico a 120 rpm, a  $27 \pm 1$  °C, para dar lugar al proceso de adsorción. Transcurridas 72 horas, cada sistema de adsorción fue centrifugado durante 15 minutos a 2,500 rpm, el sobrenadante fue decantado y filtrado para eliminar impurezas que pudieran interferir en el proceso de extracción por fase sólida. De igual forma se prepararon sistemas de adsorción de control y blancos, por duplicado, para detectar interferencia de compuestos o suelos contaminados.

### 3.5.5 Experimentos de desorción

La cinética y las isothermas de desorción se determinaron con una muestra compuesta de los suelos utilizados en los experimentos de adsorción. La cinética de desorción se llevó a cabo como se describe en la sección de "cinética de desorción" (párrafo 76 o 77 de la guía OCDE 106). Los plaguicidas se determinaron en la fase acuosa en el tiempo de equilibrio de desorción. Con base en las características del laboratorio se utilizó el método en serie indicado en la misma guía.

Se acondicionaron 2 g de suelo con 9 mL de  $\text{CaCl}_2$  (90 % de volumen total) durante 24 horas, por triplicado. El día del inicio del experimento, se añadió 1 mL, correspondiente al volumen faltante para completar 10 mL, de una solución de 4,000 ppb de plaguicidas diluidos en  $\text{CaCl}_2$ , con la finalidad de que la concentración final fuera de 400 ppb, considerando una dilución 1:10. Se puso en contacto durante 72 horas el sistema suelo-solución de plaguicidas. Al cumplirse las 72 horas se centrifugó la mezcla (2,500 rpm durante 15 min), se decantó la solución de plaguicidas y fue reemplazada por un volumen igual de  $\text{CaCl}_2$  (10 mL) libre de plaguicidas. Posteriormente se tomaron alícuotas no mayores a 1 % del volumen total (100  $\mu\text{L}$ ) a los tiempos de cinética establecidos. La guía recomienda utilizar los mismos tiempos que en la cinética de adsorción (2, 6, 12, 24, 48 y 72 h). Siempre se reemplazó el volumen tomado en cada tubo (100  $\mu\text{L}$ ) por  $\text{CaCl}_2$  libre de plaguicidas. La extracción de los analitos de las alícuotas tomadas (100  $\mu\text{L}$ ) se realizó por extracción en fase sólida (Ver inciso 3.4.2).

Las isothermas de desorción de plaguicidas se determinaron siguiendo la directiva 106 de la OCDE (OCDE 2000), utilizando 4 niveles de concentración: 100, 200, 300 y 400 ppb, por triplicado. Se prepararon células de adsorción cada una con 2 g de la muestra de suelo y 10 mL de solución de plaguicidas (relación 1:5). Se colocaron en un agitador mecánico hasta el tiempo de desorción establecido durante la cinética (punto de inflexión), posteriormente se centrifugaron a 2,500 rpm por 15 minutos. El sobrenadante se decantó y se procedió a la extracción en fase sólida. Los analitos extraídos se analizaron por cromatografía de gases y los datos obtenidos se ajustaron al modelo de Freundlich para obtener los coeficientes de desorción respectivos.

### 3.5.6 Extracción y análisis de plaguicidas de sobrenadantes acuosos

La extracción de plaguicidas organofosforados del sobrenadante se realizó en fase sólida (SPE), con cartuchos  $C_{18}$ , marca CHROMABOND. El procedimiento de extracción de los plaguicidas consistió en pasar el sobrenadante a través un cartucho  $C_{18}$ , previamente acondicionado mediante una bomba de vacío (Figura 9). Las impurezas se lavaron con agua (10 mL), y los compuestos organofosforados se extrajeron con MTBE (5 mL). El extracto de MTBE se secó en un rotavapor y el residuo se disolvió en 1 mL de hexano grado HPLC en una vial cromatográfico, para su inyección en el cromatógrafo de gases. Los plaguicidas organofosforados se determinaron por cromatografía de gases (Ver inciso 4.3)

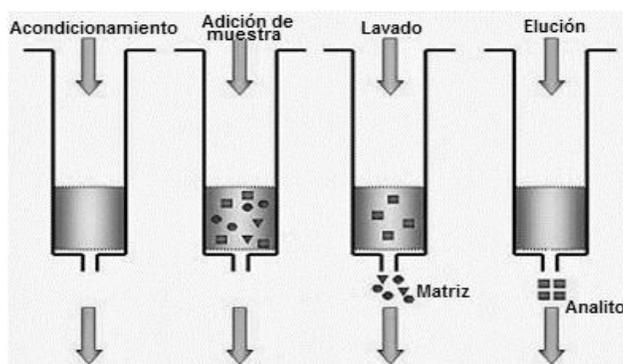


Figura 9. Proceso de extracción en fase sólida (Modificado de Assist-impact 2011).

### 3.5.7 Modelos de Isothermas

Se utilizaron los modelos de Henry, Langmuir y Freundlich para construir las isothermas de adsorción. La isoterma de Henry, indica una relación lineal y directa entre la adsorción y la concentración del soluto, donde la adsorción es directamente proporcional a la concentración del soluto (Ecuación 5):

$$q = K_d C_e \quad (5)$$

Donde  $q$  es la capacidad de adsorción del suelo;  $C_e$  es la concentración de plaguicida presente en la fase acuosa en el tiempo de equilibrio y  $K_d$  es el coeficiente de adsorción del plaguicida entre la fase líquida y la fase sólida que lo retiene.

El modelo de isoterma de Langmuir toma en cuenta que la energía de adsorción es uniforme sobre la superficie, la adsorción se restringe a una monocapa y no existen interacciones laterales entre las moléculas del adsorbato. La Ecuación 6 representa el modelo:

$$q = (q_{max} b C_e) / (1 + b C_e) \quad (6)$$

Donde  $C_e$  ( $\mu\text{g mL}^{-1}$ ) es la concentración en el tiempo de equilibrio,  $q_{max}$  ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) es la capacidad máxima de adsorción del suelo en una capa y  $b$  es la constante de Langmuir.

La ecuación de adsorción de Langmuir se reduce al modelo de Henry, cuando el producto  $b C_e \ll 1$ .

La isoterma de Freundlich, considera que los centros de adsorción no son homogéneos y que la densidad de sitios de adsorción disminuye exponencialmente con la energía de adsorción (Vagi et al. 2010). La Ecuación 7 representa el modelo:

$$q = k_f C_e^{1/n} \quad (7)$$

Donde  $k_f$  es la constante de capacidad de adsorción de Freundlich,  $C_e$  es la concentración del plaguicida presente en la fase acuosa en el tiempo de equilibrio y  $1/n$  la constante de intensidad de adsorción relacionada con la forma de la isoterma.

El modelo de la ley de Henry es un caso particular de la isoterma de Freundlich cuando  $n$  es igual a 1 (Islas 1999).

De acuerdo con Giles et al. (1960), cuando  $1/n=1$  la isoterma es del tipo C, cuando  $1/n<1$  la isoterma es del tipo L y cuando  $1/n>1$  la isoterma es del tipo S.

### 3.5.8 Determinación del coeficiente de adsorción de carbón orgánico

#### $K_{CO}$

De acuerdo con Bewick (1994), para evaluar el grado de interacción entre el plaguicida y la materia orgánica del suelo, es conveniente normalizar los coeficientes de adsorción de diferentes contenidos de materia orgánica o contenidos de carbón orgánico, por lo que el valor  $K_d$  puede ser expresado como el coeficiente de adsorción por unidad de materia orgánica  $K_{OM}$  o carbón orgánico  $K_{CO}$ . Un esquema de clasificación de la movilidad de los plaguicidas con base en los valores de  $K_{CO}$ , es el propuesto por McCall (1980). Los valores  $K_{CO}$  indican la hidrofobicidad de plaguicidas y se pueden utilizar para estimar o predecir la migración y el comportamiento de un compuesto orgánico en el ambiente.

La normalización del coeficiente  $K_d$  con contenido de carbono orgánico en el suelo reduce la variabilidad y simplifica la comparación entre los valores  $K_d$  en diferentes sistemas de adsorción. En este estudio los coeficientes de adsorción de Freundlich  $K_f$  se normalizaron con el contenido del carbono orgánico del suelo. Los valores del coeficiente de adsorción por unidad de carbono orgánico  $K_{CO}$  se calcularon utilizando la Ecuación. (8):

$$K_{CO} = (K_f \cdot 100) / F_{CO} \quad (8)$$

donde  $F_{CO}$  es el porcentaje de carbono orgánico en el suelo.

Para evaluar el efecto de tres factores sobre la masa de insecticida adsorbida en el suelo un análisis de varianza (ANOVA) se llevó a cabo. Los tres factores fueron: I) el sitio de muestreo del suelo; II) el tipo de insecticidas y III) las concentraciones de insecticidas utilizados en los experimentos de adsorción. Para este análisis, se utilizó el programa Statgraphics Centurion XVI.

### 3.5.9 Muestreo de suelos cultivados y tratados con plaguicidas

Para determinar de forma puntual y conocer las concentraciones de los plaguicidas estudiados en los sitios con suelos tratados con plaguicidas, se realizó un muestreo dirigido en parcelas en las que actualmente se utilizan agroquímicos, identificadas por los usuarios, en las cuatro comisarias seleccionadas. En cada comisaria se muestrearon cuatro sectores con tres replicas cada uno. Los sitios fueron georreferenciados utilizando un GPS. En bolsas de plástico se recogieron las muestras, a una profundidad < 10 cm en el sitio. El muestreo de suelo se realizó en febrero de 2015, durante la temporada de nortes. Los sitios cultivados presentaron distintas etapas de cultivo de hortalizas (preparación, barbecho, siembra, brote, aplicación de fertilizantes y cosecha) ya que estas se producen durante todo el año, con ayuda de riego artificial. Las muestras fueron transportadas al laboratorio y conservadas en refrigeración a 4 °C hasta antes de su análisis. El Apéndice 4 muestra una tabla con información de las muestras tomada en campo.

### 3.5.10 Extracción de plaguicidas en suelo cultivados

Se pesaron 10 g de muestra de suelo fresco, que se colocó en un tubo de centrifugado de 50 mL al que se añadió 25 mL de acetona. El tubo cerrado herméticamente se colocó en un agitador mecánico a 150 RPM por 30 minutos. Posteriormente los tubos se colocaron en un baño sonicador por 5 minutos para mejorar la extracción. Enseguida se centrifugaron por 10 minutos a 2,500 rpm. Al término de la centrifugación el sobrenadante se decantó y se filtró con una membrana de acetato de celulosa de baja adsorción, con poro de 0.45 micras. El sobrenadante filtrado se pasó aun rotovapor para evaporarla el solvente hasta obtener 5 mL. En seguida se agitó cada tubo en un agitador vortex por 5 segundos y se pasó por aun baño sonificador durante 1 minuto. Finalmente de se agitó por 30 segundos nuevamente en un agitador vortex. Los 5 mL se diluyeron adicionando 65 mL de agua destilada, para alcanzar 75 mL. Este volumen se sonificó por 1 minuto antes de hacer la extracción en fase solida con cartucho C<sub>18</sub>. Después de la extracción en fase sólida se obtienen los analitos reconstituidos en 1 mL de hexano para la cuantificación por cromatografía de gases.

## CAPÍTULO IV

### 4. Resultados y discusión

#### 4.1. Evaluación del método analítico.

En la Tabla 6 y la Tabla 7 se resumen los resultados de la evaluación del método analítico (validación intermedia) con los siguientes parámetros: linealidad, especificidad, precisión interdía (no se incluye el parámetro de reproducibilidad por no contar con otro analistas y otro laboratorio por el momento), porcentaje de recobro y límite de detección y de cuantificación.

Tabla 6. Parámetros de evaluación del método cromatográfico.

Parámetro	Criterio de evaluación	Rango establecido
Linealidad	Coefficiente de correlación	$R \geq 0.99$
Especificidad	Tiempo de retención en el cromatograma	La matriz de suelo y/o agua no interfiere en los tiempos de retención
Precisión interdía o repetibilidad	Desviación estándar relativa (DER) de los factores de respuesta.	$DER < 20 \%$ para los 4 plaguicidas estudiados
Porcentaje de Recobro (exactitud)	$> 85 \%$	Mayor a 85 % para los 4 plaguicidas
Límite de detección (LD)	LD	(Tabla 7)
Límite de cuantificación (LC)	LC	(Tabla 7)

Para los experimentos de adsorción en suelos no cultivados, el porcentaje de recobro con extracción en fase sólida fue superior al 96 % para todos los plaguicidas, por lo que no se corrigieron los resultados de la adsorción por pérdidas

de los analitos en el cristal de los tubos de centrifugado. Asimismo los viales con blancos de los suelos (sin plaguicida) no registraron ninguna concentración, por lo que no se realizó corrección por presencia de plaguicidas en el suelo.

Tabla 7. Límites de detección (LD) y límites de cuantificación (LC).

Plaguicida	LD ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	LC ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )
Sulfotep	$8.26 \pm 1.32$	$22.18 \pm 2.16$
Dimetoato	$5.12 \pm 0.36$	$18.14 \pm 2.25$
Paratión metílico	$8.57 \pm 0.59$	$21.24 \pm 2,34$
Diazinón	$2.42 \pm 0.79$	$15.16 \pm 2.04$

## 4.2 Evaluación espacio-temporal de plaguicidas organofosforados en agua subterránea

Uno de los indicadores más utilizados para evaluar la gravedad de la contaminación del agua subterránea en los países europeos es dado por el porcentaje de detecciones por encima de límite de  $0.1 \mu\text{g L}^{-1}$  (Gonçalves et al. 2007). No obstante, para el análisis de los datos y el cálculo del porcentaje de detección de los plaguicidas en el presente estudio se utilizaron solo las concentraciones detectadas por encima del límite de cuantificación (LC). Estos valores son cercanos a los límites máximos permisibles (LMP) de la USEPA (USEPA 1990) para el paratión metílico con 30 ppb y a la “Canada Drinking Water Standards and Criteria” (Lewis et al. 2016) para el dimetoato y el diazinón con 20 ppb para cada uno. En el caso del sulfotep se consideró 20 ppb como límite máximo permisible (LMP), tomando como criterio unificador para todos los organofosforados la “Canada Drinking Water Standards and Criteria” (Lewis et al. 2016) y que dicho valor está sobre el LC del método.

### 4.2.1 Análisis estadístico descriptivo

Los datos analizados ( $n=189$ ) por temporada, mostraron que las concentraciones de los plaguicidas no se ajustaron a una distribución normal, haciendo visible las implicaciones asociadas a la distribución en el agua subterránea en acuíferos

kársticos, que se caracterizan por ser heterogéneos, con un comportamiento del flujo de agua regido principalmente por su sistema de grietas, fracturas y conductos de disolución (Graniel et al. 1999). De acuerdo con los resultados encontrados por Perrin et al. (2011), en un monitoreo del acuífero kárstico Silurian en Ontario, Canadá, la distribución de concentraciones de una pluma del plaguicida metolaclor originada de una fuente puntual, fue regida por la influencia combinada de las fracturas y conductos preferenciales y la poca interacción con la matriz de la roca.

#### 4.2.1.1 Frecuencia de detección por temporada de muestreo

La Tabla 8 muestra los datos obtenidos con el análisis estadístico descriptivo por temporadas de muestreo. Durante la temporada lluvias los plaguicidas fueron detectados entre el 81 % y el 95 % de las muestras, por arriba de LC.

Tabla 8. Porcentajes y concentraciones por temporada de muestreo (n=63).

Temporada de muestreo	Plaguicida	Muestras sobre LC (%)	Muestras sobre LMP (%)	Mediana ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Concentración mínima ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Concentración máxima ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )
Lluvias	Sulfotep	89	89 <sup>a</sup>	33.54	22.18	398.86
	Dimetoato	95	95 <sup>a</sup>	119.38	18.14	298.82
	Paratión metílico	81	56 <sup>b</sup>	32.23	21.24	385.35
	Diazinón	89	87 <sup>a</sup>	33.95	15.16	230.68
Nortes	Sulfotep	46	46 <sup>a</sup>	63.64	22.18	253.49
	Dimetoato	71	71 <sup>a</sup>	154.59	18.14	858.54
	Paratión metílico	33	33 <sup>b</sup>	53.32	21.24	375.39
	Diazinón	48	48 <sup>a</sup>	33.51	15.16	292.64
Secas	Sulfotep	5	5 <sup>a</sup>	113.95	22.18	130.8
	Dimetoato	57	57 <sup>a</sup>	139.91	18.14	398.53
	Paratión metílico	6	5 <sup>b</sup>	34.37	21.24	117.83
	Diazinón	10	5 <sup>a</sup>	17.41	15.16	52.42

LMP= Límite máximo permisible; LC= Límite de Cuantificación; <sup>a</sup> de acuerdo a la Canada Drinking Water Standards and Criteria, <sup>b</sup> de acuerdo a la normatividad de la USEPA.

El dimetoato presentó la frecuencia más alta de concentraciones por arriba del límite máximo permisible en un 95 % de las muestras, seguido del sulfotep (89 %), diazinón (87 %) y paratión metílico (56 %). Los porcentajes de detección de este estudio son semejantes a los encontrados en países desarrollados desde hace más de una década (Arias et al. 2008).

Durante la temporada de norte los plaguicidas fueron detectados entre el 33 % y el 71 % de las muestras, por arriba de LC. El dimetoato presentó la frecuencia más alta de concentraciones por arriba del límite máximo permisible en un 71 % de las muestras, seguido del diazinón (48 %), sulfotep (47 %) y paratión metílico (33 %).

Durante la temporada seca los plaguicidas fueron detectados entre el 5 % y el 57 % de las muestras, por arriba de LC. El dimetoato presentó la frecuencia más alta de concentraciones por arriba del límite máximo permisible en un 57 % de las muestras, seguido del diazinón (10 %), paratión metílico (5 %) y sulfotep (6 %).

La frecuencia de detección del plaguicida por temporada, tomando como ejemplo el paratión metílico, varió de 81 % en temporada de lluvias a 33 % en temporada de nortes y 6 % en temporada de secas. Para todos los plaguicidas estudiados se observó un comportamiento similar, lo que evidencia la influencia de las condiciones climáticas en la zona, en particular la presencia de precipitación pluvial, que al infiltrarse arrastra los plaguicidas desde la superficie hacia el acuífero, en condiciones de alta permeabilidad del suelo kárstico, que favorece el transporte de los plaguicidas a través de la zona no saturada hacia el agua subterránea, generándose un riesgo mayor de contaminación.

Las concertaciones correspondientes a la mediana de los valores medidos para todos los plaguicidas en este estudio, estuvieron por encima de los niveles máximos permisibles de referencia. A excepción del diazinón en la temporada de secas, que estuvo ligeramente por abajo del niveles máximos permisibles de la “Canada Drinking Water Standards and Criteria” (Lewis et al. 2016). Todas las muestras con concentraciones por encima del LC excedieron el límite permisible de la Unión Europea (Unión Europea 1998) por lo menos en dos órdenes de magnitud.

Las altas concentraciones de plaguicidas en el agua subterránea se registraron en pozos localizados indistintamente dentro y fuera de la zona urbana, alcanzado la zona de descarga en la línea costera.

Cab (2000) determinó la presencia del insecticida diazinón en dos unidades hortícolas de la comunidad de Dzinzantún, Yucatán, encontrando que 75 % de las muestras de agua subterránea analizadas presentaron residuos de diazinón, desde niveles traza hasta concentraciones de 100 ppb durante la época de lluvias, debido al proceso de arrastre del insecticida al manto freático. Los resultados encontrados por Cab (2000) se asemejan a los presentados en la Tabla 4 para el diazinón. Por otro lado, Carvajal (2010) realizó muestreos de agua subterránea en pozos de bombeo en los municipios de Tekax, Oxcutzcab, Tzucacab y Akil (zona sur del estado de Yucatán), logrando determinar la presencia del paratión metílico en concentraciones que oscilan entre 0.539 a 0.564 ppb. Estos resultados son inferiores en dos órdenes de magnitud a los presentados en la Tabla 4.

#### 4.2.1.2 Frecuencia de detección de los plaguicidas por espesores de la columna de agua en cada temporada de muestreo

El muestreo en distintos espesores de la columna de agua se fundamenta en el hecho de que existe una estratificación del flujo de agua subterránea presentando gradientes de velocidad horizontal que dependen de la profundidad. Estos gradientes de velocidad no son homogéneos en sistemas kársticos debido a la presencia de conductos preferenciales, fracturas y grietas, generando también por esta circunstancia arrastre de plaguicida en dirección vertical. De acuerdo a Foster et al. (2002), a cada régimen de flujo le corresponde un tiempo de residencia típico que depende de las condiciones del acuífero. El autor considera que la residencia del flujo local puede ser de meses, para el flujo intermedio de años y para el flujo regional el tiempo de residencia puede ser de décadas. Es así que la presencia de plaguicidas organofosforados a mayor profundidad, correspondiente a un flujo intermedio o regional, puede indicar el uso de estos agroquímicos a diferentes distancias y tiempos del punto de aplicación.

La Figura 10 muestra los porcentajes de los pozos donde la presencia de plaguicidas está por encima del LC, en cada uno de los espesores donde fue tomada la muestra. Durante la temporada de lluvias los cuatro plaguicidas se detectaron en los tres distintos espesores de agua en porcentajes semejantes, por arriba del 75 %.

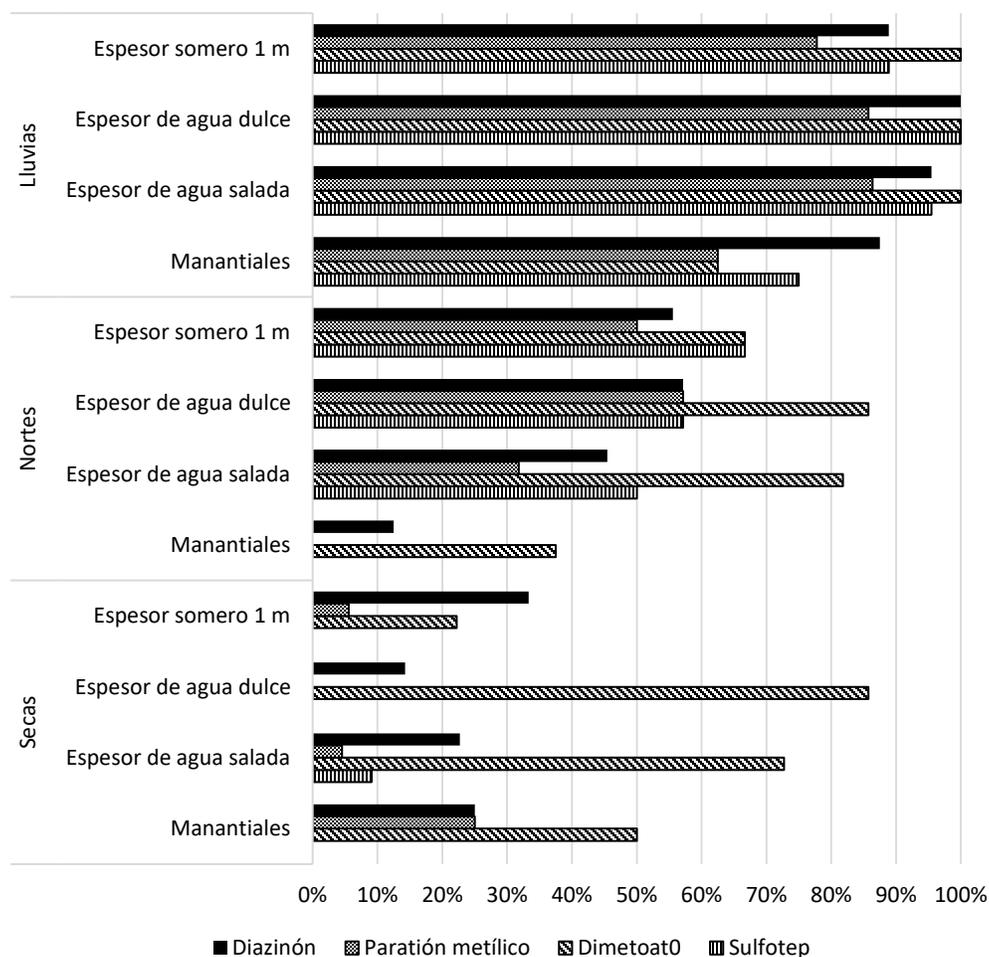


Figura 10. Frecuencia de detección por temporada y espesor de agua

Las concentraciones máximas se localizaron a nivel somero y en el espesor de agua dulce, correspondiente al flujo local: el pozo P-8, ubicado en la comunidad Cheumán, registró 176 ppb de dimetoato a 1 m bajo nivel freático; el pozo P-6, ubicado en la comunidad Sierra Papacál, registró 398.86 ppb de sulfotep a la misma profundidad. Ambos pozos se localizan fuera de la zona urbana, aguas abajo del ex

basurero municipal de Mérida. El pozo P-9 localizado en la comunidad Ucú, registró 298.86 ppb de dimetoato, a 10 m bajo nivel freático. Los pozos P-8, P-6 y P-9 se localizan en un área con presencia de granjas avícolas. El pozo interurbano P-15, localizado en la comunidad Pacabtún, junto a una estación de servicios municipales, en la zona oriente de la ciudad de Mérida registró 385.35 ppb de paratión metílico y 230.68 ppb de diazinón a 20 m bajo nivel freático, ambos compuestos de amplio uso doméstico, agropecuario e industrial.

Durante la temporada de nortes las concentraciones máximas se registraron en el espesor de agua somero principalmente, también correspondiente al flujo local: el pozo P-8, localizado fuera de la zona urbana, en la comunidad Cheumán, registró 253.49 ppb de sulfotep a 1 m bajo nivel freático. El pozo PC-9 localizado en la comunidad Vázquez registró 375.39 ppb de paratión metílico a 10 m bajo nivel freático y El pozo P-9 localizado en la comunidad Ucú registró 292.64 ppb de diazinón a 1m bajo nivel freático, ambos pozos localizados fuera de zona urbana.

Un caso particular fue el pozo PC-2, que registró 858.54 ppb de dimetoato, a 10 m bajo nivel freático, durante la temporada de nortes. La concentración corresponde a la más alta de todo el muestreo. Este pozo está localizado en la comunidad Komchén, a la orilla de la autopista que comunica a la ciudad de Mérida con el puerto de Progreso. La concentración en el mismo pozo, durante las temporada de lluvias y secas, fue de 255 ppb y 149 ppb respectivamente, lo que puede indicar que la concentración de 858.54 ppb se trató de un evento de contaminación puntual. De acuerdo con Gonçalves et al. (2007), el transporte de los plaguicidas en la dirección del flujo del agua genera la dispersión de los mismos, con lo que se dificulta el establecimiento de una relación directa con las actividades llevadas a cabo en la superficie. Es por esto que el origen de las concentraciones detectadas en los pozos de observación, en algunos casos, pueden no corresponder directamente a las actividades realizadas en sus alrededores.

Cabe mencionar que en el pozo de observación P-19, ubicado en la localidad de Chalmuch, a 2 km de distancia del relleno sanitario municipal, se registraron concentraciones cercanas al LC durante los tres muestreos, sin picos extraordinarios.

Durante la temporada de secas, la concentración máxima en la zona interurbana se presentó en el pozo P-21, localizado en la zona poniente de la ciudad de Mérida, con un valor de 130.80 ppb para el sulfotep a 20 m bajo nivel freático. Para los otros plaguicidas estudiados (dimetoato, paratión metílico y diazinón) las concentraciones máximas se registraron en los pozos de la zona de descarga en la costa, donde confluyen los flujos local, intermedio y regional. El piezómetro brotante EX-4, localizado en el ex basurero del puerto de Progreso, registró 398.53 ppb de dimetoato. El piezómetro brotante M-8, localizado en zona costera registró 117.83 ppb de paratión metílico y 52.42 ppb de diazinón. En una investigación realizada por Mahler y Massei (2007), en los manantiales de Barton de E.U., del área de descarga de una zona kárstica, reportaron concentraciones de 0.18 ppb del plaguicida diazinón, después de haberse registrado una tormenta, en presencia de una alta dilución. Estas concentraciones son dos órdenes de magnitud más bajas en comparación con las registradas en los manantiales de descarga de este estudio. Las características fisicoquímicas del dimetoato, con alta solubilidad, se hicieron evidentes en los porcentajes de detección (Tabla 8), presentando los mayores porcentajes de detección por encima del LC en los diferentes espesores de agua. Inclusive durante la temporada de secas, presentó altos porcentajes de detección, en el espesor de agua dulce. Para el sulfotep con baja solubilidad, la frecuencia de detección durante la temporada de secas fue nula, en los espesores someros, de agua dulce y en manantiales; solo el espesor de agua salada presentó un porcentaje de presencia encima del LC cercano al 10 %.

#### 4.2.1.3 Frecuencia de detección en la zona de descarga

La zona de descarga del acuífero (visible a través de piezómetros brotantes, localizados cerca de la costa) recibe la carga contaminante vertida en la zona de recarga del interior del continente. El fenómeno de artesianismo observado en los piezómetros brotantes es producto del semiconfinamiento del acuífero presente en la zona costera de la región (Sánchez y Pinto 1999). Durante la temporada de lluvias, en condiciones de mayor dilución, la frecuencia de detección de plaguicidas en los piezómetros brotantes costeros fue del 70 % en promedio. La concentración

más alta se registraron en el piezómetro brotante Ex -1 para el sulfotep con 354 ppb. El piezómetro brotante M-8 registró las concentraciones más altas para el diazinón y dimetoato de 42 y 156 ppb respectivamente. En el piezómetro brotante M-2 se registró la concentración más alta para el paratión metílico con 78 ppb.

Durante la temporada de nortes solo fueron detectados los plaguicidas diazinón y dimetoato con una frecuencia de 13 y 38 % respectivamente. Los plaguicidas paratión metílico y sulfotep no fueron detectados en concentraciones por encima del LC. El piezómetro brotante M-4 registró las concentraciones más altas para el diazinón y dimetoato de 152 y 158 ppb respectivamente.

Durante la temporada de secas los porcentajes de detección fueron 24, 25 y 50 % para el diazinón, el paratión metílico y el dimetoato respectivamente. El sulfotep no se detectó en concentraciones por encima del LC. El piezómetro brotante M-4 registró las concentraciones más altas para el paratión metílico y diazinón de 117 y 52 ppb respectivamente. El piezómetro brotante Ex-4 registró una concentración de 398 ppb para el dimetoato.

Los datos obtenidos en la zona de descarga muestran la magnitud de las cargas contaminantes que reciben los ecosistemas costeros del norte de Yucatán, generados por la utilización de los plaguicidas en la zona de recarga. Esta situación requiere de la implementación de medidas que prevengan los daños potenciales, no solo a los sistemas costeros sino a los sistemas de manglares y su fauna endémica, que prestan un servicio ecológico de vital importancia.

#### 4.2.2 Análisis Multivariado

Para el análisis multivariados de datos ambientales se utilizó el programa Primer 6 version 6.1.16 & Permanova + version 1.0.6 (Primer – ELtd). Mediante el análisis de varianza multifactorial (ANOVA) se determinó que no existen diferencias estadísticamente significativas entre las concentraciones y los factores “uso de suelo” y “espesor de agua” ( $p$ -valor  $> 0.05$ ). Por otro lado, se determinó que existen diferencias estadísticamente significativas con el factor “temporada” ( $p$ -valor  $< 0.05$ ), excepto para el plaguicida dimetoato, que presenta un  $p$ -valor=0.23.

Para evaluar si las concentraciones de los plaguicidas estudiados presentan diferencias estadísticamente significativa con respecto a los niveles del factor temporada (lluvia, nortes y secas) se realizó otro ANOVA. Dado que los datos analizados no se ajustaron a una distribución normal y presentaron valores atípicos, se utilizó la prueba de Kruskal-Wallis. Con esta prueba se determinó que existe una diferencia estadísticamente significativa entre las tres temporadas de muestreo. Las Pruebas de Rangos Múltiples de diferencia mínima significativa (LSD) de Fisher, determinó que las concentraciones de los plaguicidas sulfotep, paratión metílico y diazinón muestran una diferencia significativa entre las tres temporadas de muestreo. Con la prueba LSD, para las concentraciones del dimetoato, solo se presentó una diferencia estadísticamente significativa entre la temporada de nortes y secas.

#### 4.2.2.1 Análisis de correlación

Se realizó un análisis de correlación lineal entre plaguicidas y los diferentes parámetros fisicoquímicos del agua (pH, conductividad, SDT, temperatura, ORP). Debido a que los datos de las concentraciones no se ajustan a una distribución normal, se utilizó la correlación de Spearman. Se obtuvo una correlación entre el sulfotep y los plaguicidas paratión metílico y diazinón con valores de  $r=0.73$  y  $r=0.79$  respectivamente. Entre el paratión metílico y el diazinón se obtuvo una correlación de  $r=0.73$ . Estas correlaciones describen una vinculación del uso regular de los tres plaguicidas en la región y la poca solubilidad de ellos en el agua, que también fue observada en los porcentajes de detección durante las temporadas de muestreo. Para el dimetoato, con alta solubilidad en el agua, la correlación de él con los otros tres plaguicidas fue baja ( $r<0.55$ ), siendo los porcentajes de detección de este plaguicida los más altos durante las tres temporadas de muestreo.

En general los parámetros fisicoquímicos del agua, medidos en campo, presentaron una baja correlación con las concentraciones de los plaguicidas estudiados.

#### 4.2.2.2 Análisis de componentes principales (ACP)

En el ACP se utilizaron los datos recabados durante los tres periodos de muestreo en solo en el espesor de agua dulce, en virtud a que éste espesor sirve para el

abastecimiento de la población. A partir de las combinaciones lineales de 9 variables se obtuvieron tres componentes que presentaron un valor propio mayor a 1. Estas componentes explicaron la mayor variabilidad de los datos, que describen el problema de contaminación por plaguicidas en la zona de estudio (Tabla 9).

En la temporada de lluvias los tres componentes principales describieron el 67 % de la variabilidad de los datos: el CP1 explicó la variabilidad de los datos de la calidad del agua subterránea, por la presencia del plaguicida dimetoato, de mayor porcentaje de detección durante el muestreo, relacionándolo con el nivel de salinidad y acides del agua subterránea. El CP2 explicó la variabilidad de los datos con la presencia de los cuatro plaguicidas estudiados.

Tabla 9. Matriz de cargas de componentes principales.

Temporada	Lluvias			Componentes Principales Nortes			Secas		
	CP1	CP2	CP3	CP1	CP2	CP3	CP1	CP2	CP3
Varianza (%)	28.00	21.40	17.50	34.20	23.80	18.40	32.35	20.10	17.50
	Cargas			Cargas			Cargas		
Sulfotep	0.114	-0.465	0.191	-0.433	-0.075	0.317	0.402	0.210	-0.195
Dimetoato	-0.375	-0.337	0.111	-0.426	-0.112	-0.034	0.296	0.242	0.459
Paratión metílico	0.191	-0.519	0.129	-0.311	-0.108	0.424	-0.142	0.577	0.340
Diazinón	-0.150	-0.614	-0.169	-0.456	-0.059	0.299	0.446	0.199	-0.031
Temperatura	0.349	0.048	0.427	0.093	-0.538	-0.210	0.506	0.097	-0.203
pH	0.563	-0.018	0.083	0.277	0.387	0.284	0.340	-0.338	0.401
ORP	0.256	-0.024	-0.563	-0.097	-0.513	-0.349	0.227	0.344	-0.218
Conductividad	-0.423	0.063	-0.250	-0.345	0.360	-0.436	-0.280	0.455	0.272
SDT	-0.322	0.125	0.581	-0.337	0.367	-0.439	-0.173	0.274	-0.558

CP=Componente Principal.

El CP3 explicó la variabilidad de los datos de la calidad del agua subterránea, relacionados con las características fisicoquímicas del agua medidas en campo (temperatura, las condiciones de óxido reducción del agua, conductividad y los sólidos disueltos totales). El 33 % de la variabilidad de los datos no se puede explicar claramente.

Para la temporada de nortes los tres componentes principales describieron el 76 % de la variabilidad de los datos. El CP1 explicó la variabilidad de los datos sobre la calidad del agua subterránea, con la presencia de tres plaguicidas: sulfotep, dimetoato y diazinón. El CP2 explicó la variabilidad de los datos con relación a los parámetros de temperatura, las condiciones de óxido reducción del agua y nivel de

ácidos del agua subterránea. El CP3 explicó la variabilidad de los datos relacionada con la conductividad, los sólidos disueltos totales y la presencia del paratión metílico. Durante la temporada de secas los tres componentes principales describieron el 70 % de la variabilidad de los datos. El CP1 explicó la variabilidad de los datos la temperatura del agua y la presencia dos plaguicidas: sulfotep y diazinón. El CP2 explicó la variabilidad de los datos con relación al plaguicida paratión metílico y las condiciones de óxido-reducción del agua y su salinidad. El CP3 explicó la variabilidad de los datos con la presencia del plaguicida dimetoato, de mayor porcentaje de detección, relacionada con el nivel de salinidad y ácidos del agua subterránea. La Figura 11 muestra los gráficos de análisis de componentes principales, CP1 y CP2, que representan el mayor porcentaje de varianza, para las temporadas de lluvia, nortes y secas; ilustrando las implicaciones del paisaje kárstico del sitio de estudio. Cada figura incluye los vectores de las variables analizadas y el radio de influencia. La magnitud del vector indica la variabilidad de cada variable y el valor del coseno del ángulo entre los vectores la correlación entre variables. La distancia entre los puntos estima la diferencia entre estos.

Para la temporada de lluvia (Fig. 11a), el 77 % de los puntos de muestreo se encontró dentro del radio de influencia de las variables. El vector del diazinón se distinguió por mayor variabilidad; siendo el de menor variabilidad el potencial de óxido-reducción. Los vectores de los cuatro plaguicidas, con un ángulo agudo, presentaron una buena correlación al igual que los vectores de temperatura y pH. Durante la temporada de nortes (Fig. 11b), el 63 % de los puntos de muestreo se encuentran en el radio de influencia de las variables. Los parámetros de sólidos disueltos totales y la conductividad mostraron una fuerte correlación. La correlación se incrementó entre los vectores de las concentraciones de los plaguicidas y se apreció una variabilidad semejante entre los vectores de las variables.

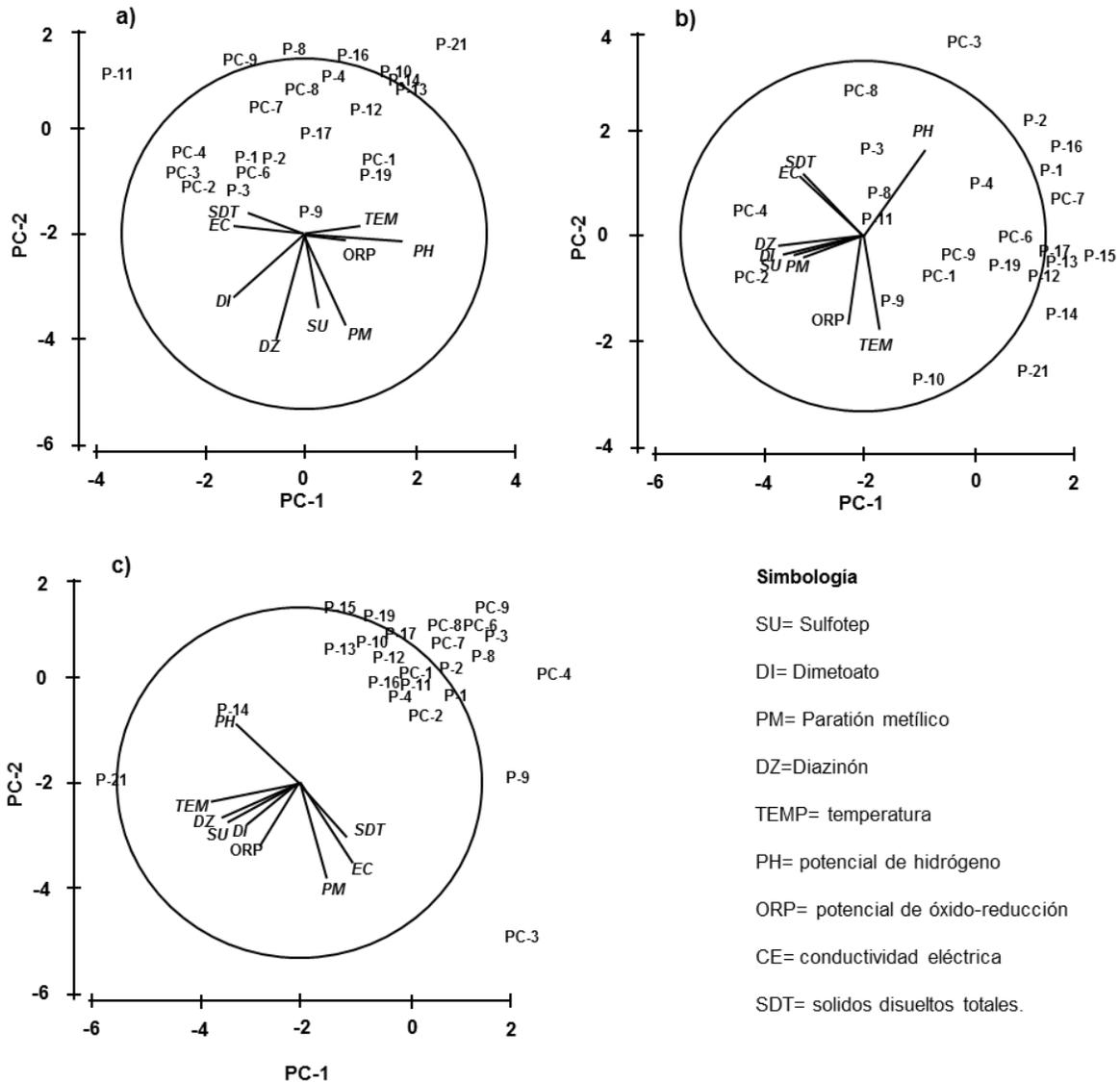


Figura 11. Gráfico de ACP, para lluvias (a), nortes (b) y secas (c), en el espesor de agua dulce.

En la temporada de secas (Fig. 11c), se redujo al 50 % en número de puntos de muestreo localizados dentro del radio de influencia de las variables.

#### 4.2.2.3 Análisis de escalamiento multidimensional (AEM)

La Figura 12 muestra las gráficas generadas con los resultados del análisis de Escalamiento Multidimensional (MDS por sus siglas en ingles), utilizando el método de grupo promedio y la distancia euclidiana.



y P-16). Los pozos del grupo pequeño (PC-1, P-9 y P-19) no compartieron similitud espacial, lo mismo que los tres pozos aislados (P-11, P-15 y P-21).

Para la temporada de nortes (Fig. 12b), cuando la presencia de precipitaciones disminuye, el gráfico mostró una mayor dispersión de los puntos de muestreo. A una distancia euclidiana de 4.0, el 92 % de los puntos se agruparon. En estas condiciones, los subgrupos que se definieron en la temporada de lluvias, a una distancia euclidiana de 2.7 se interceptaron, lo que impidió definir claramente los puntos de muestreo que comparten similitud espacial. Esta tendencia se acentuó en la temporada de secas (Fig. 12c). A una distancia euclidiana de 4.0, el 96 % de los puntos se agruparon en dos conjuntos que se interceptaron, lo mismo que los subgrupos formados a una distancia euclidiana de 2.7.

Cabe señalar que los mismos agrupamientos temporales observados en los gráficos del análisis MDS se observaron en los dendrogramas del análisis Clúster, donde se manifiestan las implicaciones asociadas a la distribución en el agua subterránea del acuífero de la península de Yucatán, que se caracterizan por ser muy heterogéneos, con presencia de un endokarts muy desarrollado. En estas condiciones, es necesaria la investigación encaminada a la elaboración de cartografías hidrogeológicas del acuífero, que permitan conocer la compleja red de grietas, fracturas y conductos de disolución que dominan el comportamiento del flujo de agua.

Los plaguicidas sulfotep, paratión metílico y diazinón son considerados no persistentes, con una vida media no mayor a 30 días (INECC, 2015; TOXNET, 2015), sin embargo estos compuestos fueron detectados a lo largo de todo el periodo de muestreo. La vida media del dimetoato, considerada de hasta 122 días (INECC, 2015; TOXNET, 2015), explican su mayor presencia en el sitio de estudio. El hecho de que los cuatro plaguicidas hayan sido detectados en el acuífero, incluso a profundidades que corresponden a agua salobres, con menor velocidad de flujo horizontal hacia la costa, exhibe su uso constante en la región y su persistencia.

Una práctica recurrente en la actividad ganadera son los baños de inmersión del ganado en soluciones acuosas para su protección de insectos dañino. Este método de control resulta ser una de las principales fuentes de contaminación de acuífero.

En un estudio, Singh y Walker (2006) determinaron que casi el 100 % de las cuencas muestreadas en Escocia y el 75 % de los acuíferos muestreados en Gales fueron contaminados con compuestos organofosforados utilizados en baños de inmersión para ovejas.

Los cuatro plaguicidas monitoreados y analizados forma parte de una amplia gama de agroquímicos que se utilizan en la región (Rodríguez et al. 2011). Actualmente la norma mexicana no indica límites máximos permisibles para estos plaguicidas en agua potable, por lo que esta situación amerita llevar un mayor control en el uso de estas sustancias para garantizar que la calidad de agua no sea vulnerable a este tipo de contaminación y pueda cumplir con los requisitos establecidos para consumo humano.

Debido a su alta toxicidad como inhibidor de la acetilcolinesterasa los cuatro plaguicidas estudiados han sido prohibidos o su uso ha sido restringido en varios países como Estados Unidos, la Unión Europea, la Ex Unión Soviética, China, Japón y países de Centroamérica (PAN 2015).

Las concentraciones de los plaguicidas en este estudio son cuantitativamente mayores en comparación con los otros estudios (Olivera et al. 2011; Moncrieff et al. 2008; Gao et al. 2009; Morasch 2013), en los que las concentraciones no rebasan 10 ppb. Este comportamiento podría explicarse debido a una baja tasa de degradación de estos plaguicidas en el agua subterránea de Yucatán, combinada con aplicaciones constantes.

La alta vulnerabilidad del acuífero kárstico de Yucatán y las deficientes prácticas agrícolas y urbanas en el uso de plaguicidas en la zona de estudio, generan condiciones que favorecen a la acumulación de una mezcla compleja de plaguicidas y sus productos de degradación en el acuífero. Esta situación requiere de la atención prioritaria de las autoridades responsables de la gestión de este recurso.

#### 4.2.3 Evaluación espacial mediante SIG

Como parte de la evaluación espacial con sistemas de información geográfica, se elaboraron mapas de isoconcentraciones, con el programa ArqMap 10, para representar el comportamiento espacial de los plaguicidas en la zona de estudio. La

Figuras 13 muestra cuatro planos de isoconcentraciones correspondientes a los plaguicidas de estudio, en el espesor de agua dulce, durante la temporada de lluvias. Esta temporada, con mayor frecuencia de detección de plaguicidas, permitió procesar un mayor número de datos, necesario para el análisis geoestadístico.

Para el plaguicida sulfotep (Figura 13a), el plano describe el comportamiento de las concentraciones con una distribución en la dirección de flujo, registrándose las concentraciones más altas en los pozos del ex basurero del Puerto de Progreso.

Para el plaguicida dimetoato (Figura 13b), el plano ubica altas concentraciones en puntos que sugieren fuentes de contaminación puntual, como es el caso del pozo localizado en Ucú cerca de una granja avícola. Otro punto con alta concentración se localizó en Mocochá, donde existen parcelas que sugieren a un uso intensivo de este compuesto.

Para el paratión metílico (Figura 13c), el plano ubica las mayores concentraciones en la zona suroriente de la ciudad de Mérida, con intensa actividad industrial y de servicios, que puede ser la fuente de este compuesto.

Para el diazinón (Figura 13d), el plano ubica nuevamente una área de alta concentración en la zona suroriente de la ciudad de Mérida, en el resto del área muestra un comportamiento de las concentraciones con un gradiente acorde con la dirección de flujo. También muestra altas concentraciones cercanas a la costa. Todas las concentraciones de los mapas (Figura 13) están por arriba del límite europeo de  $0.5 \mu\text{g L}^{-1}$  para un grupo de plaguicidas. La distribución de las concentraciones de los plaguicidas en los mapas ilustra el problema de contaminación del agua subterránea de la zona de estudio.

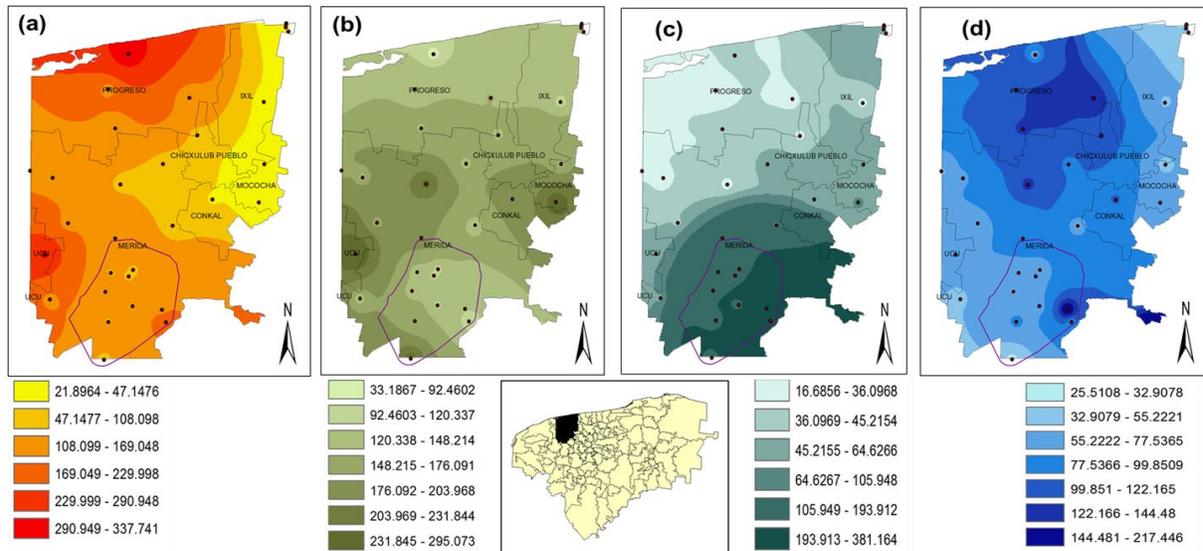


Figura 13. Planos de isoconcentraciones de plaguicidas ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ), en muestra tomadas en la temporada de lluvia (noviembre 2014), en el espesor de agua dulce (a) sulfotep, (b) dimetoato, (c) paratión metílico y (d) diazinón.

Cabe mencionar que los límites máximos permisibles evalúan la calidad del agua que ha pasado por algún tipo de proceso de tratamiento, antes de llegar a los consumidores como agua potable. En el caso del agua que abastece a la población en la zona de estudio, ésta se extrae por medio de pozos de bombeo y no recibe ningún tipo de tratamiento, salvo un proceso de cloración antes de enviarla por las redes de distribución.

Con herramientas del programa ArqMap 10 se elaboraron mapas para visualizar las zonas donde las concentraciones superan  $50 \mu\text{g L}^{-1}$ , es decir, casi dos veces más que los valores de referencia. Los planos de la Figura 14, muestran que durante la temporada de lluvias, la mayor parte del área de estudio las concentraciones de los plaguicidas diazinón, sulfotep y dimetoato están por encima de  $50 \mu\text{g L}^{-1}$ . El dimetoato y el diazinón cubren más de la 95 % de la zona con altas concentraciones. Las concentraciones del sulfotep mostraron la misma distribución, sólo en la región noreste de la zona de estudio presenta concentraciones menores.

El paratión metílico presenta concentraciones que se reducen a medida que se alejan de la parte central de la zona de estudio, con dirección a la costa.

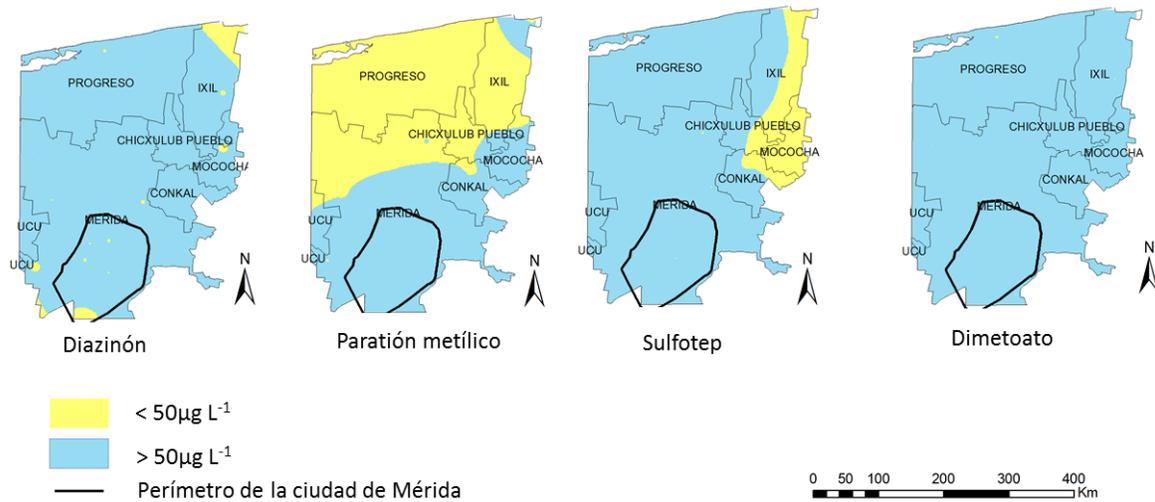


Figura 14. Planos de concentraciones de plaguicidas con valores mayores a  $50 \mu\text{g L}^{-1}$ , en muestra tomadas en temporada de lluvia (noviembre 2014), en el espesor de agua dulce.

Adicionalmente, se identificaron las zonas urbanas y se elaboraron mapas donde, durante la temporada de lluvias, las concentraciones de los plaguicidas es mayor a  $100 \mu\text{g L}^{-1}$ , es decir hasta tres veces por encima de los límites de referencia (Figura 15).

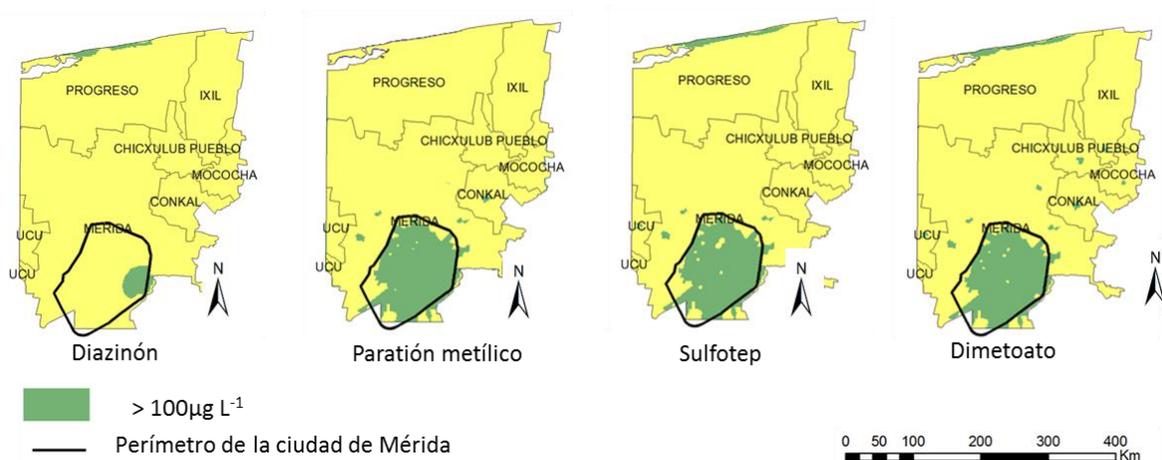


Figura 15. Planos de concentraciones de plaguicidas con valores mayores a  $100 \mu\text{g L}^{-1}$ , en la zona urbana, en muestra tomadas en temporada de lluvia (noviembre 2014), en el espesor de agua dulce.

Durante el muestreo en la temporada de lluvias, las concentraciones del diazinón fueron altas en la zona industrial de la ciudad de Mérida y en la costa del municipio de Progreso. El paratión metílico presentó concentraciones altas en toda la zona de la ciudad de Mérida y en las comisarías que rodean la ciudad. En estas condiciones, la población de estas comunidades podría estar en riesgo de beber agua contaminada sin un tratamiento de adecuado para consumo humano. Las concentraciones sulfotep y dimetoato presentaron distribución similares al paratión metílico, pero en este caso las altas concentraciones también llegaron a la costa donde se localiza el municipio de Progreso.

Las concentraciones de plaguicidas en el área de estudio, visibles con los mapas de isoconcentraciones resultan preocupantes. Considerando los valores de referencia, se puede aseverar que el lente de agua ubicada en un rango de 10 a 20 m de profundidad requiere un tratamiento que disminuya las concentraciones de plaguicidas antes de ser utilizada para consumo humano. Los datos que aportan los mapas sustentan la necesidad de un mayor control y regulación sobre la aplicación de estos compuestos, especialmente en la zona industrial de la ciudad de Mérida, donde se observaron las concentraciones más altas para plaguicidas como el paratión metílico y diazinón. Cabe mencionar que la presencia de estas concentraciones, transportadas por la acción del flujo subterráneo, podría ser el resultado de la aplicación de plaguicidas fuera de la zona de estudio, donde se desarrollan actividades agrícolas y ganaderas.

Es importante mencionar que los mapas generados, producto de análisis geo estadísticos, representan solo una aproximación a los valores que podríamos encontrar en la realidad. Esto se debe a que los mapas son el resultado de los cálculos de modelos numéricos y no toman en cuenta los procesos de transporte de contaminantes ligados al medio kárstico, como la dispersión, la difusión y el retraso. Sin embargo estos planos dan una idea de la magnitud del problema de contaminación del agua subterránea en la zona de estudio por el uso de plaguicidas.

### 4.3. Adsorción de plaguicidas en suelos

#### 4.3.1 Caracterización de las muestras de suelo

Los suelos de los cuatro sitios de muestreo fueron clasificados como Leptosoles, de acuerdo con la clasificación WRB (IUSS 2007). Estos suelos son rocosos, de escaso espesor, de color café oscuro, de textura arcillosa y con un pH de neutro a ligeramente alcalino (Tabla 10). El Apéndice 3 contiene información de las muestras de suelo no tratado con plaguicidas, recabada en de campo.

Tabla 10. Caracterización de las muestras de suelo.

Parámetros	Suelo			
	Komchén	Xcanatún	Chablekal	Mocochá
Espesor cm	10	10	10	10
Arcillas %	45	47	57	49
Limos %	23	22	22	23
Arenas %	33	31	21	29
Textura	Arcillosa	Arcillosa	Arcillosa	Arcillosa
Carbono orgánico %	12.91	12.81	11.54	9.67
MO %	22.26	22.08	19.9	16.67
pH	7.08	7.23	7.01	7.12
Densidad real (g cm <sup>-3</sup> )	2.01	2.02	2.13	2.11
Densidad aparente (g cm <sup>-3</sup> )	1.71	1.52	1.52	1.70
Porosidad %	14.88	24.44	28.22	19.22
CIC (cmol <sub>c</sub> Kg <sup>-1</sup> )	103.21	70.53	67.26	71.07

MO: materia orgánica; CIC: capacidad de intercambio catiónico.

Los valores obtenidos en la caracterización de las muestras de suelo son análogos a los reportados por otras investigaciones realizadas en la zona norponiente de Yucatán. Ceccon et al. (2002), en un estudio realizado en suelos de Dzilbilchaltun, reportaron 20 % de contenido de carbono orgánico promedio, considerado alto comparado con otras regiones tropicales. De acuerdo con Estrada-Medina et al. (2013), en un estudio realizado en una cantera de roca caliza, situada a 15 km al sur de la ciudad de Mérida, las muestras de suelo superficial presentaron una

densidad real promedio de  $2.56 \text{ g cm}^{-3}$ , una densidad aparente de  $0.82 \text{ g cm}^{-3}$  y una porosidad de 68 %. En un estudio realizado por Borges-Gómez et al. (2014), en la comunidad de Dzityá, a 7 km de Komchén, las muestras de suelo superficial contenían entre 10-20 % de materia orgánica, un pH promedio de 7.7 y una densidad real promedio de  $1.63 \text{ g cm}^{-3}$ . La densidad aparente reportada por Borges-Gómez-Arroyo et al. (2014) estuvo en un rango de  $0.58\text{-}0.94 \text{ g cm}^{-3}$ , con una alta porosidad (59-78 %). Las características del micro relieve de las zonas cársticas de esta región, muestran por tanto la heterogeneidad espacial en los suelos Leptosoles en Yucatán, que aunado al poco espesor del horizonte A, ha limitado la obtención de altos rendimientos en la producción agropecuaria (Bautista-Zúñiga et al. 2002). Los valores de CIC obtenidos en este estudio, van de 67.26 a  $103.21 \text{ cmol}_c \text{ K g}^{-1}$ . Datos similares han sido reportados en los trabajos de Duch (1988) y Sánchez (1981), con valores superiores a  $50 \text{ cmol}_c \text{ K g}^{-1}$ . Estos valores tienen origen en la alta proporción de arcilla en la fracción mineral y en la naturaleza montmorillonítica que la caracteriza (Duch 1988). Flores et al. (1974) también reportaron la presencia de arcillas montmorilloníticas en suelos Leptosoles en un estudio realizado en la Península de Yucatán. De acuerdo con Fassbender y Bornemisza (1994), en suelos del caribe es común la presencia de arcilla montmorillonítica, con valores de CIC de 80 a  $150 \text{ cmol}_c \text{ Kg}^{-1}$ , con una alta capacidad para adsorber agua y moléculas de sustancias orgánicas, son arcillas que poseen una superficie específica de varios cientos de metros cuadrados. Los valores CIC obtenidas para las muestras de suelo de este estudio concuerdan con el rango dado por los autores previamente citados.

#### 4.3.2. Determinación de tiempo de equilibrio

Para determinar el tiempo de equilibrio se graficaron los datos de la capacidad de adsorción del suelo ( $q$ ) contra el tiempo de contacto (Figura 16) obtenidos con los experimentos de cinética de adsorción. De acuerdo al ajuste de los datos a la función polinómica de segundo orden ( $y=ax^2+bx+c$ ), se observó que a las 72 horas se alcanzó en promedio el 85 % del punto máximo de absorción para los cuatro plaguicidas, con una  $R^2$  mayor a 0.995.

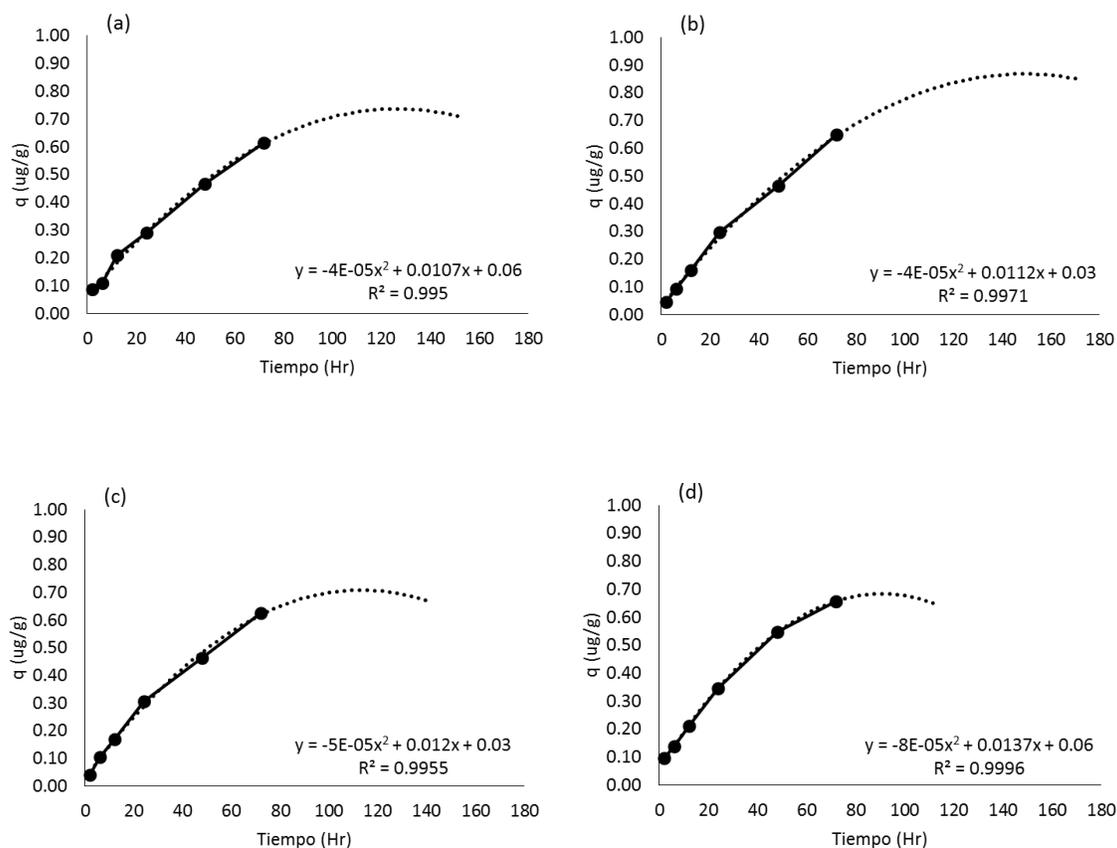


Figura 16. Cinética de adsorción de los plaguicida sulfotep (a), dimetoato (b), paratión metílico (c) y diazinón (d) en muestras de suelo compuesta de cuatro comisarías localizadas al norte de la ciudad de Mérida.

El valor de la constante  $c$  de la función polinómica de segundo orden representa la adsorción al tiempo cero, lo cual indica que para el sulfotep y el diazinón se tiene una adsorción inicial con un valor idéntico de 0.06 y para el dimetoato y el paratión metílico ese valor fue también idéntico y resultó ser de 0.03. En la Figura 16 se observa también que para alcanzar la máxima capacidad de adsorción del suelo se requeriría de 18 a 78 horas adicionales de contacto, debido al lento proceso de adsorción.

De acuerdo con Nkedi-Kizza et al. (2006), los estudios cinéticos de adsorción en lotes se consideran frecuentemente como una medida de adsorción en equilibrio. Mencionan que las condiciones de no equilibrio que se presenta en estudios de adsorción, pueden ser causados por la heterogeneidad de los sitios de sorción y la

lenta difusión al interior de la matriz del suelo y/o materia orgánica. Por otro lado, de acuerdo con Madrigal-Monarez (2004), durante la agitación del suelo en el laboratorio se modifica el tamaño de las partículas minerales, lo que puede favorecer al incremento de la superficie de contacto y la adsorción en el tiempo. En un estudio de adsorción de ocho clases de productos químicos orgánicos en suelo y sedimentos, Breasseau et al. (1991), determinaron que la causa de no alcanzar un equilibrio de absorción fue la difusión al interior de la materia orgánica y exponen que los plaguicidas, con estructuras químicas relativamente complejas, pueden presentar restricciones adicionales relacionadas con la difusión y las interacciones específicas, que dan lugar a mayores tiempos de absorción y generan condiciones de no equilibrio y bajas tasas de adsorción en suelos y sedimentos. En los estudios de cinética de adsorción de plaguicidas organofosforados, realizados por Beltrán et al. (1995), no se alcanzó un equilibrio a 72 horas de contacto, solo un equilibrio aparente. En las figuras correspondientes a la cinética de adsorción del estudio de Beltrán et al. (1995), se puede observar que para 72 horas muy probablemente se ha alcanzado una adsorción por arriba del 85 %. Beltrán et al. (1995) mencionan que trabajar con un equilibrio aparente, a un tiempo determinado, permite hacer comparaciones entre resultados de distintos estudios de adsorción. De acuerdo con Álvarez-Benedí y Muñoz-Carpena (2005), para la caracterización de los procesos que se presentan en el suelo, la conceptualización del equilibrio es muy útil, aunque raramente se alcanza en la naturaleza, que está en constante transformación.

No obstante que en la cinética de adsorción no se alcanzó un estado de equilibrio a las 72 horas, en este estudio la máxima capacidad de adsorción del suelo en promedio fue mayor al 85 % a las 72 horas, para los cuatro plaguicidas estudiados. Con base en lo anterior, y tomando en cuenta la tendencia del lento incremento del proceso adsorción y las implicaciones de tiempos muy largos en los experimentos de laboratorio, se consideró como tiempo razonable, al igual que Beltrán et al. (1995), el empleo de 72 horas para realizar las isotermas de adsorción.

### 4.3.3. Isothermas de adsorción

Las isothermas de adsorción obtenidas para el diazinón, dimetoato, paratión metílico y sulfotep, para los cuatro suelos de estudio, que se presentan en las Figura 17. De acuerdo con la clasificación de Giles et al. (1960), las líneas de las isothermas corresponden a la forma S, con una curva cóncava hacia arriba. Esta forma indica una poca afinidad plaguicida-suelo en bajas concentraciones, con fuerte competencia por los centros de adsorción con otros adsorbatos en la fase acuosa (Giles et al. 1960).

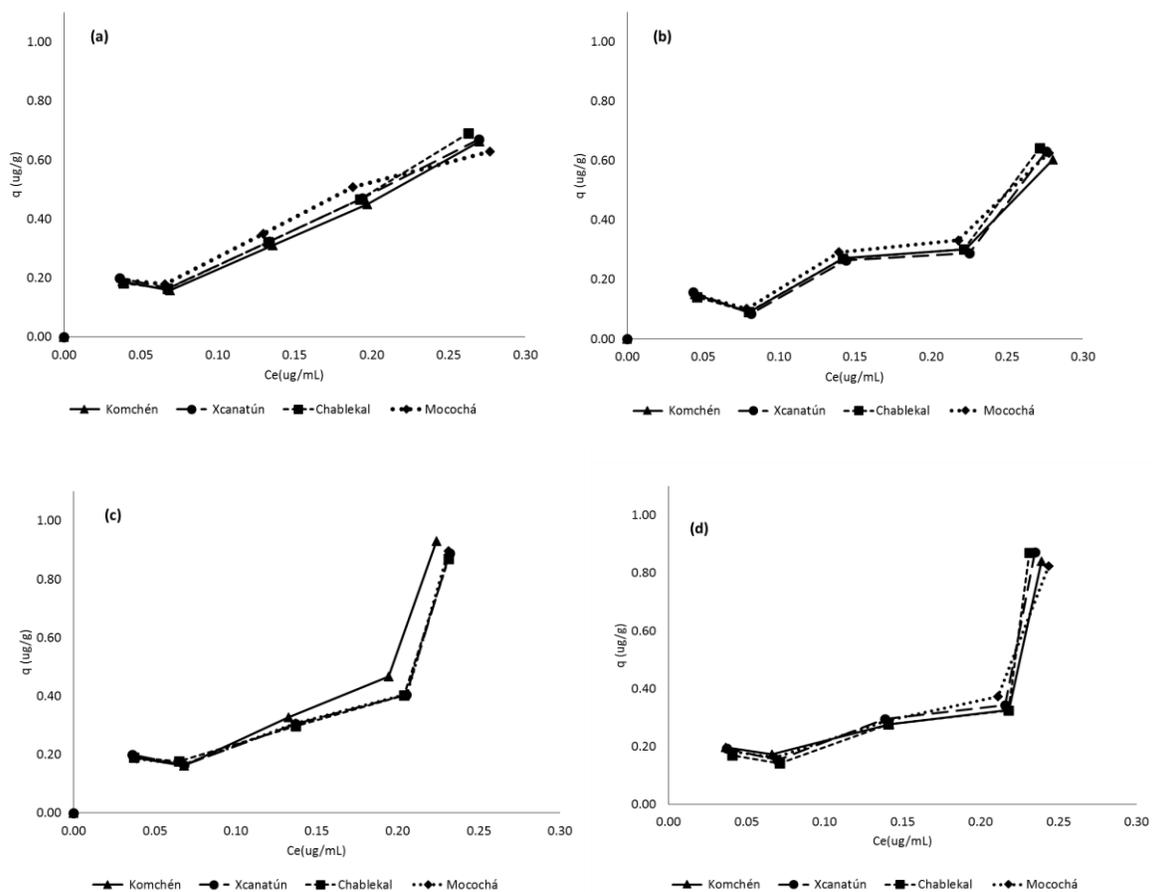


Figura 17. Isothermas de adsorción de los plaguicida sulfotep (a), dimetoato (b), paratión metílico (c) y diazinón (d) en muestra de suelo de cuatro comisarías localizadas al norte de la ciudad de Mérida.

Como se observa en la Figura 17, la capacidad de adsorción del suelo se ve favorecida a mayores concentraciones de plaguicida en la fase acuosa.

La isoterma de adsorción de tipo S sugiere una adsorción compartida que se genera si la interacción adsorbato-adsorbato es más fuerte que la interacción adsorbato-adsorbente. Esta condición favorece el agrupamiento de las moléculas del adsorbato en la superficie del adsorbente. Su forma cóncava representa sistemas en los que la monocapa del adsorbente no ha sido completada (Giles et al. 1960). De acuerdo con Krishna y Ligy (2008) en estudios en suelos arenosos y arcillosos de la India, la forma de las isotermas de adsorción del paratión metílico fueron del tipo S. En las gráficas de las isotermas (Figura 17) se aprecia un mismo comportamiento en el proceso de adsorción en las cuatro muestras de suelo, que solo varía respecto a cada plaguicida.

Las isotermas fueron ajustadas al modelo de Henry. La Tabla 11 muestra los valores de  $K_d$  y  $R^2$  obtenidos. La  $R^2$  más alta se obtuvo con el plaguicida sulfotep para el suelo de Chablekal con un valor de  $R^2= 0.96$ . El valor más bajo se obtuvo para el plaguicida diazinón en el suelo de Chablekal con  $R^2= 0.76$ . La interacción plaguicida-suelo, en el rango de concentración de equilibrio estudiado y de acuerdo a los valores de  $R^2$  de la Tabla 4 hace ver que las isotermas no tienen un comportamiento lineal, excepto para el plaguicida sulfotep en el suelo de Chablekal.

Tabla 11. Valores de  $K_d$ , obtenidos con el modelo lineal de Henry.

Soil	Sulfotep			Dimetoato			Paratión metílico			Diazinón		
	$K_d$	$R^2$	SSE	$K_d$	$R^2$	SSE	$K_d$	$R^2$	SSE	$K_d$	$R^2$	SSE
Komchén	2.4	0.94	0.010	1.88	0.86	0.027	4.02	0.92	0.088	2.71	0.78	0.123
Xcanatún	2.49	0.93	0.012	1.91	0.86	0.041	3.66	0.89	0.101	2.84	0.79	0.130
Chablekal	2.56	0.96	0.008	1.98	0.92	0.036	3.61	0.90	0.092	2.76	0.76	0.145
Mocochá	2.48	0.90	0.016	2.02	0.89	0.023	3.68	0.90	0.101	2.78	0.89	0.081

$K_d$  en ( $\text{mL g}^{-1}$ )

Los parámetros de las isothermas de Langmuir ( $q_{\max}$  y  $b$ ), se estimaron por regresión no lineal con un intervalo de confianza del 95 %, utilizando el algoritmo de Marquardt con el programa Statgraphics Centurion XVI. La Tabla 12 muestra los resultados correspondientes para  $q_{\max}$  y  $b$ . El mejor ajuste del Langmuir fue para el plaguicidas sulfotep en el suelo de Mocochoá con  $R^2= 0.97$ . El sulfotep mostró la mayor adsorción ( $q_{\max}= 4.40 \mu\text{g g}^{-1}$ ) en el suelo de Komchén, seguido del paratión metílico con ( $q_{\max} 4.02 \mu\text{g g}^{-1}$ ), el diazinón ( $q_{\max} 3.25 \mu\text{g g}^{-1}$ ) y el dimetoato ( $q_{\max} 2.89 \mu\text{g g}^{-1}$ ). El valor mínimo de la constante de Langmuir  $b$  fue para el compuesto sulfotep con  $b=0.62$  y el mayor valor fue para el sulfotep en el suelo de Mocochoá con  $b=2.34$ .

Comparando los resultados encontrados con el ajuste de los modelos de Freundlich y Langmuir se puede observar que ambos dan una  $R^2$  en promedio de 0.96 para el sulfotep y de 0.63 para el diazinón para ambos modelos. Sin embargo, de acuerdo con la consideración del modelo de Langmuir, el rango de concentraciones utilizadas en este estudio se encuentra por debajo de la zona de la isoterma donde el adsorbato (suelo) se puede saturar, por lo que dicho modelo no describen adecuadamente el comportamiento de adsorción. Para estas condiciones diversos estudios recomiendan el modelo de Freundlich (Okeola y Odebunmi 2010; Kodesová et al. 2011). Este hecho se aprecia al comparar los valores de la suma de los cuadrados del error de los dos modelos, en los que el error siempre fue menor para el modelo de Freundlich.

Los valores de los coeficientes de adsorción de Freundlich  $K_f$  y la intensidad de adsorción  $1/n$  se muestran en la Tabla 13. Estos valores fueron determinados por regresión no lineal, con un intervalo de confianza del 95 %, utilizando el algoritmo de Marquardt con el programa Statgraphics Centurion XVI. El ajuste más alto se obtuvo para el plaguicida sulfotep en el suelo de Mocochoá con  $R^2=0.98$ . En el caso de las isothermas del plaguicida diazinón en todos los suelos se obtuvieron los menores ajustes con un rango de  $R^2$  de 0.63 a 0.77.

Los valores de  $K_f$ , se ubicaron en el rango de 1.62 a 2.35 para el sulfotep, de 2.43 a 3.25 para el dimetoato, de 5.54 a 9.27 para el paratión metílico y 3.22 a 5.17 para el diazinón.

Tabla 12. Coeficientes de adsorción de Langmuir ( $q_{\max}$ ,  $b$ ). Valores promedio  $\pm$  error estándar.

Suelo	Sulfotep				Dimetoato				Paratión metílico				Diazinón			
	$q_{\max}$	$b$	$R^2$	SSE	$q_{\max}$	$b$	$R^2$	SSE	$q_{\max}$	$b$	$R^2$	SSE	$q_{\max}$	$b$	$R^2$	SSE
Komchén	4.40 $\pm$ 0.052	0.62	0.95	0.052	2.59 $\pm$ 0.090	0.84	0.82	0.090	4.02 $\pm$ 0.159	0.94	0.76	0.159	2.83 $\pm$ 0.180	1.08	0.6	0.180
Xcanatún	4.22 $\pm$ 0.053	0.68	0.95	0.053	2.77 $\pm$ 0.108	0.79	0.76	0.108	3.49 $\pm$ 0.167	0.98	0.70	0.167	3.14 $\pm$ 0.186	1.01	0.61	0.186
Chablekal	3.29 $\pm$ 0.051	0.91	0.96	0.051	2.89 $\pm$ 0.103	0.78	0.79	0.103	3.39 $\pm$ 0.160	1.00	0.69	0.160	3.22 $\pm$ 0.196	0.94	0.58	0.196
Mocochá	1.60 $\pm$ 0.039	2.34	0.97	0.039	2.64 $\pm$ 0.082	0.90	0.86	0.082	3.60 $\pm$ 0.168	0.95	0.68	0.168	3.25 $\pm$ 0.149	0.95	0.72	0.149

$q_{\max}$  en ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ),  $b$  en ( $\text{mL } \mu\text{g}^{-1}$ )

Tabla 13. Coeficientes de adsorción de Freundlich ( $K_f$ ,  $1/n$ ). Valores promedio  $\pm$  error estándar.

Suelo	Sulfotep				Dimetoato				Paratión metílico				Diazinon			
	$K_f$	$1/n$	$R^2$	SSE	$K_f$	$1/n$	$R^2$	SSE	$K_f$	$1/n$	$R^2$	SSE	$K_f$	$1/n$	$R^2$	SSE
Komchén	2.08 $\pm$ 0.009	1.10	0.96	0.009	2.43 $\pm$ 0.026	0.84	0.86	0.026	9.27 $\pm$ 0.070	0.61	0.84	0.070	3.22 $\pm$ 0.122	0.87	0.63	0.122
Xcanatún	1.98 $\pm$ 0.010	1.17	0.96	0.010	3.00 $\pm$ 0.037	0.76	0.81	0.037	6.21 $\pm$ 0.093	0.68	0.76	0.093	4.37 $\pm$ 0.126	0.76	0.65	0.126
Chablekal	2.35 $\pm$ 0.008	1.06	0.97	0.008	3.25 $\pm$ 0.032	0.74	0.95	0.032	5.54 $\pm$ 0.081	0.71	0.76	0.081	5.17 $\pm$ 0.138	0.7	0.63	0.138
Mocochá	1.62 $\pm$ 0.006	1.37	0.98	0.006	2.44 $\pm$ 0.021	0.88	0.89	0.021	6.73 $\pm$ 0.091	0.66	0.77	0.091	4.70 $\pm$ 0.071	0.73	0.77	0.071

$K_f$  en ( $\mu\text{g}^{1-1/n} (\text{mL})^{1/n} \text{g}^{-1}$ )

De acuerdo con los valores de  $1/n$  obtenidos, la mayor intensidad del proceso de adsorción de los plaguicidas en las distintas muestras de suelo fue para paratión metílico con un valor de  $1/n=1.37$ . La menor intensidad la presentó el sulfotep con un valor de  $1/n=0.61$ .

Para el diazinón estos resultados son cercanos a los reportados por Arienzo et al. 1994. Ellos reportaron un  $K_f$  de 3.62 y un valor de  $n$  de 1.23 para el diazinón en una muestra de suelo arcilloso. En suelos con valores de materia orgánica (MO) de 10.2 y 8.90 %, respectivamente, reportado valores de  $K_f$  de 22.73 y 25.75 muy cerca de los valores de MO (%) del sitio de estudio en un rango de 16.67 a 22.26.

Krishna y Ligy (2008) determinaron en un un  $K_f$  de 12.41 en un estudio de adsorción de paratión metílico en suelo arcilloso, con bajo contenido de materia orgánica (3.29 %). En la de Base de Datos de las Propiedades de Plaguicidas (PPDB por sus siglas en inglés) (Lewis et al. 2016), los valores de  $K_f$  del paratión metílico tiene un rango de 8.0 a 37.8, cercano al valor de  $K_f$  determinado en este estudio en un rango de 6.73 a 9.27.

Los valores de  $K_f$  para el paratión metílico y diazinón no aumentaron con el alto contenido de materia orgánica del suelo. En este caso, otros factores como la materia inorgánica, la concentración de calcio y la capacidad de intercambio catiónico podrían desempeñar un papel importante en este comportamiento (Vagi et al. 2010).

El valor más alto de  $K_f$  fue para el paratión metílico en todas las muestras de suelo. Para el dimetoato se obtuvieron los valores más bajos de  $K_f$ , que se relacionan con su mayor solubilidad en agua, este comportamiento se ha observado en contaminantes orgánicos no ionizados (Gevao et al. 2000).

Vagi et al. (2010) reportaron valores de  $K_f$  en un rango de 1.62 a 6.87 para el dimetoato en suelos de poco espesor, semejantes a los obtenidos del presente estudio. Por otro lado, Beltrán et al. (1995) reportaron para el dimetoato un  $K_f=1.718$ .

El sulfotep, con una solubilidad inferior también obtuvo valores bajos de  $K_f$ , en comparación con el metil paratión y diazinón. No se ha publicado ningún valor de  $K_f$  para el sulfotep, que permita comparar los valores obtenidos en este estudio (Lewis et al. 2016). De acuerdo con su solubilidad y valores  $K_{ow}$ , el sulfotep puede ser fuertemente adsorbido en suelos con alto contenido de MO (%). Aunque en la literatura

se considera al sulfotep casi inmóvil, éste se ha detectado regularmente en el agua subterránea en campañas de monitoreo en el área de estudio (Alcaraz 2013).

En todas muestras de suelo los valores  $K_f$  están en el orden siguiente: paratión metílico > diazinón > dimetoato > sulfotep, mientras que la solubilidad en agua a 25 °C para los mismos plaguicidas organofosforados estudiados está en el siguiente orden: sulfotep < diazinón < paratión metílico < dimetoato (Tabla 3). Por lo general cuando el plaguicida es más soluble en el agua, menor es la adsorción en el suelo. De acuerdo con Vagi et al. (2010) los datos experimentales obtenidos indican que el carácter lipofílico o hidrofílico de la molécula de los plaguicidas organofosforados es el parámetro más importante para la adsorción de los plaguicidas en el suelo. Siendo estas características consideradas como parámetros predictores en los modelos de lixiviación.

El exponente  $1/n$  de la Ecuación 7 (Modelo de Freundlich) toma en cuenta la no linealidad en la isoterma de adsorción. En este caso cuando la constante  $n$  es cercana a 1, la adsorción sería linealmente proporcional a concentración de la solución de equilibrio y este valor se utilizaría como coeficiente de distribución  $K_f$ . En el presente estudio, se observó que los valores de  $n$  variaron de 0.61 a 1.37 para los distintos suelos. En la Figura 4 (a), las isotermas para el sulfotep describen, en el rango de concentración ( $C_e$ ) estudiada, una tendencia más lineal que los otros tres plaguicidas. Aplicando el modelo de Freundlich como ajuste y calculando el valor de  $1/n$  (Tabla 13), éste fue mayor a 1, lo que confirmó que las isotermas para el sulfotep son de la forma S ( $1/n > 1$ ).

#### 4.3.4. Coeficientes de adsorción normalizados al carbón orgánico del suelo

Los valores promedios de  $K_{CO}$  calculados se presentan en la Tabla 15. El valor de  $K_{CO}$  más alto fue para el paratión metílico ( $K_{CO}=71.80$ ) y el valor más bajo fue para el sulfotep ( $K_{CO}=15.45$ ). Beltrán et al. (1995) reportaron un  $K_{CO}$  de 81.6 para el dimetoato. De acuerdo con Vagi et al. (2010), el dimetoato es un compuesto con alta capacidad de movilidad y lixiviación, ya que su absorción fue en general débil en suelos estudiados con 2.7 % de materia orgánica.

De acuerdo con la clasificación de McCall (1980), los valores de  $K_{CO}$  entre 0 y 50 se clasifican con una movilidad en el suelo “muy alta”, asimismo, de acuerdo a CEPIS-OPS/OMS (2009) los valores entre 10 y 100 de  $K_{CO}$  se clasifican con una “débil” capacidad de adsorción en el suelo. De acuerdo con las dos clasificaciones indicadas, los valores de  $K_{CO}$  determinados para los cuatro plaguicidas en los cuatro suelos de este estudio tienen alta capacidad de movilidad y débil adsorción en el suelo

Tabla 14. Valores de los coeficientes de carbón orgánico.

Suelo	$F_{CO}$	Sulfotep	Dimetoato	Paratión metílico	Diazinón
		$K_{CO}$	$K_{CO}$	$K_{CO}$	$K_{CO}$
Komchén	12.91	16.13	18.78	71.80	24.97
Xcanatún	12.81	15.45	23.38	48.45	34.15
Chablekal	11.54	20.36	28.19	47.97	44.80
Mocochá	9.67	16.77	25.23	69.58	48.63

$F_{CO}$  en (%)

El valores de  $K_{CO}$  para diazinón, publicado en la PPDB (Lewis et al. 2016) es de 643, de acuerdo con su mayor hidrofobicidad ( $K_{ow}$  3.7). Para diazinón, los valores de  $K_{CO}$  reportados en este estudio estuvieron en un rango de 24.97 a 48.63, inferiores a los reportados en PPDB. Sin embargo, en la PPDB se reporta que el diazinón tiene una  $K_f = 4.1$ , valor cercano al  $K_f$  determinado en este estudio y los valores  $K_{OC}$  están en el rango de 254 a 609, correspondiéndoles un porcentaje de CO entre 0.8-1.6., aproximadamente el 10 veces menor que en las muestras de suelo estudiadas. Como resultado, los valores  $K_{fCO}$  del diazinón obtenidos en este estudio fueron diez veces inferiores a los reportados en la PPDB. Esta diferencia se deriva del porcentaje de CO presente en el suelo. Según Wauchope et al. (2002), la variabilidad del contenido de carbono orgánico de los suelos contribuyen de manera significativa en los valores de  $K_{CO}$  reportados para diferentes estudios y puede generar diferencias de hasta 10 veces en los valores reportados cuando se usan diferentes condiciones experimentales.

Para el paratión metílico los valores de  $K_{CO}$  reportados en la PPDB, están en el rango de 276 a 677 (Lewis et al. 2016), lo que corresponde a un bajo porcentaje de CO del suelo, entre 0.02-0.05. Estos valores son inferiores al porcentaje de CO de las

muestras de suelo estudiado. Los valores de  $K_{MO}$  para el paratión metílico reportados en National Center for Biotechnology Information (2016) fueron: 636.2, 619.5, 587.8, y 554.2. Dichos valores fueron determinados en: suelo arcilloso, suelo arcilloso con 0.1 % de cenizas volantes, suelo arcilloso con 0.2 % de cenizas volantes y el suelo de arcilla con 0.5 % de cenizas volantes, respectivamente, con un porcentaje de CO en un rango de 0.06 a 0.3.

Para el sulfotep, el valor de  $K_{CO}$  fue estimado en 3,500, utilizando un coeficiente de reparto octanol-agua ( $\log K_{OW}$ ) de 3.99 y una ecuación de regresión (National Center for Biotechnology Information 2016). El valor de  $K_{CO}$  estimado sugiere que el sulfotep tiene poca movilidad en el suelo.

Cabe señalar que en los experimentos se utilizó un estándar que contenía una mezcla de plaguicidas, no un plaguicida individual en cada experimento. En estas condiciones la competencia de los plaguicidas por los sitios de adsorción disponibles en las partículas del suelo puede influir en su proceso de adsorción (Giles et al. 1960), lo que también resulta en comportamientos diferentes a los reportados en la literatura o en las bases de datos, en donde las condiciones experimentales no se informa en detalle y pueden ser diferentes en cada caso de estudio.

De forma complementaria un análisis de varianza (ANOVA) con tres factores, demostró que el factor "suelo", de los cuatro sitios de muestreo (Komchén, Xcanatún, Chablekal y Mocochá), no tiene una diferencia significativa en la capacidad de adsorción del suelo (valor de  $p > 0.05$ ), con un nivel de confianza del 95 %. Sin embargo, los factores de tipo insecticida (sulfotep, dimetoato, paratión metílico y diazinón) y la concentración (0.075, 0.10, 0.20, 0.30 y 0.40 mg L<sup>-1</sup>) si mostraron una diferencia significativa (valor de  $p = 0.011$ ).

#### 4.3.5 Desorción

El fenómeno de histéresis se observó en el proceso de desorción al comparar los parámetros de adsorción y desorción obtenidos del modelo de Freundlich (Tabla 13 y Tabla 15). En todos los casos el valor de la constante de desorción  $K_{fd}$  fue mayor en la desorción que en valor  $K_f$  promedio de la adsorción para cada plaguicida. En el caso del sulfotep, el valor del exponente del modelo de Freundlich ( $1/n$ ) fue mayor en la

adsorción que en la desorción, lo que confirma el fenómeno de histéresis, que comprende los mecanismos involucrados en el proceso de adsorción. Para los plaguicidas dimetoato, paratión metílico y diazinón, en los valores de  $1/n$  solo se observó una ligera variación entre la adsorción y la desorción.

Tomando en cuenta solo consideraciones termodinámicas, el proceso de desorción de un plaguicida en el suelo debería ser idéntico al de la adsorción y en una gráfica los puntos en equilibrio después de un proceso de desorción, deberían estar situados sobre la isoterma de adsorción. No obstante, a menudo puede observarse que el suelo retiene más plaguicida que el correspondiente al equilibrio de adsorción (Islas 1999) La Tabla 15 resume los resultados del ajuste de las isotermas de desorción al modelo de Freundlich, obtenidos en el tiempo del punto de inflexión de la cinética de adsorción a 120 horas.

Tabla 15. Coeficientes de desorción de Freundlich ( $K_{fd}$ ,  $1/n$ ).

Plaguicida	$k_{fd}$	$1/n$	$R^2$	SSE
Sulfotep	6.181	0.719	0.979	0.066
Dimetoato	8.675	0.928	0.989	0.050
Paratión metílico	4.685	0.653	0.974	0.068
Diazinón	5.759	0.662	0.997	0.025

$K_{fd}$  en  $(\mu\text{g}^{1-1/n} (\text{mL})^{1/n} \text{g}^{-1})$

El comportamiento de los plaguicidas en los experimentos de desorción es congruente con la débil adsorción previamente determinada. Este comportamiento podría explicar las altas concentraciones registradas durante los muestreos de campo.

#### 4.4 Concentraciones de los plaguicidas en suelo de parcelas del sitio de estudio

Se determinó la presencia de los plaguicidas estudiados en los suelos cultivados de los cuatro sitios de muestreo. Las concentraciones obtenidas en las muestras de suelo estuvieron por encima de las obtenidas en las muestras de agua subterránea (Figura 18). Las concentraciones para el sulfotep y paratión metílico en los cuatro sitios fueron,  $14.5 \mu\text{g g}^{-1}$  y  $7.5 \mu\text{g g}^{-1}$ , respectivamente. El dimetoato con  $3.5 \mu\text{g g}^{-1}$  fue el de menor concentración. La presencia del diazinón en Mocochoá fue notoria con un valor

promedio de  $25 \mu\text{g g}^{-1}$ . Estas concentraciones evidencian el uso intensivo de los plaguicidas.

Como parte de las prácticas agrícolas de la región, para incrementar la productividad y mejorar la estructura del suelo, los agricultores forman una mezcla de suelo enriquecido con estiércol de caballo, de cerdo, gallinaza y bagazo de henequén, entre otros. Esta mezcla incrementa sustancialmente el contenido de materia orgánica del sustrato donde aplican los agroquímicos. En general los suelos con alto contenido de materia orgánica inhiben la disponibilidad de los plaguicidas para el transporte debido a que los adsorben y favorecen sus procesos de transformación y degradación (Thompson y Goyne 2012). Sin embargo la humedad generada por riego intenso o las lluvias favorece el transporte por flujo dispersivo-convectivo hacia el agua subterránea (Morell y Candela 1998), esto incrementa las condiciones de riesgo, donde altas concentraciones de plaguicidas se mueven hacia el agua subterránea.

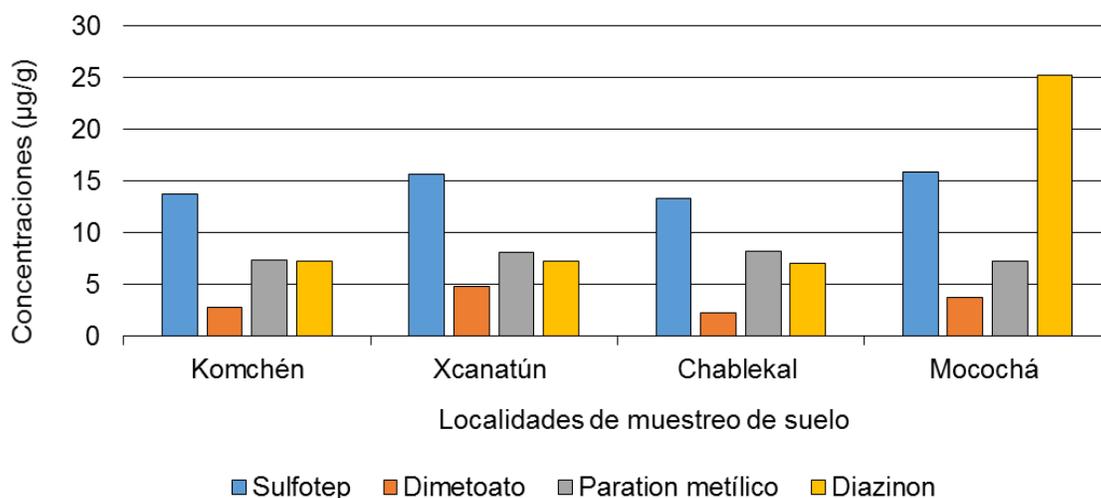


Figura 18. Concentraciones de plaguicidas organofosforados en muestras de suelo cultivado con hortalizas.

Es este contexto, una serie de condiciones, presentes en la zona de estudio, pueden facilitar el transporte de plaguicidas organofosforados al agua subterránea, entre ellas: el uso intensivo de plaguicidas organofosforados, las características de adsorción de los esto plaguicidas en el suelo del sitio de estudio, la hidrogeología de paisaje kárstico, con un nivel freático superficial y un suelo de poco espesor. Estas condiciones

incrementan el riesgo de contaminación del agua subterránea, única fuente de suministro en la región. El Decreto 418/2016, por el que se declara al estado de Yucatán zona libre de cultivos agrícolas con organismos genéticamente modificados, publicado el 26 de octubre de 2016 (Diario Oficial del Gobierno del Estado de Yucatán 2016), es una acción gubernamental que da respuesta a la problemática ambiental generada por el uso de agroquímicos. Sin embargo el Decreto debe ser plenamente instrumentado para que cumpla su objetivo.

## Conclusiones

Se evaluó el comportamiento espacio-temporal de la contaminación generada por los plaguicidas organofosforados diazinón, dimetoato, paratión metílico y sulfotep en el acuífero kárstico en la zona noroeste de Yucatán, México. Los plaguicidas estudiados fueron detectados en agua somera a 1 m de profundidad, en el espesor de agua dulce e incluso a una mayor profundidad en el espesor de agua salobre. En pozos localizados dentro y fuera de la zona urbana se detectaron concentraciones por encima de los límites máximos permisibles para agua de consumo humano indicados en normas internacionales. La mayor tasa de detección fue durante la época de lluvias y nortes. La frecuencia de detección más alta durante todo período de muestreo fue para el dimetoato, con un intervalo de concentraciones de 18 a 398 ppb, seguido del sulfotep con 22 a 398 ppb, diazinón con 15 a 230 ppb y paratión metílico con 21 a 365 ppb. Estas concentraciones alcanzaron la zona de descarga, lo que impacta directamente al ecosistema costero y los manglares.

A través un análisis multivariado, se observó la influencia de la heterogeneidad del acuífero en el comportamiento espacial de los plaguicidas. Los resultados de la evaluación espacio-temporal muestran la situación que enfrenta el acuífero en el área de estudio por el uso inadecuado de estos plaguicidas en el paisaje kárstico de la región. Los plaguicidas estudiados forman parte de la mezcla de agroquímicos, que coexisten en mayor o menor grado en el agua subterránea Yucatán, que puede afectar la salud de los consumidores y sus ecosistemas.

Asimismo, se llevó a cabo el estudio de la adsorción de los plaguicidas estudiados, en muestras de suelo de cuatro sitios: Komchén, Xcanatún, Chablekal, y Mocochá, localizados al norte de la ciudad de Mérida Yucatán, México. Los suelos seleccionados presentaron propiedades fisicoquímicas similares. Los valores de capacidad de intercambio catiónico sugieren que la arcilla predominante en los suelos estudiados es montmorilonita. Los datos experimentales tuvieron el mejor ajuste al modelo de isothermas de Freundlich, como lo indican los valores de la suma de los cuadrados del error y los coeficientes de correlación ( $R^2$ ). Con base en los valores de  $K_f$  y  $K_{co}$  estimados, se determinó que todos los plaguicidas tienen una baja capacidad de

adsorción en los suelos, lo que significa que pueden presentar una alta movilidad y migrar al agua subterránea.

Las características kársticas del sitio de estudio con un escaso espesor de suelo y un nivel freático somero, aunado a la débil adsorción de los plaguicidas estudiados y a las deficientes prácticas agrícolas y urbanas en el uso de plaguicidas, representan un riesgo para la calidad del agua subterránea. Esta situación constituye un reto para la gestión y protección del acuífero que es única fuente de abastecimiento en la región.

Para mantener la accesibilidad del agua subterránea con una calidad apta para consumo humano y la sustentabilidad de los ecosistemas acuático, terrestre y costero de la Península, se requieren medidas eficaces de las autoridades responsables de la gestión de este recurso, debido a que el uso de los plaguicidas, tanto en la zona urbana como en las áreas agrícolas que generan condiciones que favorecen a la acumulación de una mezcla compleja de plaguicidas y sus productos de degradación en el acuífero

## Recomendaciones

- a. Debido a que las muestras de los pozos con valores inferiores al límite de cuantificación pueden contener plaguicidas en concentraciones superiores a los límites permisibles internacionales, como los de la Unión Europea, se recomienda implementar una metodología analítica capaz de determinar concentraciones de plaguicidas a nivel de trazas, con un nivel aceptable de confiabilidad.
- b. Para una gestión sostenible del agua subterránea se requiere ampliar la red de monitoreo, mediante la perforación de nuevos pozos de observación en puntos estratégicos en las zonas de recarga y descarga.
- c. Debido a que en la actualidad México no cuenta con una normativa sobre niveles máximos permisibles de concentración de plaguicidas organofosforados en el agua potable, es necesario un programa de monitoreo permanente de la calidad del agua, que aporte información oportuna sobre posibles riesgos a la población, en particular en las zonas de influencia de los campos de pozos que abastecen a las comunidades, para tomar medidas preventivas en caso de que las concentraciones detectadas sean superiores a los límites internacionales. Lo anterior implica la gestión de recursos y el trabajo conjunto entre los centros de investigación, el sector público y el sector privado para mantener un monitoreo continuo en la zona de estudio, aprovechando la red existente.
- d. El conocimiento del destino final de los plaguicidas, incluyendo aquellos ya caducos y sus envases, es una prioridad. Esto requiere de mayores medidas de vigilancia en la comercialización, la implementación de buenas prácticas agrícolas y de mecanismos dirigidos hacia la eliminación adecuada de los envases y productos obsoletos.
- e. Sobre los estudios de movilidad de plaguicidas en suelo, se recomienda continuar la investigación utilizando modelos cinéticos en columnas de suelo.

## Referencias

Aisopou A., Binning P., Albrechtsen A., Bjerg P. (2015). Modeling the Factors Impacting Pesticide Concentrations in Groundwater Wells. "Groundwater", 53 (5), 722–736.

Albert L. (1990). Los plaguicidas, el ambiente y la salud. Lilianan Albert, coordinadora. Centro de Ecodesarrollo. México D.F.

Alcaraz R. (2013). Estudio hidroquímico y de contaminación en el sector "Mérida-Progreso" del acuífero kárstico de Yucatán (México). Tesis de Maestría, Universidad de Málaga.

Allaire S., Roulier S., Cessna A. (2009). Quantifying preferential flow in soils: A review of different techniques. "Journal of Hydrology", 378,179–204.

Álvarez-Benedí J, Muñoz-Carpena R. (2005). Soil-water-solute process characterization an integrated approach. 1a Ed. CRC Press. Boca Raton, Florida, E.U.

Álvarez J. (2007). Presencia de DDT en leche materna en habitantes de Chelem, Yucatán (estudio piloto). Tesis, Universidad Autónoma de Yucatán, México.

Arias- Estévez, M., López, E., Martínez, E., Simal, J., Mejuto J., García, L. (2008). The mobility and degradation of pesticides in soils and the pollution of groundwater resources. "Agriculture Ecosystem and Environment", 123, 247-260.

Arienzo M., Crisanto T., Sánchez-Camazano M., Sánchez-Martin M. (1994). Effect of Soil Characteristics on Adsorption and Mobility of (14C) Diazinon. "Journal of Agricultural and Food Chemistry", 42, 1803-1808.

Assist-impact (2011). Extracción en fase sólida. Disponible en:<http://www.assist-impact.net/index.php?mo=30&cid=230749>. Recuperado el 5 de marzo de 2014.

Balali M., Saber H. (2012). Recent Advances in the Treatment of Organophosphorous Poisonings. "The Iranian Journal of Medical Sciences", 37(2), 74-91.

Baran N. Mouvet C., Negrel P. (2007). Hydrodynamic and geochemical constraints on pesticide concentrations in the groundwater of an agricultural catchment (Brévilles, France). "Environmental Pollution", 148,729-738.

Bautista F., Palma D., Huchin W. (2005). Actualización de la clasificación de los suelos del esta do de Yucatán. En "Caracterización y Manejo de los Suelos de la Península de Yucatán: Implicaciones Agropecuarias, Forestales y Ambientales", F. Bautista y G. Palacio (Eds.). Universidad Autónoma de Campeche, Universidad Autónoma de Yucatán, México, 105- 122.

Bautista-Zúñiga F., Jiménez-Osornio J., Navarro-Alberto J., Manu A, Lozano R. (2002). Micro-Relief and Soil Color as Diagnostic Properties in Carstic Leptosols. "Terra Latinoamericana", 21(1), 1-11.

Bavcon M., Trebse P., Zupancic L. (2003). Investigations of the determination and transformations of diazinon and malathion under environmental conditions using gas chromatography coupled with a flame ionisation detector. "Chemosphere", 50, 595–601.

Bavcon M., Trebse P., Franko M (2007). Photodegradation of organophosphorus insecticides – Investigations of products and their toxicity using gas chromatography–mass spectrometry and AChE-thermal lens spectrometric bioassay. "Chemosphere", 67, 99–107.

Beltrán J. Hernandez F., Morell I. (1995). Estudios de adsorción de plaguicidas en suelo mediante experiencias en Batch. Avances en la Investigación en Zona no Saturada. Editor. J.M. Gonzalo. Universidad Jaume I. Castellón, España.

Bewick D. (1994). The mobility of pesticides in soil- Studies to prevent groundwater contamination. Chapter. "Pesticides in Ground and Surface Water", 9, 57-86.

Blair A., Ritz B., Wesseling C., Freeman, L. (2014). Pesticides and human health. *Occup Environ Med*. doi: 10.1136/oemed-2014-102454.

Bolio R., Cabrera A. Bautista F., Pacheco J. (2010). Uso de la metodología EPIK para determinar la vulnerabilidad del agua subterránea a la contaminación en Yucatán. "Teoría y Praxis", 9, 55-72.

Borges-Gómez L., Moo-Kauil C., Ruíz-Novelo J., Osalde-Balam M., González-Valencia C., Yam-Chimal C., Can-Puc F. (2014). Soils used for habanero chili production in Yucatán: Predominant physical and chemical characteristics. "Agrociencia", 48, 347-359.

Brusseau M., Rao S. (1991). Influence of sorbate structure on non-equilibrium sorption of organic compounds. "Environmental Science & Technology", 25 (8), 1501–1506.

Buttler T., Martinkovic W., Nesheim N. (1998). Factors Influencing Pesticide Movement to Ground Water. Florida Cooperative Extension Service. Institute of Food and Agricultural Sciences. University of Florida. Disponible en <http://hammock.ifas.ufl.edu>. Recuperado el 5 de noviembre de 2015.

Cab J. (2000). El uso de plaguicidas en dos unidades hotícolas de Dzidzantun Yucatán: presencia de diazinón en agua subterránea. Tesis, Universidad Autónoma de Yucatán, México.

Candela L. (2003). El transporte de los plaguicidas a las aguas subterráneas. “Boletín Geológico y Minero”, 114 (4), 409-417.

Carvajal L. (2010). Determinación de plaguicidas organofosforados en aguas subterráneas del sur del estado de Yucatán. Tesis, Universidad Autónoma de Yucatán, México.

Castellanos R. (2008). Evaluación de plaguicidas organoclorados en suelos agrícolas del municipio de Muna. Yucatán. Tesis de maestría. Universidad Autónoma de Yucatán, México.

Castro J. (2002). Determinación, persistencia y distribución de insecticidas de uso agrícola en el medio ambiente. Tesis doctoral, Universidad Autónoma de Madrid, España.

Comisión Europea. (2013). Directiva 76/464/EEC. ANNEX of Council Directive 76/464/EEC. Disponible en: <http://ec.europa.eu/environment/water/water-dangersub/list2.htm>. Recuperado el 5 de noviembre de 2013.

Ceccon E., Olmsted I., Vázquez-Yanes C., Campo-Alves J. (2002). Vegetation and soil properties in two tropical dry forests of differing regeneration status in Yucatan. “Agrociencia”, 36, 621-631.

CEPIS-OPS/OMS. (2009). Evaluación de la distribución ambiental: Uso de Modelos de fugacidad para este fin. Curso de auto instrucción en Evaluación de Riesgos. Anexo 4 Centro Panamericano de Ingeniería Sanitaria, Organización Panamericana de la Salud, Organización Mundial de la Salud. Disponible en: [www.uv.es/aetoxweb/info/glosates/glosates.bc](http://www.uv.es/aetoxweb/info/glosates/glosates.bc). Recuperado el 5 de mayo de 2014.

Cisse M., Keita C., Dicko A., Dengela D., Coleman J., Lucas B., Mihigo J., Sadou A., Belemvire A., George K., Fornadel C., Beach R. (2015). Characterizing the insecticide resistance of Anopheles gambiae in Mali. “Malaria Journal”, 14, 327.

CONAGUA (1997). Diagnóstico de la Región XII, Península de Yucatán. Comisión Nacional del Agua, Subdirección General de Programación; Gerencia Planeación Hidráulica; Gerencia Regional de la Península. Mérida, Yucatán, México.

CONAGUA. (2015). Base de datos de la estación Observatorio climático de Mérida y Puerto Progreso. Comisión Nacional del Agua, Gerencia Regional de la Península de Yucatán, México.

Cooke C., Shawa G., Lesterb J., Collins C. (2004). Determination of solid-liquid partition coefficients (Kd) for diazinon, propetamphos and cis-permethrin: implications for sheep dip disposal. “Science of the Total Environment”, 329, 197–213.

Cox I, Velvarde P., Fernández M., Hermosín M., Cornejo J. (2003). Cambios en la adsorción/biodisponibilidad de dos fungicidas con el tiempo de residencia en el suelo. Estudios de la Zona No Saturada del Suelo Vol. VI. J.Álvarez-Benedí y P. Marinero. Disponible en <http://www.zonanosaturada.com/publics/V6/p339-342.pdf>. Recuperado el 20 de junio de 2014.

Currie L. (1995). Nomenclature in evaluation of analytical methods, including detection and quantification capabilities. (IUPAC Recommendations 1995). "Pure and Applied Chemistry", 67, 1699-1723.

De la Cruz M., Palero J., Lucena R., Cárdenas S., Valcárcel M. (2012). Análisis de la Directiva Europea 98/83/ce: Paradigma de la justificación y establecimiento de los valores paramétricos. El caso concreto de los plaguicidas. "Revista Española de Salud Pública", 86, 21-35.

De la Rosa, D., Mayol, F., Diaz-Pereira, E., Fernández, M. (2004). A land evaluation decision support system (MicroLEIS DSS) for agricultural soil protection: with special reference to the Mediterranean region. "Environmental Modelling & Software", 19 (10), 929–942.

Diario Oficial del Gobierno del Estado de Yucatán (2016). Decreto 418/2016, por el que se declara al estado de Yucatán zona libre de cultivos agrícolas con organismos genéticamente modificados. "Diario Oficial del Gobierno del Estado del 26 de octubre de 2016", 23221,17-26.

Dierksmeier G., Hernández R., Caridad R., Llanes, M., Linares A., Cárdenas Z. (2002). Movimiento de algunos plaguicidas en el suelo. "Fitosanidad", 6, 43-49.

Dousset S., Chauvin C., Durllet P., Thevenot M. (2004). Transfer of hexazinone and glyphosate through undisturbed soil columns in soils under Christmas tree cultivation. "Chemosphere", 57, 265–272.

Duch J. (1988). La conformación territorial del estado de Yucatán. Los componentes del medio físico. Universidad Autónoma Chapingo: Centro Regional de la Península de Yucatán, Primera Edición, México.

Echeverri G. (1998) Aspectos Teóricos sobre el Fenómeno de Contaminación de Aguas Subterráneas. "Revista Universidad EAFIT", 34 (111), 61-75.

Edwards C. (1975). Factors that affect the persistence of Pesticides in plants and soils. "Pure and applied chemistry", 42(1-2), 39-56.

Escalante E. (2012). Signos y síntomas clínicos compatibles con la enfermedad de Parkinson en trabajadores agrícolas de Motúl, Yucatán, expuestos crónicamente a plaguicidas. Tesis, Universidad Autónoma de Yucatán, México.

Estrada-Medina H., Graham R., Allen M., Jiménez-Osornio J., Robles-Casolco S. (2013). The importance of limestone bedrock and dissolution karst features on tree root distribution in northern Yucatán, México. "Plant Soil", 362, 37–50.

Evangelou V. (1998). Environmental soil and water chemistry: principles and applications. A Wiley-Interscience Publications. John Wiley & Sons, Inc., New York. U.E.

EXTOXNET (2013). Movement of pesticides in the environment. Extension Toxicology Network, Oregon State University. Disponible en <http://pmep.cce.cornell.edu/profiles/extoxnet/index.html>. Recuperado el 9 de noviembre de 2013.

FAO (2013). Evaluación de la contaminación del suelo. Manual de referencia. Documento de campo. Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación, Roma, GCP/INT/650/NET. Disponible en <http://www.fao.org>. Recuperado el 15 de febrero de 2014.

Fassbender H., Bornemisza E. (1994). Química de suelos con énfasis en suelos de América Latina. 2da Edición, CR. IICA, San José de Costa Rica.

Fava L., Orrú M., Businelli D., Scardala S., Funari E. (2006). Leaching Potential of Some Phenylureas and Their Main Metabolites, Through Laboratory Studies. "Environmental Science and Pollution Research", 13 (6), 386 – 391.

Fishel F. (1997). Pesticides and the Environment. University of Missouri-Columbia. Department of Agronomy. Disponible en: <http://extension.missouri.edu/p/G7520>. Recuperado el 5 de noviembre de 2015.

Frederick M., Fishel F. (2012). Pesticides and Cholinesterase. Document PI242, published by Institute of Food and Agricultural Sciences (IFAS). University of Florida. Disponible en: <http://edis.ifas.ufl.edu/pdf/PI/PI24200.pdf>. Recuperado el 13 de octubre de 2013.

Flores A., González L., Ticul A., Lachica F. (1974). El escenario geográfico. Instituto Nacional de Antropología. 1ª Edición, México.

Ford D., Williams P (2008). Karst Hydrogeology and geomorphology. Third Ed. John Wiley & Sons Ltd. Chippinghan, England.

Foster S., Hirata R., Gomes D., D'Elia M., Paris M. (2002). Protección de la Calidad del Agua Subterránea guía para empresas de agua, autoridades municipales y agencias ambientales. 7ª edición, Banco Mundial, Washington D.C., E.U.

Gao J., Liu L., Huang S., Liu X., Wang Z., Zhou H., Lu J. (2009). The Occurrence and Spatial Distribution of Organophosphorous Pesticides in Chinese Surface Water. "Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology", 82,223–229.

Gevao B., Semple K., Jones. K. (2000). Bound pesticide residues in soils: A review. "Environmental pollution", 108, 3-14.

Geyikçi F. (2011). Pesticides and Their Movement Surface Water and Ground Water. In "Pesticides in the Modern World - Risks and Benefits", Book edited by Margarita Stoytcheva, Chapter 22,411-422. ISBN 978-953-307-458-0. Disponible en: <http://www.intechopen.com/books/pesticides-in-the-modern-world-risks-and-benefits/pesticides-and-their-movement-surface-water-and-ground-water>. Recuperado el abril de 2014.

Giles C., MacEwans H., Nakhwa N., Smith D. (1960). Studies in Adsorption. Part XI. A System of Classification of Solution Adsorption Isotherms and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of Specific Surface Areas of Solids. Disponible en <http://dns2.asia.edu.tw/~ysho/YSHO-English/1000%20WC/PDF/J%20Che%20Soc60,%203973.pdf>. Recuperado el 15 de octubre de 2015.

Gómez-Arroyo., Martínez C., Carbajal Y.,Martínez A., Calderón A., VullalobosR., Waliszewska S.(2013) Riesgo genotóxico por la exposición ocupacional a plaguicidas en América Latina. "Revista Internacional de Contaminación Ambiental", 29,159-180.

Gonçalves C., Esteves Da Silva J., Alpendurada M. (2007). Evaluation of the Pesticide Contamination of Groundwater Sampled over Two Years from a Vulnerable Zone in Portugal. "Journal of Agricultural and Food Chemistry", 55, 6227-6235.

González M., Miglioranza K., Shimabukuro V., Quiroz O., Martinez D., Aizpún J., Moreno V. (2012). Surface and groundwater pollution by organochlorine compounds in a typical soybean system from the south Pampa, Argentina. "Environmental Earth Science", 65,481–491.

Graniel E., Morris B., Carrillo-Rivera J. (1999). Effects of urbanization on groundwater resources of Merida, Yucatan, Mexico. "Environmental Geology", 37(4), 303-312.

Gupta S. (2011). Modern hydrology and sustainable water development. 1<sup>st</sup> Ed. Wiley-Blackwell, Hoboken, United States of America.

Harris D. (2007). Quantitative Chemical Analysis. 6a Ed. Editorial Reverte, Barcelona, España.

Herrera E. (2013). Relación Agua Subterránea-Vegetación en la zona costera del norte de Yucatán. Tesis de Maestría, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, México.

Ho Y. (2004). Pseudo-isotherms using a second order kinetic expression constant. "Journal of the International Adsorption Society", 10, 151–158.

INECC. (2015). Características fisicoquímicas de los Plaguicidas y su transporte en el Ambiente. Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático. Base de datos. Disponible en: <http://www2.inecc.gob.mx/sistemas/plaguicidas/> Recuperado el 5 de noviembre de 2015.

INEGI. (2009). Instituto Nacional de Estadística y Geografía. Disponible en [www.inegi.org.mx](http://www.inegi.org.mx). Recuperado el 5 de marzo de 2013.

INEGI. (2016). Instituto Nacional de Estadística y Geografía. Disponible en [www.inegi.org.mx](http://www.inegi.org.mx). Recuperado el 5 de mayo de 2016.

Iracheta A., Jorge Bolio J. (2012). Mérida Metropolitana. Propuesta integral de desarrollo. Mérida: Fundación Plan Estratégico de Yucatán A.C. México. Disponible en <http://www.acervoyucatan.com/contenidos/MeridaMetropolitana.pdf>. Recuperado el 23 de febrero de 2014.

Islas T. (1999). Caracterización y modelación de la adsorción y transporte de tres herbicidas en suelo. Tesis de Doctoral, Universidad de Valladolid, España.

IUSS Working Group WRB. (2007). World Reference Base for Soil Resources 2006, first update 2007. World Soil Resources Reports. No. 103, FAO, Rome, Italy.

Jiménez C., León D., Peñuela G. (2011). Analytic challenges and instrumental perspectives in pesticides monitoring. 1a Edición. Editorial Corporación Universitaria Lasallista, Colombia, U.E.

Kaçarog F. (1999). Review of Groundwater Pollution And Protection In Karst Areas. "Water, Air, and Soil Pollution", 113, 337–356.

Kegley S., Neumeister L., Martin T. (1999). Disrupting the balance, ecological impacts of pesticides in California, California, USA. Pesticide Action Network North America Regional Center. Disponible en: <http://www.pesticideresearch.com/site/docs/disrupting.pdf>. Recuperado el 12 de marzo de 2014.

Kodesová R., Kocáreka M., Kodes V., Drábeka O., Kozáka J., Hejtmánková K. (2011). Pesticide adsorption in relation to soil properties and soil type distribution in regional scale. "Journal of Hazardous Materials", 186, 540–550.

Kresic N. (1997). Quantitative Solutions in Hidrogeology and Groundwater Modeling. 1a Ed. CRC Lewis Publishers. Boca Raton, Florida, E.U.

Krishna K., Ligy P. (2008). Adsorption and desorption characteristics of lindane, carbofuran and methyl parathion on various Indian soils. "Journal of Hazardous Materials", 160, 559–567.

LaGrega M., Buckingham P., Evans J. (1996). Gestión de residuos tóxicos. Tratamiento, eliminación y recuperación de suelos Vol. 1 y 2. 1ra. Ed. McGraw-Hill. Distrito Federal, México.

Lewis K., Tzilivakis J., Warner D., Green A. (2016). An international database for pesticide risk assessments and management. "Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal", Disponible en <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/footprint/index2.htm>. Recuperado el 15 de marzo de 2014.

Mahler B, Massei N. (2007). Anthropogenic contaminants as tracers in an urbanizing karst aquifer. "Journal of Contaminant Hydrology", 91, 81–106.

Manzanilla J., Barceló M., Reyes O. (1997). Cinética de la hidrólisis del metil paratión en medio acuoso. "Revista Internacional de Contaminación Ambiental", 13, 35-40.

Madrigal-Monarez I. (2004). Retención de plaguicidas en suelos de dispositivos amortiguadores: barreras de hierba y zonas arboladas: papel de las materias orgánicas. Tesis Doctoral. Institut Agronomique Paris-Grignon, Francia.

Magnusson B, Örnemark U. (2014). Eurachem Guide: The Fitness for Purpose of Analytical Methods – A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics. 2nd ed. 2014. ISBN 978-91-87461-59-0. Disponible en: [www.eurachem.org](http://www.eurachem.org). Recuperado el 5 de noviembre de 2014.

Martínez J., González-Rodríguez M., Belmonte A., Garrido A. (2004). Estudio de la contaminación por pesticidas en aguas ambientales de la provincia de Almería. "Ecosistemas", 13 (3), 30-38.

McCall P. (1980). In Proceedings of a Symposium of the Association of Official Analytical Chemists. Edited by Association of Official Analytical Chemists. Washington, DC, U.E.

Melo A., Pinto E., Aguiar A., Mansilha C., Pinho O., Ferreira M. (2012). Impact of intensive horticulture practices on groundwater content of nitrates, sodium, potassium, and pesticides. "Environmental Monitoring Assessment", 184 (7), 4539-4551.

Moncrieff J., Bentley L., Calderón H. (2008). Investigating pesticide transport in the León-Chinandega aquifer, Nicaragua. "Hydrogeology Journal", 16, 183–197.

Morasch B. (2013). Occurrence and dynamics of micropollutants in a karst aquifer. "Environmental Pollution", 173, 133-137.

Morell I., Candela L. (1998). Plaguicidas aspectos ambientales, analíticos y toxicológicos Vol. 5. 1ª Ed, Publicacions de la Universitat Jaume. I, Castellón, España.

Mostafalou S., Abdollahi M. (2013). Pesticides and human chronic diseases: Evidences, mechanisms, and perspectives. "Toxicology and applied pharmacology", 268,157-177.

National Center for Biotechnology Information. (2016). PubChem Compound Database. Disponible en: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/19395>. Recuperado el 5 de enero de 2016.

Narváez J, Palacio J., Molina F. (2012). Persistencia de plaguicidas en el ambiente y su ecotoxicidad: Una revisión de los procesos de degradación natural. "Gestión y Ambiente", 15(3), 27-37.

Nkedi-Kizza, P., Shinde, D., Savabi, M., Ouyang Y., Nieves L. (2006). Sorption kinetics and equilibria of organic pesticides in carbonatic soils from South Florida. "Journal of Environmental Quality", 35, 268–276.

NOM-021-SEMARNAT. (2000). Norma Oficial Mexicana Que establece las especificaciones de fertilidad, salinidad y clasificación de suelos. Estudios, muestreo y análisis. Secretarí de Medio Ambiente y Recursos Naturales. Diario Oficial de la Federación, México.

NOM-127-SSA1. (1994). Norma Oficial Mexicana, Salud ambiental. Agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización. Secretaría de Salubridad y Asistencia, Diario Oficial de la Federación, México.

OCDE. (2000). Guideline for the testing of chemicals Adsorption - Desorption Using a Batch Equilibrium Method OECD/OCDE 106. Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económicos. Disponible en <http://www.oecd-ilibrary.org>. Recuperado el 12 de septiembre de 2013.

Okeola, F., Odebunmi E. (2010). Freundlich and Langmuir isotherms parameters for adsorption of methylene blue by activated carbon derived from agro wastes. "Advances in natural and applied sciences", 4, 281-288.

Olivera D. Kookanaa R, Andersona J., Coxb J., Flemingc N, Wallerd N, Smitha L. (2011). Off-site transport of pesticides from two horticultural land uses in the Mt. Lofty Ranges, South Australia. "Agricultural Water Management", 106, 60– 69.

Olvera A., Benoit P., Barriuso E., Ortiz L. (2008). Sorption and desorption of organophosphate pesticides, parathion and cadusaphos, on tropical agricultural soils. "Agronomy for Sustainable Development", 28, 231–238.

Ouyang W., Cai G., Huang W., Hao F. (2016). Temporal-spatial loss of diffuse pesticide and potential risks for water quality in China. "Science of the Total Environment", 541, 551–558.

Pacheco J., Calderón L., Cabrera A. (2004). Delineación de la zona de protección hidrogeológica para el campo de pozos de la planta Mérida I, en la ciudad de Mérida, Yucatán, México. "Ingeniería Revista Académica", 8,7-16.

PAN (2015). List of highly hazardous pesticides. Pesticide Action Network International. Disponible en: [http://www.pan-germany.org/download/PAN\\_HHP\\_List\\_150602\\_F.pdf](http://www.pan-germany.org/download/PAN_HHP_List_150602_F.pdf). Recuperado el 10 de noviembre de 2015.

Pérez A., Landeros C. (2009). Agricultura y deterioro ambiental. "Elementos", 73,19-25.

Pérez N, Alvarado J., Castillo M., González R., Quintanilla M. (2012). Efectos reproductivos en agricultores expuestos a plaguicidas en Muna, Yucatán. En: "Género, ambiente y contaminación por sustancias químicas". SEMARNAT, Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático, México.

Pérez R., Pacheco J. (2004). Vulnerabilidad del agua subterránea a la contaminación de nitratos en el estado de Yucatán. "Ingeniería Revista Académica", 8, 33-42

Perrin J., Parker B., Cherry J. (2011). Assessing the flow regime in a contaminated fractured and karstic dolostone aquifer supplying municipal water. "Journal of Hydrology", 400, 396–410.

Poggi H., Rinderknecht N., Caffarel S. (2002). Irreversibilidad en el comportamiento Adsorptivo-desorptivo de contaminantes en suelos y sedimentos: evaluación cuantitativa por medio de un coeficiente de histéresis diferencial. "Interciencia". 27(4) ,180-185.

Polanco H. (2006). Efecto de la exposición crónica a plaguicidas sobre la calidad de semen y el perfil de hormonas hipofisarias y sexuales en trabajadores agrícolas de la comunidad de Muna, Yucatán. Tesis, Universidad Autónoma de Yucatán, Mérida, Yucatán, México.

Popivanov I., Petkova T., Doycheva V., Doychinova T., Angelov I., Shalamanov D., 2015. Vector Control-Development and Improvement of the Modern Chemical Insecticides. "Journal of Pharmacy and Pharmacology", 3, 1-8.

Price M. (2003). Agua subterránea. 2a Ed. LIMUSA. Noriega Editores, México.

Ragnarsdottir K. (2000). Environmental fate and toxicology of organophosphate pesticides. "Journal of the Geological Society", 157(4), 859-876.

Rodríguez R., Torres J., Ramírez G., Rosado J., Aguilar A., Ojeda M., Bolio M. (2011). El Manual Técnico. Control de parásitos internos y externos que afectan al ganado bovino en Yucatán, México. 1ª Ed. Campus de Ciencias Biológicas y Agropecuarias de la Universidad Autónoma de Yucatán, CONACYT, México.

Sánchez M. (2007). Estudio clínico-epidemiológico y costos directos atribuibles al tratamiento de las intoxicaciones por plaguicidas. Tesis, Universidad Autónoma de Yucatán, México.

Sánchez M, Pérez N. Quintanilla B. (2011). Organophosphorous pesticides research in Mexico: epidemiological and experimental approaches. "Toxicology Mechanism and Methods", 21(9), 681-691.

Sánchez M, Piccolo A, Sanchez M., Arienzo M. (1997). Diazinon leaching through a sandy soil amended with different humic materials. "Toxicological & Environmental Chemistry", 62(1-4), 21-33.

Sánchez M., Sánchez C. (1984) Los plaguicidas. Adsorción y evolución en el suelo. Temas de divulgación. 1ª Edición, Instituto de recursos naturales y agrobiología. Consejo Superior de Investigaciones Científicas Diputación de Salamanca, España.

Sánchez P. (1981). Properties and management of soil in the tropics. 1a Ed. Editorial IICA, San José de Costa Rica.

Sánchez R. (2001). Intoxicaciones agudas por plaguicidas organofosforados y carbámicos en Akil, Yucatán. Tesis, Universidad Autónoma de Yucatán, México.

Sánchez y Pinto I. (1999). Modelo numérico del flujo subterráneo de la porción acuífera N-NW del estado de Yucatán: implicaciones hidrogeológicas. Tesis de Maestría, Universidad Autónoma de Chihuahua, México.

Sawyer C., McCarty P., Parkin G. (2003). Chemistry for environmental engineering and science. Fifth Edithion Mc Graw Hill, Boston, USA.

Segura M. (2002). Intoxicaciones por plaguicidas organofosforados y carbámicos en Hunucmá, Yucatán. Tesis, Universidad Autónoma de Yucatán, Mérida, Yucatán, México.

Serrano S. (1997). Hidrology for engineers, geologists and environmental professionals. An integrated treatment of surface, subsurface, and contaminant hidrology. 1<sup>st</sup> Ed. HydroScience Inc. Lexington, Kentucky, United States of America.

Singh B, Walker A., (2006). Microbial degradation of organophosphorus compounds. "FEMS Microbiology Reviews", 30,428–471.

Singh A., Srivastava A., Srivastava p. (2014). Sorption Kinetics of Fipronil on Soils. "Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology", 93,758–763.

Tec W. (2010). Exposición crónica a plaguicidas organofosforados y la presencia de síntomas depresivos en agricultores en Tixmehuac, Yucatán. Estudio piloto. Tesis, Universidad Autónoma de Yucatán, México.

Thapinta A., Hudak P. (2003). Use of geographic information systems for assessing groundwater pollution potential by pesticides in Central Thailand. "Environment International", 29, 87-93.

Thompson A., Goyne K. (2012). Introduction to the Sorption of Chemical Constituents in Soils. "Nature Education Knowledge", 4 (4), 7.

TOXNET. (2015). Toxicology Data Network. Disponible en: <http://toxnet.nlm.nih.gov/>. Recuperado el 12 de marzo de 2015.

Uh A. (2004). Relación entre la exposición a plaguicidas y sus efectos en la salud reproductiva en trabajadores agrícolas y sus familias de Muna, Yucatán. Tesis, Universidad Autónoma de Yucatán, México.

UNESCO. (1978). World Water Resource and Water. Resources of the Earth. FAO. Roma, Italia.

Unión Europea. (1998). Directiva 98/83/CE. Del Consejo de 3 de noviembre de 1998 relativa a la calidad de las aguas destinadas al consumo humano. Consejo de La Unión Europea. Disponible en: <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/ES/TXT/?uri=celex:31998L0083>. Recuperado el 25 de octubre de 2013.

USEPA (1990). United States Environmental Protection Agency. National pesticide survey Summary Results on EPA's National Survey of Pesticides in Drinking Water Wells. USEPA Office of Water, Office of Pesticides and Toxic Substances, EPA N° 570990NPS5, Washington, U.E.

Uzoma M., Okon A. (2011). Application of Geographic Information System (GIS) in Mapping Groundwater Quality in Uyo, Nigeria. "International Journal of Geosciences", 2, 394-397.

Vagi M., Petsas A., Kostopoulou M., Lekkas T. (2010). Adsorption and desorption processes of the organophosphorus pesticides, dimethoate and fenthion, onto three Greek agricultural soils. "International Journal of Environmental Analytical Chemistry", 90(3-6), 369-389.

Velázquez R. (2004). Determinación de plaguicidas organoclorados (DDT y DDE) en leche materna de mujeres del Hospital Materno Infantil. Tesis, Universidad Autónoma de Yucatán, México.

Villasuso M., Sánchez y Pinto I., Canul C., Casares R., Baldazo G., Souza J., Poot P., Pech C. (2011). Hydrogeology and conceptual model of the karstic coastal aquifer in northern Yucatan state, México. "Tropical and Subtropical Agroecosystems", 13, 243-260.

Vivas P. (2001). Intoxicaciones agudas por plaguicidas organofosforados y carbámicos en Dzidzantún, Yucatán. Tesis, Universidad Autónoma de Yucatán, México.

Warren J., Reidy P., Levy B. (1992). Movility and degradation of organic contaminans in subsurfase environments. 1a Ed. Editorial. C.K. Smoley, Inc. USA.

Wauchope R., Rojas K., Ahuja L., Ma Q., Malone R., Ma L. (2004). Documenting the pesticide processes module of the ARS RZWQM agroecosystem model. "Pest Management Science", 60, 222–239.

Wauchope R., Yeh S., Linders J., Kloskowski R., Tanaka K., Rubin B., Katayama A., Kořrdel W., Gerstl Z., Lane M., Unsworth J. (2002). Review Pesticide soil sorption parameters: theory, measurement, uses, limitations and reliability. "Pest Management Science", 58,419-445.

Zapata R. (2004). Efectos neurológicos por exposición a plaguicidas en una población con antecedente de intoxicación previa de la comunidad de Akil, Yucatán. Tesis, Universidad Autónoma de Yucatán, México.

Zhang W., Jiang F., Ou I. (2011). Global pesticide consumption and pollution: With China as a focus. "Proceeding of the International Academy of Ecology and Environmental Sciences", 1(2), 125-144.

# Apéndices.

## 1. Revisión bibliográfica de los estudios de movilidad y transporte de plaguicidas.

Referencia	Contenido del trabajo	Lugar donde se realizó el estudio	Plaguicida	Tipo de suelo	Experimentos	Observaciones	Resultados
Sánchez et al. 1997.	Efecto de las mejoras del suelo con dos ácidos húmicos y con materiales orgánicos de los que se extrajeron los ácidos húmicos.	Salamanca, España.	Diazinón	El suelo utilizado fue Arenosol cámbico con: pH 6,1; materia orgánica, 0,67%; arena, 86,4%; limo, 2,9% y la arcilla, el 10,7%.	La movilidad de los plaguicida través de columnas de suelo empacado.	Los resultados pueden estar reflejando diferentes dominios de la capacidad de retención en la columna de la tierra. El primero puede ser debido a los rápidos lavados del diazinón débilmente retenido mientras que el segundo (menos definido) corresponde a los lavados progresivos del diazinón retenido fuertemente y por lo tanto liberado más lentamente.	Encontraron, que en la curva de percolación del diazinón en el suelo no mejorado aparece dos picos máximos de concentración de 5,4 % y 2,7 % para volúmenes de lixiviados de 230 ml y 530 ml respectivamente.
Dierksmeier et al. 2002.	La lixiviación y el ascenso capilar de plaguicidas	La Habana, Cuba.	Atrazina, ametrina, bromacil, propiconazol, disulfoton y metalaxil	Ferralítico rojo y en el suelo ferralítico cuarcítico	Lixiviación en columna de suelo.	Determinaron que el bromacil y el metalaxil lixiviaron muy fuertemente aun bajo condiciones moderadas de precipitación.	El bromacil y el metalaxil pueden considerarse contaminantes potenciales del manto freático; el resto de los plaguicidas presentó poca movilidad.
Bavcon et al. 2003	Degradación de plaguicidas y sus metabolitos	Nova Gorica, Slovenia.	Diazinón y malatión y sus productos de degradación: 2-isopropil-6-metil-4-pirimidinol (IMP), producto de la hidrólisis del diazinón y malaoxón.	Muestras de campo, libres de pesticidas con pH 7.1 y 3.5% de materia orgánica materia.	Lisímetros de campo, exposición al agua y a la acción de la planta chicory (Cichorium intybus L. var. Cesere)	la hidrólisis es el proceso importante en la degradación de estos pesticidas en agua en el suelo en la oscuridad no se observaron productos de degradación.	La degradación del diazinón por hidrólisis fue del 95% y 10% del malatión fue oxidado. El 10 % del malaoxón se oxida en el agua. En el suelo 30 % de diazinón expuesto a la luz del sol se descompuso por fotólisis. En la oscuridad no se presentó un efecto de degradación. En condiciones ambientales el diazinón se degradó en un 90% y 40% transformado en IMP.
Cox et al. 2003	Estudio de cambios en la distribución fase adsorbida/fase en solución de dos fungicidas	Sevilla, España.	Metalaxyl y tricyclazol.	Muestras de los 10 primeros centímetros de 3 suelos, con 0.99%, 2.54% y 1.20 % de contenido de M.O.	Adsorción en batch.	Observaron un aumento considerable en el valor de kd en un suelo de mayor contenido en materia orgánica.	Confirmando el carácter polar del fungicida y su preferencia por las superficies minerales del suelo frente a las orgánicas.
Dousset et al. 2004	Transporte de dos herbicidas a través del suelo	Morvan, Francia.	Hexazinona y glifosato	Uno franco arenoso y dos margos arenosos	Lixiviación en columna de suelo.	Este estudio sugiere que la contaminación del agua superficial por hexazinona podría ocurrir a través del flujo subsuperficial horizontal en los centímetros superiores del suelo. En contraste, parece poco probable la contaminación del agua de superficie con glifosato por este mecanismo	Después de 160 mm de lluvia simulada, aplicada durante 12 días, 2-11 % de la hexazinona aplicada se recuperó en el lixiviado. La recuperación fue mucho más alta que la del glifosato, que fue menos de 0.01 %
Fava et al. 2006	Definir el potencial de lixiviación de algunos plaguicidas	Perusa, Italia	Fenilureas y sus metabolitos: diurón, linurón y monolinurón.	Muestras de suelo de hasta 15 cm de profundidad de los campos agrícolas en la provincia de perugia (umbria región, italia).	Lixiviación en columna de suelo.	Detectaron en los lixiviados en porcentajes muy altos de plaguicidas respecto a las dosis aplicadas. los metabolitos alcanzaron porcentajes mucho menos, se observaron los valores más altos para monurón de diurón (5,7), la cpu (7.2) y dcpmu (8,2%).	Confirmando el carácter polar del fungicida y su preferencia por las superficies minerales del suelo frente a las superficies orgánicas. Sugieren que la materia orgánica del suelo juega un papel muy importante en el efecto del envejecimiento de plaguicidas en el suelo.

## 1. Continuación.

Referencia	Contenido del trabajo	Lugar donde se realizó el estudio	Plaguicida	Tipo de suelo	Experimentos	Observaciones	Resultados
Bavcon et al. 2007	Degradación de los plaguicidas organofosforados en función del tiempo	Nova Gorica, Slovenia	Azinfos - metilo, clorpirifos, malatión y malaoxón	Solución acuosa	La cinética de fotodegradación utilizando una lámpara de xenón de 125w parabólica	Las vías de degradación natural incluye la hidrólisis, la presencia de microorganismos y la fotodegradación.	La fotodegradación de la op puede ocurrir por fotólisis directa, pero puede ser mayor en presencia de otras especies como oxígeno o sustancias húmicas que actúan como sensibilizadores naturales (fotólisis indirecta).
Gutiérrez et al. 2007	Definir el potencial de lixiviación de algunos plaguicidas	Meléndez, Valle Del Cauca, Colombia.	Carbofuran y el imidacloprid.	Melendez typic humitropept, del valle de cali.	Lixiviación en columna de suelo.	Carbofuran presenta una mayor velocidad de transporte, lo que significa que se tiene un mayor potencial de contaminar las fuentes subterráneas y el imidacloprid es menos móvil que el carbofuran en el tipo de suelo evaluado	Coefficiente de retardo fue de 4,29 para el carbofuran, con una desviación estándar de 0,33 y un c.v. de 7,77%. El resultado promedio del coeficiente de retardo para el imidacloprid fue de 6.05.
Olvera et al. 2008	Comportamiento de la absorción de dos insecticidas organofosforados	Morelos, México.	Paratión y cadusafos.	Vertisoles y andosoles	Adsorción en batch y lixiviación en columna de suelo.	Cadusafos fue menos absorbidos por los distintos tipos de suelo (kd valores de 7.6 a 12.7 kg l-1) en comparación con el paratión (kd valores de 38,6 a 74,9 kg l-1), a pesar de tener similares valores log kow.	Determinaron que la disminución en la concentración disponible de ambos insecticidas fue mayor en el suelo andosol en comparación con los suelos vertisoles y observaron que la materia orgánica del suelo influyó en el comportamiento de absorción y disponibilidad del paratión.
Vagi et al. 2010	Experimentos de adsorción de equilibrio batch.	Mitilene, Grecia.	Dimetoato y el fention.	3 suelos griegos de la isla de Mitilene (denotados por m, kt y p) con valores: ph (5.45–6.90), contenido de arcilla (6–26%), contenido de m.o. (1.0–4.2%), CIC (4.8–24.4 meq /100 g) y superficie (10.79–109.22 m2/g)	Adsorción en batch.	Se encontró que dimetoato fue débilmente adsorbido sobre los suelos estudiados caracterizándose por una alta capacidad de lixiviación, mientras que en el fention fue fuertemente adherido a suelo y se le considera como un plaguicida organofosforado casi inmóvil.	La isoterma de Freundlich los datos calculados con los datos experimentales de adsorción fueron mejores (R2 0.9666) que la isoterma de Langmuir (R2 0.8117).
Kodesová et al. 2011	pruebas de adsorción por lotes de 11 pesticidas	República Checa	Metolaclor, cloruro de clormecuat, tiacloprid, terbutilazina, hexazinona, azoxistrobina, prometrina, metribuzina, clorotolurón, trifluralina.	13 suelos representativos de la República Checa	Adsorción en batch.	Se encontró relaciones de gran importancia fueron obtenidos para los pesticidas básicos de solubilidad moderada y la capacidad de adsorción moderada (terbutilazina y prometrina), las relaciones de la significación más bajo se obtuvieron para los plaguicidas básicos de gran solubilidad y capacidad de adsorción baja (metribuzin y hexazinona)	Se generaron mapas de la distribución de coeficientes de adsorción de suelos de la República Checa .

## 2. Procesos que determinan el destino ambiental de los plaguicidas.

Proceso	Subprocesos	Definición	Factores que intervienen
Adsorción /desorción	Adsorción en la materia orgánica.	Suelos con alto contenido de materia orgánica o arcilla son más de adsorbentes, debido a que sus partículas tienen más área de superficie en los que los plaguicidas pueden unirse	pH de la solución acuosa afecta las características de la superficie, el tipo de especies del adsorbato que se encuentran en solución y las interacciones entre la superficie y el adsorbato en solución (Thompson y Goynes 2012).
El transporte	Transporte de plaguicidas por volatilización	Un plaguicida transformado en un gas puede moverse con las corrientes de aire lejos de la superficie tratada	Presión de vapor, temperatura y de la velocidad de difusión hacia la superficie de evaporación. La volatilidad se mide a partir de la constante de Henry que depende de la presión de vapor (cuanto mayor es dicho valor, es más volátil el pesticida) en estado líquido, del peso molecular del plaguicida y de su solubilidad en agua.
	Transporte por escorrentía	Movimiento de agua sobre suelo con una superficie inclinada que se produce cuando se aplica agua más rápido de lo que puede infiltrarse en el suelo. Los pesticidas pueden ser transportados en el agua misma o unidos a las partículas erosionadas del suelo.	Pendiente del terreno, capacidad de adsorción del suelo, cubierta vegetal, erosionabilidad, textura del suelo, contenido de humedad del suelo, cantidad e intensidad de las lluvias y el riego.
	Transporte por lixiviación	Movimiento de los pesticidas a través del suelo hasta alcanzar el acuífero.	Dinámica del agua, estructura del suelo (textura y contenido de materia orgánica), características de los plaguicidas: solubilidad, coeficiente de adsorción de carbono orgánico (K <sub>oc</sub> ), coeficiente de partición Octanol-agua (K <sub>ow</sub> ) y persistencia.
	Transporte de plaguicidas y la estructura del suelo.	A mayor permeabilidad del suelo (la facilidad con que el agua se mueve a través del suelo) mayor potencial de lixiviación de pesticidas	La textura del suelo (el porcentaje relativo de arena, limo y arcilla, un suelo arenoso es mucho más permeable que una arcilla), la densidad de un suelo (suelos no compactados, con poca densidad permiten un mayor flujo de agua).
	Lixiviación y las condiciones geohidrológicas	la presencia de conductos preferenciales, roca fisurada o agrietada y suelos detriticos permiten que los pesticidas disueltos se muevan libremente hacia el agua subterránea ( en ausencia de capas geológicas de confinamiento)	Profundidad del nivel freático, presencia de dolinas, pozos, lecho de roca agrietado ( que afecta de manera significativa el movimiento vertical del agua)
La degradación	Degradación microbiana	Es la descomposición de plaguicidas por hongos, bacterias y otros microorganismos que los utilizan como fuente de alimento.	Características del suelo: tipo, estructura, humedad, contenido de materia orgánica temperatura, aireación, pH, contenido de arcilla, alcalinidad, contenido de iones minerales. Frecuencia de aplicación de plaguicida.
	Degradación química	Es la descomposición de los plaguicidas por procesos que no implican microorganismos	Temperatura, humedad, aireación, pH, adsorción, propiedades de los plaguicidas, tasa de aplicación.
	Fotodegradación	Es la descomposición de los plaguicidas por la luz, especialmente la luz solar.	Intensidad de luz solar, propiedades de la zona de aplicación, el método de aplicación, aireación y propiedades del plaguicida.

### 3. Datos de campo de las muestras de suelo no tratado con plaguicidas

Comisaría	Clave	Coordenadas		Espesor del suelo (cm)	Entorno	Condiciones generales del muestreo
		N	W			
Komchén	SK-A	21°6.36'	89°39.07'	5 a 10	Cerca de Cobay	Condiciones climáticas: nublado y parcialmente nublado. Precidencia de maleza, arbustos y árboles de hasta 3 m de altura. El color del suelo es de color café a café oscuro humedo cubierto con hojarasca. Precidencia fe grava, roca fracturada, ramas y raíces eliminadas durante el muestreo. Presencia puntual de basura.
	SK-B	21°7.244'	89°40.193'	6 a 10	Cerca de carretera pavimentada	
	SK-C	21°6.196'	89°40.816'	7 a 10	Cerca de camino de terracería	
Xcanatún	SX-A	21°4.518'	89°37.59'	10	Dentro de la comisaría	
	SX-B	21°4.546'	89°39.456'	10	Dentro de la comisaría	
	SX-C	21°4.646'	89°39.459'	10	Dentro de la comisaría	
Chablekal	SCH-A	21°6.233'	89°34.475'	10	Cerca de camino de terracería	
	SCH-B	21°5.94'	89°34.026'	10	Frente a una zona cultivada	
	SCH-C	21°6.285'	89°34.475'	10	Cerca de una zona cultivada	
Mocochá	SM-A	21°6.45'	89°26.637'	10	Cerca de carretera pavimentada	
	SM-B	21°6.689'	89°26.258'	10	Cerca de zona habitacional	
	SM-C	21°6.139'	89°26.987'	10	Cerca de carretera pavimentada	

### 4. Datos de campo de las muestras de suelo tratado con plaguicidas

Comisaría	Coordenadas		Espesor del suelo (cm)	Vegetación de cobertura	Tratamiento con plaguicidas reportado por usuarios	Tratamiento con fertilizantes reportado por usuarios	Adiciones biológicas	Observaciones
	N	W						
Komchén	21°6.941'	89°40.024'	De 5 a 10	Rábano, maleza, calabaza, lechuga, cilantro.	Monitor, permetrina, antorcha, dragón, mancozeb	Grogreen 20-30-20, triple 17, sulfato de amonio, ultra Fol	Acerrín, estiercol de caballo, biruta, baguazo de henequen, gallinaza, estiercol de pavo.	Envases encontrados: nunfarmina, triple 17
Xcanatún	21°04.5'	89°38.008'	10	Rábano, maleza, calabaza, lechuga, cilantro, colinabo.	Monitor, lanate, cerillo, belfosfato	Maxigrow	Acerrín, estiercol de caballo, biruta, baguazo de henequen, gallinaza, estiercol de pavo.	Se encontraron envases tirados cerca de pozo de agua: antorcha dragon, Paraquat. Herbicida finale, glufocinato de amonio. Fertilizante Gapol, nutriente vegetal foliar. Sultron 725, azufre elemental. Biozyme TF, regulador de crecimiento vegetal.
Chablekal	21°5.616'	89°34.145'	10	Rábano, maleza, calabaza, lechuga, cilantro.	Metilico 500, Manzate, cypovel, cerillo, paraquat, monitor 600, metamidofos. Sportak. Procloraz.	Urea, growgreen	Acerrín, estiercol de caballo, biruta, baguazo de henequen, gallinaza, estiercol de pavo.	En todos los sitios aplican adiciones biológicas.
Mocochá	21°6.659'	89°27.282'	10	Maleza, epazote, flor de nardo, maiz.	Foley, malation, cerillo	Manzate	Recientemente no utilizadas	Previamente se utilizó bagazo de henequen y pollinaza como adición biológica