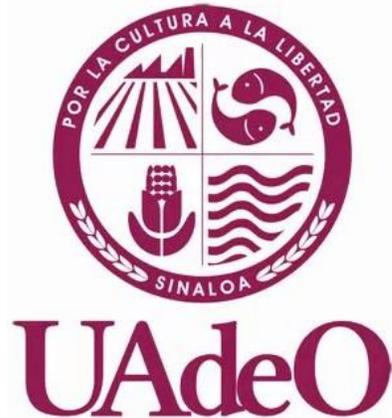


# UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE OCCIDENTE UNIDAD REGIONAL GUASAVE

DEPARTAMENTO DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO  
DOCTORADO EN SUSTENTABILIDAD



**“CONTAMINACIÓN POR CLORPIRIFOS Y DIMETOATO EN AGUA, SEDIMENTO Y  
CAUQUE (*Macrobrachium americanum*) EN DRENES AGRÍCOLAS EN LOS  
MUNICIPIOS DE AHOME Y GUASAVE, SINALOA: IMPACTO AMBIENTAL Y SOCIAL”**

**TESIS**  
PARA OBTENER EL GRADO DE DOCTOR EN SUSTENTABILIDAD

PRESENTA:

**M.C. JEOVÁN ALBERTO ÁVILA DÍAZ**

DIRECTOR:

**DR. LUIS CARLOS GONZÁLEZ MÁRQUEZ**

GUASAVE, SINALOA. SEPTIEMBRE DE 2021.

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE OCCIDENTE  
VICERRECTORÍA ACADÉMICA  
DIRECCIÓN DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO  
Dictamen del Comité Revisor**

Guasave, Sinaloa., a 16 de septiembre de 2021.

**Dra. Celia Ruth Sainz López**

Jefe del Departamento de Investigación y Posgrado  
Unidad Regional Guasave Universidad Autónoma de Occidente  
P r e s e n t e:

**At'n. Dr. José Belisario Leyva Morales**

Coordinador del Programa Educativo de Posgrado  
de Doctorado en Sustentabilidad

Hemos revisado el trabajo Proyecto de Investigación titulado:

**«Contaminación por clorpirifos y dimetoato en agua, sedimento y cauque (*Macrobrachium americanum*) en drenes agrícolas en los municipios de Ahome y Guasave, Sinaloa: Impacto ambiental y social»**

Que, para obtener el grado de Doctor en Sustentabilidad, presenta: el C. Jeován Alberto Ávila Díaz

Tomando en cuenta lo establecido en la guía correspondiente y lo que se considera las buenas prácticas en la disciplina consideramos:

El proyecto de investigación cumple con los requisitos en cuanto a esencia y forma para su réplica en examen recepcional.

Así lo avalamos como Comité dictaminador.

**ATENTAMENTE  
Comité Revisor**



Dr. Luis Carlos González Márquez



Dra. Rosa María Longoria Espinoza



Dr. Ramiro Ahumada Cervantes



Dr. Carlos Gabriel Caballero García



Dr. Hugo Benigno Rodríguez Gallegos

## **AGRADECIMIENTOS**

A Jehová Dios, que me acompaña siempre y en quien confío ciegamente, ya que nunca me abandona aun en momentos difíciles

A la Universidad Autónoma de Occidente, Unidad Regional Guasave, que me permitió realizar mis estudios de doctorado.

Al consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, por el apoyo económico para realizar mi estudio doctoral.

Deseo expresar un total reconocimiento a mi director de tesis el Dr. Luis Carlos González Márquez por confiar en mí y compartir parte de su conocimiento y experiencia científica, por su valiosa orientación, paciencia y por haberme brindado su amistad y apoyo desinteresado para que se lograra la culminación de esta investigación

A los miembros de mi comité tutorial, a la Dra. Rosa María Longoria Espinoza, al Dr. Ramiro Ahumada Cervantes, al Dr. Carlos Gabriel Caballero García y al Dr. Hugo Benigno Rodríguez Gallegos, por sus valiosas observaciones que condujeron al enriquecimiento y culminación de esta tesis.

Dr. José Belisario Leyva Morales por sus atinadas observaciones y guía para poder concluir esta investigación.

A mis compañeros de generación y a todas aquellas personas que de una y otra manera me brindaron su apoyo durante mis estudios y estancia en este lugar.

Finalmente agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, ya que gracias al apoyo otorgado, fue posible concluir mi estudio doctoral.

## DEDICATORIA

*A mis padres con respeto y admiración: Adalberto Ávila Luna y Soledad Díaz Molina, quienes son el motor, mi esperanza y mi consuelo, y quienes han sacrificado mucho solo para permitirme seguir mis sueños*

# ÍNDICE

ÍNDICE DE FIGURAS.....	VIII
ÍNDICE DE TABLAS .....	IX
RESUMEN .....	1
1. INTRODUCCIÓN .....	2
1.1..... <b>Justificación</b>	4
1.2. Objetivos.....	5
1.2.1. Objetivo general:.....	5
1.2.2. Objetivos particulares: .....	5
1.2 Hipótesis.....	5
2. MARCO TEÓRICO .....	6
2.1 Plaguicidas .....	7
2.1.1 Clasificación de plaguicidas .....	7
2.2 Plaguicidas Organofosforados (OFs) .....	8
2.2.1 impacto ambiental de los plaguicidas organofosforados .....	11
2.3 Impactos de las fuentes de contaminación agrícolas .....	11
2.4 Efectos de los plaguicidas sobre el medio ambiente .....	12
2.4.1 Destino ambiental de plaguicidas.....	12
2.4.2 Contaminación del suelo por plaguicidas.....	13
2.4.3 Contaminación del agua por plaguicidas.....	14
2.5 Relación entre las propiedades fisicoquímicas de los plaguicidas y la dinámica ambiental .....	14
2.5.1 Coeficiente de partición octanol/agua $K_{ow}$ .....	15
2.5.2 Coeficiente de adsorción de carbono orgánico $K_{oc}$ .....	15
2.6 Riesgos para la salud por plaguicidas .....	16
2.7 Metodologías de evaluación de impacto ambiental (EIA) de plaguicidas.....	17

2.8 Clorpirifos .....	19
2.9 Dimetoato .....	21
<b>3. EVALUACIÓN DE LA CONTAMINACIÓN POR CLORPIRIFOS Y DIMETOATO EN AGUA Y SEDIMENTO PROCEDENTES DE DRENES AGRÍCOLAS DE AHOME Y GUASAVE, SINALOA. ....</b>	<b>24</b>
3.1 Resumen .....	24
3.2 Introducción .....	24
3.3 Materiales y métodos .....	26
3.3.1 Área de estudios .....	26
3.3.2 Muestreo de agua y sedimento. ....	26
3.3.3 Análisis de clorpirifos y dimetoato en agua y sedimento. ....	28
3.4.1 Concentración de Clorpirifos y Dimetoato en agua superficial y sedimento. ....	32
3.5 Conclusiones.....	38
<b>4. ESTIMACIÓN DE RIEGOS A LA SALUD MEDIANTE LA ESTIMACIÓN CUANTITATIVA DE PLAGUICIDAS ORGANOFOSFORADOS EN TEJIDO DE CAUQUE (<i>MACROBRACHIUM AMERICANUM</i>) Y SEDIMENTO (POLVO RESPIRABLE).....</b>	<b>39</b>
4.1 Resumen.....	39
4.2 Introducción .....	40
4.3 Materiales y métodos.....	41
4.3.1 Área de estudios .....	41
4.3.2 Colecta de cauque ( <i>Macrobrachium americanum</i> ). ....	42
4.3.3 Análisis de muestras de <i>Macrobrachium americanum</i> .....	42
4.3.4 Evaluación de riegos a la salud mediante evaluación cuantitativa de organofosforados .....	44
4.5 Resultados y discusión .....	48
4.5.1 Presencia de plaguicidas en tejido de <i>M. Americanum</i> y determinación de riesgos a la salud.....	48
4.5.2 Presencia de plaguicidas en sedimentos y determinación de riegos a la salud.....	49

<b>4.6 Conclusiones.....</b>	<b>51</b>
<b>5. CONCLUSIÓN GENERAL.....</b>	<b>52</b>
<b>6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>54</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> a) estructura del ácido fosfórico, b) estructura genérica de los compuestos organofosforados, c). estructura del malatión.....	8
<b>Figura 2.</b> Esquema representativo del destino ambiental de los plaguicidas. (fuente: aparicio et al, 2015).....	12
<b>Figura 3.</b> Ubicación de las estaciones de muestreo en los drenes buenaventura y burrión. .....	27
<b>Figura 4.</b> Concentraciones de clorpirifos en agua superficial en los drenes agrícolas buenaventura y burrión. ....	33
<b>Figura 5.</b> Concentraciones detectadas de clorpirifos en agua superficial en los drenes agrícolas buenaventura y burrión. ....	34
<b>Figura 6.</b> Ubicación de los drenes agrícolas buenaventura y burrión en los municipios de ahome y guasave, sinaloa.....	¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.

## ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla 1.</b> Clasificación de los plaguicidas según su toxicidad expresada en dl50 ( $\mu\text{g/g}$ ) (Ramírez y Lacasaña, 2001). .....	7
<b>Tabla 2.</b> Clasificación de los plaguicidas según su vida media de efectividad (fuente: Ramírez y Lacasaña, 2001). .....	8
<b>Tabla 3.</b> Clasificación de los plaguicidas, según la familia química (Plimmer, 2001; Ramírez y Lacasaña, 2001). .....	8
<b>Tabla 4.</b> Clasificación de los organofosforados (Anchirayco, 2008). .....	9
<b>Tabla 5.</b> Principales plaguicidas organofosforados (Quenguan, 2015). .....	9
<b>Tabla 6.</b> Interpretación de los valores de $\log k_{ow}$ según la afinidad por el tejido graso (FAO, 2000). .....	15
<b>Tabla 7.</b> Interpretación de los valores de $\log k_{oc}$ según la movilidad de los compuestos en el suelo (FAO, 2000). .....	16
<b>Tabla 8.</b> Características fisicoquímicas de clorpirifos (INECC, 2021a; gebremariam <i>et al</i> , 2011). .....	21
<b>Tabla 9.</b> Características fisicoquímicas de dimetoato (INECC, 2021b). .....	23
<b>Tabla 10.</b> Condiciones cromatográficas utilizadas para la detección de clorpirifos y dimetoato en muestras de agua y sedimento de los drenes agrícolas buenaventura y burrión. ....	29
<b>Tabla 11.</b> Promedios y desviación estándar de parámetros de calidad del agua evaluados en los drenes buenaventura y burrión. ....	32
<b>Tabla 12.</b> Incidencia y rango de concentraciones de clorpirifos y dimetoato en agua superficial ( $\mu\text{g/l}$ ) y sedimento ( $\mu\text{g/kg}$ ) de los drenes agrícolas buenaventura y burrión. .	33
<b>Tabla 13.</b> Concentraciones de clorpirifos y dimetoato en muestras de agua superficial ( $\mu\text{g/l}$ ). .....	36

<b>Tabla 14.</b> Clorpirifos y dimetoato en agua superficial ( $\mu\text{g/l}$ ) y sedimento ( $\mu\text{g/kg}$ ) en muestras de drenes agrícolas y sus concentraciones (medias por estación). .....	36
<b>Tabla 15.</b> Ubicación geográfica de las estaciones de muestreo de cauque ( <i>m. americanum</i> ) en los drenes agrícolas buenaventura y burrión. ....	42
<b>Tabla 16.</b> Valores toxicológicos de referencia con efectos toxicológicos y no toxicológicos (usepa, 2000) de plaguicidas organofosforados. ....	45
<b>Tabla 17.</b> Concentración de organofosforados en cauque respecto al límite máximo de residuos (l <sub>mr</sub> ) en alimentos. ....	45
<b>Tabla 18.</b> Ingesta diaria admisible (mg/día) de clorpirifos, calculada a partir de la ingesta diaria admisible (adi, por sus siglas en inglés) y el peso corporal (pc) promedio por edad (se compara con la dosis diaria de plaguicida por consumo de polvo y suelo contaminado a partir de los niveles de plaguicidas en sedimentos). ....	50

## Resumen

Las intensas actividades agrícolas y pecuarias en los municipios de Ahome y Guasave, Sinaloa, hacen del uso de organofosforados una práctica común. En esta investigación se evaluó la variación espacial y temporal de la concentración de clorpirifos y dimetoato en agua, sedimentos y cauque (*Macrobrachium americanum*) de dos drenes agrícolas, y se estimó el riesgo a la vida acuática y a la salud pública. Muestras de agua y sedimento se tomaron en los drenes Buenaventura y Burrión y su análisis se realizó con un cromatógrafo de líquidos de alta resolución (HPLC, por sus siglas en inglés) y la estimación de riesgos a la vida acuática se efectuó en un marco de referencia internacional. En esta investigación se evaluó la concentración de clorpirifos y dimetoato en tejido de cauque y se estimó el riesgo a la salud por consumo de cauque, y por polvo y suelo respirable. Para el análisis se utilizó un cromatógrafo de gases acoplado a detector fotométrico de flama (FPD, por sus siglas en inglés) y la estimación de riesgos a la salud se efectuó en base a la ingesta diaria admisible (ADI por sus siglas en inglés) para cada uno de los plaguicidas. En agua, la concentración más alta de clorpirifos en el dren Buenaventura fue de 5.49 µg/L y en el dren Burrión de 3.43 µg/L. Dimetoato se cuantificó solo una vez en ambos drenes (0.44 µg/L y 0.49 µg/L). En sedimento solo se cuantificó clorpirifos en el dren Burrión (242 µg/kg). Las concentraciones de clorpirifos superaron los criterios de calidad de agua lo que representa un peligro para el medio ambiente y la salud humana, ya que ambos drenes descargan en el Golfo de California y se utilizan para la captura de especies comerciales como la (*Mugil cephalus*) y el cauque (*Macrobrachium americanum*). En tejido de cauque no se detectó la presencia de clorpirifos ni dimetoato, por lo que no fue posible hacer las estimaciones de riesgo a la salud por consumo del tejido animal. En sedimento las estimaciones de riesgo no sobrepasaron los valores de la ADI, parecieran indicar que el consumo de polvo y suelo respirable no representa un riesgo aparente. Se recomienda ampliar los criterios de detección y evaluación a otros organismos acuáticos que habitan en los drenes agrícolas, así como a los principales grupos de plaguicidas (organoclorados, carbamatos y piretroides), ya que es sabido que fueron y son utilizados en sector agrícola regional. De esta manera se contará con una evaluación de riesgo a la salud pública más completa y detallada, que serviría como herramienta para la toma de decisiones.

## 1. Introducción

Sinaloa cuenta con una superficie agrícola de 1,469,443 ha, que representa el 25% de la superficie del estado. En las zonas de riego, se establecen cultivos de granos y hortalizas principalmente durante el ciclo otoño-invierno. Ciclo que comprende siembras realizadas desde el 15 de agosto hasta el último de enero del siguiente año. En el ciclo primavera-verano, las siembras van del primero de febrero al 15 de agosto. Los principales cultivos son: maíz, frijol, papa, garbanzo, cártamo, trigo, sorgo y hortalizas (CAADES, 2019). Del total de la superficie agrícola del estado, 804,563 ha son de riego y de estas 220,133 ha pertenecen al valle del fuerte y 107,818 al valle de Guasave (CONAGUA, 2015). En estos valles se desarrolla una agricultura tecnificada, con el uso de agroquímicos (fertilizantes, herbicidas, insecticidas y fungicidas). El uso inadecuado de los plaguicidas implica una seria amenaza para los agricultores, los trabajadores y consumidores finales de los productos cosechados, además de causar daños irreversibles al ambiente (Benítez-Díaz y Miranda-Contreras 2013). La consecuencia del uso indiscriminado de los plaguicidas es que ocasionan contaminación del ambiente y actúan negativamente sobre el ser humano y otros organismos del ecosistema, originando problemas de salud pública y deterioro ambiental (Plenge-Tellechea y Sierra-Fonseca 2007). Karam *et al* (2004) señalan que la mayoría de los plaguicidas empleados en la agricultura moderna tienen una acción teratogénica y afectan los sistemas nerviosos, endócrino e inmunológico, considerándose generadores potenciales de enfermedades como cáncer, asma e infertilidad.

En la región norte del estado Sinaloa se ha evaluado la presencia de plaguicidas organoclorados y organofosforados en drenes agrícolas y sistemas lagunares, tanto en agua, como en sedimento y camarones, encontrando evidencia de estos xenobióticos en sedimentos (Arrellano-Aguilar *et al*, 2017; Carvalho *et al*, 2002; Moeder *et al*, 2017), agua (Ávila-Díaz *et al*, 2021) y tejido de camarón (Osuna y Rivas, 2004). Martínez *et al* (2015) y Hernández y Hansen (2011) señalan que el grupo de plaguicidas más utilizados en los valles del Fuerte y Guasave son los organofosforados, siendo los de mayor frecuencia clorpirifos, dimetoato, malatión, monocrotofos y paratión metílico. Dichos plaguicidas son los más utilizados en los distritos de riego 063 y 075, por lo que existe el riesgo potencial

de contaminación de alimentos, suelo, cuerpos de agua y biota; y por lo tanto también un riesgo potencial a la salud de la población en los municipios de Ahome y Guasave.

Por otra parte, en estos distritos de riego, el sistema de drenaje agrícola es utilizado por la población local para la pesca de crustáceos y peces, entre los cuales se puede mencionar al cauque, la lisa y pargo. Los cuales son utilizados para autoconsumo y comercialización, lo que representa un riesgo potencial a la salud de las personas que se alimentan de organismos extraídos de los drenes agrícolas. El propósito de la presente tesis fue evaluar la presencia de los plaguicidas clorpirifos y dimetoato en muestras de agua superficial, sedimentos y tejido de *Macrobrachum americanum*, obtenidas de drenes de una zona de intensa actividad agrícola como los son los valles del Fuerte y Guasave. Así como estimar el riesgo ambiental y a la salud por exposición de los habitantes de la zona.

### **1.1. Justificación**

Actualmente se permite el uso de clorpirifos y dimetoato (CICOPLAFEST, 1991), por lo que es trascendental conocer la distribución, dispersión, dinámica y verificar que sus concentraciones se encuentren dentro de las disposiciones gubernamentales. La intensa actividad agrícola y pecuaria en los municipios de Ahome y Guasave hacen del uso de clorpirifos y dimetoato una práctica habitual. Debido a ello, el agua, sedimentos y organismos de drenes agrícolas, no se encuentran exentos de estar contaminados, pudiendo presentar un riesgo potencial a la salud de la población (Martínez *et al*, 2015). El riesgo se debe a las concentraciones que pueden alcanzar clorpirifos y dimetoato en agua y sedimento, transfiriéndose a organismos que son utilizados para consumo humano (Osuna y Rivas, 2004), como es el caso del cauque (*Macrobrachium americanum*), que es extraído de los drenes Buenaventura y Burrión, ubicados en la zona agrícola de la región norte de Sinaloa. Es de suma importancia la realización de estudios que permitan estimar la calidad ambiental y contaminación que aportan los drenes agrícolas a los sistemas acuáticos costeros, afectando con ello el desarrollo de organismos acuáticos que en ellos habitan.

## **1.2. Objetivos**

### **1.2.1. Objetivo general:**

Evaluar impactos ambientales y en la salud por la presencia de clorpirifos y dimetoato en agua, sedimentos y cauque (*Macrobrachium americanum*) en los drenes agrícolas Buenaventura y Burrión, en los municipios de Ahome y Guasave, Sin.

### **1.2.2. Objetivos particulares:**

1.- Evaluar la distribución espacio temporal de la concentración de clorpirifos y dimetoato en agua superficial, sedimento y *Macrobrachium americanum* de los drenes agrícolas Buenaventura y Burrión.

2.- Evaluar impactos ambientales en agua, sedimento y organismos expuestos a clorpirifos y dimetoato.

3.- Analizar el impacto en la salud de la población por el consumo de cauque (*Macrobrachium americanum*) y por la inhalación de polvo y suelo generados a partir de sedimentos depositados en los márgenes de los drenes agrícolas

## **1.2 Hipótesis**

El uso frecuente de clorpirifos y dimetoato en la zona agrícola del norte del estado de Sinaloa, favorece su acumulación en agua, sedimento y cauque (*Macrobrachium americanum*) de los drenes agrícolas Buenaventura y Burrión, ocasionando impactos negativos ambientales y sociales.

## 2. Marco Teórico

El crecimiento de la población en las últimas décadas ha originado un incremento en la demanda de alimentos a nivel mundial, por lo que la agricultura se practica en forma intensiva (Ramos, 2004). La explotación intensiva de la tierra ha tenido altos costos ecológicos, como son la deforestación de grandes extensiones de bosque, erosión de los suelos y disminución de su fertilidad, drenaje y relleno de humedales y pérdida de biodiversidad (Ceccon, 2008). Por otra parte, desde finales de los años cincuenta se han planteado serias dudas sobre la sostenibilidad de la agricultura moderna, debido a que desde entonces y hasta ahora, el incremento en la productividad se ha logrado en gran medida a través de la utilización de elevados volúmenes de compuestos químicos sintéticos (agroquímicos), como los plaguicidas y fertilizantes, que pueden tener efectos negativos sobre el ambiente y la salud de los seres humanos (Martínez, 2008).

De acuerdo Ramírez y Lacasaña (2001) la producción agrícola mundial depende considerablemente de la utilización de plaguicidas, debido a que estos agroquímicos reducen los daños y pérdidas por la acción de malezas, insectos y enfermedades infecciosas, garantizando desde este punto de vista la calidad del producto final. Pero en el corto plazo, la realidad es que las plagas desarrollan resistencia, obligando a aumentar las cantidades de plaguicidas utilizados en los cultivos, preparar mezclas de principios activos y sintetizar nuevos y más potentes compuestos. Bajo este esquema, las plagas nunca son exterminadas por completo y la contaminación producida por el uso de agroquímicos puede actuar negativamente sobre el ser humano y otros organismos del ecosistema, originando problemas de salud pública y el deterioro del ambiente (Plenge *et al*, 2007).

El problema de la presencia de plaguicidas en el ambiente ha generado gran preocupación a nivel mundial, lo que ha llevado a organizaciones como la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (USEPA, por sus siglas en inglés) (USEPA, 2017), la Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura (FAO, por sus siglas en inglés) (FAO, 2017), Organización Internacional del Trabajo (OIT) y la Organización Mundial de Salud (OMS, 2017), a implementar normas y procedimientos

que establecen los límites máximos permitido de residuos de plaguicidas permitidos en agua corriente y para consumo humano, alimentos, aire y suelos (Molina *et al*, 2012).

## 2.1 Plaguicidas

Los plaguicidas son sustancias o mezclas de sustancias que se destinan a controlar plagas, incluyendo los vectores de enfermedades humanas y de animales, así como las especies no deseadas que causan perjuicio o que interfieren con la producción agropecuaria y forestal (Alatorre *et al*, 2017).

### 2.1.1 Clasificación de plaguicidas

Los plaguicidas pueden ser clasificados de acuerdo a la toxicidad, vida media, estructura química y/o uso. En 1978, la Organización Mundial de la Salud (OMS) estableció una clasificación basada en su peligrosidad o grado de toxicidad aguda, definida como la capacidad del plaguicida de producir un daño agudo a la salud a través de una o múltiples exposiciones, en un período de tiempo relativamente corto (Tabla 1). Esta toxicidad se mide a través de la dosis letal media (DL<sub>50</sub>) o de la concentración letal media (CL<sub>50</sub>), que varían de acuerdo a factores como la presentación del producto (sólido, gel, líquido, gas, polvo, etc.), la vía de entrada (oral, dérmica, respiratoria), la temperatura, la dieta, la edad y el género (Ramírez y Lacasaña, 2001). Por otro lado, también se clasifican por su vida media, en permanentes, persistentes, moderadamente persistentes y no persistentes (Tabla 2) o de acuerdo a su estructura química, los plaguicidas se clasifican en 12 familias. En la actualidad con el gran desarrollo de la industria agroquímica, existe un considerable número de familias químicas de plaguicidas, entre las cuales destacan las siguientes (Tabla 3) (Plimmer, 2001):

Tabla 1. Clasificación de los plaguicidas según su toxicidad expresada en DL50 (µg/g) (Ramírez y Lacasaña, 2001).

Clase	Toxicidad	Ejemplos
Clase IA	Extremadamente peligrosos	Paratión, dieldrín
Clase IB	Altamente peligrosos	Eldrín, diclorvos
Clase II	Moderadamente peligrosos	DDT, clordano
Clase III	Ligeramente peligrosos	Malatión

**Tabla 2.** Clasificación de los plaguicidas según su vida media de efectividad (Fuente: Ramírez y Lacasaña, 2001).

Persistencia*	Vida media**	Ejemplos
No persistente	De días hasta 12 semanas	Malatión, diazinón, carbarilo, diametrín
Moderadamente persistente	De 1 a 18 meses	Paratión, lannate
Persistente	De varios meses a 20 años	DDT, aldrín, dieldrín
Permanentes	Indefinidamente	Productos hechos a partir de Hg, As, Pb.

\*Capacidad de una sustancia o compuesto, de permanecer en un sustrato del ambiente en particular, después de que ha cumplido el objetivo por el cual se aplicó.

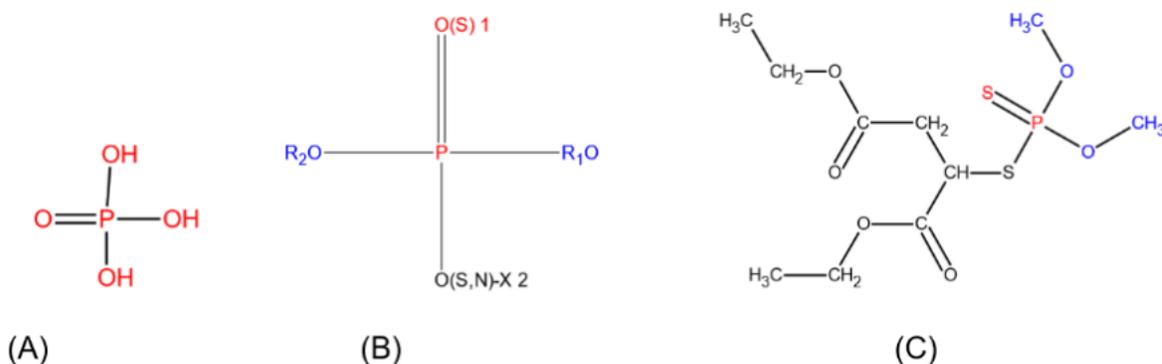
\*\*Lapso de tiempo necesario para que se degrade la mitad del compuesto o mezcla aplicada.

**Tabla 3.** Clasificación de los plaguicidas, según la familia química (Plimmer, 2001; Ramírez y Lacasaña, 2001).

Familias químicas	Ejemplos
Organoclorados	DDT, aldrín, endosulfán, endrín
Organofosforados	Bromophos, malatión, clorpirifos, dimetoato
Carbamatos	Carbaryl, methomyl, propoxur
Tiocarbamatos	Ditiocarbamato, mancozeb, maneb
Piretroides	Cypermethrin, fenvalerat, permethrin
Derivados	bipiridilos Cloromequat, diquat, paraquat
Derivados del ácido fenoxiacético	Dicloroprop, piclram, silvex
Derivados cloronitrofenólicos	DNOC, dinoterb, dinocarp
Derivados de triazinas	Atrazine, ametryn, desmetryn
Compuestos orgánicos del Estaño	Cyhexatin, dowco, plictrán
Compuestos inorgánicos	Arsénico pentóxido, obpa, fosfito de magnesio

## 2.2 Plaguicidas Organofosforados (OFs)

Los plaguicidas organofosforados son ésteres derivados del ácido fosfórico; generalmente presentan la siguiente fórmula química estructural (Figura 1):



**Figura 1.** A) Estructura del ácido fosfórico, B) Estructura genérica de los compuestos organofosforados, C). Estructura del malatión.

Donde los grupos R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> son grupos metilos o etilos, mientras que el grupo X puede ser alifático, homocíclico o heterocíclico. Dependiente de los átomos que se encuentren en la posición 1 y 2 el compuesto recibe diferentes denominaciones, las cuales se pueden resumir en la Tabla 4. Cuando el átomo que se une al fósforo es el oxígeno en la posición 1, los compuestos se denominan oxones, el cual es un potente inhibidor de la enzima colinesterasa y de otras esterases. Sin embargo, con el oxígeno en esta posición, también se favorece la hidrolisis del compuesto, en condiciones alcalinas. Para hacer estos compuestos más resistentes a la hidrolisis y por ende prolongar su vida media en el ambiente, muchos organofosforados presentan un átomo de azufre en vez del átomo del oxígeno, estos organofosforados se denominan Tiones. Los Tiones son inhibidores pobres de la acetilcolinesterasa, pero penetran las membranas biológicas más rápido que los oxones (Quenguan, 2015).

**Tabla 4.** Clasificación de los organofosforados (Anchirayco, 2008).

R <sub>1</sub> y R <sub>2</sub>	Radiales metilo o etilo
X	Características de cada compuesto
[1] O Oxones	[2] O Fosfatos [2] S Tiolatos [2] N Fosforoamidatos
[1] S Tiones	[2] O Tionatos [2] S Tiolotionatos

[1] grupos metilos  
[2] grupos etilos

Los principales OFs según la estructura química se clasifican en: fosfatos, fosforoamidatos, tiolatos y tiolotionatos (Tabla 5).

**Tabla 5.** Principales plaguicidas organofosforados (Quenguan, 2015).

Oxones		Tiones	
Fosfatos	Fosforoamidatos	Tiolatos	Tiolotionatos
Doclorvos		Diazinon	Malatión
Monocrotofos	Metamidofós	Clorpirifos	Dimetoato
Mevinfos		Paratión	Fosmet
Profenofos		Metil-paratión	Azinfos

Estos compuestos se han utilizado principalmente como insecticidas y herbicidas en el control de plagas en cultivos algodón, maíz, frijol, trigo, papa y hortalizas, contra insectos

domésticos y en el control interno y externo de parásitos del ganado (Bedmar, 2011). Son poco volátiles por poseer poca presión de vapor, son compuestos marcadamente apolares, la mayoría son escasamente solubles en agua, aunque con grandes diferencias de un compuesto a otro, y desde el punto de vista biológico tienden a disolverse en grasas. Por tal motivo, la piel, donde se encuentra una importante capa de tejido con elevado contenido de lípidos, puede constituirse en una importante vía de entrada. La estabilidad de los OFs depende del pH del medio; a pH alcalino y buena radiación se facilita la degradación que puede ser de días a algunos meses (Obiols, 1999).

Son actualmente los plaguicidas más utilizados en el norte de Sinaloa, por su eficacia y su mayor degradación en comparación con los organoclorados (Hernández y Hansen, 2011). La toxicidad de los plaguicidas organofosforados en insectos y mamíferos está generalmente asociada con la inactivación de la acetilcolinesterasa, la enzima que cataliza la hidrólisis rápida de la B acetilcolina (Biggar y Seiber, 1987). La inactivación es completada cuando el OFs reacciona con la enzima, fosforilando la porción hidroxil serina en el sitio activo de tal enzima. La acetilcolina es un importante neurotransmisor, que efectúa la transmisión del impulso nervioso a través de una unión sináptica. La acetilcolinesterasa es la responsable de regular la acción de la acetilcolina, para que dicho impulso se lleve a cabo de manera adecuada, de tal manera que cuando la acetilcolinesterasa se encuentra inhibida no existe la regulación del impulso nervioso (Ramos, 2004). La toxicidad aguda de los OFs en mamíferos varía en un rango que va desde altamente tóxicos (Paratión, Metamidafós, Monocrotofos, etc.) a muy seguros (Diazinón, Malatión, Acefate, etc.). Efectos indeseables a largo plazo, se han observado en mamíferos. Varios OFs son reconocidos como teratogénicos particularmente para embriones de aves, incluyendo compuestos considerados seguros como Malatión y Oiazinón (Biggar y Seiber, 1987).

### **2.2.1 impacto ambiental de los plaguicidas organofosforados**

El impacto nocivo de OFs en el ambiente radica en su movilidad en el suelo y volatilización, fenómenos que son favorecidos por las propiedades físicas de las moléculas: presión de vapor, coeficiente de partición octanol-agua, coeficiente de absorción, solubilidad en agua, entre otras (Falcon, 2010). Estudios señalan que cuando un plaguicida es aplicado a un cultivo, solamente alcanza al organismo “blanco” aproximadamente el 1%, mientras que el 25% es retenido en el follaje, el 30% llega al suelo y el 44% restante es exportado a la atmósfera y a los sistemas acuáticos por escorrentías y lixiviación (Solano, 2014).

Los residuos de plaguicidas organofosforados son arrastrados por las lluvias, contaminando las fuentes de aguas superficiales y subterráneas, donde se han encontrado meses después de su aplicación (Pérez *et al*, 2009). El deterioro de la calidad del agua es uno de los mayores problemas asociados con el uso de plaguicidas. Baddi y Varela (2008) señalan que esto puede ser debido a alguna de las siguientes causas: deriva ambiental, lixiviación y percolación hacia capas freáticas, lavado de equipos y elementos de aplicación en fuentes de agua, mala eliminación de desechos de plaguicidas y envases, rotura de envases y accidentes con transporte de productos hacia fuentes de agua, por aplicaciones aéreas cercanas a los ríos y lagos, por el uso indebido de estos productos como elementos de pesca.

### **2.3 Impactos de las fuentes de contaminación agrícolas**

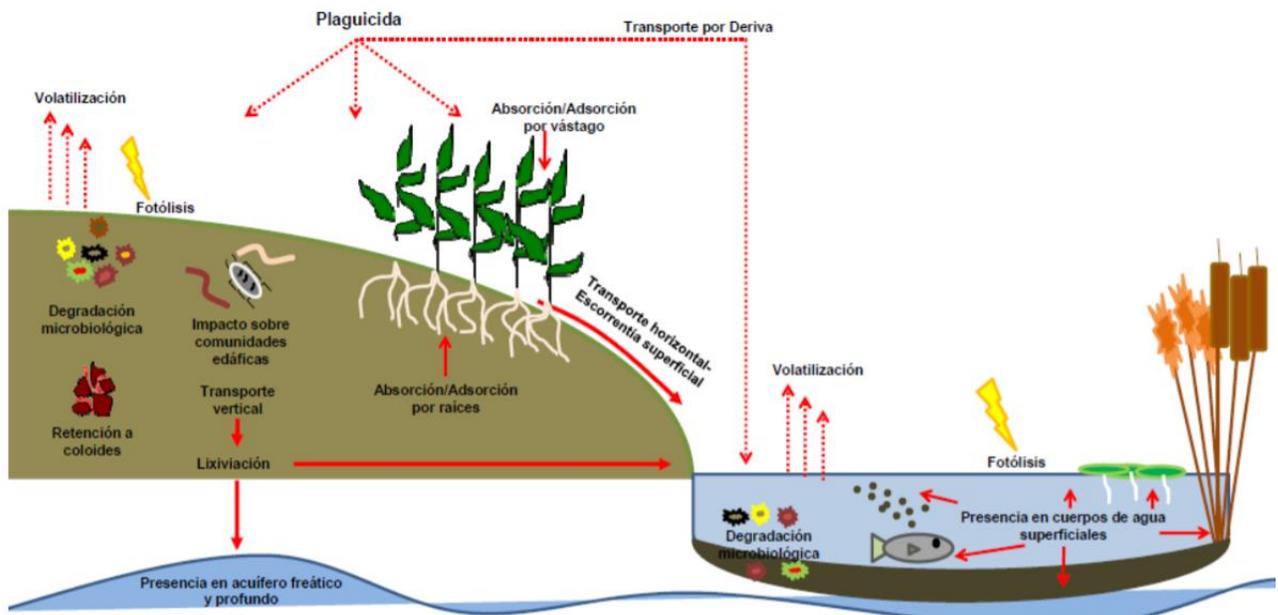
La agricultura utiliza el 70% de todas las fuentes de suministro de agua y es reconocida como una de las principales fuentes difusas de contaminación de las aguas dulces, estuarinas y costeras. Las diversas fuentes difusas causan contaminación por la descarga de residuos agrícolas y sedimentos a las aguas superficiales y subterráneas por efecto de la escorrentía que erosiona y causa pérdidas netas de suelo. Rodríguez y Espejel (2001) señalan que la agricultura constituye la principal fuente de la contaminación tóxica de los cuerpos de agua y es la segunda fuente en importancia de la contaminación de las áreas costeras después de las fuentes municipales. La actividad agropecuaria es una fuente de contaminación en crecimiento y es responsable de la introducción de fertilizantes (nutrientes), plaguicidas y sedimentos a las aguas costeras a

través de los drenes agrícolas (Escobar, 2002). Prácticamente todos los drenes que atraviesan áreas agrícolas presentan acumulación de plaguicidas tóxicos en la parte baja de sus cuencas (Karam, 2002).

## 2.4 Efectos de los plaguicidas sobre el medio ambiente

### 2.4.1 Destino ambiental de plaguicidas

El concepto de destino ambiental hace referencia a la partición, no deseada, de un plaguicida en las distintas matrices ambientales. Es un concepto intrínsecamente asociado a factores dinámicos, ya que la adsorción, el transporte y la degradación son procesos que se dan simultáneamente en condiciones naturales. Además, hay una gran variabilidad espacial y temporal de factores ambientales y de aplicación de plaguicidas, distintas dosis, concentraciones y frecuencias (Aparicio *et al*, 2015). En la Figura 2 se observa un esquema que representa de manera general la dinámica de distribución de los plaguicidas en los distintos compartimentos o matrices ambientales.



**Figura 2.** Esquema representativo del destino ambiental de los plaguicidas. (Fuente: Aparicio *et al*, 2015).

#### **2.4.2 Contaminación del suelo por plaguicidas**

El suelo es el principal reservorio de plaguicidas (Hernández-Soriano *et al*, 2007) y juega un papel importante en la distribución global y el destino de xenobióticos, por su una gran capacidad de retención, además, moviliza estos contaminantes a la atmósfera, las aguas subterráneas y los organismos (Zhang *et al*, 2013). El estudio del comportamiento de los plaguicidas en diferentes suelos es de interés desde el punto de vista ambiental y agrícola, debido a que estudios han demostrado que numerosos residuos de plaguicidas aparecen en otras zonas donde no se han aplicado o se encuentran acumulados a niveles inaceptables (Antonius *et al*, 2001). Gamón *et al* (2003) menciona que una amplia variedad de plaguicidas llega al suelo en la zona agrícola donde son aplicados, estos contaminantes pueden ser transportado en partículas del suelo a aguas superficiales y transportados a otras áreas. La contaminación exógena por aplicación directa o indirecta de los plaguicidas pueden resultar en una acumulación de sus residuos en suelo. Factores como las propiedades del suelo, los microorganismos, los patrones climáticos y las prácticas de manejo del suelo, pueden afectar la cinética de los procesos y el destino de un plaguicida en el suelo. Muchos de los plaguicidas o sus productos de degradación se retienen y se unen a la materia orgánica o la fracción mineral de arcilla del suelo. La degradación se realiza por procesos químicos, fotoquímicos o biológicos (Thorstensen y Lode 2001).

Pan *et al* (2016) señalan que las actividades agrícolas son las principales fuentes de contaminación de organofosforados en el medio ambiente, sin embargo, el conocimiento del estado de contaminación de estos plaguicidas en los suelos es limitado. El suelo agrícola podría recibir organofosforados tanto de insumos directos como de deposición atmosférica (Cabrerizo *et al*, 2011). El suelo también puede estar contaminado por aguas de riego agrícola y los organofosforados en el suelo podrían descargarse a aguas superficiales y lixiviar a aguas subterránea (Calderón-Preciado *et al*, 2011). Las emisiones del suelo también son una fuente importante de contaminación del aire. Por lo tanto, el suelo es un reservorio importante y una fuente de emisión secundaria de contaminantes orgánicos (Zhong y Zhu, 2013). Muchos estudios sugirieron que los residuos de plaguicidas absorbidos en el suelo podrían ingresar a los alimentos agrícolas a través de la absorción de las plantas y luego ser un riesgo para los mamíferos. Los

plaguicidas también pueden afectar a los microorganismos no objetivo en el suelo, lo que puede conducir a la supresión de microorganismos y al deterioro de la fertilidad del suelo (Niemi *et al*, 2009).

### **2.4.3 Contaminación del agua por plaguicidas**

La contaminación de las aguas subterráneas y superficiales con plaguicidas es un problema ecológico grave que requiere un tratamiento adecuado (Trajonov *et al*, 2018). La presencia de plaguicidas en agua puede tener consecuencias nocivas, tanto para los ecosistemas como para la salud humana (Lammoglia *et al*, 2017). De Gerónimo *et al* (2014) mencionan que la contaminación de agua por plaguicidas es normalmente de tipo difusa, y se moviliza a través de diferentes fuentes como escorrentía superficial, erosión, lixiviación y mala disposición de envases vacíos, lo que ocasiona que estos compuestos puedan ser detectados lejos de su punto de aplicación (Hernández y Hansen, 2011). Ongley (1996) menciona que pueden moverse por transporte tanto atmosférico como por escurrimiento durante lluvias o riego agrícola, contaminando agua y sedimentos. Para limitar el impacto negativo en los ecosistemas y la salud humana, se necesita una evaluación de la contaminación de los plaguicidas utilizados en los cultivos agrícolas (Boivin y Poulsen, 2016). Por lo que, de acuerdo con lo que mencionan Derbalah *et al* (2019), la determinación de las concentraciones de plaguicidas en aguas superficiales es considerada un primer paso hacia la evaluación del grado de contaminación de los ecosistemas, del riesgo tóxico hacia la biota y los seres humanos debido a su exposición, y de su dinámica en el ambiente. Por lo tanto, la contaminación del agua por plaguicidas constituye un problema a escala local, regional, nacional y mundial, debido al desconocimiento sobre los efectos que los plaguicidas pueden provocar a largo plazo sobre la biota y los seres humanos (Masiá *et al*, 2015).

## **2.5 Relación entre las propiedades fisicoquímicas de los plaguicidas y la dinámica ambiental**

Narváez *et al* (2012) señala que la persistencia de los plaguicidas en el ambiente está relacionada con la eficiencia de los procesos de transformación en condiciones naturales, que incluyen la biodegradación, la fotodegradación y la hidrólisis química. Estas

reacciones involucran la actividad enzimática de microorganismos, la luz ultravioleta y el pH del medio respectivamente (). Por otro lado, el transporte está relacionado con las propiedades fisicoquímicas de estas sustancias. Así el coeficiente de partición octanol/agua ( $K_{ow}$ ), el coeficiente de partición carbono orgánico/agua ( $K_{oc}$ ), el índice de potencial de lixiviación y la presión de vapor de los plaguicidas, son medidas que ayudan a determinar su destino en el suelo, en el agua o en el sedimento (Jekel y Reemtsma, 2006).

### 2.5.1 Coeficiente de partición octanol/agua $K_{ow}$

Es una medida de como una sustancia química se distribuye en dos solventes inmiscibles (Tabla 6). Está relacionada directamente con la afinidad lipídica de los plaguicidas. Así, valores altos indican alta afinidad con la fracción lipídica, fácil transporte a través de las membranas biológicas y por lo tanto alto potencial de bioacumulación (Narváez *et al*, 2012).

**Tabla 6.** Interpretación de los valores de log  $K_{ow}$  según la afinidad por el tejido graso (FAO, 2000).

Log KOW	Lipofilicidad
>5	Muy alta
3.5 a 5	Alta
1 a 3	Media
< 1	Baja

### 2.5.2 Coeficiente de adsorción de carbono orgánico $K_{oc}$

Es una medida de la tendencia de un compuesto a ser retenido por el sedimento o los complejos coloidales del suelo (Tabla 7). También se denomina coeficiente de partición suelo:agua, ya que determina la movilidad de los compuestos, si el valor es alto el plaguicida se fija con firmeza en la materia orgánica del suelo o en los sedimentos acuáticos, si es bajo tiende a incorporarse en la columna de agua, donde puede migrar hacia los acuíferos o aguas superficiales (Narváez *et al*, 2012). El  $K_{oc}$  es específico para cada plaguicida y es sumamente independiente de las propiedades del suelo.

**Tabla 7.** Interpretación de los valores de log K<sub>oc</sub> según la movilidad de los compuestos en el suelo (FAO, 2000).

Log K <sub>oc</sub>	Clasificación
<1	Sumamente móvil
1 a 2	Móvil
2 a 3	Moderadamente móvil
3 a 4	Ligeramente móvil
4 a 5	Escasamente móvil
>5	No es móvil

## 2.6 Riesgos para la salud por plaguicidas

Damalas y Eleftherohorinos (2011) señalan que a pesar de que los plaguicidas se elaboran bajo estrictos procesos regulatorios, para minimizar el impacto en la salud humana y el ambiente, actualmente la preocupación por los riesgos asociados a la salud se ha incrementado. Particularmente en aquellos que resultan por la exposición ocupacional, afectando principalmente a trabajadores de la industria química, agrícola y toda persona que mezcla, carga, transporta y aplica agroquímicos. Este grupo de trabajadores presenta una exposición y riesgo de intoxicación alto debido al contacto directo de con los xenobióticos (Ramírez y Lacasaña, 2001). Las intoxicaciones en la población ocurren principalmente por la exposición a alimentos de origen vegetal y animal y en menor grado por el consumo de agua y aire contaminado. Estas fuentes de intoxicaciones generalmente son crónicas (Masiá *et al*, 2015). Otras fuentes de exposición de menor grado son los productos industrializados de uso común, que contienen en sus formulados plaguicidas que afectan directa o indirectamente a la población, basado en lo anterior se afirma que no existe población exenta de la exposición a plaguicidas (Ramírez y Lacasaña, 2001).

Las vías de entrada de compuestos químicos al organismo pueden ser varias y simultáneas, siendo las más comunes la vía dérmica, la digestiva y la respiratoria (Ferrer, 2003). La mayoría de los plaguicidas que se usan en sector agrícola se aplican por aspersión de polvos o mezclas acuosas, dispersándose en el entorno y afectando a

trabajadores agrícolas que utilizan equipo de protección personal, acumulándose en aguas superficiales y suelos y en función de las condiciones atmosféricas son transportados por el aire a otros sitios. Las fumigaciones aéreas de plaguicidas pueden generar arrastre por el viento a varios kilómetros de distancia desde el sitio de aplicación (Butler-Ellis *et al*, 2016). Además, el potencial tóxico de estas sustancias puede acarrear un riesgo permanente a humanos y al ambiente (Harsimran y Harsh, 2014).

Asímismo Moreno-Villa *et al* (2012) señalan que en diversas investigaciones realizadas en distintas regiones demuestran en forma consistente que la dispersión de plaguicidas hacia poblaciones cercanas a los campos de cultivo deposita niveles importantes de xenobióticos tanto en el aire, como en polvo de calles, patios y viviendas. El riesgo de exposición a estos compuestos depende de las condiciones atmosféricas, los equipos de aspersión y la velocidad con que se aplica, así como el tipo y cantidad de plaguicida asperjado, la altura del cultivo y la forma de aplicación (Fritz *et al*, 2011, Butler-Ellis *et al*, 2016).

Respecto al impacto que los residuos de plaguicidas causan sobre la salud de los seres humanos Ross *et al* (2015) señalan que el riesgo dependerá en gran medida de la magnitud y frecuencia de la exposición, toxicidad de la sustancia, así como de la vulnerabilidad de grupos poblacionales, principalmente niños y adultos mayores, a dichos compuestos. La población no expuesta ocupacionalmente a plaguicidas puede presentar daño a la salud, como resultado a la exposición crónica de pequeñas cantidades. Estos efectos son conocidos como de largo plazo, debido a que tardan años en manifestarse clínicamente, como es el caso de: cáncer, efectos neurotóxicos, endócrinos, reproductivos y otros (Butler-Dawson *et al*, 2016).

## **2.7 Metodologías de evaluación de impacto ambiental (EIA) de plaguicidas**

Levitan (1997) señala que las evaluaciones de impacto ambiental (EIA) son medidas o estimaciones de las consecuencias de una acción, en este caso la aplicación de productos o prácticas de control de plagas, en uno o más parámetros ambientales. Las EIA pueden ser simplemente métodos para identificar cambios en el medio ambiente, o también pueden evaluar la magnitud y la importancia de estos cambios. De acuerdo con Levitan (1997) las metodologías de EIA incluyen:

- Simulación de efectos ambientales, ya sea mediante modelos informáticos o en microcosmos o mesocosmos físicos.
- Muestreo, monitoreo y seguimiento de los cambios en los indicadores biofísicos (indicadores como la diversidad de especies, la tasa de respiración del suelo y los niveles químicos en el medio ambiente).
- Encuestas y métodos de investigación cualitativa, que incluyen observación, entrevistas y acción participativa, con presentación tabulada o descriptiva de los resultados.
- Clasificación del alcance y la gravedad de los impactos de los plaguicidas en uno o más indicadores ambientales.

La metodología de evaluación de impacto ambiental de plaguicidas describe un sistema genérico de índices, con umbrales biológicos y ecológicos de las variables ambientales, que definen las categorías de impacto. Permite comparar impactos de opciones similares, como plaguicidas, prácticas de manejo y zonas agrícolas (Levita, 1997; Riha *et al*, 1998).

Para el monitoreo ambiental es necesario la medición directa de los plaguicidas en distintas matrices (agua, suelo, material particulado y alimentos). En ello, se presentan dificultades metodológicas, debido a la complejidad del sistema analizado, costo y tiempo (Damalas y Eleftherohorinos, 2011). De Gerónimo *et al* (2014) señalan que la detección y cuantificación de trazas de plaguicidas en las matrices ambientales requieren de métodos analíticos altamente sensibles y específicos. Usándose técnicas de cromatografía líquida y de gases, que requieren equipos costosos, personal altamente calificado y un previo tratamiento de las muestras. Actualmente, estos métodos se acoplan a la espectrometría de masas con cromatografía líquida de ultra alta resolución (UHPLC por sus siglas en inglés).

Muhammetoglu *et al* (2010) señalan que existen indicadores de riesgos basados en la información toxicológica y en las características físicas y químicas de los distintos

plaguicidas. Estos indicadores sirven de guía a los agricultores, así como para la implementación de políticas de desarrollo. A pesar de que existe incertidumbre en la capacidad de los indicadores para poder estimar la toxicidad, proporcionan una valiosa información rápida y sencilla, en comparación los muestreos y análisis de plaguicidas en las diversas matrices ambientales.

## **2.8 Clorpirifos**

Clorpirifos (O, O-dietil O-3,5,6-tricloro-2-piridilo fosforotioato) es un sólido blanco de apariencia cristalina y de aroma fuerte, en la Tabla 8 se describen sus características fisicoquímicas, no se mezcla bien con el agua, de manera que generalmente se mezcla con líquidos aceitosos antes de ser aplicado, se utiliza ampliamente para el control de plagas en la agricultura (Lemus y Abdelghani, 2000). Clorpirifos es uno de los insecticidas organofosforados más utilizados en todo el mundo para disminuir los daños causados por insectos y ácaros en varios cultivos importantes, como el frijol, el maíz, la alfalfa, el trigo, los cítricos y las verduras, entre otros (Solomon *et al*, 2014). Entra al medio ambiente a través de la aplicación directa a cosechas, prados, animales domésticos, viviendas y sitios de trabajo. También puede entrar por volatilización, derrames y la eliminación de desechos de clorpirifos (ATSDR, 2016).

La Agencia para Sustancias Tóxicas y Registro de Enfermedades (ATSDR, 1997) señala que cuando clorpirifos se ha aplicado al suelo, por lo general, permanece en el área donde fue aplicado porque se adhiere firmemente a las partículas del suelo. Por lo anterior, existe poca probabilidad de que clorpirifos se desprenda de las partículas de suelo y se movilice a sistemas locales de agua. Si clorpirifos entrara a las aguas naturales, será en bajas concentraciones y permanecerá por encima o cerca de la superficie, para después evaporarse, dado que su solubilidad es baja. La Volatilización es la principal manera en que se propaga clorpirifos una vez aplicado. Cuando entra clorpirifos al ambiente (suelo, agua y aire) se descompone fácilmente por efecto de la luz solar, de bacterias u otros procesos químicos (ATSDR, 1997). ATSDR (2016) señala que clorpirifos puede entrar en el cuerpo por la boca, los pulmones y la piel, después de ser bebido o ingerido pasa rápidamente de los intestinos al torrente sanguíneo, el cual lo distribuye al resto del cuerpo. La USEPA recomienda que los niños no beban agua con

niveles de clorpirifos mayores de 0.03 miligramos por litro de agua (0.03 mg/L) por períodos de 1-10 días. Asimismo, la Administración de Alimentos y Drogas (FDA) ha establecido límites de tolerancia para el clorpirifos en productos agrícolas de 0.05 a 15 partes de clorpirifos por millón de partes de alimento (0.05-15 ppm) (ATSDR, 2016).

Solomon *et al* (2014) señalan que el principal modo de acción de los insecticidas organofosforados, como el clorpirifos, es bien conocido y se ha caracterizado en mamíferos y en organismos acuáticos, particularmente peces. Clorpirifos inhibe la enzima acetilcolinesterasa en las uniones sinápticas del sistema nervioso. Como resultado de esta inhibición, la acetilcolina acumulada en la sinapsis provoca una estimulación repetida e incontrolada del axón postsináptico. La interrupción del sistema nervioso que resulta es el efecto secundario que causa la muerte del animal. Muchos estudios han evaluado el efecto del clorpirifos sobre la salud y seguridad de los mamíferos (Clegg y Gemert, 1999). El riesgo dietético crónico para los seres humanos se ha evaluado utilizando una dosis de referencia (RfD) de colinesterasa (ChE) conocida por no tener un efecto perceptible en humanos (0.03 mg kg<sup>-d</sup>) y un factor de incertidumbre de 10 veces calculado por la USEPA (0.003 mg kg<sup>-d</sup>) (USEPA, 1995; IRIS, 2007). La ingesta diaria aceptable (IDA) estimada para humanos es de 0-0.01 mg kg<sup>-d</sup> de acuerdo con la OMS en 1999. La IDA se basó en un nivel sin efectos adversos observados (NOAEL) de 1 mg/kg/día sobre la actividad de ChE cerebral en un estudio con animales utilizando un factor de seguridad de 100 veces y en un NOAEL de 0.1 mg/kg/día para la inhibición de la ChE de eritrocitos actividad en sujetos humanos expuestos durante nueve días utilizando un factor de seguridad de 10 (Sun y Chen, 2008). Según un estudio de Farag *et al* (2003), clorpirifos inhibe el desarrollo en ratas que reciben 25 mg/kg/d. Tian *et al* (2005) sugirió que el clorpirifos es teratogénico y embrionario tóxico en ratones en dosis inferiores a las que causan una significativa toxicidad en estudios previos con roedores. Clorpirifos tiene baja solubilidad en agua (Kidd y James, 1991). Los estudios de Karen *et al* (1998) indican que algunos macrófitos acuáticos pueden absorber clorpirifos y ayudar a retirarlos del ambiente acuoso. Kales *et al.* (1999) demostraron que clorpirifos se degrada rápidamente en el ecosistema marino. Sin embargo, Kammerbauer y Moncada (1998) reportaron la presencia de clorpirifos residuos en muestras de agua de río y en tejidos de peces criado en zonas agrícolas. Sun *et al* (2006) indican que la exposición del consumidor a las dosis clorpirifos no exceden los valores de la IDA (estimado en 0.01 mg/kg/día), se necesitan

más estudios para identificar otras posibles fuentes de residuos en los alimentos, ya que los datos de continuación por plaguicidas organofosforados son limitados.

**Tabla 8.** Características fisicoquímicas de clorpirifos (INECC, 2021a; Gebremariam *et al*, 2011).

Características fisicoquímicas	
Masa molecular	350.6
Punto de ebullición	160 °C
Punto de fusión	42 °C
Densidad relativa	1.398 a 43.5 °C
Solubilidad de agua	0.4 mg/L a 23 °C
Presión de vapor	2.02X10 <sup>-5</sup> mmHg a 25 °C
Coefficiente de partición octanol/agua	como log K <sub>ow</sub> : 4.96
Coefficiente de absorción del suelo, K <sub>oc</sub>	652-30,381 L/kg
Absorción en sedimento acuático, K <sub>oc</sub>	3,000-25,565 L/kg

## 2.9 Dimetoato

Dimetoato (O, O-dimetil S- N-metilcarbamoilmetil fosforoditioato) es un insecticida organofosforado de contacto y sistémico que se utiliza en la agricultura y áreas urbanas debido a su alta eficacia y rápida degradación ambiental (Rani y Sud, 2014). En la Tabla 9 se describen sus características fisicoquímicas. Se registró en 1962 y se ha utilizado para controlar una amplia gama de insectos (Mirajkar *et al*, 2005). El dimetoato en estado puro, es un sólido cristalino blanco con olor a mercaptano. A temperatura ambiente, es estable en soluciones acuosas de pH 2-7 e inestable en condiciones alcalinas. Tiene baja afinidad por los suelos y moderada afinidad a la materia orgánica. Es susceptible a la hidrólisis en condiciones ácidas, es moderadamente estable a la degradación microbiana y no es volátil como lo refleja su baja presión de vapor (USEPA, 2008). El dimetoato se degrada con una vida media de aproximadamente 2-4 días, según las condiciones del suelo. Se descompone en el medio ambiente en dos semanas, es altamente tóxicos para las abejas melíferas, las aves y los invertebrados de agua dulce (USEPA, 2006). Es muy soluble en agua (25 gr/L a 21°C). Aunque dimetoato es un plaguicida bastante antiguo, hay muy pocos estudios disponibles sobre su comportamiento de adsorción y desorción en suelos (Vagi *et al*, 2010). La presencia de residuos de dimetoato ha sido reportada en aguas subterráneas y suelos (Batista *et al*, 2002). Debido a que es altamente soluble en agua y tiene baja persistencia en el suelo, el potencial de escurrimiento hacia las aguas

superficiales y/o lixiviación hacia las aguas subterráneas es alto. Sin embargo, se necesita un conocimiento profundo sobre el destino ambiental del dimetoato para mitigar los impactos negativos que tiene sobre el ambiente (Rani y Sud, 2014).

El dimetoato se absorbe desde el tracto gastrointestinal, los pulmones y a través de la piel. La exposición general de la población a dimetoato puede ocurrir al comer alimentos tratados con el plaguicida o al beber agua. La FDA ha detectado dimetoato en muestras de alimentos analizadas como parte del estudio de dieta total que controla los alimentos de los EE. UU. (FDA, 2006). El Centro para el Control y la Prevención de Enfermedades (CDC, por sus siglas en inglés) (CDC, 2016) señala que entre los aplicadores y formuladores de plaguicidas, la exposición al dimetoato puede ocurrir por contacto con la piel o por inhalación de aerosoles o polvo. Los trabajadores de los campos tratados pueden estar expuestos a dimetoato por contacto con la piel.

Se desconocen los efectos en la salud humana del dimetoato a dosis ambientales bajas o en niveles biomonitorizados de exposiciones ambientales bajas. Las dosis altas de dimetoato, y otros plaguicidas organofosforados inhiben las enzimas acetilcolinesterasas en el sistema nervioso, lo que resulta en un exceso de acetilcolina en las terminales nerviosas (CDC, 2016). Los síntomas colinérgicos agudos incluyen náuseas, vómitos, debilidad, parálisis y convulsiones. El dimetoato tiene una toxicidad aguda moderada en los mamíferos (por ejemplo, el LD<sub>50</sub> en ratones y ratas es de 150 y 400 mg/kg de peso corporal, respectivamente) (IPCS, 1989).

Los estudios de carcinogenicidad en animales han sido inconsistentes, con tumores de bazo, piel y sistemas linfáticos en ratas macho pero no hembras, y tumores de pulmón y linfoma en ratones macho y tumores de hígado en ratones hembra. El dimetoato se considera mutagénico, pero no es un teratógeno (Van *et al*, 2016). La toxicidad reproductiva se observó a dosis que también causaron una toxicidad materna manifiesta (IPCS, 2003). La USEPA clasificó el dimetoato como un posible carcinógeno humano.

**Tabla 9.** Características fisicoquímicas de dimetoato (INECC, 2021b).

Características fisicoquímicas	
Masa molecular	229.2
Punto de ebullición	107 °C a 0.5 mm de Hg
Punto de fusión	49 °C
Densidad relativa	1.277 a 65 °C
Solubilidad de agua	23.8 g/L a 20 °C
Presión de vapor	1.1 mPa a 25 °C
Coefficiente de partición octanol/agua	como log Kow: 0.8

### **3. Evaluación de la contaminación por clorpirifos y dimetoato en agua y sedimento procedentes de drenes agrícolas de Ahome y Guasave, Sinaloa.**

#### **3.1 Resumen**

Poco se sabe sobre el transporte y destino de clorpirifos y dimetoato en sistemas de drenaje agrícola del norte de Sinaloa. En esta investigación se evaluó la variación espacial y temporal de la concentración de clorpirifos y dimetoato en agua y sedimentos de dos drenes agrícolas, y se estimó el riesgo a la vida acuática. Agua y sedimento se tomaron en los drenes Buenaventura y Burrión. El análisis se realizó con un cromatógrafo de líquidos de alta resolución (HPLC, por sus siglas en inglés) y la estimación de riesgos a la vida acuática se efectuó en un marco de referencia internacional. En agua, la concentración más alta de clorpirifos en el dren Buenaventura fue de 5.49 µg/L y en el dren Burrión de 3.43 µg/L. Dimetoato se cuantificó solo una vez en ambos drenes (0.44 µg/L y 0.49 µg/L). En sedimento solo se cuantificó clorpirifos en el dren Burrión (242 µg/kg). Las concentraciones de clorpirifos superaron los criterios de calidad agua, lo que representa un peligro para el medio ambiente y la salud humana, ya que ambos drenes descargan en el Golfo de California y se utilizan para la captura de especies comerciales como la (*Mugil cephalus*) y el cauque (*Macrobrachium americanum*).

#### **3.2 Introducción**

El estado de Sinaloa es uno de los principales productores de granos y hortalizas de la República Mexicana. Los cultivos que más se desarrollan son: maíz, frijol, papa, garbanzo, cártamo, trigo, sorgo y hortalizas (SIAP, 2019). Esta región se distingue por sus prácticas agrícolas altamente tecnificadas con la presencia de dos ciclos agrícolas en un año. Dichas prácticas agrícolas incluyen el uso de plaguicidas químicos para la prevención y control de plagas. Martínez-Valenzuela *et al*, (2015), así como Hernández y Hansen (2011), señalan que el grupo de plaguicidas más utilizado en la región norte del estado es el de los organofosforados, siendo clorpirifos, dimetoato, malatión, monocrotofos y paratión metílico los plaguicidas que más se aplican. Plaguicidas que presentan una toxicidad variable, de medianamente tóxicos hasta extremadamente

tóxicos para los humanos y la vida silvestre, además bajo condiciones ambientales naturales son difíciles de degradar (Nasrabadi *et al*, 2010). Clorpirifos y dimetoato son utilizados en Sinaloa para el control de plagas en los cultivos de granos y hortalizas (Leyva-Morales *et al*, 2014); ambos compuestos son del grupo toxicológico III; Clorpirifos presenta gran afinidad por los componentes del suelo y de sedimentos; dimetoato es altamente soluble en agua (INECC, 2021 a,b). Karam *et al* (2004) señalan que la mayoría de los plaguicidas empleados en el estado de Sinaloa tienen una acción teratogénica y afectan los sistemas nervioso, endocrino e inmunológico, considerándose generadores potenciales de enfermedades como cáncer, asma e infertilidad. En este sentido, se ha reportado que el uso inadecuado de los plaguicidas implica un efecto negativo sobre el ser humano y el ecosistema, originando problemas de salud pública y deterioro ambiental (Benítez-Díaz y Miranda-Contreras 2013; Plenge-Tellechea *et al*, 2007). Por otro lado, la aspersión de plaguicidas en los terrenos agrícolas ocasiona que una parte de estos queden adheridos a partículas de suelo y partículas suspendidas en agua, de esta manera migran desde los terrenos de cultivo hacia los drenes agrícolas, permitiendo su movilización hasta los ecosistemas acuáticos (Gebremariam *et al*, 2012). En Sinaloa, en agua y sedimento de drenes agrícolas, se ha evaluado la presencia de plaguicidas encontrando concentraciones de una amplia variedad de estos (García- de la Parra *et al*, 2012; Moeder *et al*, 2017). Sin embargo, los estudios de plaguicidas organofosforados en drenes agrícolas principalmente se han realizado en el centro del estado y poco se sabe sobre el transporte y destino de estos compuestos en sistemas de drenaje agrícola en la parte norte.

El objetivo de la presente investigación fue evaluar la variación espacial y temporal de la concentración de clorpirifos y dimetoato, así como estimar el riesgo a la vida acuática, en agua superficial y sedimentos, de dos drenes agrícolas ubicados en los distritos de riego 063 y 075; una de las principales zonas de producción de granos y hortalizas en México.

### **3.3 Materiales y métodos**

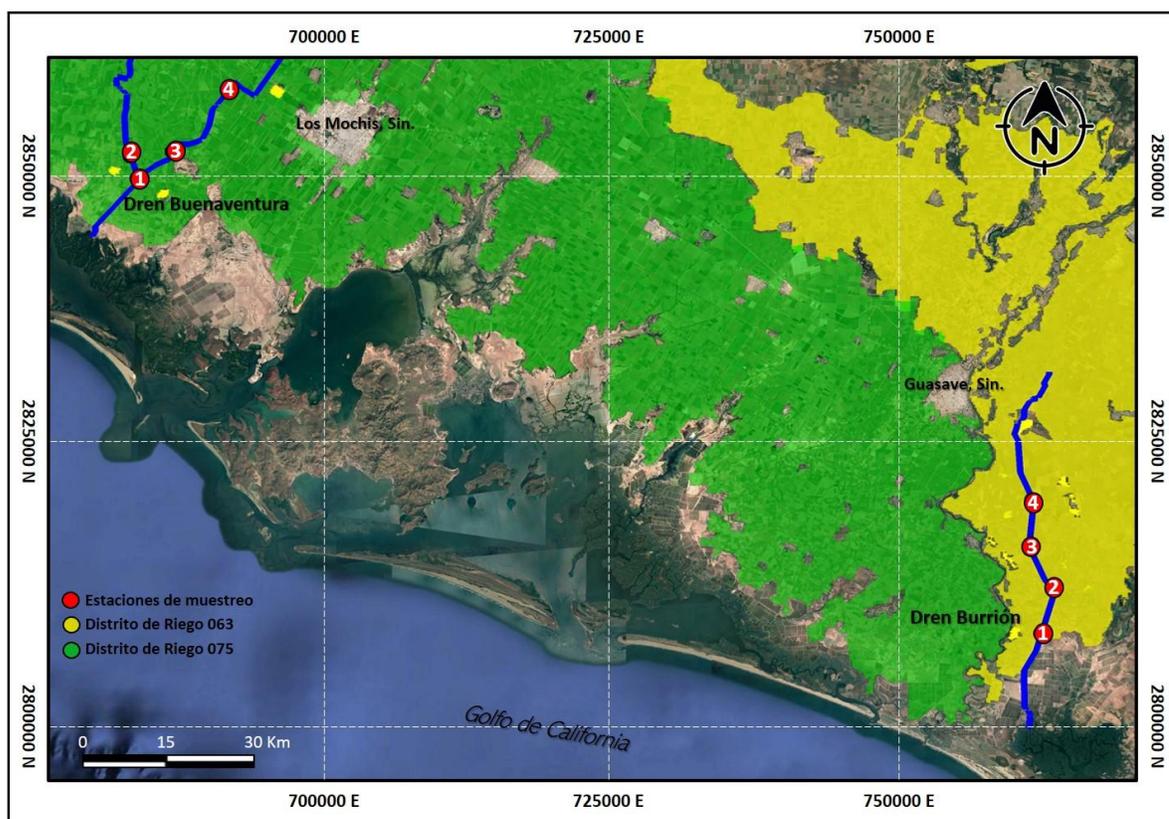
#### **3.3.1 Área de estudios**

El área de estudio comprendió la parte baja de los drenes agrícolas Buenaventura y Burrión, en esta zona se desarrolla una alta actividad agrícola, donde el uso de agroquímicos (fertilizantes y plaguicidas) son frecuentes para el combate y control de plagas. Destaca el cultivo de granos (maíz, frijol y garbanzo) y de hortalizas (tomatillo, tomate, pepino, etc). El dren colector Burrión se ubica en el municipio de Guasave, Sinaloa, pertenece al distrito de riego (DR) 063, en la parte baja de la subcuenca RH10Ea de la cuenca del Río Sinaloa (Figura 3). La longitud total del dren es de aproximadamente 38.7 km. Descarga sus aguas en el estero Playa Colorada, en el Golfo de California. El dren colector Buenaventura se ubica en el municipio de Ahome, Sinaloa, pertenece al DR 075, en la parte baja de la subcuenca RH10Ea de la cuenca del Río Fuerte (Figura 2). La longitud total del dren es de aproximadamente 32.5 km. Descarga sus aguas en la bahía de Santa María, en el Golfo de California. El ancho promedio de ambos drenes es de 10 m y presentan una alta densidad de vegetación acuática, principalmente de Tule (*Typha domingensis*). A lo largo de su trayectoria, en los drenes se descargan aguas residuales municipales sin tratamiento, descargas puntuales y no puntuales agrícolas. El clima en esta región es de tipo semi-árida BW (h), en la franja de transición entre los climas semi seco muy cálido BS (h´) y muy seco y cálido BW (h´) con lluvias de verano y de invierno de acuerdo con la clasificación de Köppen modificada por García (1988). El promedio anual de precipitación es de 365 a 450 mm, un tercio de las lluvias se presentan en los meses de agosto y septiembre. La evaporación anual es cercana a los 2,000 mm, con un máximo de 2,498 y un mínimo de 1,358 mm. La temperatura ambiente promedio anual es de 23.5 °C (Lyle-Fritch, 2007).

#### **3.3.2 Muestreo de agua y sedimento.**

Las muestras se tomaron en julio y noviembre de 2018, así como en febrero y junio de 2019, en cuatro estaciones ubicadas en los drenes agrícolas Buenaventura y Burrión. La distribución espacial de las estaciones de muestreo se eligió en base la accesibilidad del sitio, la proximidad con poblaciones y de la zona agrícola. Además, se ubican en la cuenca baja de los drenes, donde se acumulan las aguas antes de ser descargadas en la zona costera.

El primer muestreo se realizó en julio de 2018, época de la transición seca-lluviosa antes de la actividad agrícola. El segundo muestreo en noviembre de 2018, al inicio de la temporada agrícola en ambos DR. El tercer muestreo se llevó a cabo en febrero de 2019, durante la época de mayor actividad agrícola y, por lo tanto, la de mayor aplicación de plaguicidas. El cuarto y último muestreo tuvo lugar en el mes de junio de 2019, al final de la temporada agrícola.



**Figura 3.** Ubicación de las estaciones de muestreo en los drenes Buenaventura y Burrión.

El material utilizado en el muestreo fue lavado con detergente neutro, enjuagado con agua desionizada y secado a 100 °C, posteriormente, purificado con acetona grado HPLC, y nuevamente sometida a 100 °C para eliminación de residuos de solventes e impurezas. Las muestras de agua se colectarán en frascos de vidrio ámbar con tapa de teflón; los frascos no se enjuagaron previamente con la muestra. Las muestras se almacenaron a 4 °C desde el momento del muestreo hasta el de extracción. La extracción

se realizó dentro de los 7 días posteriores a su colección y se analizaron completamente dentro de los 40 días posteriores a la extracción (USEPA, 1992).

Las muestras de sedimentos se obtuvieron de forma manual, a 10 cm de profundidad, fueron puestas en recipientes de vidrio y se almacenaron en congelación hasta su análisis. Para llevar a cabo la extracción de los plaguicidas en los sedimentos, primero se secaron a 60 °C y se pasaron a través de la malla No. 120.

En los sitios de muestreo se evaluaron parámetros físicos y químicos en agua; temperatura (T), conductividad eléctrica específica (CE), oxígeno disuelto (OD) y el potencial de hidrógeno (pH) del agua, con una sonda multiparamétrica (Professional Plus, YSI, OH EUA). Para la medición de fosfatos y nitratos se utilizó un espectrofotómetro marca Hach, modelo DR 3900. Los sólidos suspendidos totales (SST) se midieron acorde a la metodología NMX-AA-034-SCFI-2015. En sedimentos se evaluó materia orgánica (MO) por el método de Walkly y black (1934).

### **3.3.3 Análisis de clorpirifos y dimetoato en agua y sedimento.**

#### **a) Reactivos**

Los solventes empleados para el proceso de extracción y purificación fueron diclorometano grado HPLC (99.8 % de pureza, JT Baker) y metanol grado HPLC (99% de pureza, Sigma-Aldrich). Los estándares de referencia empleados fueron clorpirifos y dimetoato con pureza de 99.5 y 98.3 %, respectivamente, marca Chem Service, Inc. El límite de detección de clorpirifos fue de 0.054 µg/L y para dimetoato de 0.171 µg/L. En tanto el límite cuantificación de clorpirifos fue 0.153 µg/L y para dimetoato de 0.519 µg/L.

La cristalería fue lavada con detergente neutro, enjuagado con agua desionizada y secada a 100 °C, posteriormente, purificado con acetona grado HPLC, y nuevamente sometida a 100 °C para eliminación de residuos de solventes e impurezas.

#### **b) Extracción de plaguicidas en agua**

La extracción y análisis de plaguicidas se realizó acorde al método 614.1 (USEPA,1992). Se transfirieron las muestras de agua (1000 ml) a un embudo de separación de 2L. Se

adicionaron 40 mL de cloruro de metileno al recipiente que contenía la muestra, se agitó durante 1 minuto para enjuagar su superficie interna. Posteriormente se transfirió el disolvente al embudo de separación y se inició la extracción de la muestra agitando el embudo por 1 min con periódicas aperturas de la llave para liberar presión ejercida por el cloruro de metileno. Se dejó en reposo el embudo hasta la separación de las fases durante 5 minutos. Se colectó el extracto de cloruro de metileno en un matraz Erlenmeyer de 250 mL. Enseguida se adicionó un volumen de 40 mL de cloruro de metileno al embudo de separación y se repitió el procedimiento de extracción, combinando los extractos en el matraz Erlenmeyer. Finalmente se realizó una tercera extracción siguiendo el mismo procedimiento. Para recuperar la mayor cantidad posible de los plaguicidas el matraz Erlenmeyer se enjuagó con 30 mL de cloruro de metileno. Finalmente, el extracto se filtró a través de una malla de nylon 0.45  $\mu\text{m}$ . El extracto se concentró en un rotoevaporador a  $45 \pm 2^\circ\text{C}$ , con vacío. El concentrado se resuspendió en 1.5 mL de metanol y se transfirió a un vial para su almacenamiento. El análisis de residuos clorpirifos y dimetoato se realizó utilizando un HPLC (Marca Shimadzu, modelo Prominence), con columna Kromasil C<sub>18</sub>, de 250 X 4.6 mm. Se utilizaron las condiciones cromatográficas que se muestran en la Tabla 10.

**Tabla 10.** Condiciones cromatográficas utilizadas para la detección de Clorpirifos y Dimetoato en muestras de agua y sedimento de los drenes agrícolas Buenaventura y Burrión.

Condiciones cromatográficas	Clorpirifos	Dimetoato
Longitud de onda (nm)	247	220
Flujo (mL/min)	1	1
Volumen de inyección ( $\mu\text{L}$ )	20	20
Temperatura ( $^\circ\text{C}$ )	40	35
Tiempo de retención (min)	15.3	8.9
Fase móvil	Metanol 80%	Metanol 40%

La identificación de compuestos se realizó a partir de sus tiempos de retención y la cuantificación se basó en la medición de la altura de los picos/área, así como, por la comparación con los resultados de los estándares de referencia. Se utilizaron blancos de proceso y controles positivos para determinar la calidad durante los procesos de detección y cuantificación.

### **c) Extracción de plaguicidas en sedimento**

De acuerdo a la metodología descrita por Masís *et al.* (2008), se pesaron 25 g de sedimento deshidratado, tamizado y homogeneizado para hacer 3 extracciones sucesivas con 40 ml de cloruro de metileno y sonificación por 15 min a temperatura ambiente. El extracto se sometió a filtración simple con papel whatman # 1 y posteriormente se filtró en equipo Millipore a través de una malla de nylon de 0.45  $\mu\text{m}$ . Esta fracción se concentró en el rotoevaporador y se resuspendió en 1.5 mL de metanol. El análisis de residuos de clorpirifos y dimetoato se realizó utilizando un HPLC (Marca Shimadzu, modelo Prominence), con columna Kromasil C<sub>18</sub>, de 250 X 4.6 mm. Se utilizaron las condiciones cromatográficas que se muestran en cuadro 3. La identificación de compuestos se realizó a partir de sus tiempos de retención y la cuantificación se basó en la medición de la altura de los picos/área, así como, por la comparación con los resultados de los estándares de referencia. Se utilizaron blancos de proceso y controles positivos para determinar la calidad durante los procesos de detección y cuantificación.

Los parámetros físicos y químicos medidos en agua fueron comparados con los Criterios Ecológicos de Calidad de Agua (CECA) (DOF, 1989). Para la estimación de riesgos para la protección de la vida acuática, por exposición a clorpirifos y dimetoato, se utilizaron marcos de referencia internacional, ya que no existe un marco de referencia en México. Para clorpirifos en agua se utilizaron los marcos de referencia de la U.S. Environmental Protection Agency (USEPA 1986) y del Canadian Council of Ministers of the Environment (CCME, 2008). Para dimetoato en agua se utilizó la referencia del Canadian Council of Ministers of the Environment (CCME, 1993). Para determinar la calidad de sedimentos para la protección de la vida acuática no se encontró con un criterio de referencia.

Los datos se sometieron a la prueba de normalidad de Shapiro-Wilks y se realizó una prueba de rangos múltiples para comparar las concentraciones de plaguicidas entre los drenes agrícolas ( $p \leq 0.05$ ).

### 3.4 Resultados y discusión

Los valores promedio y las desviaciones estándar de los parámetros físicos y químicos medidos en agua se presentan en la Tabla 11. En los drenes Buenaventura y Burrión la temperatura media del agua superficial fue de  $25.2 \pm 0.4^{\circ}\text{C}$  y de  $24.9 \pm 0.7^{\circ}\text{C}$ , respectivamente. La temperatura máxima en ambos drenes se presentó en junio de 2019 ( $29 \pm 0.5^{\circ}\text{C}$  y  $28 \pm 1.3^{\circ}\text{C}$ , respectivamente). El pH promedio del agua en ambos drenes vario entre  $6.7 \pm 0.3$  y  $8.2 \pm 0.1$ , presentando una tendencia de incremento hacia aguas abajo, próximas a la línea de costa.

En el dren Buenaventura, en todos los meses de muestreo, se presentaron valores de  $\text{CE} > 3000 \mu\text{s/cm}$ . En noviembre de 2018 y febrero de 2019, en el dren Burrión se presentaron  $\text{CE}$  promedio entre 700 y  $3000 \mu\text{s/cm}$ . En el resto de los meses se presentaron  $\text{CE} > 3000 \mu\text{s/cm}$ . La clasificación de calidad de agua para riego según la FAO (Ayers y Westcot, 1985), especifica grado de restricción de uso ligera a moderada para  $700 \mu\text{s/cm} < \text{CE} < 3000 \mu\text{s/cm}$  y grado severo para  $\text{CE} > 3000 \mu\text{s/cm}$ .

La concentración promedio de OD en los dos drenes varió entre 2.9 y 6.1 mg/L. En todos los meses de muestreo, a excepción de febrero de 2019, en el dren Buenaventura y dren Burrión, el OD presentó concentraciones menores que 5 mg/L, nivel mínimo recomendado para la protección de la vida acuática en los CECA (DOF, 1989).

La concentración de  $\text{PO}_4\text{-P}$  en las muestras de agua de ambos drenes varió entre 0.3 y 1.23 mg/L; concentraciones mayores a 0.1 mg/L, es el nivel máximo recomendado en los CECA para prevenir el desarrollo de especies biológicas indeseables y para controlar la eutroficación acelerada (DOF, 1989).

Los  $\text{NO}_3^-$  oscilaron entre 0.9 y 7.8 mg/L en ambos drenes. La concentración de SST varió entre 31.7 y 149.9 mg/L en ambos drenes; valores menores a lo establecido en los CECA, donde la concentración máxima para la protección de la vida acuática es 500 mg/L (DOF, 1989).

En promedio, el contenido de M.O. en sedimentos del dren Buenaventura fue de  $1.71 \pm 0.5$  % y para el dren Burrión de  $3.03 \pm 0.3$  %, estos valores están por encima a lo reportado en los suelos de la zona ( $0.5$  a  $3.7$  mg kg<sup>-1</sup>), señalan González-Márquez y Hansen en (2009), esto sugiere un importante aporte de materia orgánica de las actividades agrícolas por la erosión de los suelos, al igual que del vertimiento de aguas residuales domésticas de las poblaciones cercanas a los drenes.

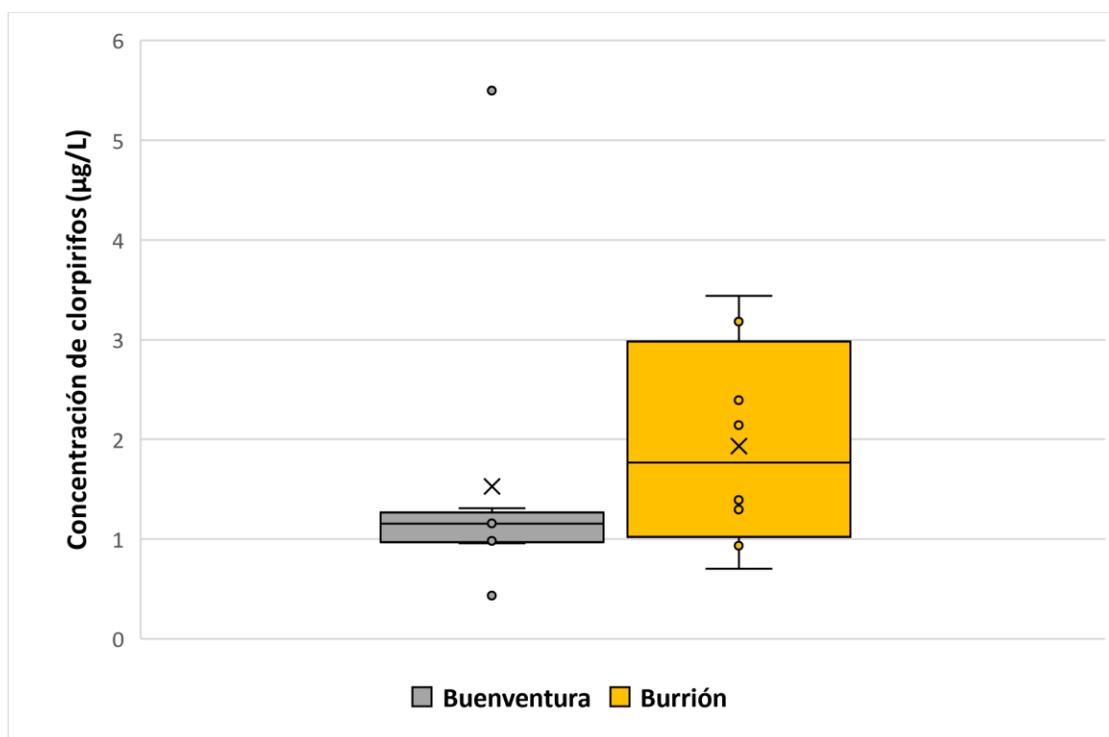
**Tabla 11.** Promedios y desviación estándar de parámetros de calidad del agua evaluados en los drenes Buenaventura y Burrión.

Mes de muestreo	T (°C)	OD (mg/L)	CE (µs/cm)	pH	PO <sub>4</sub> P (mg/L)	NO <sub>3</sub> N (mg/L)	SST (mg/L)
<i>Dren Buenaventura</i>							
Jul/2018	26 ± 0.4	3.0 ± 1.1	5823 ± 1326	7.7 ± 0.1	0.71 ± 0.09	1.4 ± 0.6	76.3 ± 35
Nov/2018	24 ± 0.4	4.1 ± 0.9	5435 ± 1311	8.2 ± 0.1	0.71 ± 0.09	1.6 ± 0.7	104.6 ± 25
Feb/2019	21 ± 0.2	6.0 ± 0.9	3155 ± 1739	7.9 ± 0.2	0.45 ± 0.16	1.5 ± 0.7	129.3 ± 22
Jun/2019	29 ± 0.5	3.2 ± 0.9	3574 ± 2556	7.7 ± 0.1	0.37 ± 0.03	1.8 ± 0.5	108.8 ± 12
<i>Dren Burrión</i>							
Jul/2018	26 ± 0.7	2.9 ± 1.3	3733 ± 940	7.4 ± 0.3	0.45 ± 0.19	0.9 ± 0.1	31.7 ± 7
Nov/2018	23 ± 0.4	4.3 ± 0.2	1793 ± 460	7.8 ± 0.1	1.23 ± 0.52	3.8 ± 0.6	48.6 ± 29
Feb/2019	22 ± 0.5	6.1 ± 0.8	2770 ± 1413	6.7 ± 0.3	0.52 ± 0.22	8.0 ± 0.4	71.4 ± 21
Jun/2019	28 ± 1.3	4.6 ± 0.7	3536 ± 1749	7.6 ± 0.1	0.32 ± 0.64	7.8 ± 0.4	149.1 ± 34

### 3.4.1 Concentración de Clorpirifos y Dimetoato en agua superficial y sedimento.

El porcentaje de incidencia y el rango de concentraciones de clorpirifos y dimetoato evaluados en agua superficial y sedimento se muestran en la Tabla 12. En el dren Buenaventura y dren Burrión clorpirifos presentó el porcentaje de detección más alto en agua, con 56.25 y 50%, respectivamente. Dimetoato presentó una incidencia de 6.25% en ambos drenes. En sedimento solo se cuantificó clorpirifos en el dren Burrión, en el 25% de las muestras analizadas. Para dimetoato no fue posible hacer este análisis ya que solo se cuantificó en agua. El análisis estadístico en las concentraciones detectadas de clorpirifos en agua superficial entre los drenes Buenaventura y Burrión, mostró que no existen diferencias significativas ( $p=0.05$ ) en las concentraciones de clorpirifos entre ambos drenes agrícolas (Figura 4). En agua, clorpirifos presentó las concentraciones más altas; en el dren Buenaventura el rango de concentraciones fue de  $0.43$  a  $5.49$  µg/L y en el dren Burrión de  $0.70$  a  $3.43$  µg/L. Dimetoato solo se cuantificó una vez en ambos drenes. En el dren Buenaventura la concentración fue de  $0.44$  µg/L y en el dren Burrión

de 0.49 µg/L. En el dren Buenaventura no se detectaron los plaguicidas en sedimento, mientras que en el dren Burrión se cuantificó clorpirifos en el rango de 151-242 µg/kg.



**Figura 4.** Concentraciones de clorpirifos en agua superficial en los drenes agrícolas Buenaventura y Burrión.

**Tabla 12.** Incidencia y rango de concentraciones de clorpirifos y dimetoato en agua superficial (µg/L) y sedimento (µg/kg) de los drenes agrícolas Buenaventura y Burrión.

Compuesto	Dren Buenaventura			Dren Burrión		
	D/A	D%	Rango	D/A	D%	Rango
Agua Superficial (µg/L)						
Clorpirifos	9/16	56.25	0.43-5.49	8/16	50	0.70-3.43
Dimetoato	1/16	6.25	BDL-0.44	1/16	6.25	BDL-0.49
Sedimento (µg/Kg)						
Clorpirifos	0/16	0	0	4/16	25	151-242
Dimetoato	0/16	0	0	0/16	0	

A= Número de muestras analizadas

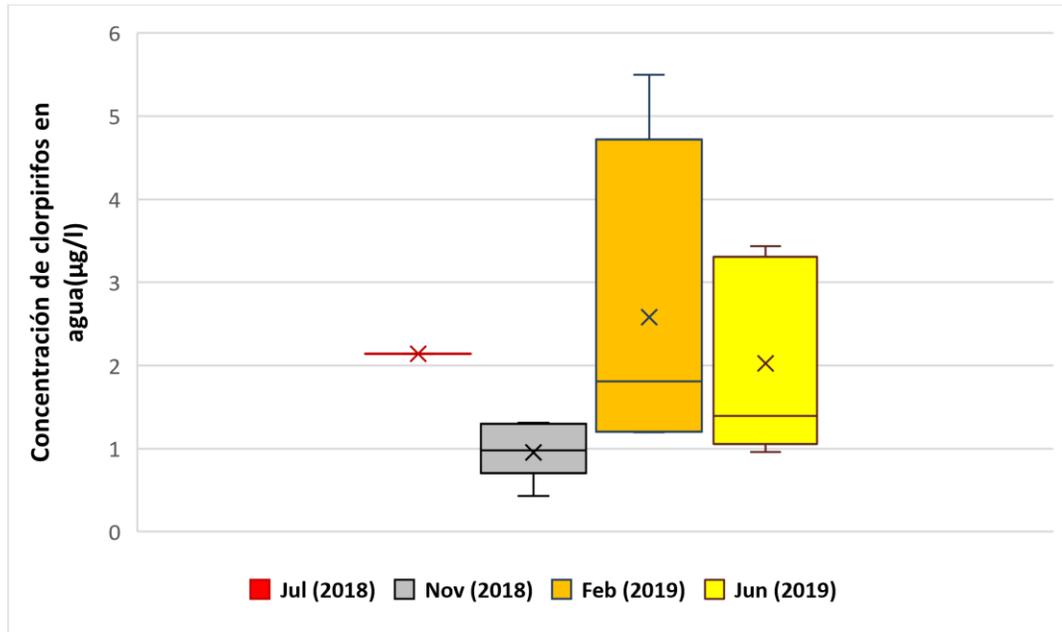
D= Numero de muestras donde se detectó el plaguicida

BDL= Debajo del límite de detección

En la tabla 13 se presentan las concentraciones de los plaguicidas por mes de muestreo. En febrero de 2019 se presentaron las concentraciones promedio más altas de clorpirifos y dimetoato en agua superficial del dren Buenaventura, 2.63 µg/L y 0.44 µg/L,

respectivamente; coincidiendo con la época de mayor actividad agrícola en el distrito de riego 075. En el dren Burrión la concentración media más alta de clorpirifos (2.66 µg/L) se presentó en junio de 2019, para dimetoato fue en febrero del mismo año (0.49 µg/L).

Al realizar el análisis estadístico en las concentraciones de clorpirifos, con la prueba de rangos múltiples se encontró que solo existe diferencia significativa ( $p=0.05$ ) entre las concentraciones detectadas al inicio de la temporada agrícola en noviembre de 2018, con la etapa de mayor aplicación de plaguicidas en febrero de 2019 (Figura 5). El análisis estadístico no pudo realizarse en las concentraciones detectadas en dimetoato ya que solo se cuantificó en una ocasión en cada dren agrícola.



**Figura 5.** Concentraciones detectadas de clorpirifos en agua superficial en los drenes agrícolas Buenaventura y Burrión.

Cabe señalar que la mayor aplicación de plaguicidas en los principales cultivos (maíz, frijol y garbanzo) en el área de estudio coinciden con la fecha donde se detectaron las mayores concentraciones de clorpirifos y dimetoato en ambos drenes agrícolas. Además, coincide con la temporada de riego del cultivo de maíz (de febrero a mayo), que es el de mayor extensión en la región. Permitiendo de esta manera movilizar los plaguicidas en los excedentes del riego hacia los drenes agrícolas, ya que dimetoato presenta una alta solubilidad en agua y clorpirifos una afinidad para absorberse en partículas de suelo y

material particulado suspendido, que son arrastrados en los efluentes (Gebremariam *et al*, 2012).

La mayor concentración de clorpirifos en el mes de junio en el dren Burrión, se pudo deber a la desorción de clorpirifos presente en sedimento, liberando el compuesto e incrementando su concentración agua. La temperatura en agua ( $28 \pm 1.3$  °C) y el pH ( $7.6 \pm 0.1$ ) en junio son favorables para que esto ocurra (Tay *et al*. 2010). Por otra parte, el nivel de agua en el dren disminuye en junio (González-Márquez *et al*, 2014), pudiendo también haber favorecido el incremento de la concentración de clorpirifos en el dren.

En la Tabla 14 se presentan las concentraciones promedio de Clorpirifos en agua superficial por estación de muestreo; en el dren Buenaventura la estación uno presentó la mayor concentración ( $2.96 \mu\text{g/L}$ ), mientras que en el dren Burrión se presentó en la estación cuatro ( $3.43 \mu\text{g/L}$ ). En esas mismas estaciones, del dren Buenaventura y del dren Burrión, se cuantificó dimetoato, con concentraciones de  $0.44 \mu\text{g/L}$  y  $0.49 \mu\text{g/L}$ , respectivamente. Es importante señalar que únicamente en la estación de muestreo uno del dren Burrión, ubicada en la parte más cercana a la línea de costa, se cuantificó clorpirifos durante los cuatro muestreos. Esto nos indica que existe un aporte constante del plaguicida, ya sea disuelto, absorbido en material particulado y/o en suelo erosionable de las parcelas agrícolas, hacia la parte baja del dren.

En sedimento solamente se detectó clorpirifos en el dren Burrión; en las estaciones uno y dos se presentaron concentraciones promedio de  $171.8$  y  $197.8 \mu\text{g/kg}$ , respectivamente. El no haber detectado clorpirifos en sedimentos del dren Buenaventura, posiblemente esté relacionado con el contenido de MO (Al-Ghadban *et al*. 1994), que fue 50% menor en comparación al Dren Burrión. Las condiciones prevalecientes de temperatura y pH en ambos drenes pudieron haber influido en el proceso de degradación de clorpirifos en sedimentos, ya que son favorables para la actividad microbiana y la aceleración de procesos fisicoquímicos que controlan su transformación, como son los procesos de óxido-reducción e hidrólisis (Getzin 1984; Macalady y Wolfe 1985).

**Tabla 13.** Concentraciones de clorpirifos y dimetoato en muestras de agua superficial ( $\mu\text{g/L}$ ).

Mes	Dren Buenaventura				Dren Burrión			
	Agua superficial ( $\mu\text{g/L}$ )		Sedimento ( $\mu\text{g/Kg}$ )		Agua superficial ( $\mu\text{g/L}$ )		Sedimento ( $\mu\text{g/Kg}$ )	
	C	D	C	D	C	D	C	D
Jul (2018)	Nd	Nd	Nd	Nd	<sup>1</sup> 2.14*	Nd	Nd	Nd
Nov (2018)	<sup>4</sup> 0.93 $\pm$ 0.30 *	Nd	Nd	Nd	<sup>3</sup> 0.97 $\pm$ 0.30 *	Nd	Nd	Nd
Feb (2019)	<sup>2</sup> 2.63 $\pm$ 2.47 *	<sup>1</sup> 0.44	Nd	Nd	<sup>1</sup> 2.39*	<sup>1</sup> 0.49	<sup>2</sup> 217.7 $\pm$ 25.2	Nd
Jun (2019)	<sup>2</sup> 1.05 $\pm$ 0.13 *	Nd	Nd	Nd	<sup>3</sup> 2.66 $\pm$ 1.11 *	Nd	<sup>2</sup> 151.8 $\pm$ 0.8	Nd

<sup>1</sup>Un valor

<sup>2</sup>Media de dos valores

<sup>3</sup>Media de tres valores

<sup>4</sup>Media de cuatro valores

\*Por encima del criterio para la protección de la vida acuática: Clorpirifos 0.041  $\mu\text{g/L}$  US-EPA (1986),  $\mu\text{g/L}$  0.002  $\mu\text{g/L}$  CCME (2008); Dimetoato 6.2  $\mu\text{g/L}$  CCME (1993).

C= Clorpirifos D= Dimetoato Nd= No detectado

Al comparar las concentraciones de clorpirifos en agua de los drenes agrícolas, con los criterios para la protección de la vida acuática establecidos en las guías de protección de USEPA y por la CCME, se observa que todas las muestras donde se cuantificó el plaguicida rebasan el criterio establecido por ambas agencias (USEPA, 0.041  $\mu\text{g/L}$  y CCME, 0.002  $\mu\text{g/L}$ ). Por lo tanto, tales concentraciones representan un riesgo para insectos, crustáceos, así como para peces en las bahías donde descargan las aguas de ambos drenes. Tagatz (1982) reporta cambios en la composición del plancton marino a concentraciones mayores a 0.1  $\mu\text{g/L}$ , lo que representa un peligro para los ecosistemas de agua salada por sus impactos en especies individuales, en comunidades de organismos y en una amplia variedad de relaciones ecológicas entre animales bentónicos y de la columna de agua. Arrellano-Aguilar *et al* (2017) reportaron concentraciones de clorpirifos en agua de las bahías de Lechuguilla y Navachiste de 1.70 y 1.71  $\mu\text{g/L}$ , respectivamente. Carvalho *et al* (2002) reportaron concentraciones máximas de clorpirifos y dimetoato en agua de la laguna costera Altata-Pabellones, de 0.0048 y 0.021  $\mu\text{g/L}$ , respectivamente; la mayor concentración se presentó en la estación seca, coincidiendo con lo encontrado en el presente estudio. Moeder *et al* (2017) reportaron la presencia de clorpirifos y dimetoato en agua superficial del dren agrícola “La Michoacana” en el municipio de Culiacán, en concentraciones de 0.082 y 0.413  $\mu\text{g/L}$ , respectivamente. García-de la Parra *et al* (2012) reportan la presencia de clorpirifos en sedimentos de un dren agrícola en el valle de Culiacán, con una concentración de 0.0009  $\mu\text{g/L}$ .

**Tabla 14.** Clorpirifos y Dimetoato en agua superficial ( $\mu\text{g/L}$ ) y sedimento ( $\mu\text{g/Kg}$ ) en muestras de drenes agrícolas y sus concentraciones (medias por estación).

Estación	Dren Buenaventura				Dren Burrión			
	Agua superficial (µg/L)		Sedimento (µg/Kg)		Agua superficial (µg/L)		Sedimento (µg/Kg)	
	Clorpirifos	D	C	D	C	D	C	D
1	<sup>2</sup> 2.96 ±3.58	<sup>1</sup> 0.44	Nd	Nd	<sup>4</sup> 2.16 ±0.93	Nd	<sup>2</sup> 171.8 ±29.3	Nd
2	<sup>3</sup> 1.11 ±0.12	Nd	Nd	Nd	<sup>2</sup> 1.34 ±0.77	Nd	<sup>2</sup> 197.8 ±63.8	Nd
3	<sup>2</sup> 1.10 ±0.13	Nd	Nd	Nd	<sup>1</sup> 0.70	Nd	Nd	Nd
4	<sup>2</sup> 1.13 ±0.67	Nd	Nd	Nd	<sup>1</sup> 3.43	<sup>1</sup> 0.49	Nd	Nd

<sup>1</sup>Un valor      <sup>2</sup>Media de dos valores      <sup>3</sup>Media de tres valores      <sup>4</sup>Media de cuatro valores  
C= Clorpirifos    D= Dimetoato    Nd= No detectado

Moeder *et al* (2017) señalan que a pesar de la naturaleza semi polar de clorpirifos, que implica cierta afinidad para adsorberse en sedimentos superficiales, se han encontrado concentraciones marginales en sedimentos, esto debido a que su vida media de 36 días, en la interfase agua-sedimento, no favorece su acumulación. Las concentraciones de clorpirifos antes mencionadas no son similares a las reportadas en esta investigación. Tal diferencia puede deberse a que la actividad agrícola en las zonas de estudio varía, así como los tipos de cultivos establecidos y plaguicidas utilizados.

Las concentraciones de dimetoato en agua de ambos drenes se encontraron por debajo del criterio establecido por la CCME, de 6.2 µg/L (CCME 1993). Solo se cuantificó clorpirifos en sedimentos del dren Burrión en los meses de febrero (192.5 y 242.9 µg/kg) y Junio (151 y 152.6 µg/kg) de 2019, el cual no puede evaluarse para determinar si su calidad está dentro de los parámetros para protección para de la vida acuática, ya que no existe un marco de referencia nacional e internacional.

### 3.5 Conclusiones

Los resultados del presente estudio indican que la migración de sedimentos, con altas concentraciones de clorpirifos, podría ser una amenaza a corto y largo plazo para los ecosistemas acuáticos adyacentes a los sitios donde descargan los drenes agrícolas estudiados. La identificación de clorpirifos y dimetoato en la zona de estudio indica el uso y la aplicación reciente de estos compuestos. Las concentraciones de los plaguicidas no mostraron diferencias significativas ( $p=0.05$ ) en los diferentes drenes, lo que puede estar relacionado con la similitud en los tipos de cultivos y los ciclos agrícolas.

El plaguicida que merece más atención en función de su frecuencia y concentración es clorpirifos, sin embargo, ambos compuestos podrían presentar amenazas potenciales para los ecosistemas acuáticos adyacentes. La contaminación por este tipo de plaguicidas puede estar influyendo en la disminución de la producción de peces y crustáceos, ya que los organismos acuáticos están en condiciones desfavorables para el crecimiento y el desarrollo, debido al estrés tóxico causado por clorpirifos y dimetoato. Es importante señalar que dimetoato se encontró por debajo de los límites de referencia para la protección de la vida acuática, sin embargo, no debería estar presente en el medio natural. Considerando que este estudio evidencia la presencia de manera frecuente de clorpirifos en agua y sedimentos, de los drenes agrícolas Buenaventura y Burrión, su monitoreo es fundamental para entender su transporte, destino ambiental y efectos en los ecosistemas y en la salud de las personas, ya que ambos drenes son utilizados para la captura de especies comestibles como la lisa (*Mugil cephalus*) y cauque (*Macrobrachium americanum*).

Es imperativo implementar controles ambientales más estrictos en el sector agrícola, particularmente en el manejo de plaguicidas, para minimizar los riesgos potenciales para los seres humanos y otras formas de vida.

## **4. Estimación de riesgos a la salud mediante la estimación cuantitativa de plaguicidas organofosforados en tejido de cauque (*Macrobrachium americanum*) y sedimento (polvo respirable).**

### **4.1 Resumen**

Las intensas actividades agrícolas y pecuarias en los municipios de Ahome y Guasave, Sinaloa, hacen del uso de plaguicidas organofosforados una práctica común. Debido a ello, el agua, sedimentos y organismos de drenes agrícolas, no se encuentran exentos de estar contaminadas por tales sustancias y por lo tanto pueden representar un riesgo a la salud para la población, ya que de ellos se extraen peces y crustáceos para consumo. En esta investigación se evaluó la concentración de clorpirifos y dimetoato en tejido de *Macrobrachium americanum* (cauque) y se estimó el riesgo a la salud por consumo de cauque, y por polvo y suelo respirable. Para el análisis se utilizó un cromatógrafo de gases Agilent 7890B acoplado a detector fotométrico de flama (FPD, por sus siglas en inglés) y la estimación de riesgos a la salud se efectuó en base a la ingesta diaria admisible (ADI por sus siglas en inglés) para cada uno de los plaguicidas. En tejido de cauque no se detectó la presencia de clorpirifos ni dimetoato, por lo que no fue posible hacer las estimaciones de riesgo a la salud por consumo del tejido animal. En sedimento las estimaciones de riesgo no sobrepasaron los valores de la ADI, indicando que el consumo de polvo y suelo no representan un riesgo aparente. Se recomienda ampliar los criterios de detección y evaluación a otros organismos acuáticos que habitan en los drenes agrícolas, así como a los principales grupos de plaguicidas (organoclorados, carbamatos y piretroides), ya que es sabido que fueron y son utilizados en sector agrícola regional. De esta manera se contará con una evaluación de riesgo a la salud pública más completa y detallada, que serviría como herramienta para la toma de decisiones.

## 4.2 Introducción

Las intensas actividades agrícolas y pecuarias en los municipios de Ahome y Guasave, Sinaloa, hacen del uso de plaguicidas una práctica común en esta zona. Debido a ello, el agua, sedimentos y organismos de drenes agrícolas, no se encuentran exentos de estar contaminadas por tales sustancias y por lo tanto representan un riesgo a la salud para la población, ya que de ellos se extraen peces y crustáceos para autoconsumo y comercialización (Ávila-Díaz *et al*, 2021). La FAO (2002) señala que en la actualidad el uso de los plaguicidas está enmarcado dentro de un manejo integrado de plagas, enfermedades y malezas, exigiendo conocer a profundidad las propiedades de estos compuestos, sus residuos en los cultivos, suelo, agua y organismos. De acuerdo con su estructura y características fisicoquímicas algunos plaguicidas persisten en el ambiente, acumulándose principalmente en agua y suelo, subiendo por la cadena trófica, alcanzando a los seres humanos (Salazar *et al*, 2011).

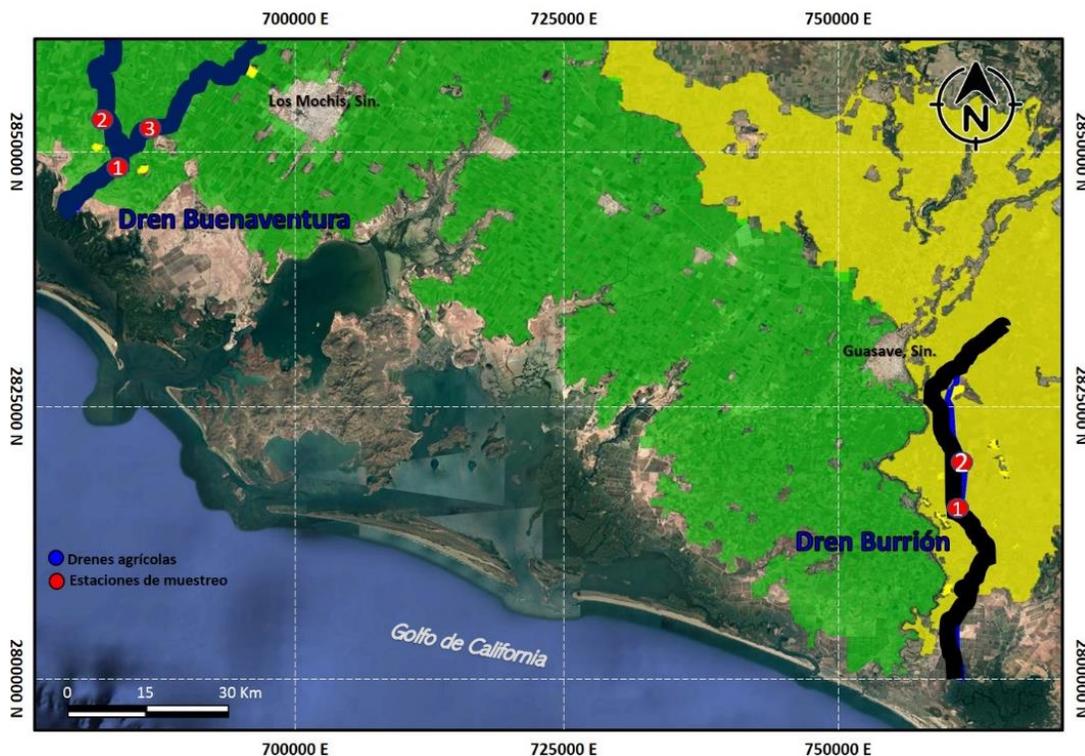
La región norte de Sinaloa se caracteriza por una actividad agrícola intensiva, en ella el uso y aplicación de plaguicidas organofosforados son de importancia. Sin embargo, son escasos los estudios en los que se indique haber detectado este tipo de compuestos en ecosistemas costeros y drenes agrícolas (Ávila-Díaz *et al*, 2021; Osuna y Rivas, 2004)). Los compuestos contaminantes del ambiente, procedentes del sector agrícola, se han estudiado cada vez más debido a su toxicidad, persistencia y bioacumulación (Sánchez *et al*, 2003). Al respecto, Hernández y Hansen (2011) indican que los plaguicidas organofosforados son el grupo de plaguicidas más utilizado en el sector agrícola en la región Norte de Sinaloa. Este grupo de plaguicidas son un ejemplo típico de contaminantes antropogénicos que degradan los hábitat de importantes recursos bióticos y pueden afectar los ecosistemas (Badii y Varela, 2008), por lo cual es importante evaluar el impacto ecológico por la introducción de estos compuestos tóxicos en la zona costera y en los mismos drenes, para esto es necesario identificarlos, cuantificarlos, conocer sus distribución, fuentes de origen, rutas principales de entrada y efectos negativos dentro de los medios acuáticos. Actualmente, los drenes agrícolas Burrión y Buenaventura, ubicados en los distritos de riego 063 y 075, respectivamente, son utilizados para la pesca y extracción de cauque (*M. americanum*) para consumo humano, ante esta situación el objetivo de la presente investigación fue evaluar el grado de contaminación por clorpirifos

y dimetoato en tejido de cauque, así como estimar el riesgo a la salud humana por el consumo de cauque y polvo y suelo respirable.

### 4.3 Materiales y métodos

#### 4.3.1 Área de estudios

El área de estudio comprendió la parte baja de los drenes agrícolas Buenaventura y Burrión (Figura 6). El primero ubicado en el municipio de Ahome y el segundo en el municipio de Guasave, ambos en el estado de Sinaloa. Los drenes tienen una longitud promedio de 35 km y descargan sus aguas en la bahía de Santa María y en el estero Playa Colorada, respectivamente, en el Golfo de California. El ancho promedio de ambos drenes es de 10 m y presentan una alta densidad de vegetación acuática, principalmente de Tule (*Typha domingensis*). A lo largo de su trayectoria se descargan aguas residuales municipales sin tratamiento, descargas puntuales y no puntuales agrícolas



**Figura 6.** Ubicación de los drenes agrícolas Buenaventura y Burrión en los municipios de Ahome y Guasave, Sinaloa.

### 4.3.2 Colecta de cauque (*Macrobrachium americanum*).

Las estaciones de muestreo se seleccionaron de acuerdo a la accesibilidad del sitio, para este fin se seleccionaron puentes ubicados en la franja de los drenes identificada como zona de pesca, además se consideró que estuviera enclavada en la zona agrícola y aledaña a poblaciones ejidales. Las muestras se tomaron en julio de 2018 y junio de 2019, en la zona de pesca en los drenes agrícolas Buenaventura y Burrión. Los organismos (cauques) se colectaron utilizando una atarraya, se lavaron con agua destilada, se colocaron en recipientes plásticos y se almacenaron en congelación a -20 °C hasta su análisis. Un total de ocho muestras de cauque fueron colectadas (cada muestra se conformó de 5 - 8 organismos adultos); cinco en el dren Buenaventura y tres en el dren Burrión (Tabla 15).

**Tabla 15.** Ubicación geográfica de las estaciones de muestreo de cauque (*M. americanum*) en los drenes agrícolas Buenaventura y Burrión.

Dren Buenaventura		Dren Burrión	
Julio (2018)			
1	25°45'08.50" N 109°10'10.41" O		
2	25°46'16.03" N 109°10'35.05" O	1	25°26'20.97" N 108°24'18.97" O
3	25°46'31.27" N 109°08'24.61" O		
Junio (2019)			
1	25°45'08.50" N 109°10'10.41" O	1	25°26'20.97" N 108°24'18.97" O
2	25°46'16.03" N 109°10'35.05" O	2	25°28'48.68" N 108°24'10.11" O

### 4.3.3 Análisis de muestras de *Macrobrachium americanum*

#### 4.3.3.1 Preparación de las muestras

Los cauques se descongelaron a temperatura ambiente para extraer el tejido muscular del abdomen y el cefalotórax. Las muestras fueron llevadas a la unidad de plaguicidas del Laboratorio Nacional para la Investigación en Inocuidad Alimentaria (LANIIA) del Centro de Investigación en Alimentación y Desarrollo en la ciudad de Culiacán (CIAD-Culiacán). En donde se llevó a cabo el pretratamiento y extracción de los analitos. Posterior a su disección el tejido muscular fue colocado en charolas de plástico y se homogenizó utilizando una licuadora convencional (Osterizer®) con vasos y aspas intercambiables, hasta tener la muestra triturada. Las superficies de contacto y los

instrumentos de trabajo se limpiaron con jabón libre de fosfatos, agua destilada y alcohol, entre cada muestra para evitar la contaminación cruzada.

#### **4.3.3.2 Extracción de analitos (Método QuEChERS)**

La extracción de plaguicidas organofosforados en tejido muscular de cauque se realizó mediante la metodología QuEChERS (Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe), propuesta por Lehotay *et al*, (2007) con algunas modificaciones. Se pesaron 10 g ( $\pm 0.05$ ) de muestra húmeda en un tubo de centrífuga de 50 mL. En la primera fase (extracción), a la muestra se le adicionaron 10 mL de acetonitrilo acidificado al 1% con ácido acético, se mezclaron y se le aplicó ultrasonido durante 10 minutos; enseguida se agregaron 4 g de sulfato de magnesio anhidro, 1 gr de cloruro de sodio, y 1 gr de citrato de sodio tribásico y 0.5 de citrato de sodio sesquihidratado (método estándar EN 15662) los cuales se mezclaron manualmente durante un minuto y se agitó un minuto más en vórtex para posteriormente centrifugar a 4,000 rpm durante un minuto. Consecutivamente en la segunda fase (limpieza del extracto) se tomó una alícuota de 7 mL del sobrenadante del extracto y se colocaron en un tubo de centrífuga de 15 mL conteniendo 150 mg de sulfato de magnesio y 25 mg de primaria secundaria amina (PSA) y 25 mg de C18 adicionales, por cada mililitro de extracto. El extracto fue mezclado con el material absorbente de forma manual y en vórtex durante un minuto y se centrifugo a 4,000 rpm durante cinco minutos. Finalmente, se tomaron 4 mL del sobrenadante y se colocaron en un matraz bola de 50 mL para llevar a cabo la reconcentración de los analitos en rotaevaporador a 40 °C, quedando el extracto final en 1 mL de acetona para su posterior análisis mediante cromatografía de gases (Lehotay, 2007).

#### **4.3.3.3 Determinación de analitos**

Para llevar a cabo la cuantificación, se utilizó el método de estándar externo (McMahon y Hardin, 1998). Mezclas de estándares analíticos con pureza superior al 98% fueron utilizadas para la cuantificación, las mezclas se prepararon en el laboratorio a partir de compuestos individuales de la marca Chem Service; para organofosforados se utilizó una mezcla comercial de la marca Accustandar (M-622-SET-27x1 mL) compuesta de 27 plaguicidas (azinfos metílico, clorpirifos, coumafos, demetón, diazinón, diclorvos, dimetoato, disulfotón, estirofos, Etil-P-Nitrofenilbencenotiofosfonato, etoprop, fenclorfos, fensulfotión, fentión, forato, malatión, merfos, mevinfos, monocrotofos, naled, paratión,

paración metílico, protiofos, sulfotep, sulprofos, tetraetilpirofosfato y tricloronato). La cuantificación se realizó mediante curvas de calibración de las mezclas de los distintos grupos a seis niveles de concentración, en el caso de organofosforados los niveles evaluados fueron: 0.05, 0.1, 0.25, 0.5, 0.75 y 1 ng/μL (McMahon y Hardin, 1998).

#### **4.3.3.4 Condiciones cromatográficas**

Para analizar los plaguicidas se utilizó un cromatógrafo de gases Agilent 7890B acoplado a detector fotométrico de flama (FPD, por sus siglas en inglés) de micro captura de electrones (μECD, por sus siglas en inglés), columna VF-5 Pesticides 30 m x 0.25 mm de diámetro interno (D.I.) x 0.25 μm de película. La rampa de temperatura fue programada para mantenerse a una temperatura inicial de 100 °C durante dos minutos, para aumentar a 170 °C a una tasa de 20 °C/min, se mantuvo por 1.25 minutos, finalmente se llevó a 275 °C a un radio de 4 °C/min-manteniéndolo por 12 minutos. La temperatura del inyector y del detector fueron 250 °C y 300 °C, respectivamente. El modo de inyección fue split/splitless con una tasa de 10:1 y un volumen de inyección de 2 μL. El tiempo total para cada corrida fue de 45 minutos. El gas acarreador fue nitrógeno a un flujo de 1.5 mL/min.

#### **4.3.4 Evaluación de riesgos a la salud mediante evaluación cuantitativa de organofosforados**

Para la determinación de riesgos por presencia de plaguicidas se tomaron en consideración las concentraciones de clorpirifos y dimetoato en tejido de *M. americanum* y sedimento. El marco de referencia para tejido son los valores de referencia toxicológicos para los efectos no carcinogénicos (RfD) y para sedimentos se utilizó la ingesta día admisible de polvo y suelo respirable.

##### **4.3.4.1 Evaluación de riesgos a la salud por consumo de tejido de *M. americanum*.**

La vía oral y dérmica son rutas importantes de ingreso de plaguicidas organofosforados al cuerpo humano. Diversos estudios han evaluado la exposición y riesgo para la población por consumo de alimentos contaminados (Dougherty *et al.*, 2000; Schafer y Kegley, 2002). Por lo tanto, se hace el análisis de riesgo mediante la estimación numérica y evaluación de la exposición para efectos no carcinogénicos para cada plaguicida, para una persona adulta de 70 kg de peso corporal, debido a que se toma en cuenta el grado

de peligrosidad, que varía entre cada compuesto. Para ello, se comparan con los valores de referencia toxicológicos para los efectos no carcinogénicos (RfD) por ingesta oral de los compuestos de interés, para una persona con una expectativa de vida de 70 años (Tabla 16) (USEPA, 2000). Los efectos cancerígenos no pueden ser evaluados, ya que no existen dosis de referencia para organofosforados hasta el momento (USEPA, 2019).

Para cada plaguicida se grafican los porcentajes acumulados respecto a las concentraciones reportadas y se deducen las concentraciones al 50 y 95 percentil de la población, que se utilizan para determinar la concentración promedio de exposición diaria, estimada y el cociente de riesgo (Jiang *et al*, 2005).

**Tabla 16.** Valores toxicológicos de referencia con efectos toxicológicos y no toxicológicos (USEPA, 2000) de plaguicidas organofosforados.

Analito	No carcinógenos	Carcinógenos
	Dosis de referencia crónica (mg/kg-d)	Factor dependiente de cáncer (mg/kg-d)
Clorpirifos	$3 \times 10^{-4}$	NA
Diazinon	$7 \times 10^{-4}$	NA
Dimetoato	$2 \times 10^{-4}$	NA
Disulfoton	$4 \times 10^{-5}$	NA
Etión	$5 \times 10^{-4}$	NA
Terbufos	$2 \times 10^{-5}$	NA

### Determinación de promedio de exposición estimado

El promedio de exposición estimado se determina al multiplicar la tasa de consumo por persona, por las concentraciones obtenidas (Moon *et al*, 2009). El peso corporal de referencia será de 70 kg. Las concentraciones del 50 percentil, inferiores al nivel de detección, serán calculadas como un medio del nivel de detección (0.5 LOD) (Tabla 17) (Dougherty *et al*, 2000).

**Tabla 17.** Concentración de organofosforados en cauque respecto al límite máximo de residuos (LMR) en alimentos.

Plaguicida	Comisión Europea <sup>a</sup> mg /kg	Codex Alimentarius <sup>b</sup> mg /kg
Clorpirifos	0.01	0.1
Dimetoato	0.01	0.05

<sup>a</sup> Valor otorgado por la Comisión Europea cuando no se especifica el LMR para un plaguicida.

<sup>b</sup> Valor de referencia para carne distinta a mamíferos marinos.

Para evaluar el riesgo potencial de la población por estos plaguicidas se comparan los promedios de exposición estimado respecto a las concentraciones de referencia (CBC):

$$\mathbf{HR = EDI/CBC}$$

Donde:

HR = Cociente de riesgo

EDI = Promedio de exposición estimado (ng/kg/d)

CBC = Concentración de referencia (ng/kg/d)

La concentración de referencia (CBC) indica la concentración máxima que no representa o genera ningún efecto adverso a la salud (Jiang *et al*, 2005)

Para determinar la concentración de referencia para efectos no carcinogénicos (RfD) se utilizarán los datos presentados por USEPA (2000) (Tabla 16).

### **Dosis de referencia**

Por otra parte, se establecerá el límite de consumo diario y de porciones tejido de cauque que provocan efectos no carcinogénicos en la salud humana, por consumo de tejido contaminado con organofosforados (Tabla 16), a la concentración promedio, del 50 y 95 percentil.

### **Efectos no carcinogénicos**

#### **Límite de consumo diario**

Son causados por el consumo de tejido contaminado que provoca efectos sistémicos a nivel hepático, renal, neurológico, muscular, ocular, reproductivo, respiratorio, circulatorio u otros efectos por exposición aguda y crónica.

$$\mathbf{CR_{lim} = \Sigma (RfD * BW)/C_m}$$

Donde:

CR<sub>lim</sub> = Tasa de ingesta máxima permitida (kg/d)

RfD = Valor de referencia toxicológico no carcinogénico (mg/kg/d)

BW = Peso corporal del consumidor (kg)

C<sub>m</sub> = Concentración del plaguicida en el filete (mg/kg)

#### **4.3.4.2 Estimación de riesgos a la salud basado en cálculo de la dosis diaria de plaguicidas a través de suelo contaminado (polvo y suelos respirable)**

Los drenes agrícolas son dragados, por lo que los sedimentos son expuestos en la superficie y movilizados por acción del viento; los sedimentos representan un riesgo a la población por los plaguicidas de pudieran estar en ellos. A partir de las concentraciones de plaguicidas (Ps, mg/kg) encontradas en sedimentos del dren Burrión en noviembre de 2018 y febrero de 2019, reportadas en el capítulo 4 de esta tesis, se calculó la dosis diaria por grupo etario (DdPS, µg/día), utilizando como base las estimaciones hechas por la USEPA (2011) para consumo de polvo y suelo respirable (Cps, mg/día), las cuales son de 100 mg/día para niños de 1 a 10 años, y 50 mg/día para adultos (20 años de edad), empleando la siguiente ecuación:

$$\mathbf{DdPS = Cps \times Ps \times 10^{-3} \text{ (1)}}$$

Donde:

DdPS= dosis diaria de plaguicidas en suelo

Cps = consumo de polvo y suelo

Ps = concentración de plaguicidas en suelo

Este cálculo se realizó para clorpirifos que fue el único plaguicida encontrado en sedimentos. Con la finalidad de tener un término de comparación, se calculó la ingesta diaria admisible (IdA, mg/día) para el plaguicida encontrado y para los tres grupos etarios (niños de 1 y 10 años, y adultos de 20 años de edad). El cálculo se realizó a partir de la ingesta diaria admisible (ADI, por sus siglas en inglés, µg/día/kg peso corporal) establecida por la Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación (FAO) y la Organización Mundial de la Salud (OMS) (EUFIC 2013, EC 2021) y el peso corporal promedio (PC) para la población mexicana, utilizando la siguiente ecuación:

$$\mathbf{IdA = ADI \times PC}$$

Donde:

IdA = ingesta diaria admisible

ADI = ingesta diaria admisible de referencia

PC = Peso corporal

## 4.5 Resultados y discusión

### 4.5.1 Presencia de plaguicidas en tejido de *M. Americanum* y determinación de riesgos a la salud.

Se analizaron los plaguicidas clorpirifos y dimetoato en muestras de músculo de cauque procedente de los drenes Buenaventura y Burrión, el porcentaje de recuperación estuvo entre 89 y 117 % para dimetoato y entre 89 y 121 % para clorpirifos. El límite de detección de organofosforados fue de 3.14 ng/g y para dimetoato de 3.96 ng/g. En tanto el límite cuantificación de clorpirifos fue 10.42 ng/g y para dimetoato de 13.86 ng/g.

No se detectó la presencia de clorpirifos y dimetoato en ninguna de las ocho muestras de cauque procedentes de los drenes Buenaventura y Burrión. La ATSDR (1997) señala que clorpirifos se adhiere firmemente a las partículas del suelo y es poco probable que se desprenda y se movilice al agua, de ser así, será en bajas concentraciones y permanecerá por encima o cerca de la superficie y se evaporará debido a su baja solubilidad. Clorpirifos se descompone fácilmente por efecto de la luz solar, de bacterias u otros procesos químicos (ATSDR, 1997). Basado en lo anterior, podemos inferir que la no detección de este compuesto químico en tejido de cauque se relaciona directamente con estos procesos de movilidad y degradación. En tanto dimetoato presenta una alta solubilidad en agua (Rani y Sud, 2014), sin embargo, su vida media puede variar de 2 a 15 días en el ambiente (USEPA, 2008). INECC (2021b) indica que no se bioacumula en organismos acuáticos, coincidiendo con los resultados de esta investigación. Es importante señalar que en la época de captura de cauque (julio de 2018 y mayo de 2019) (Tabla 13) en el dren Buenaventura no se detectó ninguno de los compuestos en sedimento, sin embargo, en agua se cuantificó clorpirifos ( $1.05 \pm 0.13 \mu\text{g/L}$ ). En ese mismo periodo de captura de cauque en el dren Burrión se cuantificó solo clorpirifos en sedimento y agua en concentraciones de  $151.8 \pm 0.8 \mu\text{g/kg}$  y  $2.66 \pm 1.11 \mu\text{g/L}$  respectivamente.

Carvalho *et al* (2002) reportan la no presencia de organofosforados en camarones, peces y aves de la bahía de ensenada pabellones, sin embargo, si reportan la presencia de clorpirifos en sedimento en concentraciones de 0.4 a 8  $\mu\text{g/kg}$ . Asimismo, Osuna y Rivas

(2004) realizaron un estudio en la había de Ohuira, donde detectaron la presencia de clorpirifos y dimetoato en agua, en sedimento y tejido de camarón, reportan la presencia de clorpirifos en concentraciones que oscilaron entre 0.1 y 0.4 µg/L. Debido a que no se detectó ni cuantificó ningún de los plaguicidas organofosforados (clorpirifos y dimetoato en tejido de *M. americanum* (cauque), no fue posible hacer la estimación de riesgo a la salud por consumo de estos organismos extraído de los drenes Buenaventura y Burrión.

**4.5.2 Presencia de plaguicidas en sedimentos y determinación de riesgos a la salud.** México es un país donde no existen regulaciones relacionadas con los niveles de plaguicidas en suelo, muchos menos en sedimentos; la OMS, FAO y la unión europea tampoco los han establecidos, por lo que se dificulta establecer como los residuos de plaguicidas afectan la salud y calidad de vida de trabajadores y habitantes de zonas agrícolas.

Morgan *et al* (2014) sugieren que la ingesta de polvo y suelo contaminado podrían constituir un medio de exposición a plaguicidas organofosforados. Esta ingesta afectaría en mayor grado a niños en edad escolar debido a su tendencia a jugar en suelo y llevarse las manos a la boca (Rojas-Fernández *et al*, 2019). La ADI es utilizada como termino de referencia para la estimación de riesgos, entendiendo que se refiere a la dosis diaria de una sustancia química que ingerida de por vida, no presenta riesgos apreciables a la salud, de acuerdo a lo señalado por la FAO y OMS sobre residuos de plaguicidas (EUFIC, 2013). Basado en las concentraciones de clorpirifos encontrados en sedimentos expuestos en el capítulo anterior (Tabla 13), se presenta en la Tabla 18 una comparación entra IdA según la edad (1, 10 y 20 años) y la DdPS. Como se indica en la sección de materiales y métodos, el cálculo se realizó sobre el único plaguicida presente (clorpirifos) en sedimento del dren Burrión, el cual fue encontrado en los meses de noviembre de 2018 y febrero de 2019.

Se puede apreciar que, en ninguno de los grupos etarios la DsPS sobrepasa el IdA. Los resultados expuestos en la Tabla 18 parecieran indicar que el consumo de polvo y suelo, en los diversos grupos etarios no representa un riesgo aparente. Morgan *et al* (2014) señalan que para la estimación de riesgos de plaguicidas se deben incluir tres vías de

exposición: la dietética, inhalaría y no dietética (polvo y suelo), que, para este trabajo, las dos primeras no fueron incluidas. A si también, en la mayoría de los casos, se consideran los plaguicidas de forma separada, como si fuesen formas aisladas de contaminación, cuando deberían considerarse como una exposición simultánea a varios xenobióticos, que pueden actuar de forma sinérgica y potenciar el riesgo (Rojas-Fernández *et al*, 2019).

**Tabla 18.** Ingesta diaria admisible (mg/día) de clorpirifos, calculada a partir de la ingesta diaria admisible (ADI, por sus siglas en inglés) y el peso corporal (PC) promedio por edad (se compara con la dosis diaria de plaguicida por consumo de polvo y suelo contaminado a partir de los niveles de plaguicidas en sedimentos).

Plaguicida	ADI* mg/kg/día	Ingesta diaria admisible por edad (IdA, mg/día)			Dosis diaria por polvo y suelo (DdPS, mg/día)	
		Edad 1 año PC 9.6 kg	Edad 10 año PC 28.9 kg	Edad 20 año PC 60.8 kg	Edad 1 a 10 años	Edad Adulta
Clorpirifos (Nov, 2018)	0.01	0.096	0.289	0.608	0.0217	0.0108
Clorpirifos (Feb, 2019)	0.01	0.096	0.289	0.608	0.0151	0.0075

ADI\*: Ingesta diaria admisible según la FAO/OMS (EUFIC, 2021). Las ADI mostradas en la tabla se obtuvieron de la EU Pesticides Databases (EC, 2021).

García-Hernández *et al* (2018) mencionan que la mezcla de plaguicidas pudiera ser más tóxica, que cada uno por separado, inclusive cuando de forma individual su ingesta diaria admisible este por debajo de la dosis tóxica. Es importante destacar que la población en los municipios de Ahome y Guasave también se encuentra expuesta a residuos de estas sustancias por el consumo de agua (Hernández y Hansen, 2011) y alimento (Osuna y Rivas, 2014). Estas evidencias pudieran indicar que la exposición a residuos de plaguicidas en los municipios de Ahome y Guasave es multifactorial y podrían tener consecuencias directas a la salud de la población. Cabe destacar que para esta investigación se utilizaron las concentraciones de clorpirifos encontradas en muestras de sedimento fresco del dren Burrión, y no en sedimento depositado en los márgenes del mismo dren. El analizar sedimento depositado en los márgenes del dren, implica que el plaguicida puede degradarse por acción de la temperatura y la exposición a luz solar (ATSDR, 1997) y, por lo tanto, la concentración real no coincidiría con lo reportado en esta investigación. Lo que se presenta en esta tesis es el escenario más crítico de acuerdo con la estimación realizada. Con las concentraciones utilizadas no se encontró un posible riesgo, tomando en consideración lo antes planteado implicaría que el riesgo es bajo o no existe en los sedimentos expuestos.

## 4.6 Conclusiones

Basado en el análisis de las muestras de tejido de *Macrobrachium americanum* procedentes de los drenes agrícolas Buenaventura y presentan las siguientes conclusiones:

No se detectaron residuos de clorpirifos y dimetoato en tejido de cauque (*Macrobrachium americanum*) extraídos de los drenes Buenaventura y Burrión en los municipios de Ahome y Guasave, Sinaloa. Este resultado coincide con la no detección de los plaguicidas en sedimento para este mismo periodo en ambos drenes.

Por otra parte, la concentración de clorpirifos en suelo y polvo respirable no representa un riesgo a la salud pública en el municipio de Guasave, a pesar de que se consideró el escenario más crítico, sin tomar en consideración que los sedimentos se degradan al exponerse a los factores ambientales. Esta vía de exposición no es la única a la que se expone la población, sino que debe considerarse la ingesta de agua y alimentos contaminados por plaguicidas, la suma de estos factores, pudieran contribuir a la generación de un problema de salud pública en el norte de Sinaloa.

Se recomienda ampliar los criterios de detección y evaluación a otros organismos acuáticos que habitan en los drenes agrícolas, así como a los principales grupos de plaguicidas (organoclorados, carbamatos y piretroides), ya que es sabido que fueron y son utilizados en el sector agrícola regional. De esta manera se tendría una evaluación de riesgo a la salud pública más completa y detallada, que serviría como herramienta para la toma de decisiones en la restricción en uso de plaguicidas.

## 5. CONCLUSIÓN GENERAL

Como resultado del presente estudio se indica que la migración de sedimentos con altas concentraciones de clorpirifos podría ser una amenaza para los ecosistemas acuáticos donde descargan los drenes agrícolas estudiados. La detección de clorpirifos y dimetoato señalan su uso constante y reciente en la zona de estudio. Con relación con su frecuencia y concentración clorpirifos merece mayor atención, sin embargo, ambos compuestos son potenciales amenazas para ecosistemas acuáticos, ya que influyen en la disminución de peces y crustáceos debido al estrés tóxico. A pesar de que dimetoato se encontró por debajo de los límites de referencia, no debe estar presente en el medio natural.

Tomando en consideración la presencia de clorpirifos en agua y sedimento en los drenes agrícola de la región norte de Sinaloa, es fundamental un monitoreo constante que permita entender los efectos nocivos en ecosistemas acuáticos y en la salud de la población que captura lisa (*Mugil cephalus*) y cauque (*Macrobrachium americanum*) para consumo.

Los resultados para la estimación de riesgos a la salud por clorpirifos y dimetoato en tejido *Macrobrachium americanum* indican la no presencia de residuos de estos plaguicidas y coincide con la no detección de estos mismos compuestos en sedimentos en el mismo periodo de muestreo. Por otra parte, en la estimación de riesgos por suelo y polvo respirable contaminado, no se encontró un riesgo a la salud pública en el municipio de Guasave, lugar donde se detectó la presencia de clorpirifos en sedimento. La ingesta de agua y alimentos contaminados por plaguicidas, sumado al suelo y polvo respirable, en la región norte de Sinaloa, pudieran contribuir a la generación de un problema de salud pública. Por lo anterior es recomendable incrementar los criterios de detección a otros organismos acuáticos y alimentos de origen agrícola, de esta manera se tendría una evaluación de riesgo a la salud pública más completa y detallada, que sería una herramienta importante para tomar decisiones. En el sector agrícola es preponderante implementar controles ambientales estrictos en el manejo de agroquímicos que vengán a minimizar riesgos a los seres humanos u otras formas de vida.

La hipótesis planteada en la presente investigación se acepta de forma parcial, ya que solo se detectó clorpirifos y dimetoato en agua y sedimento de los drenes agrícolas Buenaventura y Burrión, demostrando de esta manera, el uso frecuente de estos agroquímicos en región norte de Sinaloa y su posible efecto negativo en el medio natural. Sin embargo, en tejido de cauque no fue posible detectarlo. Asimismo, no se encontró un efecto negativo a la salud de la población por polvo y suelo respirable contaminando por clorpirifos.

## 6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Alatorre Eden Wynter, R., Gallága Solórzano, J. C., Conde Moo, P., Rosales Castillo, J. A (2017). Catálogo de Plaguicidas. Consultado en junio de 2017 en: <http://www.cofepris.gob.mx/AZ/Paginas/Plaguicidas%20y%20Fertilizantes/CatalogoPlaguicidas.aspx>

Al-Ghadban AN, Jacob PG, Abdali F. (1994). Total organic carbon in the sediments of the Arabian Gulf and need for biological productivity investigations. *Mar Pollut Bull* 28(6), 356–362. [https://doi:10.1016/0025-326x\(94\)90272-0](https://doi:10.1016/0025-326x(94)90272-0).

Anchirayco, M. S., Mere, C.C. (2008). Nuevos métodos de tratamiento de muestra para la preconcentración, estabilización y determinación de pesticidas por cromatografía de gases. Tesis de química farmacéutica. Lima, Peru. Universidad Nacional Mayor de San Carlos. Facultad de Farmacia y Bioquímica. 87 p.

Antonious, G. F., Snyder, J. C., & Patel, G. A. (2001). Pyrethrins and piperonyl butoxide residues on potato leaves and in soil under field conditions. *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, 36(3), 261–271. doi:10.1081/pfc-100103568

Aparacio, V.; De Gerónimo, E.; Guijarro, K. H.; Pérez, D.; Portocarrelo, R.; Vidal, C. (2015). Los plaguicidas agregados al suelo y su destino en el ambiente. Consultado en mayo de 2021 en: [https://inta.gob.ar/sites/default/files/inta\\_plaguicidas\\_agregados\\_al\\_suelo\\_2015.pdf](https://inta.gob.ar/sites/default/files/inta_plaguicidas_agregados_al_suelo_2015.pdf)

Arellano-Aguilar O, Betancourt-Lozano M, Aguilar-Zárate G, Ponce de Leon-Hill C. (2017). Agrochemical loading in drains and rivers and its connection with pollution in coastal lagoons of the Mexican Pacific. *Environ Monit Assess* 189(6). <https://doi:10.1007/s10661-017-5981-8>.

ATSDR. (2016). Agency for Toxic Substances and Disease Registry. ToxFAQs™. [https://www.atsdr.cdc.gov/es/toxfaqs/es\\_tfacts84.html](https://www.atsdr.cdc.gov/es/toxfaqs/es_tfacts84.html). Accessed 11 April 2020.

ATSDR. (1997). Agency for Toxic Substances and Disease Registry. CLORPIRIFOS (CHLORPYRIFOS) CAS # 2921-88-2. Consultado en línea en marzo de 2019 en: [https://www.atsdr.cdc.gov/es/toxfaqs/es\\_tfacts84.pdf](https://www.atsdr.cdc.gov/es/toxfaqs/es_tfacts84.pdf).

Ávila-Díaz, J. A., González-Márquez, L., Longoria-Espinoza, R., Ahumada-Cervantes, R., Leyva-Morales, B y Rodríguez-Gallegos, H. (2021). Chlorpyrifos and Dimethoate in Water and Sediments of Agricultural Drainage Ditches in Northern Sinaloa, Mexico. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 106:839–843.

Ayers, R.S. & Westcot, D.W. (1985). *Water quality for agriculture*. FAO Irrigation and Drainage, Paper 2 9Rev.1, Roma, 174 p.

Badii, S. Mohammad, Varela, S. (2008). Insecticidas Organopfosforados: Efectos sobre la salud y el ambiente. En: *Culcyt; Toxicología de Insecticidas*, Año 5, No. 28, 5-17.

Batista S., Silva E., Galhardo S., Viana P., and Cerejeira M.J. (2002). Evaluation of Pesticide Contamination of Ground Water in Two Agricultural Areas of Portugal. *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 82(8-9), 601-609.

Bedmar, Francisco. (2011). Informe especial plaguicidas agrícolas. En: *Ciencia Hoy: Vol. 21, No. 122*, 57 p.

Benítez-Díaz P, Miranda-Contreras L. (2013). Contaminación de aguas superficiales por residuos de plaguicidas en Venezuela y otros países de Latinoamérica. *Rev Int Contam Amb* 29:7-23.

Biggar J. W. and J. N. Seiber. (1987). *Fate of Pesticides in the Environment*. University of California. Division of Agriculture and Natural Resources. U.S.A. 157 pp.

Boivin, A., & Poulsen, V. (2016). Environmental risk assessment of pesticides: state of the art and prospective improvement from science. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(8), 6889–6894. doi:10.1007/s11356-016-8289-2

Butler-Dawson J., Galvin K., Thorne P.S. y Rohlman D.S. (2016). Organophosphorus pesticide exposure and neurobehavioral performance in Latino children living in an orchard community. *NeuroToxicology* 53, 165-172. DOI: 10.1016/j.neuro.2016.01.009

Butler-Ellis M.C., van de Zande J.C., van den Berg F., Kennedy M.C., O’Sullivan C.M., Jacobs C.M., Fragkoulis G., Spanoghe P., Gerritsen-Ebben R., Frewer L.J. y Charistou A. (2016). The BROWSE: model for predicting exposures of residents and bystanders to agricultural use of plant protection products: an overview. *Biosystems Eng.* 154, 92-104. DOI: 10.1016/j.biosystemseng.2016.08.017

Cabrerizo, A., Dachs, J., Moeckel, C., Ojeda, M.-J., Caballero, G., Barceló, D., & Jones, K. C. (2011). Factors Influencing the Soil–Air Partitioning and the Strength of Soils as a Secondary Source of Polychlorinated Biphenyls to the Atmosphere. *Environmental Science & Technology*, 45(11), 4785–4792. doi:10.1021/es200400e

Calderón-Preciado, D., Jiménez-Cartagena, C., Matamoros, V., & Bayona, J. M. (2011). Screening of 47 organic microcontaminants in agricultural irrigation waters and their soil loading. *Water Research*, 45(1), 221–231. doi:10.1016/j.watres.2010.07.05

Carvalho F, González-Farias F, Villeneuve J, Cattini C, Hernandez-Garza, M, Mee L, Fowler S. (2002). Distribution, Fate and Effects of Pesticide Residues in Tropical Coastal Lagoons of Northwestern Mexico. *Environ Technol* 23:1257-70. <https://doi:10.1080/09593332308618321>.

CAADES. (2019). Confederación de Asociaciones Agrícolas del Estado de Sinaloa. Consultada en abril de 2019 en <http://www.caades.org.mx/>

CCME. (1993). The Canadian Environmental Quality Guidelines. Canadian Council of Ministers of the Environment. Winnipeg. [www.ccme.ca/en/resources/canadian\\_environmental\\_quality\\_guidelines/index.html#void](http://www.ccme.ca/en/resources/canadian_environmental_quality_guidelines/index.html#void). Accessed 16 April 2019.

CCME. (2008). The Canadian Environmental Quality Guidelines. Canadian Council of Ministers of the Environment. Winnipeg. [www.ccme.ca/en/resources/canadian\\_environmental\\_quality\\_guidelines/index.html#void](http://www.ccme.ca/en/resources/canadian_environmental_quality_guidelines/index.html#void). Accessed 16 April 2019.

CDC. (2016). Centers for Disease Control and Prevention. Dimethoate. Consultado en línea en abril de 2019 en: [www.cdc.gov/biomonitoring/DimethoateOmethoate\\_BiomonitoringSummary.html](http://www.cdc.gov/biomonitoring/DimethoateOmethoate_BiomonitoringSummary.html)

Ceccon E. (2008). La revolución verde tragedia en dos actos. Ciencias 91, 21-29.

CICOPLAFEST. (1991). Comisión Intersecretarial para el Control del Proceso y Uso de Plaguicidas, Fertilizantes y Sustancias Tóxicas. Consultado en marzo de 2020 en: <https://biblioteca.semarnat.gob.mx/janium/Documentos/Ciga/agenda/PP03/catalogo.pdf>

Clegg, D.J., Gemert, M.V. (1999). Expert panel report of human studies on chlorpyrifos and/or other organophosphate exposures. J. Toxicol. Environ. Health Part B: Crit. Rev. 2, 257–279.

CONAGUA. Comisión Nacional del Agua. (2015). Estadísticas Agrícolas de los Distritos de Riego Año Agrícola 2013-2014. Consultado el 04 de febrero de 2017 en: <https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/147021/ea2013-2014.pdf>

CONAGUA. Comisión Nacional del Agua. (2010). Estadísticas agrícolas del Año agrícola 2008-2009. Consultado el 19 de junio de 2017 en: <http://www.conagua.gob.mx/conagua07/publicaciones/publicaciones/sgih-1-10libroeadr2008-09.pdf>

Damalas, C. A., Eleftherohorinos, I. G. (2011). Pesticide Exposure, Safety Issues, and Risk Assessment Indicators. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 8(5), 1402–1419. doi:10.3390/ijerph8051402

De Gerónimo, E., Aparicio, V. C., Bárbaro, S., Portocarrero, R., Jaime, S., & Costa, J. L. (2014). Presence of pesticides in surface water from four sub-basins in Argentina. *Chemosphere*, 107, 423–431. doi:10.1016/j.chemosphere.2014.01.039

Derbalah, A., Chidya, R., Jadoon, W., & Sakugawa, H. (2019). Temporal trends in organophosphorus pesticides use and concentrations in river water in Japan, and risk assessment. *Journal of Environmental Sciences*, 79, 135–152. doi:10.1016/j.jes.2018.11.019

DOF (1989). Criterios Ecológicos de Calidad del Agua CE-CCA-001/89. *Diario Oficial de la Federación*. México, 13 de diciembre de 1989. Consultado en febrero de 2020 en: [http://www.dof.gob.mx/nota\\_detalle.php?codigo=4837548&fecha=13/12/1989](http://www.dof.gob.mx/nota_detalle.php?codigo=4837548&fecha=13/12/1989)

Dougherty, C.P., Holtz, S.H., Reinert, J.C., Panyacosit, L., Axelrad, D.A., Woodruff, T.J. (2000). Dietary Exposures to Food Contaminants across the United States. *Environmental Research*. 84 (2): 170-185. García-de la Parra L, Cervantes-Mojica L, González-Valdivi C, Martínez-Cordero, F, Aguilar Zarate G, Bastidas P, Betancourt-

Easton, M.D.L., Luszniak, D., Von der Geest, E. (2002). Preliminary examination of contaminant loadings in farmed salmon, wild salmon and commercial salmon feed. *Chemosphere* 46, 1053–1074.

Escobar, J. (2002). La contaminación de los ríos y sus efectos en las áreas costeras y el mar. En la Serie recursos naturales e infraestructura. Naciones Unidas, Santiago de Chile. 68 p. Consultado en enero de 2018 en [https://repositorio.cepal.org/bitstream/handle/11362/6411/1/S0210820\\_es.pdf](https://repositorio.cepal.org/bitstream/handle/11362/6411/1/S0210820_es.pdf)

EUFIC. (2013). European Food Information Council. Acceptable daily intakes (ADIs). Consultado en mayo de 2019 en: <http://www.eufic.org/en/understanding-science/article/qas-onacceptable-daily-intakes-adis>.

EC. (2021). European Commission. EU pesticide database. Consultado en junio de 2021 en: <http://ec.europa.eu/food/plant/pesticides/eu-pesticides-database/public/?event=homepage&language=EN>.

Falcón, L. Roberto. (2010). Degradación del suelos, causas, procesos, evaluación e investigación. Centro internacional de desarrollo e investigación ambiental y territorial. Universidad de Los Andes, Mérida, Venezuela. 280 p.

FAO. (2000). Parámetros de los plaguicidas que influyen en los procesos que tienen lugar en el suelo. En Colección FAO: Evaluación de la contaminación del suelo. Manual de referencia. Documento de campo. Roma, Italia.

FAO. (2002). Agricultura mundial: hacia los años 2015/2030. Consultado en junio de 2017 en: <http://www.fao.org/docrep/004/y3557s/y3557s00.htm#TopOfPage>

FAO. (2017). Sanidad e inocuidad agroalimentaria. Oficina Regional de la FAO para América Latina y el Caribe. Consultado en junio de 2017 en: <http://www.fao.org/americas/perspectivas/sanidad-inocuidad-agroalimentaria/es/>

Farag, A.T., El Okazy, A.M., El-Aswed, A.F. (2003). Developmental toxicity study of chlorpyrifos in rats. *Reprod. Toxicol.* 17, 203–208.

Ferrer, A. (2003). Intoxicación por plaguicidas. *Anales del Sistema Sanitario de Navarra*, 26(Supl. 1), 155-171. Recuperado en 11 de junio de 2021, de [http://scielo.isciii.es/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S113766272003000200009&lng=es&tlng=es](http://scielo.isciii.es/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S113766272003000200009&lng=es&tlng=es).

FDA. (2006). Food and Drug Administration. US Food and Drug Administration-Total Diet Study Market Baskets 1991-3 through 2003-2004. Revision 3, 1991-2003, December 2006. Consultada en abril de 2019 en: <https://www.fda.gov/downloads/Food/FoodScienceResearch/TotalDietStudy/UCM184304.pdf>.

Fritz B.K., Hoffmann W.C., Bagley W.E. y Hewitt A. (2011). Field scale evaluation of spray drift reduction technologies from ground and aerial application systems. *Journal of ASTM International* 8 (5), 1-11. DOI: 10.1520/JAI103457

Gamón, M., Sáez, E., Gil, J., & Boluda, R. (2003). Direct and Indirect Exogenous Contamination by Pesticides of Rice-Farming Soils in a Mediterranean Wetland. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 44(2), 141–151. doi:10.1007/s00244-002-2008-3

García de la Parra L.M., Cervantes-Mojica L.J., González-Valdivia C., Martínez-Cordero F.J., Aguilar-Zarate G., Bastidas-Bastidas P. y Betancourt-Lozano M. (2012). Distribution of pesticides and PCBs in sediments of agricultural drains in the Culiacan Valley, Sinaloa, Mexico. *Arch. Environ. Con. Tox.* 63, 323-336.

García-Hernández J., Leyva-Morales J.B., Martínez-Rodríguez I.E., Hernández-Ochoa M.I., Aldana-Madrid M.L., Rojas-García A.E., Betancourt-Lozano M., Pérez-Herrera N.E. y Perera-Ríos J.H. (2018). Estado actual de la investigación sobre plaguicidas en México. *Rev. Int. Contam. Ambie.* 34 (número especial sobre contaminación y toxicología por plaguicidas [CTP]), 29-60. DOI: 10.20937/RICA.2018.34.esp01.03

GRAVILESCU, M. (2005). Fate of Pesticides in the Environment and Its Bioremediation. In *Engineering in Life Science*. 5 (6): 497-526. Available in: [https://www.researchgate.net/publication/229697866\\_Fate\\_of\\_Pesticides\\_in\\_the\\_Environment\\_and\\_Its\\_Bioremediation](https://www.researchgate.net/publication/229697866_Fate_of_Pesticides_in_the_Environment_and_Its_Bioremediation)

Gebremariam SY, Beutel MW, Yonge DR, Flury M, Harsh JB. (2011). Adsorption and Desorption of Chlorpyrifos to Soils and Sediments. *Rev Environ Contam Toxicol* 123–175. [https://doi:10.1007/978-1-4614-1463-6\\_3](https://doi:10.1007/978-1-4614-1463-6_3)

Getzin LW. (1985). Factors Influencing the Persistence and Effectiveness of Chlorpyrifos in Soil. *J. Econ. Entomol* 78(2): 412–418. <https://doi:10.1093/jee/78.2.412>

González-Farías, F., Cisneros Estrada, X., Fuentes Ruiz, C., Díaz González, G., Botello A.V. (2002). Pesticides distribution in sediments of a tropical coastal lagoon adjacent to an irrigation district in northwest Mexico. *Environ. Technol.*, 23: 1247-56.

González-Márquez LC, Moreno- Figueroa M, Hansen-Rodríguez I, Rodríguez-Gallegos H, y Trigueros-Salmerón A. (2014). Fosfatos en agua de drenaje agrícola: cuenca baja del río Sinaloa. *Cienc Occidente* 1(2): 19-28.

González-Márquez, Luis Carlos, & Hansen, Anne M. (2009). Adsorción y mineralización de atrazina y relación con parámetros de suelos del DR 063 Guasave, Sinaloa. *Revista mexicana de ciencias geológicas*, 26(3), 587-599. Recuperado en 20 de abril de 2020, de [http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S1026-87742009000300004&lng=es&tlng=es.Hanse](http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1026-87742009000300004&lng=es&tlng=es.Hanse)

Harsimran K.G. y Harsh G. (2014). Pesticides: environmental impacts and management strategies. En: *Pesticides-toxic aspects* (M.L. Larramendy y S. Soloneski, Eds.). Intech, Rijeka, Croacia, pp. 187-230. DOI: 10.5772/5739919

Hernández-Antonio A, Hansen AM. (2011). Uso de plaguicidas en dos zonas agrícolas de México y evaluación de la contaminación de agua y sedimento. *Rev Int Contam Amb* 27(2):115-127.

Hernández-Soriano, M. C., Peña, A., & Mingorance, M. D. (2007). Response surface methodology for the microwave-assisted extraction of insecticides from soil samples. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 389(2), 619–630. doi:10.1007/s00216-007-1418-5

IPCS. International Programme on Chemical Safety. (1989). Environmental Health Criteria 90. Dimethoate. Consultado en abril de 2019 en: <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc90.htm> .

IPCS. International Programme on Chemical Safety. (2003). Pesticide residues in food-2003-Joint FAO/WHO Meeting on Pesticide Residues. Dimethoate (addendum). Consultado en abril de 2019 en: <http://www.inchem.org/documents/jmpr/jmpmono/v2003pr04.htm>.

INECC. (2021a). Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático. Clorpirifos\_etil. [http://www2.inecc.gob.mx/sistemas/plaguicidas/pdf/clorpirifos\\_etil.pdf](http://www2.inecc.gob.mx/sistemas/plaguicidas/pdf/clorpirifos_etil.pdf). Recuperado en enero de 2021.

INECC. (2021b). Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático. Dimetoato. <http://www2.inecc.gob.mx/sistemas/plaguicidas/pdf/dimetoato.pdf>. Recuperado en enero de 2021.

IRIS (Integrated Risk Information System). (2007). The Searches Conducted Online Through Toxnet in 2007. Database developed and maintained by the USEPA, Office of Health and Environmental Assessment, Environmental Criteria and Assessment Office, Cincinnati, OH. Available from: <<http://www.epa.gov/iris/subst/0026.htm>>.

Jekel, M., Reemtsma, T. (2006). *Organic Pollutants in the Water Cycle in Properties, Occurrence, Analysis and Environmental Relevance of Polar Compounds*. Ed. WC Society. Berlin, Germany.

Jiang, Q.T., Lee, T.K.M., Chen, K., Wong, H.L., Zheng, J.S., Giesy, J.P., Lo, K.K.W., Yamashita, N., Lam, P.K.S. (2005). Human health risk assessment of organochlorines associated with fish consumption in a coastal city in China. *Environmental Pollution*. 136 (1): 155-165.

Kales, S.P., Carvalho, F.P., Raghu, K., Sherkhane, P.D., Pandit, G.G., Rao, A.M., Mukherjee, P.K., Murthy, M. (1999). Studies on degradation of <sup>14</sup>C-chlorpyrifos in the marine environment. *Chemosphere* 39, 969–976.

Kammerbauer, J., Moncada, J. (1998). Pesticide residue assessment in three selected agricultural production systems in the Choluteca River Basin of Honduras. *Environ. Pollut.* 103, 171–181

Karam MA, Ramírez G, Bustamante-Montes LP, Galván JG. (2004). Plaguicidas y salud de la población. *Ciencia Ergo Sum* 11: 246 - 254.

Karam, Q, C. (2002). *Los Agroquímicos: una perspectiva jurídica-ambiental, análisis del caso Sinaloa*. El colegio de Sinaloa. Pp.401

Karen, D.J., Joab, B.M., Wallin, J.M., Johnson, K.A. (1998). Partitioning of chlorpyrifos between water and an aquatic macrophyte (*Elodea densa*). *Chemosphere* 37, 1579–1586.

Kidd, H., James, D.R., (1991). *The Agrochemicals Handbook*. Royal Society of Chemistry Information Services, Cambridge, UK.

Lammoglia, S.-K., Kennedy, M. C., Barriuso, E., Alletto, L., Justes, E., Munier-Jolain, N., & Mamy, L. (2017). Assessing human health risks from pesticide use in conventional and

innovative cropping systems with the BROWSE model. *Environment International*, 105, 66–78. doi:10.1016/j.envint.2017.04.012

Lehotay S.J. (2007). QuEChERS procedure for multi-residue pesticide analysis. *Journal of AOAC International*, 86, 1-8.

Lemus, R., Abdelghani, A. (2000). Chlorpyrifos: an unwelcome pesticide in our homes. *Rev. Environ. Health* 15, 421–433.

Levitan, L. (1997). An Overview of Pesticide Impact Assessment Systems based on Indexing or Ranking Pesticides by Environmental Impact. *Impact*. Cornell University. Ithaca, New York, USA. 14853. Consultado en junio de 2021 en: <http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.195.3449&rep=rep1&type=pdf>

Leyva-Morales JB, García-de la Parra L, Bastidas P, Astorga R, Jesus T, Jorge H, Alejandro M, Betancourt-Lozano M .(2014). Uso de plaguicidas en un valle agrícola tecnificado en el noroeste de México. *Rev Int Contam Amb.* 30: 247-261.

Lozano M. (2012). Distribution of Pesticides and PCBs in Sediments of Agricultural Drains in the Culiacan Valley, Sinaloa, Mexico. *Arch Environ Contam Toxicol* 63: 323-36. <https://doi:10.1007/s00244-012-9780-5>.

Macalady DL, Wolfe NL. (1985). Effects of sediment sorption on abiotic hydrolyses. 1. Organophosphorothioate esters. *J. Agric. Food Chem* 33(2): 167–173. <https://doi:10.1021/jf00062a003>

Manjunathan, B., Tirado, O. J., Harold, P.G. (2015). Determination of chlorpyrifos residues in water and liver tissue of zebrafish (*Danio rerio*) by high performance liquid chromatography (HPLC) with UV detection. *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research.* 7(6):721-726.

Martínez-Valenzuela M C, Félix-Gastélum R, Mora-Romero A, Ortega-Martinez, LD. (2015). Biomonitoring citogenético de jornaleros ocupacionalmente expuestos a mezclas complejas de plaguicidas. *Cienc Occidente* 2(2): 8-17.

Martínez, Castillo R. (2008). Cultivos y alimentos transgénicos: Una aproximación ecológica. *Biocenosis: Revistas de Educación Ambiental* 21, 27-36.

Masís F, Valdez J, Coto T, León S. (2008). Residuos de agroquímicos en sedimentos de ríos; Poás, Costa Rica. *Agron Costarricense* 32(1):113-123

Masiá, A., Campo, J., Navarro-Ortega, A., Barceló, D., & Picó, Y. (2015). Pesticide monitoring in the basin of Llobregat River (Catalonia, Spain) and comparison with historical data. *Science of The Total Environment*, 503-504, 58–68. doi:10.1016/j.scitotenv.2014.06.095

McMahon N.F. y Hardin B.M. (1998). *Pesticide Analytical Manual (PAM)*. Food and Drug Administration (FDA), Washington, D.C., USA. Vol. 1. 3rd edition. pp. 504:1-504-2.

Mirajkar N, Pope CN. (2005). Dimethoate. *Encyclopedia of toxicology*. United States Environmental Protection Agency, Washington, DC, pp 47–49

Moeder M, Carranza-Diaz O, López-Angulo G, Vega-Aviña R, Chávez-Durán FA, Joma S, Delgado-Vargas F. (2017). Potential of vegetated ditches to manage organic pollutants derived from agricultural runoff and domestic sewage: A case study in Sinaloa (Mexico). *Sci Total Environ* 598: 1106–1115. <https://doi:10.1016/j.scitotenv.2017.04.149> S

Molina-Morales, Y., Flores-García, M., Balza-Quintero, A., Benítez-Díaz, P., y Miranda-Contreras, L. (2012). Niveles de plaguicidas en aguas superficiales de una región agrícola del estado de Mérida, Venezuela, entre 2008 y 2010. *Rev. Int. Contam. Ambie.* 28 (4) 289-30.

Moon, H.-B., Kim, H.-S., Choi, M., Yu, J., Choi, H.-G. (2009). Human health risk of polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides resulting from seafood consumption in South Korea, 2005–2007. *Food and Chemical Toxicology*. 47 (8): 1819-1825.

Moreno-Villa E.D., Silveira-Gramont M.I., Rodríguez-Olibarría G., Quintanar-Valenzuela A.I., Meza-Montenegro M. y Aldana-Madrid M.L. (2012). Análisis de piretroides en suelo y agua de zonas agrícolas y urbanas de los valles del Yaqui y Mayo. *Rev. Int. Contam. Ambie.* 28 (4), 303-310.

Morgan M., Wilson N. y Chuang J. (2014). Exposures of 129 preschool children to organochlorines, organophosphates, pyrethroids, and acid herbicides at their homes and daycares in North Carolina. *Int. J. Environ. Res. Public Health*. 11 (4), 3743-3764. DOI: 10.3390/ijerph110403743

Muhammetoglu, A., Durmaz, S, y Uslu, B. (2010). Evaluation of the Environmental Impact of Pesticides by Application of Three Risk Indicators. *Environmental Forensics*. 11. 179-186. 10.1080/15275920903559180.

Nasrabadi T, Nabi G, Karbassi A, Grathwohl P, Mehrdadi N. (2010). Impact of major organophosphate pesticides used in agriculture to surface water and sediment quality (Southern Caspian Sea basin, Haraz River). *Environ Earth Sci* 63(4): 873–883. <https://doi:10.1007/s12665-010-0757-2>

NARVÁEZ, J.F.; PALACIO, J.A.; MOLINA, F. J. (2012). Persistencia de plaguicidas en el ambiente y su ecotoxicidad. Una revisión de los procesos de degradación natural. *Revista Gestión y Ambiente*. Antioquia, Colombia. 15 (3): 27-37.

Niemi, R. M., Heiskanen, I., Ahtiainen, J. H., Rahkonen, A., Mäntykoski, K., Welling, L., Ruuttunen, P. (2009). Microbial toxicity and impacts on soil enzyme activities of pesticides used in potato cultivation. *Applied Soil Ecology*, 41(3), 293–304. doi:10.1016/j.apsoil.2008.12.002

Obiols, Q, J. (1999). NTP 512: Plaguicidas organofosforados (I): aspectos generales y toxicocinética. Consultado en junio de 2021 en: <https://saludlaboralydiscapacidad.org/wp-content/uploads/2019/05/NTP-512-Plaguicidas-organofosforados-1-Aspectos-generales-y-toxicocin%C3%A9tica.pdf>

OMS. Organización Mundial de la Salud. (2017). Toxic hazards. The Health and Environment Linkage Initiative (HELI) - World Health Organization. Consultado en mayo de 2018 en: <http://www.who.int/heli/risks/toxics/chemicals/en/>

Ongley E.D. (1996). Control of water pollution from agriculture. FAO Irrigation and Drainage Paper 55. Roma, Italia, 111 pp. Consultado en junio de 2021 en: <http://www.fao.org/3/w2598e/w2598e00.htm>

Osuna-Flores, I. Riva, M.C. (2004). Plaguicidas organofosforados en camarones, sedimento y agua superficial de la bahía de Ohuira, Topolobampo, Sinaloa, México. *Rev. Afinidad*.61 (513), 387-392.

Pan, L., Sun, J., Li, Z., Zhan, Y., Xu, S., & Zhu, L. (2016). Organophosphate pesticide in agricultural soils from the Yangtze River Delta of China: concentration, distribution, and risk assessment. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(1), 4–11. doi:10.1007/s11356-016-7664-3

PÉREZ, Ma. Antonia, SEGURA, Antonio, GARCÍA, Rosario, COLINAS, Teresa, PÉREZ, Mario, VÁZQUEZ, Antonio, & NAVARRO, Hermilio. (2009). Residuos de plaguicidas organofosforados en cabezuela de brócoli (*Brassica oleracea*) determinados por cromatografía de gases. *Revista internacional de contaminación ambiental*, 25(2), 103-110. Recuperado en 01 de mayo de 2021, de [http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0188-49992009000200005&lng=es&tlng=es](http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0188-49992009000200005&lng=es&tlng=es).

Plenge-Tellechea F., Sierra-Fonseca J.A. y Castillo-Sosa Y.A. (2007). Riesgos a la salud humana causados por plaguicidas. *Tecnociencia Chihuahua* 1, 4-6.

Plimmer, J. R. (2001). Chemistry of pesticides: En. R. Krieger (Ed). Handbook of Pesticides Toxicology. Vol. 1. Academic Press; Nueva York: 95-107. Plenge-Tellechea F, Sierra-Fonseca JA, Castillo-Sosa YA (2007) Riesgos a la salud humana causados por plaguicidas. *Tecnociencia Chih* 1: 4-6.

Quenguan-Cuaran, Franklin, E. (2015). Determinación de plaguicidas organofosforados y carbamatos en agua para consumo humano del departamento de Nariño mediante cromatografía líquida de alta eficiencia (HPLC-VWD). Tesis de grado. Universidad de Nariño, San Juan de Pasto. 129 p.

Ramírez J.A. y Lacasaña M. (2001). Plaguicidas: clasificación, uso, toxicología y medición de la exposición. *Archivos de Prevención de Riesgos Laborales* 4, 67-75.

Ramos García, O. G. (2004). Determinación de plaguicidas organoclorados en el agua potable del Cd. Victoria, Tamaulipas y su potencial riesgo a la salud. (tesis doctoral).

Rani, S., & Sud Sant, D. (2014). Time and temperature dependent sorption behaviour of dimethoate pesticide in various Indian soils. *International Agrophysics*, 28(4), 479–490. doi:10.2478/intag-2014-0038

Riha, S.; Levitan, L.; Hutson, J. (1998). Environmental impact assessment: The quest for a holistic picture. *Proceedings of the Third National Integrated Pest Management Symposium/Workshop*. Washington, D.C. USA. 23. Consultado en junio de 2021 en: <https://www.ers.usda.gov/webdocs/publications/46916/mp-1542.pdf?v=4052>

Rodríguez-Aguilar, B., Martínez-Rivera, Luis., Peregrina-Lucano, A., Ortiz-Arrona, C., & Cárdenas-Hernández, O. (2019). Análisis de residuos de plaguicidas en el agua superficial de la cuenca del Río Ayuquila-Armería, México. *Terra Latinoamericana*, 37(2), 151-161. <https://doi.org/10.28940/terra.v37i2.462>

Rodríguez O. M. y I. Espejel. (2001). Las Aguas Residuales Municipales como Fuentes Terrestres de Contaminación de la Zona Marino-Costera en la Región de América Latinas

y el Caribe, documento Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente PNUMA, Oficina Regional de América Latina CEPAL - SERIE Recursos naturales e infraestructura N° 50, México, DF.

Rojas-Fernández, José Alberto, Benítez-Díaz, Pedro Rafael, Rivas-Rojas, Edgard Alejandro, & Miranda-Contreras, Leticia. (2019). Residuos de plaguicidas en suelos de uso agrícola y riesgo de exposición en la microcuenca los zarzales, municipio rivas dávila, estado mérida, venezuela. *Revista internacional de contaminación ambiental*, 35(2), 307-315. Epub 19 de febrero de 2020. <https://doi.org/10.20937/rica.2019.35.02.04>

Ross J., Driver J.H., Lunchick C. y O'Mahony C. (2015). Models for estimating human exposure to pesticides. *Outlooks on Pest Management* 26 (1), 33-37. DOI: 10.1564/v26\_feb\_09

Salazar-López, Norma, J. y Aldama-Madrid, María, L. A. (2011). Herbicida glifosato: usos, toxicidad y regulación. *Revistas de ciencias biológicas y de la salud*. Vol. XIII, No. 2:23-28. En Línea: <http://www.biotechia.uson.mx/revistas/articulos/16-BIO-11-DPA-04.pdf>

Schafer, K.S., Kegley, S.E. (2002). Persistent toxic chemicals in the US food supply\*. *Journal of Epidemiology and Community Health*. 56 (11): 813-817.

SIAP. (2019). Servicio de Información Agroalimentaria y Pesquera. Consultada en febrero de 2019 en <https://www.gob.mx/siap>.

Simpson SL, Graeme A, Chariton J, Stauber C. King J, Chapman R, Hyne S, Gale A, Roach, W, Maher. (2005). *Handbook for Sediment Quality Assessment*. CSIRO: Bangor, NSW.

Solano, C. Guiliana. Meneses, L. Silvia. (2014). Diagnóstico de uso de agroquímicos y prácticas ambientales en 10 fincas arroceras ubicadas en el Refugio Nacional de Vida Silvestre Barra de Colorado, Región Huertar Atlántica canton de Sarapiquí, Costa Rica. Tesis Gestión Ambiental. Universidad Nacional. Facultad de Tierra y Mar. Escuela de Ciencias Ambientales. 145 p.

Solomon KR, Williams WM, Mackay D, Purdy J, Giddings JM, Giesy JP. (2014). Properties and uses of chlorpyrifos in the United States. *Rev Environ Contam Toxicol* 231:13–34.

Sun, F., & Chen, H.-S. (2008). Monitoring of pesticide chlorpyrifos residue in farmed fish: Investigation of possible sources. *Chemosphere*, 71(10), 1866–1869. doi:10.1016/j.chemosphere.2008.01.034

Sun, F., Wong, S.S., Li, G.C., Chen, S.N. (2006). A preliminary assessment of consumer's exposure to pesticide residues in fisheries products. *Chemosphere* 62, 674–680.

Tay J H, Mohd M, Norhayati M (2010). Hydrolysis of chlorpyrifos in Aqueous Solutions at different Temperatures and pH. *Malaysian J Anal Sci* 14: 50-5.

Tagatz ME, Gregory NR, Plaia GR. (1982). Effects of chlorpyrifos on field- and laboratory-developed estuarine benthic communities. *J Toxicol Environ Health* 10:411–421.

Thorstensen, C. W., & Lode, O. (2001). Laboratory Degradation Studies of Bentazone, Dichlorprop, MCPA, and Propiconazole in Norwegian Soils. *Journal of Environment Quality*, 30(3), 947. doi:10.2134/jeq2001.303947x

Tian, Y., Ishikawa, H., Yamaguchi, T., Yamauchi, T., Yokoyama, K. (2005). Teratogenicity and developmental toxicity of chlorpyrifos. *Reprod. Toxicol.* 20, 267–270.

Trajanov, A., Kuzmanovski, V., Real, B., Perreau, J. M., Džeroski, S., & Debeljak, M. (2018). Modeling the risk of water pollution by pesticides from imbalanced data. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(19), 18781–18792. doi:10.1007/s11356-018-2099-7

USEPA. (1986). United States Environmental Protection Agency. Quality criteria for water. Consultado el 23 de mayo de 2019 en: <https://www.epa.gov/wqc>.

USEPA. (1992). United States Environmental Protection Agency. Method 614.1: The Determination of Organophosphorus Pesticides in Municipal and Industrial Wastewater. Consultado en mayo de 2019 en: [https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-10/documents/method\\_614-1\\_1992](https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-10/documents/method_614-1_1992).

USEPA. (1995). Pesticide Tolerance for Chlorpyrifos. United States Environmental Protection Agency, Washington DC 20460. Federal Register: February 8, 1995. Consultado en abril de 2019 en: <http://www.epa.gov/EPA-PEST/1995/February/Day-08/pr-130.html>.

USEPA. (2000). United States Environmental Protection Agency. Guidance for Assessing Chemical Contaminant Data for Use in Fish Advisories. Third Edition. Washington, D.C., 383 pp. Consultado en mayo de 2021 en: <https://www.epa.gov/sites/production/files/2018-11/documents/guidance-assess-chemical-contaminant-vol2-third-edition.pdf>

USEPA. (2006). United States Environmental Protection Agency. Interim registration eligibility decision for dimethoate. Case No. 0088. June 12, 2006. Consultado en abril de 2019 en: [https://www.epa.gov/pesticides/reregistration/REDs/dimethoate\\_red.pdf](https://www.epa.gov/pesticides/reregistration/REDs/dimethoate_red.pdf)

USEPA. (2007). United States Environmental Protection Agency 3550C - METHOD 3550C ULTRASONIC EXTRACTION. Consultado en mayo de 2018 en: <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/3550c.pdf>.

USEPA United States Environmental Protection Agency. (2008). Office of Pesticide Programs. Revised interim reregistration eligibility decisions for dimethoate. Pesticides and toxic substances. US Environmental Protection Agency Office of Prevention, Washington, DC.

USEPA (2011). Soil and dust ingestion. En: Exposure factors handbook: 2011 edition. Office of Research and Development, National Center for Environmental Assessment, U.S. Environmental Protection Agency, Washington DC, EUA, pp. 5, 1-5, 52. Consultado en junio de 2021 en: <https://cfpub.epa.gov/ncea/risk/recordisplay.cfm?deid=236252>

USEPA. (2017). United States Environmental Protection Agency. Drinking Water Contaminants. United States Environmental Protection Agency. Consultado en noviembre de 2017 en: <https://www.epa.gov/dwstandardsregulations>

USEPA. (2019). United States Environmental Protection Agency. Chlorpyrifos. Consultado en mayo de 2019 en: <https://www.epa.gov/ingredients-used-pesticide-products/chlorpyrifos>.

Vagi MC, Petsas AS, Kostopoulou MN, Lekkas TD. (2010). Adsorption and desorption processes of the organophosphorus pesticides, dimethoate and fenthion, onto three Greek agricultural soils. *Int J Environ Anal Chem* 90:369–389

Van Scoy, A., Pennell, A., & Zhang, X. (2016). Environmental Fate and Toxicology of Dimethoate. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology* Volume 237, 53–70. doi:10.1007/978-3-319-23573-8\_3.

Waliszewski, Stefan M, Mójica García, Xóchitl, Infanzón, Rosa M, Barradas Dermitz, dulce María, & Carvajal Zarrabal, Octavio. (2008). Uso del ácido sulfúrico en las determinaciones de plaguicidas organoclorados: I. Calidad químico-analítica de la precipitación de grasa por el ácido sulfúrico concentrado en muestras con alto contenido de lípidos. *Revista internacional de contaminación ambiental*, 24(1), 33-38. Recuperado en 26 de junio de 2019, de [http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0188-49992008000100004&lng=es&tlng=es](http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0188-49992008000100004&lng=es&tlng=es).

Walkley A, Black IA. (1934). An examination of the Degtjareff method for determining soil organic matter and a proposed modification of the chromic acid titration method. *Soil Sci* 37:29–38

Zhang, F., He, J., Yao, Y., Hou, D., Jiang, C., Zhang, X., Otgonbayar, K. (2013). Spatial and seasonal variations of pesticide contamination in agricultural soils and crops sample from an intensive horticulture area of Hohhot, North-West China. *Environmental Monitoring and Assessment*, 185(8), 6893–6908. doi:10.1007/s10661-013-3073-y

Zhong, Y., & Zhu, L. (2013). Distribution, input pathway and soil–air exchange of polycyclic aromatic hydrocarbons in Banshan Industry Park, China. *Science of The Total Environment*, 444, 177–182. doi:10.1016/j.scitotenv.2012.11.091

## Carta de sesión de derechos

La que suscribe: Jeován Alberto Ávila Díaz del trabajo escrito con el título “Contaminación por clorpirifos y dimetoato en agua, sedimento y cauque (*Macrobrachium americanum*) en drenes agrícolas en los municipios de Ahome y Guasave, Sinaloa: Impacto ambiental y social”. Por medio de la presente con fundamento en lo dispuesto en los artículos 5, 18, 24, 25, 27, 30, 32 y 148 de la Ley Federal de Derechos de Autor; manifiesto mi autoría y originalidad de la obra mencionada que se presentó en la Universidad Autónoma de Occidente campus Guasave, para ser evaluada con el fin de obtener el Título Profesional de Doctora en Sustentabilidad.

Así mismo expreso mi conformidad de ceder los derechos de reproducción, difusión y circulación de esta obra, en forma NO EXCLUSIVA, a la Universidad Autónoma de Occidente campus Guasave; se podrá realizar a nivel nacional e internacional, de manera parcial o total a través de cualquier medio de información que sea susceptible para ello, en una o varias ocasiones, así como en cualquier soporte documental, todo ello siempre y cuando sus fines sean académicos, humanísticos, tecnológicos, históricos, artísticos, sociales, científicos u otra manifestación de la cultura.

Entendiendo que dicha cesión no genera obligación alguna para la Universidad Autónoma de Occidente y que podrá o no ejercer los derechos cedidos. Por lo que el autor da su consentimiento para la publicación de su trabajo escrito de evaluación profesional. Se firma presente en la ciudad de Guasave, Sinaloa México a los 16 días del mes de septiembre de 2021.



---

Jeován Alberto Ávila Díaz