

Análisis de residuos de plaguicidas en el agua superficial de la cuenca del río Ayuquila-Armería, México

Analysis of pesticide residues in the surface water of the Ayuquila-Armeria river watershed, Mexico

Brian Arturo Rodríguez Aguilar¹, Luis Manuel Martínez Rivera^{1,‡},
Alejandro Aarón Peregrina Lucano², Claudia Irene Ortiz Arrona¹ y
Oscar Gilberto Cárdenas Hernández¹

¹Departamento de Ecología y Recursos Naturales. Centro Universitario de la Costa Sur. Universidad de Guadalajara. Independencia Nacional 151, Centro. 48900 Autlán de Navarro, Jalisco, México.

[‡]Autor para correspondencia (lmartinez@cucsur.udg.mx)

²Departamento de Farmacobiología. Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingeniería. Universidad de Guadalajara. Blvd. Marcelino García Barragán 1421, esq Calzada Olímpica, Módulo E. 44430 Guadalajara, Jalisco, México.

RESUMEN

La aplicación de productos químicos para el control de plagas es uno de los métodos más usados en la agricultura a nivel mundial a pesar de tener efectos adversos sobre los humanos y el ambiente. Este es un tema de interés por el número creciente de productos químicos y su toxicidad. Los objetivos de esta investigación fueron identificar los plaguicidas más comercializados dentro de la cuenca del río Ayuquila-Armería (México) y determinar su concentración en el agua superficial. La hipótesis de este trabajo fue que el sistema actual de producción agrícola en la cuenca está provocando la degradación de la calidad de agua debido a la presencia de una amplia variedad de plaguicidas. Para el primer objetivo se visitaron 27 expendios de plaguicidas ubicados en las principales cabeceras municipales en la cuenca; obteniéndose un total de 143 ingredientes activos comercializados, principalmente de origen químico. Para el segundo objetivo se realizaron dos muestreos en temporada de estiaje y dos en la de lluvias, en 30 sitios distribuidos en la cuenca. Los sitios de muestreo fueron elegidos de forma dirigida de acuerdo a la problemática de contaminación existente y tratando de cubrir las zonas agrícolas más grandes dentro de la cuenca. Los análisis se hicieron con cromatografía de líquidos acoplada a espectrometría de masas-masas. Los resultados

mostraron que el 66% de las muestras presentaron al menos un plaguicida. Los plaguicidas más frecuentes fueron ametrina, dimetoato y diazinón. Los sitios que presentaron mayor número de plaguicidas en los cuatro muestreos fueron Palo Blanco, Antes Manantlán, Tuxcacuesco y Ayuquila. Los sitios cercanos a la zona de agricultura intensiva presentaron número mayor de plaguicidas que aquellos ubicados en zonas con agricultura de secano. Este estudio es el primero en analizar la presencia de plaguicidas en aguas superficiales en la cuenca.

Palabras claves: agroquímicos, agricultura intensiva, contaminación de agua, cromatografía, contaminantes orgánicos.

SUMMARY

The application of chemical products for pest control is one of the most widely used methods in agriculture worldwide despite their adverse effects on humans and the environment. This is a topic of interest due to the growing number of chemical products and their toxicity. The objectives of this research were to identify the most commercialized pesticides in the Ayuquila-Armería River basin (Mexico) and to determine their concentration in the surface water of the basin. The hypothesis of this work was that the

Cita recomendada:

Rodríguez Aguilar, B. A., L. M. Martínez Rivera, A. A. Peregrina Lucano, C. I. Ortiz Arrona y O. G. Cárdenas Hernández. 2019. Análisis de residuos de plaguicidas en el agua superficial de la cuenca del río Ayuquila-Armería, México. *Terra Latinoamericana* 37: 151-161.
DOI: <https://doi.org/10.28940/terra.v37i2.462>

Recibido: 30 de octubre de 2018.

Aceptado: 26 de febrero de 2019.

Publicado en *Terra Latinoamericana* 37: 151-161.

current system of agricultural production in the basin is causing degradation of water quality due to the presence of a wide variety of pesticides. For the first objective, we visited 27 outlets of pesticides located in the main municipal capitals within the basin, obtaining a total of 143 commercialized active ingredients, mainly of chemical origin. For the second objective, we carried out two samplings in the dry season and two in the rainy season, in 30 sites distributed within the basin. The sampling sites were chosen in a directed way according to the problem of existing contamination and trying to cover the largest agricultural areas within the basin. The analyses were carried out through liquid chromatography coupled to mass-mass spectrometry. The results showed that 66% of the samples contained at least one pesticide. The most frequent pesticides were ametrine, dimethoate and diazinon. The sites that presented the highest number of pesticides in the four samplings were Palo Blanco, Antes Manantlán, Tuxcacuesco and Ayuquila. The sites near the area of intensive agriculture had a higher number of pesticides than those located in areas with rainfed agriculture. This study is the first to analyze the presence of pesticides in surface waters of the basin.

Index words: *agrochemicals, intensive farming, water pollution, chromatography, organic pollutant.*

INTRODUCCIÓN

El aumento de las actividades agrícolas, ha incrementado la cantidad y frecuencia de aplicación de plaguicidas para el control de plagas. Sin embargo, sus efectos tóxicos han sobrepasado los beneficios asociados a su uso, por lo que son algunos de los principales contaminantes del ambiente (Arias-Estévez *et al.*, 2008).

La contaminación por plaguicidas es normalmente de tipo difusa, y se mueve a través de diferentes fuentes como escorrentía superficial, erosión, lixiviación y mala disposición de los envases vacíos, lo que provoca que estos compuestos se detecten lejos de su punto de aplicación (Herrero-Hernández *et al.*, 2013; De Gerónimo *et al.*, 2014). Por lo tanto, constituyen un problema a escala local, regional, nacional y mundial, por el desconocimiento que existe sobre los efectos que

los plaguicidas pueden provocar a largo plazo sobre la biota y a los seres humanos (Loos *et al.*, 2009; Masiá *et al.*, 2015). La determinación de las concentraciones de plaguicidas en aguas superficiales es considerada un primer acercamiento hacia la evaluación del grado de contaminación de un ecosistema, del riesgo tóxico hacia la biota y los seres humanos debido a su exposición, y de su dinámica en el medio ambiente (Hernández-Antonio y Hansen, 2011; Derbalah *et al.*, 2019).

La agricultura intensiva es una de las actividades económicas que se realizan en la cuenca del río Ayuquila-Armería, el uso de plaguicidas y su presencia en el agua superficial, pueden estar afectando la biota asociada al medio acuático (Graf *et al.*, 2006; Rodríguez-Aguilar, 2013¹). El río Ayuquila-Armería es considerado como el de mayor diversidad biótica en el estado de Colima y el segundo en Jalisco. En la cuenca se encuentran cinco áreas naturales protegidas: la Reserva de la Biosfera Sierra de Manantlán, el Parque Nacional Nevado de Colima, las Áreas de Protección de Flora y Fauna del Jabalí y de Sierra de Quila, y el Área de Protección de Recursos Naturales “Las Huertas” en Comala (Santana *et al.*, 1993; Martínez *et al.*, 2005²).

Los objetivos de este estudio fueron identificar los plaguicidas más comercializados en la cuenca del río Ayuquila-Armería y determinar su concentración en el agua superficial, una de las más importantes en el occidente de México. La hipótesis de este trabajo fue que el sistema actual de producción agrícola en la cuenca del río Ayuquila-Armería está provocando la degradación de la calidad de agua debido a la presencia de una amplia variedad de plaguicidas.

MATERIALES Y MÉTODOS

Localización del Área de Estudio

La cuenca del río Ayuquila-Armería se ubica entre los estados de Jalisco y Colima (México) con coordenadas extremas de 18° 40' a 20° 29' N y 102° 56' a 104° 35' O. La cuenca tiene una superficie de 9864 km², el 81.3% se encuentra en el estado de Jalisco y el 18.7% en el estado de Colima. El río Ayuquila tiene una longitud de 321 km; de éstos, aproximadamente 70 km constituyen el límite norte y

¹ Rodríguez-Aguilar, B. 2013. Análisis de compuestos organoclorados en aguas superficiales del Estado de Colima. Tesis de Licenciatura. Licenciatura en Ciencia Ambiental y Gestión de Riesgos. Universidad de Colima. 75 pp. Colima, Colima, México.

² Martínez R., L. M., S. Graf M., E. Santana C. y S. García R. 2005. Gestión y manejo del agua en la cuenca del Río Ayuquila. In: 1er. Congreso Internacional de Casos Exitosos de Desarrollo Sostenible del Trópico. Veracruz, México. 7 pp. Boca del Río, Veracruz, México.

este de la Reserva de la Biosfera Sierra de Manantlán (Santana *et al.*, 1993).

Determinación de los Plaguicidas Comercializados en la Cuenca Ayuquila-Armería

Para los municipios del estado de Jalisco se consultó el Directorio Fitosanitario de Empresas Comercializadoras Certificadas Vigentes de Plaguicidas Agrícolas disponible en la página web del Servicio Nacional de Sanidad, Inocuidad y Calidad Agroalimentaria (SENASICA), se determinó un total de 20 expendios dentro del directorio para los municipios de Jalisco, de los cuales 17 pudieron ser entrevistados, ya que algunos expendios habían cambiado de domicilio, no respondieron las llamadas telefónicas o no estuvieron interesados en participar. Debido a que el número de empresas certificadas para los municipios de Tecomán, Armería y Colima que se encuentran dentro del directorio de la SENASICA suman un total de cuatro, se procedió a buscar y visitar directamente un total de 15 expendio en dicho estado, lográndose un total de 10 visitas exitosas.

Para determinar los plaguicidas más comercializados se realizaron un total de 27 entrevistas, una por expendio. El número total de entrevistas estuvo en función del número de expendios en cada municipio

y la disponibilidad de los responsables a brindar información. Se cubrió la mayor parte de los municipios, principalmente aquellos con mayor actividad agrícola, ya que los municipios mas pequeños no cuentan con expendios. Los expendios seleccionados se encuentran ubicados en las cabeceras municipales de Autlán de Navarro, El Grullo, Tecolotlán, Ayutla, San Gabriel y Unión de Tula en Jalisco, y Tecomán, Armería, Villa de Álvarez y ciudad de Colima en el estado de Colima.

Posteriormente, se determinaron los cultivos dominantes con base en su superficie cultivada dentro de la cuenca y utilizando disponible del Servicio de Información Agroalimentaria y Pesquera (SIAP, 2015), realizándose una zonificación municipal del área de la cuenca. En dicha zonificación se incluyeron los datos de plaguicidas obtenidos en las visitas a los expendios y los cultivos en los que son aplicados de acuerdo con el Catálogo de Plaguicidas de México (COFEPRIS, 2016), con el fin de determinar los cultivos que reciben la mayor utilización de plaguicidas.

Selección de los Sitios para el Muestreo de Agua Superficial

Se llevaron a cabo cuatro muestreos en 30 sitios distribuidos en la cuenca (Figura 1), dos en temporada de estiaje en los meses de marzo y junio de 2016 y

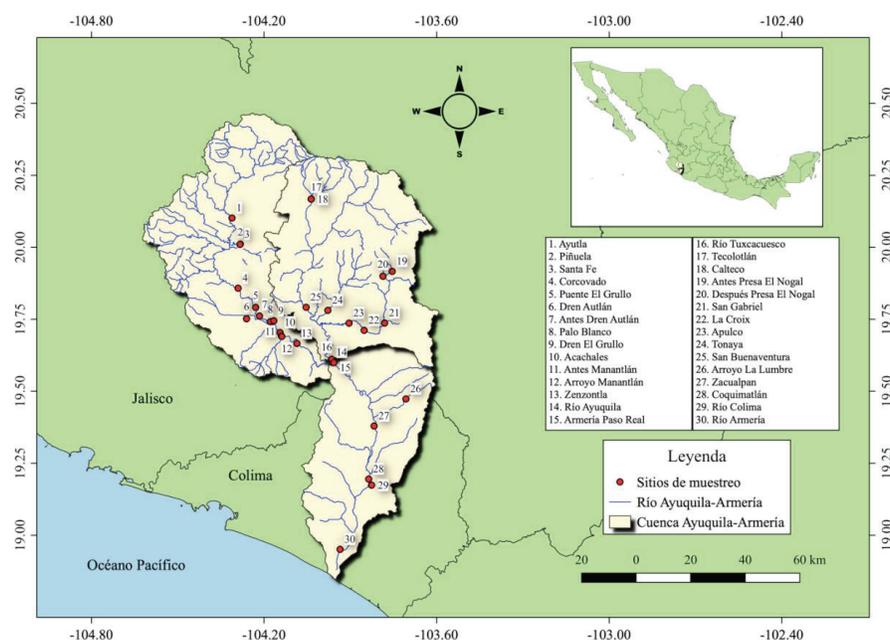


Figura 1. Sitios de muestreo en la cuenca del Río Ayuquila-Armería.
Figure 1. Sampling sites in the Ayuquila-Armería river basin.

dos muestreos en la temporada de lluvias en los meses de julio y septiembre del mismo año; por lo tanto, se tomaron cuatro muestras en cada sitio de muestreo. Sin embargo, no se consideran realmente repeticiones porque el río es dinámico y los sitios no son independientes, ya que las descargas aguas arriba repercuten en todo el río y se pueden ir acumulando o diluyendo. Las muestras de agua se colectaron de la parte media de la columna de agua en bolsas de polietileno estériles, con una capacidad de 125 mL y se colocaron en una hielera a 4 °C para mantenerlas a bajas temperatura previo a su congelamiento en laboratorio.

La detección de analitos se realizó en un cromatógrafo de líquidos (modelo 1200, Agilent Technologies) acoplado a espectrometría de masas/masas (6430B, Agilent Technologies). Para la adquisición y el análisis de los datos se utilizó

el software MassHunter Workstation Acquisition Software versión B.02.01 y MassHunter Workstation Quantitative Analysis Software versión B.03.02 (Chin-Kai, 2006). Las muestras fueron filtradas con Whatman de 0.2 µm antes de inyectarlas al cromatógrafo. El análisis de ellas se llevó a cabo mediante monitoreo de reacciones múltiples y a un flujo de 0.5 mL para los tres métodos analíticos utilizados (Cuadro 1).

Los estándares de referencia incluyeron paratión, picloram, ametrina, ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D), piraclostrobina, malatión, diazinón, imazalil, dimetoato, carbofurano, atrazina, tiabendazol, molinato y glifosato, con una pureza de 99.9% (AccuStandard®). También se utilizó una columna para cromatografía C18 Zorbax Eclipse XDB con 50 mm de largo, 2.1 mm de diámetro, 3.5 micras, tamaño de partículas.

Cuadro 1. Condiciones de separación y detección en el cromatógrafo.

Table 1. Separation and detection conditions in the chromatograph.

Analito	% A/O	Condiciones analíticas [†]					
		TA min	IPre m/z	IPro m/z	Frag	EC eV	Pol
Paratión	25/75 Isocrático	1	292	264	90	5	Positiva
Paratión			292	236	90	10	Positiva
Picloram			240.9	222.9	90	10	Positiva
Picloram			240.9	194.9	90	15	Positiva
Ametrina			228.1	186	120	15	Positiva
Ametrina			228.1	96	120	25	Positiva
2,4-D			219	160.9	70	10	Negativa
Piraclostrobin	10/90 Gradiente	2.5	388	163	120	20	Positiva
Malatión			331	99	80	10	Positiva
Diazinón			305	153	160	20	Positiva
Imazalil			297	159	160	20	Positiva
Dimetoato			230	171	80	10	Positiva
Carbofurano			222	123	120	15	Positiva
Atrazina			216	132	120	20	Positiva
Tiabendazol			202	131	120	30	Positiva
Molinato			188.1	55.1	78	22	Positiva
Glifosato	25/75 Isocrático	1	168	149.9	80	5	Negativa
Glifosato			168	124.2	80	5	Negativa

[†] Dwell time que se utilizó durante el análisis cromatográfico fue de 200 m seg. % A/O = porcentaje de fase acuosa/orgánica; TA = tiempo de análisis; IPre = ion precursor; IPro = ion producto; Frag = fragmentor; EV = energía de colisión; Pol = polaridad.

[†] Dwell time that was used during the chromatographic analysis was 200 m seg. % A/O = percentage of aqueous/organic phase; TA = analysis time; IPre = precursor ion; IPro = product ion; Frag = fragmentor; EV = collision energy; Pol = polarity.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Determinación de Plaguicidas más Comercializados en la Cuenca Ayuquila-Armería

Los resultados de las entrevistas indicaron que dentro de la cuenca se comercializaron un total de 143 ingredientes activos. De éstos, 55 eran insecticidas, 39 herbicidas y 49 fungicidas, lo cual coincidió con el trabajo publicado por González-Arias *et al.* (2010) en el que se señala que el número de plaguicidas comercializados en Nayarit, México, fue dominado por insecticidas y seguido por los herbicidas. El glifosato fue el único ingrediente activo mencionado en todas las entrevistas, seguido por el paraquat, cipermetrina, clorpirifós, mancozeb, 2,4-D, permetrina, atrazina, abamectina, clorotalonil y malatión.

Dentro de la cuenca, el cultivo de maíz es el que recibió la mayor variedad de plaguicidas, con un total de 77 ingredientes activos, dominando los de origen químico como los organofosforados, piretroides, carbamatos y triazinas (Figura 2). Estos resultados fueron similares a lo publicado por Hernández-Antonio y Hansen (2011) y González-Arias *et al.* (2010), quienes determinaron que en el Distrito de Riego 063 en Guasave, Sinaloa, el maíz fue el cultivo que ocupó la mayor superficie, y para el cual dominó principalmente el uso de plaguicidas de la familia de los organofosforados, piretroides y triazínicos.

Del total de las muestras analizadas mediante LC-MS/MS, el 66% de ellas presentan al menos uno de

los compuestos a niveles detectables. Las detecciones se distribuyeron de la siguiente manera: ametrina (54), dimetoato (25), diazinón (18), atrazina (16) y picloram (16); los demás analitos se detectaron en menos de 10 muestras, molinato (9), carbofurano (8), imazalil (8), piraclostrobina (7), glifosato (3), malatión (3), tiabendazol (3), 2,4-D (1). Únicamente el paratión se encontró por debajo del límite de detección en todas las muestras analizadas (Cuadro 2).

De acuerdo con los cultivos dominantes por superficie en la cuenca (SIAP, 2015) fue posible distinguir cinco zonas de cultivos (Figura 3), y junto con las detecciones de plaguicidas en cada uno de los sitios, se obtuvo que las zonas de caña de azúcar (*Saccharum officinarum*) y agave (*Agave tequilana*, *A. maximiliana* y *A. angustifolia*) presentaron la mayor cantidad de plaguicidas distintos detectados, 11 y 12 respectivamente (Cuadro 3). La producción de caña de azúcar dentro de la zona de estudio representa una de las actividades más productivas. Así mismo, es uno de los cultivos con mayor dependencia a la aplicación de plaguicidas, lo que ha conllevado también a un alto registro de intoxicaciones asociadas a esta actividad (Guzmán-Plazola *et al.*, 2016). El agave en la zona se caracteriza por ser un monocultivo y por un uso intensivo de fertilizantes y plaguicidas, principalmente debido a su relativa facilidad de aplicación y menor costo sobre el control manual (Martínez-Rivera *et al.*, 2007; Gerritsen *et al.*, 2010), siendo los herbicidas e insecticidas los grupos utilizados en este cultivo, tales como glifosato, paraquat, 2,4-D, picloram, ametrina,

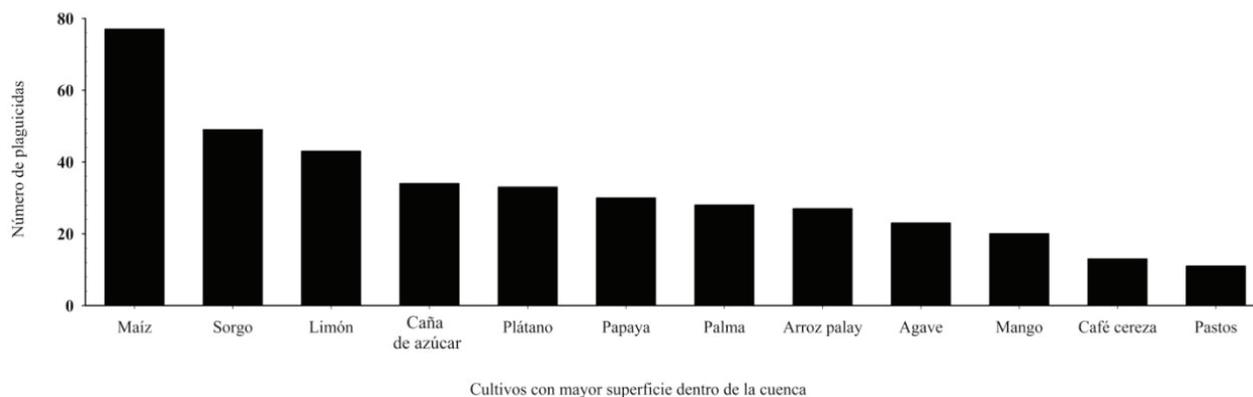


Figura 2. Número de plaguicidas utilizados por cultivo de acuerdo al Catálogo de Plaguicidas de México, con respecto a los cultivos de mayor superficie en la cuenca.

Figure 2. Number of pesticides used per crop according to the Pesticide Catalog of Mexico, with respect to the crops with the largest area in the basin.

Cuadro 2. Promedio y desviación estándar de las concentraciones detectadas de los analitos.**Table 2. Average and standard deviation of the detected concentrations of the analytes.**

Ingrediente activo	Promedio	SD	Ingrediente activo	Promedio	SD
	mg L ⁻¹			mg L ⁻¹	
Glifosato	0.29	0.37	Diazinón	0.16	0.29
Paratión	NA †	NA †	Imazalil	NA §	NA §
Picloram	0.08	0.02	Dimetoato	0.06	0.15
Ametrina	0.02	0.002	Carbofurano	0.06	0.04
2,4-D	NA ‡	NA ‡	Atrazina	0.09	0.2
Piraclostrobina	1.3	3.08	Tiabendazol	0.02	0.02
Malatión	0.5	0.12	Molinato	0.07	0.05

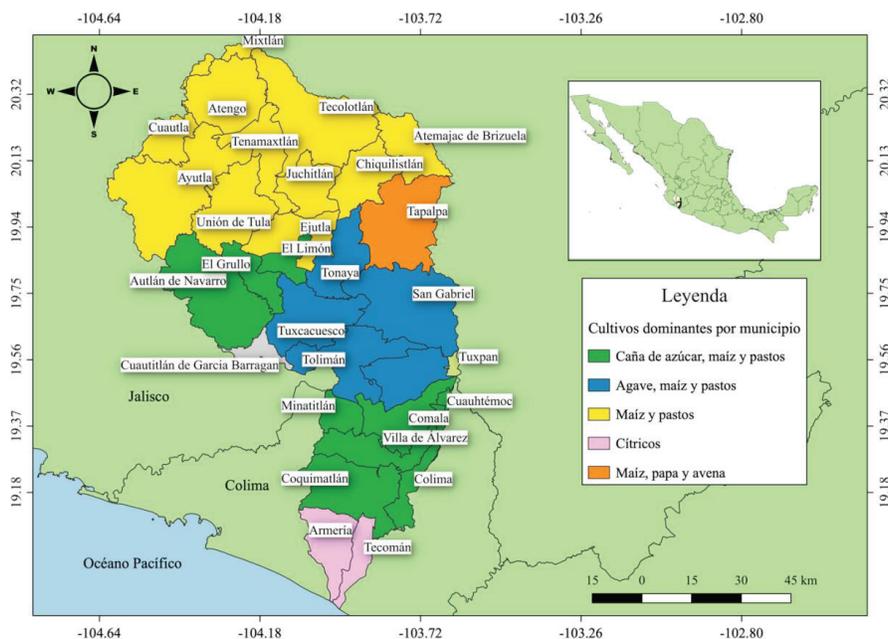
† Compuesto detectados por debajo del límite. ‡ Compuesto detectado en una sola muestra. § Compuesto determinado cualitativamente.

† Compound detected below the limit. ‡ Compound detected in a single sample. § Qualitatively determined compound.

carbofuran, clorpirifós, monocrotofós, diazinón, todos ellos de origen químico (Nava-López y Medina-Rocha, 2005³).

Los sitios de muestreo que presentaron una mayor incidencia de plaguicidas en toda la cuenca son: antes presa El Nogal, dren Autlán, dren El Grullo, puente El Grullo, Palo Blanco, Acachales, antes Manantlán, Zenzontla, río Ayuquila, río Tuxcacuesco y arroyo La Lumbre. En dichos sitios se detectaron de tres a

cuatro compuestos distintos por muestra colectada (Cuadro 4). Durante los muestreos de marzo y junio, correspondientes a la temporada de estiaje, se observó un aumento en la cantidad de plaguicidas detectados (de 30 a 37 plaguicidas detectados), mientras que entre los muestreos de junio y julio, correspondiente al cambio de la temporada de estiaje a lluvias, se presentó un ligero aumento a 40 analitos, y posteriormente una disminución a 30 en las muestras del mes de septiembre.

**Figura 3. Cultivos dominantes por superficie en la cuenca del Río Ayuquila-Armería.****Figure 3. Dominant crops by surface in the Ayuquila-Armería river basin.**

³ Nava-López, A. y J. Medina-Rocha. 2005. Evaluación del impacto económico del cultivo de agave (*A. angustifolia* Haw y *A. tequilana* Weber) en el desarrollo productivo de Tonaya, Jalisco. Tesis de Licenciatura. Ingeniería en Recursos Naturales y Agropecuarios. Universidad de Guadalajara. Guadalajara, México. 86 pp.

Cuadro 3. Plaguicidas detectados de acuerdo con la zonificación por cultivo dominante.
Table 3. Pesticides detected according to the zoning by dominant culture.

Plaguicidas	Maíz y pastos	Agave, maíz y pastos	Caña de azúcar, maíz y pastos	Cítricos	Maíz, papa y avena
Tiabendazol	✓	✓	✓	-	-
Picloram	✓	✓	✓	-	-
Malatión	✓	-	-	✓	-
Diazinón	✓	✓	✓	-	✓
Dimetoato	✓	✓	✓	-	✓
Carbofurano	✓	✓	✓	✓	✓
Atrazina	✓	✓	✓	✓	-
Molinato	✓	✓	✓	-	✓
Glifosato	-	✓	✓	✓	-
Imazalil	-	✓	✓	-	-
Ametrina	-	✓	✓	✓	-
Piraclostrobina	-	✓	✓	-	-
2,4-D	-	-	✓	-	-
Paratión	-	-	-	-	-

El número de detecciones de plaguicidas con respecto a la temporada presentó un ligero aumento durante el primer mes correspondiente a la temporada de lluvias, lo cual coincide con lo expuesto por Arias-Estévez *et al.* (2008) y De Gerónimo *et al.* (2014), que señalan que la temporada de lluvias facilita la movilidad de los plaguicidas en los campos de cultivo hacia el medio acuático, principalmente a través de procesos de escorrentía superficial y lixiviación. No obstante, la variación entre los muestreos de junio y julio fue relativamente pequeña con respecto a los plaguicidas detectados, lo cual responde a la heterogeneidad de los cultivos, la temporada de aplicación de plaguicidas, y la variación del flujo durante las distintas temporadas, lo cual modifica principalmente los factores de dilución de plaguicidas lo cual coincide con lo planteado por Masiá *et al.* (2015). Por otro lado, las concentraciones de los plaguicidas variaron de acuerdo con la temporada, ya que se presentaron de manera general mayores concentraciones durante la temporada de estiaje, a excepción de picloram, piraclostrobina, carbofurano y molinato, esto es debido a las diferentes propiedades intrínsecas de los plaguicidas, como lo es la solubilidad en agua, la variación de eventos meteorológicos dentro de la cuenca y a los diversos niveles de contaminación dentro de la cuenca, coincidiendo con lo publicado

por Montuori *et al.* (2016) y Derbalah *et al.* (2019) (Cuadro 5).

La ametrina fue el único plaguicida que presentó relación directa con la presencia de la caña de azúcar. Desde la parte media de la cuenca, donde comienza el valle agrícola de Autlán-El Grullo, hasta el último sitio de muestreo cerca de la desembocadura del río, se encontró a una concentración promedio de 0.02 mg L⁻¹ en ambas temporadas. Este herbicida tiene una alta solubilidad en agua y es ampliamente usado en el control pre o post emergente de hierbas, principalmente en cultivos de maíz y caña de azúcar. Su baja afinidad de adsorción en el suelo y sus recomendaciones de aplicación en zonas de riego o con altas probabilidades de lluvias, favorece la posibilidad de detección en las aguas superficiales de la cuenca debido a procesos de escorrentía superficial (Sandoval-Carrasco *et al.*, 2013; Shattar *et al.*, 2017).

Las zonas maiceras no mostraron una incidencia alta de plaguicidas en el agua superficial, a pesar de ser el cultivo con más variedad de ingredientes activos en el mercado, de acuerdo con los resultados obtenidos. Por lo tanto, el tipo y cantidad de plaguicidas que se comercializan para cada cultivo no está asociado con el grado de contaminación que cada cultivo puede representar.

Cuadro 4. Compuestos detectados por sitio de muestreo y temporada.
Table 4. Compounds detected by sampling site and season.

Sitios	Estiaje		Lluvias		Sitios	Estiaje		Lluvias	
	Mar	Jun	Jul	Sep		Mar	Jun	Jul	Sep
Acachales	N/D	GFT, AMT, PCB, DMT	AMT, ATZ	AMT	La Croix	DMT, TBZ	N/D	N/D	DMT
Antes Dren Autlá	DZN	AMT	AMT	AMT, DMT	Palo Blanco	IZL	AMT, PCB, ATZ	AMT, DMT	AMT, DZN
Antes Manantlán	PCM, AMT, DMT	AMT, DMT, ATZ	AMT, DMT, ATZ	AMT, DZN, IZL	Piñuela	N/D	PCM	DZN	PCM
Antes Presa El Nogal	DZN, DMT, MNO	DZN, MNO	CBF	N/D	Puente El Grullo	CBF	PCM, AMT, ATZ	AMT	AMT, IZL
Apulco	N/D	N/D	N/D	N/D	Río Armería	CBF, ATZ	GFT	AMT, CBF	AMT, MLT
Armería Paso Real	N/D	AMT	AMT	DMT, ATZ	Río Ayuquila	GFT, IZL, DMT	AMT, ATZ	AMT, DMT, ATZ	AMT, IZL, MNO
Arroyo La Lumbre	N/D	PCM, IZL, DMT	PCM	N/D	Río Colima	MLT	N/D	AMT	N/D
Arroyo Manantlán	DMT	N/D	N/D	DMT, ATZ	Río Tuxcacuesco	DMT, CBF	AMT, DZN, IZL, ATZ	DZN, MNO	N/D
Ayutla	N/D	N/D	DZN, CBF	PCM	San Buena Ventura	N/D	N/D	ATZ	N/D
Calteco	N/D	MLT	DZN	N/D	San Gabriel	MNO	N/D	DZN	MNO
Coquimatlán	N/D	CBF	AMT	N/D	Santa Fe	DMT	PCM	PCM, ATZ	N/D
Corcovado	N/D	PCM	PCB	DZN	Tecolotlán	MNO	N/D	N/D	N/D
Después Presa El Nogal	N/D	N/D	N/D	N/D	Tonaya	N/D	N/D	PCM, DZN	PCB
Dren Autlán	AMT	AMT	AMT, DZN, DMT, ATZ	DZN	Zacualpan	DZN, DMT	N/D	AMT	AMT
Dren El Grullo	AMT, DZN, ATZ	AMT	AMT, ATZ	AMT, ATZ	Zenzontla	CBF	AMT, PCB, DMT	AMT	AMT

Mar = marzo; Jun = junio; Jul = julio; Sep = septiembre; GFT = glifosato; AMT = ametrina; PCB = piraclostrobina; DMT = dimetoato; ATZ = atrazina; DZN = diazinón; PCM = picloram; IZL = imazalil; MNO = molinato; CBF = carbofurano; MLT = malatión; TBZ = tiabendazol.

Mar = march; Jun = june; Jul = july; Sep = september; GFT = glyphosate; AMT = ametrine; PCB = pyraclostrobin; DMT = dimethoate; ATZ = atrazine; DZN = diazinon; PCM = picloram; IZL = imazalil; MNO = molinate; CBF = carbofuran; MLT = malathion; TBZ = thiabendazole.

Debido a la heterogeneidad de los cultivos en la cuenca, se vuelve necesario profundizar en la investigación de la presencia de agrotóxicos de uso actual en aguas superficiales y agua subterráneas, sedimento y biota, debido a que la mayor parte de las investigaciones realizadas en México están enfocadas principalmente

a compuestos organoclorados (Hernández-Antonio y Hansen, 2011; Uzcátegui *et al.*, 2011; García-Hernández *et al.*, 2015), que si bien son altamente tóxicos, no representan la situación actual de esta contaminación debido a la amplia variedad de plaguicidas que son comercializados y usados actualmente.

Cuadro 5. Promedio y desviación estándar de las concentraciones de plaguicidas en la temporada de estiaje y lluvias.
Table 5. Average and standard deviation of pesticide concentrations in the low season and rainfall.

Ingrediente activo	Promedio	SD	Ingrediente activo	Promedio	SD
	mg L ⁻¹			mg L ⁻¹	
Estiaje					
Glifosato	0.29	0.37	Diazinón	0.16	0.29
Paratión	NA [†]	NA [†]	Imazalil	NA [§]	NA [§]
Picloram	0.08	0.02	Dimetoato	0.06	0.15
Ametrina	0.02	0.002	Carbofurano	0.06	0.04
2,4-D	NA [‡]	NA	Atrazina	0.09	0.2
Piraclostrobina	1.3	3.08	Tiabendazol	0.02	0.02
Malatión	0.5	0.12	Molinato	0.07	0.05
Lluvias					
Glifosato	0.29	0.37	Diazinón	0.18	0.23
Paratión	< LD	NA	Imazalil	NA [‡]	NA [‡]
Picloram	0.07	0.03	Dimetoato	0.7	0.18
Ametrina	0.02	0.000	Carbofurano	0.04	0.02
2,4-D	0.13 [†]	NA	Atrazina	0.14	0.29
Piraclostrobina	0.18	0.12	Tiabendazol	0.03	0.02
Malatión	0.52	0.16	Molinato	0.06	0.03

[†] Compuesto detectados por debajo del límite. [‡] Compuesto detectado en una sola muestra. [§] Compuesto determinado cualitativamente.

[†] Compound detected below the limit. [‡] Compound detected in a single sample. [§] Qualitatively determined compound.

Los sitios de muestreo Acachales, antes Manantlán, Dren Autlán, Dren El Grullo, río Tuxcacuesco, río Ayuquila, río Armería, Puente El Grullo y Palo Blanco fueron los que presentaron la mayor variedad de plaguicidas. Durante los cuatro muestreos, los sitios anteriormente mencionados presentaron una variedad de 7 a 12 plaguicidas distintos.

Como parte de este estudio podemos concluir que la presencia de los plaguicidas en el río Ayuquila-Armería es resultado de la combinación de procesos naturales, antropológicos y legales entre los cuales destacan los siguientes:

- 1). La agricultura intensiva y perenne está generando el mayor aporte de plaguicidas a las aguas superficiales de la cuenca Ayuquila-Armería, esto de acuerdo con lo observado en los resultados obtenidas a través de los análisis cromatográficos y la zonificación de los principales cultivos dentro de la cuenca.
- 2). La topografía irregular en el área de estudio, principalmente en la parte media de la cuenca, tal

como es mencionado por Meza-Rodríguez (2006⁴) y Guzmán-Plazola *et al.* (2016), es un factor importante en la detección de los agrotóxicos, facilitando la entrada de plaguicidas al medio acuático en la temporada de lluvias debido a procesos de escorrentía superficial, mala disposición de envases de plaguicidas, alteración o deforestación de las zonas de ribera y por la pendiente de dichas zonas.

3). Actualmente existe la carencia de un marco normativo en materia de residuos de plaguicidas para la protección del medio ambiente. Es necesaria una norma con límites máximos permisibles y que se desarrollen concentraciones de referencia sobre las dosis letales medias, efectos agudos y crónicos en especies asociadas al medio acuático y con ingredientes activos de uso común en el actual sistema de producción agrícola.

4). La mala disposición y manejo de los envases de plaguicidas, tal como lo menciona Bejarano-González (2018), es una problemática importante que representa una fuente de contaminación constante hacia

⁴ Meza Rodríguez, D. 2006. Caracterización hidrográfica de la cuenca Ayuquila-Armería mediante la aplicación de un sistema de información geográfica. Tesis de Licenciatura. Ingeniería en Recursos Naturales y Agropecuarios. Universidad de Guadalajara. Guadalajara, México. 134 pp.

los ecosistemas acuáticos, lo que es una situación evidente dentro de la cuenca Ayuquila-Armería, esto aunado a la falta de capacitación en el manejo y uso de estos compuestos y la amplia variedad de plaguicidas comercializados.

5). La existencia de presas en la cuenca Ayuquila-Armería facilita procesos de dilución, debido a la disminución de la velocidad del flujo y a la cantidad de volumen de agua en la presa. Esto se hizo evidente en el sitio ubicado después de la presa El Nogal, en la subcuenca del río Tuxcacuesco, donde todos los plaguicidas se encontraron por debajo del límite de detección del equipo, no así para el sitio antes de la presa.

6). La deforestación de la vegetación ribereña debido a la expansión de las zonas agrícolas hasta las orillas del cauce del río afecta la continuidad longitudinal, anchura de la zona ribereña y degrada los márgenes del río acelerando la erosión. (Ortiz, 2015⁵). Esta situación disminuye la capacidad de la vegetación de ribereña para retener los sedimentos provenientes de las zonas agrícolas, los cuales generalmente vienen acompañados de residuos de plaguicidas, facilitando de esta manera su ingreso al medio fluvial.

Los resultados cromatográficos mostraron que los sitios Corcovado, Palo Blanco y río Tuxcacuesco presentaron una mayor cantidad de agrotóxicos con un alto valor del coeficiente de partición octanol-agua. La presencia de estos compuestos debe considerarse “focos rojos” por la acumulación de estos plaguicidas en los organismos acuáticos. Los resultados de esta investigación representan un aporte importante al conocimiento de los plaguicidas que se comercializan en la cuenca, de la presencia y concentraciones, de la importancia de los procesos de escurrimiento superficial en el aporte de plaguicidas al medio acuático y en la determinación de sitios con alto grado de contaminación por plaguicidas en la cuenca de estudio.

CONCLUSIONES

- La agricultura intensiva es la principal causa de contaminación por plaguicidas en el agua superficial de la cuenca del río Ayuquila-Armería. La temporada de lluvias es la época en donde se registra el mayor número de plaguicidas; no obstante, para definir un programa

de monitoreo es importante también considerar los periodos de menor volumen de agua, esto debido al efecto de concentración de los plaguicidas.

- Las presas disminuyen la concentración de plaguicidas provocando que los sitios ubicados aguas abajo muestren a los analitos por debajo del límite de detección del equipo analítico. Es importante realizar estudios más a detalle para evaluar si el efecto de las presas en las concentraciones de plaguicidas es negativo o positivo con respecto a los componentes bióticos del ecosistema acuático.

- A pesar de que muchos de los analitos presentan un elevado y moderado coeficiente de partición octanol-agua, no fue un parámetro que determinara la presencia o ausencia de estos compuestos en el agua, por lo que es importante evaluar los procesos de acumulación y biomagnificación en organismos acuáticos. Así mismo, es necesario el desarrollo de métodos cromatográficos y técnicas de preparación de muestras validadas para la determinación de los plaguicidas que se comercializan y se usan dentro de la cuenca, con el fin de conocer el grado de contaminación en las distintas matrices ambientales.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer a la Universidad de Guadalajara por el apoyo financiero para la realización de esta investigación. Además, Rodríguez-Aguilar agradece al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca para estudios de posgrado otorgada.

LITERATURA CITADA

- Arias Estévez, M., E. López Periago, E. Martínez Carballo, J. Simal Gándara, J. C. Mejuto, and L. García Río. 2008. The mobility and degradation of pesticides in soils and the pollution of groundwater resources. *Agric. Ecosyst. Environ.* 123: 247-260. doi: 10.1016/j.agee.2007.07.011.
- Bejarano González, F. 2018. Los plaguicidas altamente peligrosos en México. Red de Acción sobre Plaguicidas y Alternativas en México, A.C. (RAPAM). 351 pp. Texcoco, Estado de México, México.
- Chin-Kai, M. 2006. Determination of Chlorinated Acid Herbicides in Soil by LC/MS/MS. Application Note. Agilent Technologies. USA. 6 pp. Wilmington, NC, USA.
- COFEPRIS (Comisión Federal para la Protección contra Riesgos Sanitarios). 2016. Catálogo de plaguicidas. México, D. F.

⁵ Ortiz A., C. I. 2015. Caracterización y evaluación del estado ecológico de la vegetación ribereña en el río Ayuquila-Armería, en el occidente de México. Tesis doctoral. Doctorado en Ecología, Conservación, Restauración de Ecosistemas. Universidad de Alcalá, España. 192 pp.

- De Gerónimo, E., V. C. Aparicio, S. Bárbaro, R. Portocarrero, S. Jaime, and J. L. Costa. 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., R. Chidya, W. Jadoon, and H. Sakugawa. 2019. Temporal trends in organophosphorus pesticides use and concentrations in river water in Japan, and risk assessment. *J. Environ. Sci.* 79: 135-152. doi: 10.1016/j.jes.2018.11.019.
- García-Hernández, J., M. J. Espinosa-Romero, M. Á. Cisneros-Mata, G. Leyva-García, D. Aguilera-Márquez y J. Torre-Cosío. 2015. Concentración de mercurio y plaguicidas organoclorados (POC) en tejido comestible de jaiba café *Callinectes bellicosus* de las costas de Sonora y Sinaloa, México. *Cienc. Pesq.* 23: 65-79.
- Gerritsen, P. R. W., J. J. Rosales-Adame, A. Moreno-Hernández y S. Bowen. 2010. Descripción socioeconómica de la producción de agave azul en las regiones de Amula y Costa Sur de Jalisco. pp. 43-68. *In:* P. R. W. Gerritsen y L. M. Martínez-Rivera. (eds.). *Agave azul, sociedad y medio ambiente*. Universidad de Guadalajara. Guadalajara, México.
- González-Arias, C. A., M. L. Robledo-Marengo, I. M. Medina-Díaz, J. B. Velázquez-Fernández, M. I. Girón-Pérez, B. Quintanilla-Vega, P. Ostrosky-Wegman, N. E. Pérez-Herrera y A. E. Rojas-García. 2010. Patrón de uso y venta de plaguicidas en Nayarit, México. *Rev. Int. Contam. Ambie.* 26: 221-228.
- Graf, S., E. Santana C., L. M. Martínez R., S. García R., and J. J. Llamas. 2006. Collaborative governance for sustainable water resources management: the experience of the Intermunicipal Initiative for the Integrated Management of the Ayuquila River Basin, Mexico. *Environ. Urban.* 18: 297-313. doi:10.1177/0956247806069602.
- Guzmán-Plazola, P., R. D. Guevara-Gutiérrez, J. L. Olguín-López y O. R. Mancilla-Villa. 2016. Perspectiva campesina, intoxicaciones por plaguicidas y uso de agroquímicos. *Idesia (Chile)* 34: 69-80.
- Hernández Antonio, A., y A. M. Hansen. 2011. Uso de plaguicidas en dos zonas agrícolas de México y evaluación de la contaminación de agua y sedimentos. *Rev. Int. Contam. Ambie.* 27: 115-127.
- Herrero-Hernández, E., M. S. Andrades, A. Álvarez-Martín, E. Pose-Juan, M. S. Rodríguez-Cruz, and M. J. Sánchez-Martín. 2013. Occurrence of pesticides and some of their degradation products in waters in a Spanish wine region. *J. Hydrol.* 486: 234-245. doi:10.1016/j.jhydrol.2013.01.025.
- Loos, R., B. M. Gawlik, G. Locoro, E. Rimaviciute, S. Contini, and G. Bidoglio. 2009. EU-wide survey of polar organic persistent pollutants in European river waters. *Environ. Pollut.* 157: 561-568. doi: 10.1016/j.envpol.2008.09.020.
- Martínez Rivera, L. M., P. R. W. Gerritsen, J. J. Rosales Adame, A. Moreno Hernández, S. Contreras M., A. Solís M., L. E. Rivera C., O. G. Cárdenas Hernández, L. I. Iñiguez D., R. Cuevas G., C. Palomera G., E. García R., Á. Aguirre G. y J. L. Olguín L. 2007. Implicaciones socioambientales de la expansión del cultivo de agave azul (1995-2002) en el municipio de Tonaya, Jalisco, México. pp. 265-285. *In:* P. Colunga García Marín, A. Larqué, L. E. Eguarte y D. Zizumbo-Villarreal (eds.). *En lo ancestral hay futuro: Del tequila, los mezcales y otros agaves*. Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C. Yucatán. México. 402 pp. CICY, CONACYT, CONABIO, SEMARNAT, INE. México, D. F.
- Masiá, A., J. Campo, A. Navarro-Ortega, D. Barceló, and Y. Picó. 2015. Pesticide monitoring in the basin of Llobregat River (Catalonia, Spain) and comparison with historical data. *Sci. Total Environ.* 503-504: 58-68. doi: 10.1016/j.scitotenv.2014.06.095.
- Montuori, P., S. Aurino, F. Garzonio, P. Sarnacchiaro, S. Polichetti, A. Nardone, and M. Triassi. 2016. Estimates of Tiber River organophosphate pesticide loads to the Tyrrhenian Sea and ecological risk. *Sci. Total Environ.* 559: 218-231. doi: 10.1016/j.scitotenv.2016.03.156.
- Sandoval-Carrasco, C. A., D. Ahuatz-Chacón, J. Galíndez-Mayer, N. Ruiz-Ordaz, C. Juárez-Ramírez, and F. Martínez-Jerónimo. 2013. Biodegradation of a mixture of the herbicides ametryn, and 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) in a compartmentalized biofilm reactor. *Bioresour. Technol.* 145: 33-36. doi:10.1016/j.biortech.2013.02.068.
- Santana, E., S. Navarro, L. M. Martínez, A. Aguirre, P. Figueroa, y C. Aguilar. 1993. Contaminación, aprovechamiento y conservación de los recursos acuáticos del río Ayuquila, Reserva de la Biosfera Sierra de Manantlán, Jalisco-Colima. *Tiem. Cienc.* 30: 29-38.
- Shattar, S. F. A., N. A. Zakaria, and K. Y. Foo. 2017. Utilization of montmorillonite as a refining solution for the treatment of ametryn, a second generation of pesticide. *J. Environ. Chem. Eng.* 5: 3235-3242. doi:10.1016/j.jece.2017.06.031.
- SIAP (Servicio de Información Agrolimentaria y Pesquera). 2015. Anuario Estadístico de la Producción Agrícola: http://infosiap.siap.gob.mx/aagricola_siap_gb/identidad/index.jsp (Consultado: diciembre 12, 2016).
- Uzcátegui, J., Y. Araujo y L. Mendoza. 2011. Residuos de plaguicidas organoclorados y su relación con parámetros físico-químicos en suelos del municipio Pueblo Llano, Estado Mérida. *Bioagro* 23: 115-120.