



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
POSGRADO EN CIENCIAS DE LA TIERRA
INSTITUTO DE GEOLOGIA
GEOLOGIA AMBIENTAL**

**CARACTERIZACIÓN Y DIAGNÓSTICO DE LA CONTAMINACIÓN POR
PLAGUICIDAS EN EL LAGO DE XOCHIMILCO**

**TESIS:
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
DOCTOR EN CIENCIAS DE LA TIERRA**

**PRESENTA:
VÍCTOR ALCÁNTARA CONCEPCIÓN**

**TUTOR PRINCIPAL:
DRA. SILKE CRAM HEYDRICH, INSTITUTO DE GEOGRAFÍA-UNAM**

**MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR:
DR. RICHARD GIBSON WILLIAM, INSTITUTO DE GEOGRAFÍA-UNAM
DRA. MARISA MAZARI HIRIART, INSTITUTO DE ECOLOGÍA-UNAM**

MÉXICO, D. F., JUNIO 2014



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

DEDICATORIA

Al pueblo de México, por que mi formación como ser humano responsable y solidario se lo debo a todos y cada uno de ustedes, los verdaderos forjadores de esta nación.

A Guille, quien no ha cejado en impulsarnos, proveernos y amarnos, aun a costa de su propio bienestar.

A Diana, por su amor incondicional y apoyo permanente

A mis hermanos Tamara, Camilo y Ernesto, por su hermandad solidaria.

No aceptes

NO.
No aceptes lo habitual como cosa natural.
Porque en tiempos de desorden,
de confusión organizada,
de humanidad deshumanizada,
nada debe parecer natural.
Nada debe parecer imposible de cambiar.

Bertolt Brecht

Loa de la duda

Pero la más hermosa de todas las dudas
es cuando los débiles y desalentados levantan su cabeza
y dejan de creer
en la fuerza de sus opresores.

Bertolt Brecht

AGRADECIMIENTOS

Nuevamente al pueblo de México, por haber contribuido al desarrollo de la ciencia en nuestro país.

A la Dra. Silke Cram que apoyo hasta pacientemente la realización de este proyecto.

Muy en especial al Dr. Richard Gibson por su extraordinaria guía y gran disposición.

Al M. en C. Fancisco Rojo Callejas por sus grandes enseñanzas en la Química Analítica

A la Dra. Claudia Ponce de León y la Dra. Marisa Mazari Hiriart, por sus atinados comentarios en la realización de este proyecto y el soporte técnico brindado para el análisis de muestras.

Al M. en C. Manuel Hernández Quiroz por sus enseñanzas en el uso de equipos especializados y disposición permanente.

A la Unidad de Análisis Ambiental del Departamento de Ecología y Recursos Naturales de la Facultad de Ciencias, UNAM, por su apoyo técnico y acceso ilimitado a sus instalaciones.

Al Dr. Fernando González Farias por sus enseñanzas y comentarios para el enriquecimiento de este trabajo de tesis.

A Faby Ajolote, Faby Lechuga, Pamela, Paty, Horas y David, por el ambiente de camaradería y solidaridad alcanzado en nuestro paso por la UNAAMB.

Al Conacyt por aceptar y financiar el proyecto *Caracterización y diagnóstico de la contaminación por plaguicidas en el lago de Xochimilco*. IN222107, PAPIIT/DGAPA.

Índice

Capítulo 1	9
1. Antecedentes	11
1.1. Plaguicida	11
1.2. Plaguicidas en el mundo	12
1.3. Clasificación de los plaguicidas.	13
1.4. Propiedades fisicoquímicas de los plaguicidas	15
1.5. Plaguicidas organoclorados	18
1.6. Plaguicidas organofosforados	20
1.7. Comportamiento y transporte de plaguicidas en cuerpos de agua	21
1.8. Presencia de plaguicidas en cuerpos de agua	23
1.9. Extracción, preparación y análisis de plaguicidas en sedimentos	24
1.9.1. Tratamiento de muestras	25
1.9.2. Limpieza de matrices sólidas	26
1.9.3. Extracción, limpieza y cuantificación	28
1.10. Criterios de evaluación de riesgos ecológico	29
1.11. Planteamiento del problema	34
1.12. Justificación	35
1.13. Objetivo general	36
1.14. Objetivos particulares	36
1.15. Hipótesis	36
1.16. Contribución científica	37
Capítulo 2	41
2. Área de estudio	42
2.1. Área de estudio	44
2.2. Historia del sistema de canales de Xochimilco	45
2.3. Producción agrícola y ganadera	46
2.4. Biota	46
2.5. Sistema de canales de Xochimilco	46
2.6. Condiciones ambientales	49
2.7. Descripción demográfica de pueblos y barrios	51
Capítulo 3	53
3. Metodología	54
3.1. Metodología de investigación social	55
3.2. Etapas de la investigación social	56
3.2.1. Entrevistas abiertas	56
3.2.2. Entrevistas semi-estructuradas	56
3.2.3. Muestreo de investigación social	57
3.2.4. Segregación de zonas de muestreo	57
3.3. Metodologías para la extracción de plaguicidas	58
3.3.1. Muestreo de sedimentos	58
3.3.2. Puntos de muestreo	59
3.3.3. Toma de muestra y preservación	61
3.4. Selección de compuestos de interés	62
3.5. Compuestos analíticos	62
3.6. Disolventes y materiales	63

3.7. Equipos	64
3.7.1. Condiciones	64
3.7.2. Programa de temperaturas	65
3.7.3. Inyecciones	65
3.7.4. Tiempos de retención	65
3.8. Disoluciones estándar de plaguicidas	66
3.9. Procedimiento de extracción de muestras	67
3.9.1. Método de validación	68
3.9.2. Parámetros de análisis de sedimentos	69
3.9.2.1. pH	69
3.9.2.2. Análisis de carbono y nitrógeno	69
3.9.2.3. Análisis de textura (limo-arcilla-arena)	69
3.10. Análisis estadístico	70
Capítulo 4	73
4. Análisis y discusión de resultados	73
4.1. Prácticas agrícolas y uso de agroquímicos	76
4.1.1. Actividades agrícolas y cambios generacionales	76
4.1.2. Períodos de siembra y estrategias de cultivo	79
4.1.3. Rotación de cultivos y sustentabilidad	80
4.1.4. Uso de agroquímicos	82
4.1.5. Prácticas agrícolas y cultivos en el siglo XX	87
4.1.6. Discusión de resultados	95
4.2. Desarrollo de la técnica de extracción de plaguicidas	98
4.2.1. Aplicabilidad	98
4.2.2. Selectividad	98
4.2.3. Robustez	99
4.2.4. Temperatura y tiempo de extracción	100
4.2.5. Limpieza con cartuchos de extracción en fase sólida	101
4.2.6. Selección del eluyente	102
4.2.7. Optimización del volumen de elución	104
4.2.8. Linealidad	105
4.2.9. Límites de detección y cuantificación	106
4.2.10. Repetibilidad y precisión intermedia	106
4.2.11. Precisión del método	107
4.3. Evaluación de la exposición a plaguicidas en sedimentos	108
4.3.1. Parámetros fisicoquímicos en los sedimentos	108
4.3.1.1. Carbono orgánico	108
4.3.1.2. Análisis textural	109
4.3.1.3. Nitrógeno y relación C:N	112
4.3.1.4. pH	114
4.3.2. Concentraciones de plaguicidas	115
4.3.3. Plaguicidas organofosforados en sedimentos	116
4.3.4. Plaguicidas organoclorados en los sedimentos	118
4.3.5. Análisis de varianzas por ANOVA y Wilcoxon	121
4.3.6. Análisis de comportamiento de plaguicidas	124
4.3.7. Discusión sobre riesgos asociados	125
4.3.8. Degradación de compuestos en los sedimentos	137
4.3.9. Materia orgánica y concentraciones de plaguicidas	138
4.3.10. Concentraciones detectadas y sinergia de contaminantes	140

Conclusiones	146
Bibliografía	150
Anexo I. Temáticas de entrevistas semi-estructuradas	194
Anexo II. Historia de Xochimilco	196
Anexo III. Analisis Fisicoquímico de sedimentos.	
Temporada, lluvias 2008	205
Temporada, estiaje 2009	206
Anexo IV. Concentraciones de plaguicidas organofosforados	
Temporada de lluvias, 2008	207
Temporada de estiaje, 2009	208
Anexo V. Concentraciones de plaguicidas organoclorados	
Temporada de lluvias, 2008	209
Temporada de estiaje, 2009	
20810	
Anexo VI. Articulos y ponencias	211

Índice de Figuras

Figura 1.1. Clasificación de plaguicidas	14
Figura 1.2. Principales relaciones de partición, transporte y transformación de plaguicidas.....	18
Figura 1.3. Plaguicidas organoclorados	19
Figura 1.4. Plaguicidas organofosforados.....	21
Figura 1.5. Métodos de extracción para matrices sólidas.	25
Figura 2.1. Zona chinampera y sistema de canales de Xochimilco.....	43
Figura 2.2. Distribución de zonas en los canales con base en variables limnéticas	50
Figura 3.1. Puntos de muestreo de sedimentos en el sistema de canales de Xochimilco	60
Figura 3.2. Procedimiento de extracción/preparación de muestra para análisis de plaguicidas por CG.	68
Figura 4.1. Cromatograma de plaguicidas organofosforados.....	99
Figura 4.2. Cromatograma de plaguicidas organoclorados.....	99
Figura 4.3. Efecto de la temperatura y tiempo de extracción en el microondas.	101
Figura 4.4. Efecto de los cartuchos - SPE sobre la limpieza de los extractos.....	102
Figura 4.5. Efecto de las distintas mezclas de los disolventes hexano:acetato de etilo	103
Figura 4.6. Porcentajes de COrg en sedimentos del sistema de canales de Xochimilco.....	108
Figura 4.7. Porcentajes encontrados de arena, limo y arcilla en sedimentos.....	110
Figura 4.8. Porcentajes de nitrógeno total en sedimentos.	112
Figura 4.9. Relación C:N en sedimentos.....	113
Figura 4.10. Variación de pH en sedimentos.	114
Figura 4.11. Concentraciones de plaguicidas organofosforados [Profos, Diazinon y M-Paration]	116
Figura 4.12. Concentraciones de plaguicidas organofosforados [Malation y Clorpirifos]	117
Figura 4.13. Concentraciones de hidrocarburos aromáticos [DDT, DDD y DDE].....	119
Figura 4.14. Concentraciones de hidrocarburos ciclodiénicos [HCE, Heptacloro y α -Endosulfán].....	120
Figura 4.15. Concentraciones de hidrocarburos ciclodiénicos [Drines].....	121
Figura 4.16. Análisis clúster para plaguicidas organofosforados y parámetros fisicoquímicos	124
Figura 4.17. Análisis de Componentes Principales para los OP y OC detectados.....	125
Figura 4.18. Resultados espaciales del análisis cuantitativo para hidrocarburos ciclodiénicos	126
Figura 4.19. Resultados espaciales del análisis cuantitativo para los hidrocarburos aromáticos.....	128
Figura 4.20. Resultados espaciales del análisis cuantitativo para los hidrocarburos alicíclicos.....	130
Figura 4.21. Resultados espaciales del análisis cuantitativo para el Malatión.	131
Figura 4.22. Número de plaguicidas detectados por estación de muestreo.....	141

Índice de Cuadros

Cuadro 1.1. Cantidades utilizadas de ingredientes activos en plaguicidas en el mundo	12
Cuadro 1.2. Clasificación de plaguicidas por estructura química	13
Cuadro 1.3. Propiedades de los plaguicidas que influyen en su comportamiento ambiental	16
Cuadro 1.4. Afinidad de compuestos orgánicos a los compartimentos ambientales.....	17
Cuadro 1.5. Métodos multiresiduos para la extracción, limpieza y cuantificación	27
Cuadro 1.6. Estudios y métodos de evaluación de riesgos ecotoxicológicos.....	30
Cuadro 1.7. Criterios de calidad en sedimentos en el mundo	32
Cuadro 1.8. Criterios de contraste de plaguicidas en sedimentos en el mundo	33
Cuadro 2.1. Plantas de tratamiento terciario de agua que vierten efluentes al sistema	48
Cuadro 2.2. Sitios de aporte de agua residual tratada	48
Cuadro 2.3. Sistema de esclusas del sistema de canales de Xochimilco	49
Cuadro 3.1. Entrevistas realizadas en la investigación social de Xochimilco.....	57
Cuadro 3.2. Información básica para la segregación de la zona chinampera de Xochimilco.....	57
Cuadro 3.3. Puntos de muestreo en el sistema de canales de Xochimilco	59
Cuadro 3.4. Plaguicidas de interés en uso en Xochimilco, 2007-2008	62
Cuadro 3.5. Programas de temperatura para CG-NPD y CG-ECD.....	65
Cuadro 3.6. Límite de detección, límite de cuantificación e intervalo de linealidad.....	66
Cuadro 3.7. Condiciones de trabajo del analizador elemental	69
Cuadro 4.1. Actividades agrícolas dentro de la zona chinampera de Xochimilco, 2007-2008	77
Cuadro 4.2. Estrategias agrícolas predominantes	80
Cuadro 4.3. Procedimientos de uso de agroquímicos.....	81
Cuadro 4.4. Fertilizantes utilizados en la zona chinampera de Xochimilco, 2007-2008.....	84
Cuadro 4.5. Plagas, enfermedades y plaguicidas más comunes.....	85
Cuadro 4.6. Cantidades e intensidad de aplicación de plaguicidas	85
Cuadro 4.7. Plaguicidas más comunes en la zona chinampera de Xochimilco, 2007-2008.....	86
Cuadro 4.8. Abonos utilizados la zona agrícola de Xochimilco	88
Cuadro 4.9. Fertilizantes y abonos utilizados en la zona chinampera.....	89
Cuadro 4.10. Cultivos principales de la zona chinampera de Xochimilco (1950).....	91
Cuadro 4.11. Transformación temporal de cultivos en la zona chinampera de Xochimilco (1980-2008).	93
Cuadro 4.12. Transformación temporal de plagas y plaguicidas en la zona chinampera de Xochimilco.	94
Cuadro 4.13. Parámetros de curvas de calibración.....	104
Cuadro 4.14. Predicción de desviación estándar relativa e índice de HorRat	105
Cuadro 4.15. Recuperaciones de analitos adicionados.	107
Cuadro 4.16. Prueba de t de Wilcoxon para comparación de medias poblacionales.....	122

CARACTERIZACIÓN Y DIAGNÓSTICO DE LA CONTAMINACIÓN POR PLAGUICIDAS EN EL LAGO DE XOCHIMILCO

RESUMEN

Xochimilco es un sitio de gran riqueza natural, que ha sufrido transformaciones a lo largo del tiempo, pero que aún sigue conservando características culturales y ecológicas únicas en el ámbito mundial, por las cuales, el 11 de diciembre de 1987, fue inscrito en el Catálogo del Patrimonio de la Humanidad, por la Organización de las Naciones Unidas para la Educación, la Ciencia y la Cultura (UNESCO). Es un sitio de importante producción agrícola, pecuaria y pesquera, así como un espacio turístico, por lo que muchas familias residentes de la zona dependen económicamente de la conservación del sistema de canales de Xochimilco y sus alrededores. La extracción de agua de los pozos y la urbanización han provocado un deterioro constante, que se agudizó por la construcción en dos etapas de drenajes; de 1937 a 1940 y de 1966 a 1975. Las actividades agrícolas en las chinampas y zonas urbanas provocan la contaminación por agroquímicos del sistema acuático de Xochimilco. El proyecto propuesto tuvo como objetivo la evaluación del riesgo por plaguicidas del sistema acuático.

La investigación se realizó en tres etapas. En la primera etapa se llevó a cabo una investigación de campo con 90 entrevistas semi-estructuradas, con el fin de conocer las prácticas agrícolas preponderantes en el área de estudio y conocer los tipos de plaguicidas utilizados. En la segunda etapa se analizaron distintas vías analíticas para obtener y evaluar los plaguicidas de interés en sedimentos, se compararon distintos parámetros, se obtuvo una técnica de extracción por microondas, cuantificándolos por cromatografía de gases y finalmente se validó la técnica desarrollada. En la tercera y última etapa se establecieron 21 puntos de muestreo cercanos a las actividades agrícolas, descargas de aguas tratadas y aguas negras que recargan actualmente el sistema de canales. Posteriormente se analizaron 63 muestras en dos temporadas del año (lluvias, 2008 y estiaje, 2009). Para concluir se realizó un análisis estadístico de los datos obtenidos, evaluando el comportamiento de los plaguicidas en forma temporal y espacial, así como, midiendo otros parámetros (pH, N₂, Carbono Orgánico, %arcilla, %arena y %limo) que permitieron discutir las causas de dicho comportamiento.

En este trabajo se demostró que 25 mL de acetato de etilo pueden extraer tanto los plaguicidas organoclorados (OC), como los plaguicidas organofosforados (OP), mientras que el uso de cartuchos LC-Si en la limpieza de los extractos permite la recuperación del 70 al 120% de los analitos. Los parámetros de validación mostraron un buen rendimiento del método, con precisiones intermedias desde 7.3% a 17.0%, un índice de HorRat por debajo de 0.5, y con pruebas de precisión a tres niveles de concentración que permiten recuperaciones desde 74% a 114%.

Los resultados de la investigación de concentraciones de plaguicidas en sedimentos muestran concentraciones de plaguicidas OP en el intervalo de 0.31 ng/g hasta 8.90 ng/g. Mientras que las concentraciones de plaguicidas OC presentaron un intervalo de 0.05 ng/g hasta 21.94 ng/g. Es probable que estas diferencias de concentración en los plaguicidas se deban a los flujos de agua descargados en los canales de Xochimilco, que representan mayores disturbios, arrastre de sólidos y sedimentos superficiales al sistema acuático. Otro factor es el uso agrícola de los sedimentos extraídos constantemente del fondo de los canales.

La mayoría de los plaguicidas OC se dispersaron en meses o años dentro de la zona de estudio, esta conclusión se deriva de las menores concentraciones encontradas de DDT o de Heptacloro, y los valores más altos de DDD, DDE o Heptacloro epóxido. El plaguicida α -Endosulfán se ha utilizado recientemente, ya que no se encontró al Endosulfán Sulfato que es su metabolito.

Los plaguicidas detectados en los sedimentos del sistema de canales de Xochimilco mostraron probables riesgos debido a los niveles de concentración de DDE, Heptacloro y Malation. Estos plaguicidas rebasaron los límites de concentración para efectos umbral (TEC) propuestos por MacDonald et al. (2000), los valores de efecto umbral probables (LEL) establecidos por la

Agencia Nacional Atmosférica y Oceánica de Estados Unidos de Norteamérica (SQuiRTs, 2008) y los valores establecidos por el gobierno canadienses (CCME, 2002). Contemplando los riesgos establecidos en caso de superar estos niveles, como los efectos tóxicos en comunidades bénticas o el daño en organismos de niveles tróficos más altos, por lo que se recomienda hacer un monitoreo más amplio abarcando a organismos clave del sistema acuático del área de estudio. Las sinergias inherentes por la presencia de grupos de plaguicidas, como lo ejemplificado en la literatura, hacen fundamental una investigación más a fondo de estos efectos y los problemas asociados ocurridos en Xochimilco.

El estudio permitió entender el comportamiento agrícola actual en las chinampas de Xochimilco, encontrando cuatro áreas diferenciadas donde Xochimilco-Centro realiza prácticas agrícolas de conocimientos tradicionales y locales, San Gregorio Atlapulco utiliza agricultura de conocimientos tradicionales, mientras que San Luis Tlaxialtemalco y Caltongo realizan prácticas agrícolas con conocimientos locales que provocan mayor transformación del entorno natural. En el área de estudio se utilizan distintos agroquímicos, pudiéndose obtener un listado de los fertilizantes y plaguicidas usados, así como la intensidad con el que se vierten y otros datos históricos de la transformación de Xochimilco.

En el área agrícola de Xochimilco (Chinampas) se están utilizando plaguicidas OP y, en algunos casos plaguicidas OC no declarados, que en forma indirecta están transportándose al cuerpo de agua cercano y a sus sedimentos. Lo que provoca presión en el ecosistema acuático, riesgos directos en los organismos bénticos y riesgos indirectos en otros organismos, como el ajolote (*Ambystoma mexicanum*), especie endémica.

CHARACTERIZATION AND DIAGNOSIS OF POLLUTION FOR PESTICIDES IN XOCHIMILCO'S LAKE

ABSTRACT

Xochimilco is a site of great natural wealth, which has undergone transformations over time, but still continues conserving unique cultural and ecological characteristics in the global arena. For them, the December 11, 1987, was registered in the Catalogue of World Heritage by the United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization (UNESCO). It is an important site in agricultural, livestock and fisheries, as well as an touristic area, so many families that living in the area are economically dependent on the conservation of Xochimilco canal system and its surroundings. The extraction of water from wells and urbanization have led to a steady decline, which was exacerbated by the two-stage construction of drains, in 1937-1940 and 1966-1975. Anthropogenic activities in the chinampas and urban zones cause pollution by pesticides in the aquatic system in Xochimilco, representing environmental risks. This project assessed the risk to the aquatic system of Xochimilco due to pesticide concentrations in sediments.

This research was realized in three stages for ecological risk assessment due use of pesticides. In the first stage was conducted a field study with 90 semi-structured interviews, in order to meet agricultural practices prevailing in the study area and the types of pesticides used. In the second stage were analyzed different methods and/or analytical procedures for obtaining pesticides from sediment as well as was obtained their validation, finally, was obtained an extraction method using a microwave extraction technique and gas chromatography in the quantitative and qualitative analysis. In the third stage was realized a analysis of environmental samples and work desk, where was established the sampling sites in zones near agricultural activities, discharges of treated water and wastewater recharging in the canal system. We analyzed a total of 63 samples in two seasons (rainy, 2008 and dry season, 2009). In this stage was made a statistical analysis of the data, evaluating the performance of pesticides as well as temporal and spatial evaluating other parameters (pH, N₂, organic carbon, % clay, % sand and % silt).

This work demonstrated that 25 mL of ethyl acetate can extract organochlorine pesticides (OC) as organophosphorus (OP) by a method of microwave assisted extraction, while the cartridges LC-Si were effective for cleaning the extracted solutions with recoveries from 70 to 120% of the analytes of interest. Validation parameters showed a good performance of the method, intermediate accuracies from 7.3% to 17.0%, HorRat ratio below 0.5, and precision testing for three concentration levels with recoveries from 74% to 114%.

In the results of the investigation of pesticide concentrations in sediments show OP values in the range of 0.31 ng/g to 8.90 ng/g. While OC concentrations had values in the range of 0.05 ng/g to 21.94 ng/g. It's probably that these differences with the highest concentration of pesticides in the dry season are related to water flows discharged into the canals of Xochimilco, which represent major disturbances, slurred solid and surface sediments in the aquatic system, and the type of sediments that are rich in organic carbon and clay. Another factor is the agricultural use of sludge continuously extracted from the bottom of the channels and used in agriculture in the chinampas.

The pesticides detected in the sediments of Xochimilco canal system showed potential risks due to the concentration levels of DDE, heptachlor and malathion. These pesticides exceeded the concentration limits with associated risks, such as toxic effects on benthic communities or damage in organisms higher trophic levels, such as axolotls and birds, so it is recommended that a more extensive monitoring encompassing key organisms in the aquatic system of the study area. The inherent synergies proved by the presence of groups of pesticides, as exemplified in the literature, require more thorough investigation of these effects and associated problems occurred in Xochimilco.

The study allowed to understand the current agricultural conduct in Xochimilco chinampas, finding four different areas where Xochimilco-Center makes traditional agricultural practices as well as local practices, San Gregorio Atlapulco uses traditional agriculture, while San Luis

Tlaxialtemalco and Caltongo conducted local agricultural practices with major transformation of the natural environment. In the study area were using different agrochemicals, being able to get a list of fertilizers and pesticides used, as well as intensity with which they throw and other historical data about of transformation chinampas in Xochimilco area.

In the agricultural area in Xochimilco (Chinampas) are being used organophosphate pesticides and organochlorine pesticides in some cases, that indirectly are transported to nearby water body and sediments. What provokes pressure on the aquatic ecosystem, direct risks to benthic organisms and indirect risks in other organisms such as the axolotl (*Ambystoma mexicanum*), an endemic species

INTRODUCCIÓN

El uso de las nuevas tecnologías de cultivo ha propiciado el aumento en la producción agrícola en beneficio de la población mundial, se estima que los daños a los sembradíos provocados por insectos causan la pérdida del 14% por organismos patógenos y el 13% por la presencia de malas hierbas (Pimentel, 2009), por lo que cerca de la tercera parte de la producción agrícola mundial utiliza plaguicidas (Liu et al., 2002). Pero las pérdidas de cultivos solo declinan del 35% al 42% con el uso de plaguicidas y la dispersión indiscriminada de sustancias en zonas agrícolas ha provocado efectos negativos (Pimentel, 1997; Liu and Liu, 1999; Rekha, 2006; Konstantinou, 2006; Hapeman et al., 2003; Yang et al., 2007; Comoretto, 2008). Estos compuestos se dispersan en la atmósfera, suelos y cuerpos de agua, resultando en su acumulación (Worrall y Besien, 2005; Fava et al., 2005; Kolpin et al., 2004; Carvalho et al., 1997) e incidiendo en la pérdida de biodiversidad y deterioro de hábitats acuáticos (Zhao et al., 2009, Wasswa et al., 2011; Robles-Mendoza et al., 2010).

La dinámica hidrológica al sur del Distrito Federal es muy particular y contradictoria con la provisión parcial de agua potable a la Ciudad de México (megalópolis de 20.1 millones de personas) y la recarga del sistema de canales con agua tratada proveniente del área conurbada de la misma Ciudad. El sistema de canales y chinampas de Xochimilco cuenta con una diversidad de actividades y procesos antropogénicos que impactan el hábitat natural, tales como la agricultura, turismo y el desarrollo urbano (Contreras et al., 2009). Xochimilco es una importante zona agrícola del Valle de México, donde se ejecuta el control de plagas con el uso de sustancias químicas; Robles-Mendoza y colaboradores (2010) reportan el uso de plaguicidas organofosforados, siendo el Clorpirifos y M-Paratión los más ampliamente utilizados. Por lo que, existe la posibilidad de que los plaguicidas tengan como destino el sistema de canales de Xochimilco. Se ha identificado que los sedimentos del sistema de canales de Xochimilco contienen una composición compleja con arenas de grano fino, aproximadamente 50% de ceniza volcánica, con texturas desde arcillo-limoso hasta franco-arcillo-limoso, las cuales contienen altos contenidos de materia orgánica (~30%); con valores de arcilla cerca de 40% y valores por encima del 40% de limo (Gonzalez-Rendon, 2006), condiciones ideales para la sorción de plaguicidas (Zhang et al., 2011; Hung et al., 2007).

El aislamiento de los plaguicidas en muestras ambientales frecuentemente es difícil y consume mucho tiempo. Se ha estimado que la etapa de preparación de la muestra en la mayoría de las determinaciones tarda entre el 60% y 70% del tiempo de análisis. La preferencia de cada técnica utilizada para la extracción de plaguicidas en suelo o sedimento depende principalmente de consumo de disolventes, tiempo, facilidad de operación, etc. De ahí la importancia de contar con un método de análisis adecuado confiable y que pueda cuantificar las concentraciones de los distintos plaguicidas presentes. Los métodos de análisis tradicionales conllevan tiempos de preparación largos, mano de obra intensiva, así como altos costos debido al uso de cantidades importantes de disolventes y materiales de sorción (Mukherje y Gopal, 1996), pero las técnicas de aislamiento multiresiduos desarrolladas en la actualidad ofrecen ventajas con tiempos y cantidades de disolventes más reducidos, así como nuevas técnicas de limpieza, aunque abarcan a un número limitado de compuestos, propios de cada investigación (Zhang et al., 2012; Min-Su et al., 2008; Naeeni et al., 2011; Concha-Graña, 2010; Fidalgo-Used et al., 2008; Eljarrat y Barcelo, 2004; Camel, 2001; Eskilsson y Bjorklund, 2000; Dean y Xiong, , 2000; Janda et al., 1993).

Por lo que, en este proyecto se realizó una investigación de las prácticas agrícolas actuales en las chinampas de Xochimilco, incluyendo el uso de agroquímicos, así como se desarrolló un método de análisis multiresiduo que abarca los plaguicidas dispersados en Xochimilco, utilizando la extracción asistida por microondas y como técnica de limpieza la extracción en fase sólida. Adicionalmente, se realizó la cuantificación por cromatografía de gases de las concentraciones de los plaguicidas de los canales de Xochimilco.

CAPÍTULO 1

ANTECEDENTES

1. Antecedentes

Se estima que las modernas tecnologías evitan la pérdida de casi el 50% de la producción agrícola mundial. Las plagas, tan solo en EUA, destruyen anualmente cerca del 13% de la producción agrícola potencial (USBC, 2001). Considerando que alrededor del 40% de las plagas son introducidas, se estima que estas plagas causan cerca de 13 mil millones de dólares en pérdidas cada año. Lo que obliga a los agricultores a gastar, aproximadamente, 1,200 millones de dólares anuales en sustancias para combatirlos (Pimentel, 1997). Adicionalmente los costos de mantenimiento de céspedes, jardines y campos de golf, se estiman al menos en 1,500 millones dólares anuales.

Los plaguicidas sintéticos, base de estas “novedosas prácticas agrícolas” comenzaron su uso en la década de 1940, generando grandes beneficios en la producción de alimentos, pero también desarrollando una gran controversia relacionada con los efectos adversos de los plaguicidas al ambiente y la salud humana, llevando a cuestionamientos y expresiones de rechazo entre la comunidad científica, la sociedad y las grandes empresas de agroquímicos, encontrando sus efectos adversos desde la década de 1960 hasta la actualidad (Carson, 1962; Brodesser et al., 2006). Los plaguicidas agrícolas se aplican con mayor frecuencia como disoluciones en los cultivos y/o en el suelo. Siendo que las sustancias aplicadas vía aérea son las más nocivas para el ambiente al desviarse de la zona objetivo hasta en un 50% del total aplicado (Pimentel y Levitan, 1986). Los plaguicidas provocan anualmente miles de personas intoxicadas alrededor del mundo, principalmente en los países en desarrollo (Brodesser et al., 2006, CGIAR, 2008), con daños a la biodiversidad del planeta incluyendo plantas, invertebrados, y grupos de vertebrados (McLaughlin y Mineau, 1995; Baldock et al., 1993; Beaufoy et al., 1994).

1.1. Plaguicida

Un plaguicida se define como "cualquier sustancia o mezcla de sustancias que se destina a controlar una plaga, incluidos los vectores de enfermedades humanas y de animales, así como las especies no deseadas que causen o que interfieran con la producción agropecuaria, forestal y/o jardinería, por ejemplo, las que causan daño durante el almacenamiento o transporte de alimentos u otros bienes materiales, así como las que interfieren con el bienestar del hombre y de los animales; incluyendo a las sustancias defoliantes y las desecantes" (Cofepris, 2012).

Los plaguicidas se diferencian de cualquier otro contaminante, ya que son deliberadamente agregados al ambiente con el objetivo de controlar especies biológicas no deseadas. La toxicidad de estas sustancias no es exclusiva para el organismo objetivo sino que generalmente afectan a un conjunto de organismos presentes en el ambiente, planteando riesgos para la salud humana, la supervivencia de otras especies, y los ecosistemas.

Los plaguicidas también son herramientas indispensables en la salud pública, principalmente para el control de enfermedades transmitidas por vectores e insectos nocivos. Los plaguicidas ayudan a proteger a las plantas ornamentales comerciales, preservan productos y residuos de su degradación biológica y se utilizan para el cuidado de mascotas. Por lo tanto, el uso de plaguicidas parece inevitable a corto plazo, aun cuando esta asociado con riesgos a la salud y al ambiente, requiriendo una evaluación rigurosa antes de ser aceptados sobre un análisis de riesgo-beneficio (Colosio y Moretto, 2008). El

término plaguicida es a menudo mal conceptualizado refiriéndose sólo a insecticidas, cuando el término plaguicida se aplica también a los herbicidas, fungicidas, y otras sustancias utilizadas para el control de plagas

Por último, una plaga se define como cualquier microorganismo que interfiere alguna actividad humana y que causa daños a veces irreparables, se puede tratar de insectos, roedores, reptiles y otros animales, malezas, hongos o microorganismos, como bacterias y virus, llegando a afectar producciones animales, agrícolas, acuícolas, seres humanos y espacios verdes generalmente urbanos.

1.2. Plaguicidas en el mundo

Entre los años 2000 y 2001 se rebasaron los 2.43×10^6 ton/año ingredientes activos de plaguicidas utilizados a nivel mundial, mientras que la cantidad de ingredientes activos utilizada entre 2006 y 2007 fue cercana a 2.36×10^6 ton/año (ver cuadro 1.1). En 2007 los herbicidas representaron la mayor parte del consumo total, seguido por “otros plaguicidas”, insecticidas y fungicidas (OPPTS, 2004 y 2011).

El uso de plaguicidas se ha generalizado en el mundo y su aplicación se realiza tanto en zonas urbanas como rurales. En áreas agrícolas de producción a gran escala, el uso de plaguicidas es muy alto, tan solo en un año miles de toneladas de plaguicidas fueron vertidos en campos e invernaderos de países como Francia con 65,800 toneladas, en Alemania 40,000 toneladas, en California (USA) 78,000 toneladas, en Holanda 11,000 toneladas y en México 64,300 (FAO, 2011). El uso de plaguicidas en países pequeños como Palestina (79,000 toneladas) se equipara o supera los volúmenes dispersados en los campos de países como Francia o Suecia.

Cuadro 1.1. Cantidades utilizadas de ingredientes activos en plaguicidas en el mundo

Tipo	Mercado Mundial [kgX10 ³]	%
2006		
Herbicidas ¹	915	39
Insecticidas ²	433	18
Fungicidas ²	235	10
Otros ³	773	33
Totales	2,357	100
2007		
Herbicidas ¹	951	40
Insecticidas ²	405	17
Fungicidas ²	235	10
Otros ³	773	33
Totales	2,364	100

1. “Herbicidas” incluye herbicidas y reguladores de crecimiento.
2. “Insecticidas” y “fungicidas” excluye los productos con sulfuros y petróleo.
3. “Otros” incluye nematocidas, fumigantes, rodenticidas, molusquicidas, pesticidas acuáticos y peces/aves, otros compuestos convencionales (ejem. sulfuros y petróleo).

Se estima que del total de los plaguicidas aplicados para el control de malezas y plagas, sólo una pequeña parte (<0.1%) actúa en el objetivo específico (Pimentel, 1995), la mayor cantidad se pierde en el trayecto, ya sea por deposición, escorrentía, fotodegradación, volatilización, entre otros. Esto no sólo aumenta el costo para la protección de los cultivos,

sino que también causa mayor contaminación ambiental. A pesar de que los plaguicidas siguen siendo indispensables en la agricultura y la silvicultura, se estima que existe un gran potencial de mejora en la eficiencia del plaguicida y en la reducción de sus efectos ambientales (Harris, 2002).

1.3. Clasificación de los plaguicidas

La clasificación de los plaguicidas se puede realizar bajo distintos criterios, tales como su persistencia, origen, toxicidad, grado de penetración o estabilidad, sin embargo, la forma más común de clasificarlos se basa en su estructura química. Los plaguicidas se clasifican en diferentes familias, desde compuestos organoclorados y organofosforados hasta compuestos inorgánicos. En este trabajo nos referiremos a los plaguicidas organoclorados y organofosforados, aunque en el cuadro 1.2 se pueden apreciar distintas familias y compuestos que los conforman.

Cuadro 1.2. Clasificación de plaguicidas por estructura química (modificado de EEA, 2009).

Nombre	Compuestos
Organoclorados	DDT, Dicofol, Metoxicloro, Clorobencilato, Lindado, Aldrín, Dieldrín, Endrín, Toxafeno, otros.
Organofosforados	Clorpirifos; Diazinón, Diclorvos, Malatión, Metil-Paratión, Clortión, Gutión, Forato, otros
Carbamatos	Aldicarb, baygon, carbaryl, carbofuran, Propoxur, Metomil, Propoxur
Piretoides	Permetrina, Cipermetrina, Cypotrin, Decametrina, Cialotrina, Flumetrina, Fenvalerato, otros.
Tiocarbamatos	Carbamate WDG, Ferbam, Ferbek, Hexaferb, Knockmate, Trifungo, otros.
Organoestánicos	Batasan, Brestan, Phenostat-A, Phentinoacetato, Suzu, Otros
Organomercúricos	Acetato de metilmercurio, Propionato, Quinolinolato, Acetato de metoxietilmercurio, Panogen, Cloruro de metoxietilmercurio, Cresan, Emisan 6, Otros.
Triazinas	Ametrín, Atrazina, Cianazina, Propazina, Simazina, otras.
Derivados de la urea	Enurón, Monurón, Diurón, Sidurón, Linurón, Neburón, otros
Compuestos de cobre	Acetato de cobre, Carbonato básico de cobre, Carbonato de cobre y amonio, Hidróxido de cobre, Oxicloruro de cobre, Óxido cúprico, Óxido cuproso, otros.
Compuestos orgánicos de cobre	Fenilsalicilato de cobre, Linoleato de cobre, Naftenato de cobre, Oleato de cobre, Quinolinolato de cobre, otros.
Compuestos de cadmio	Cloruro de cadmio: Caddy; Succinato de cadmio: Cadminate; Sulfato de cadmio: Cad-Trete, Crag Turf, Kromad, Miller 531, otros

Los plaguicidas son grupos químicos muy utilizados por la humanidad, tanto para proteger la producción agrícola y la calidad de los cultivos, como para el control de vectores y plagas que atacan a seres humanos, ganado u otros animales domésticos, aun cuando algunas de estas sustancias se han considerado como mutagénicas, ya que contienen ingredientes que pueden causar cambios en el ácido desoxirribonucleico (Prieto et al., 2012).

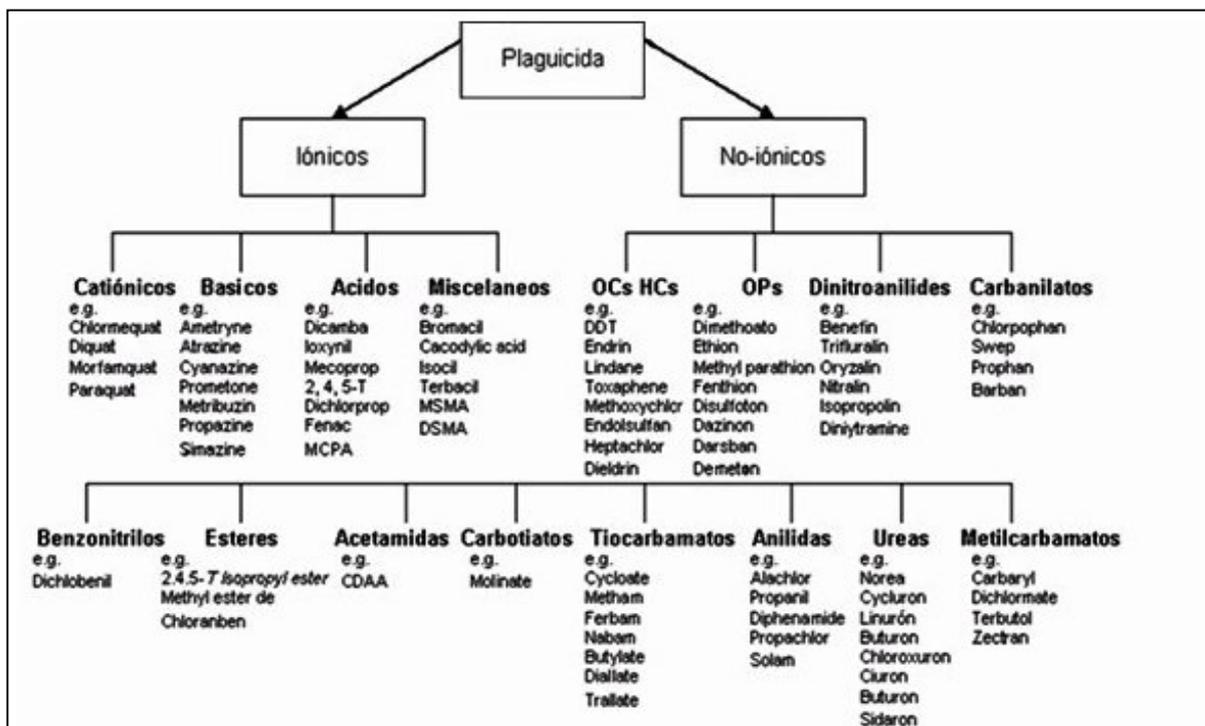


Figura 1.1 Clasificación de plaguicidas (Gevao et al., 2000).

La variación en la estructura química de los plaguicidas permite definir su comportamiento en el ambiente. Por ejemplo, en ambientes acuáticos los plaguicidas solubles se pueden o no disociar en el agua. Aquellos que no se disocian son sustancias no iónicas, las que se disocian son sustancias iónicas, las cuales pueden tener carga positiva (catiónicas) o bien cargas negativas (aniónicas). Los plaguicidas aniónicos y los no iónicos son móviles en los suelos y sedimentos, en tanto los catiónicos, se absorben e inmovilizan en los medios sólidos, véase figura 1.1. Los compuestos organoclorados y organofosforados son sustancias no iónicas, los primeros se concentran en los sedimentos superficiales, en particular en la materia orgánica, por medio de atracciones de Van der Waals, uniones hidrófobas y por transferencia de carga, mientras que los compuestos organofosforados se adsorben a la materia orgánica de los sedimentos por medio de uniones hidrófobas y transferencia de carga, además de adsorberse en el material arcilloso por medio de uniones de hidrógeno (Vrba y Romijn, 1986; Torrents y Jayasundra, 1997; Wauchope et al., 2002; Surdyk et al., 2006).

1.4. Propiedades fisicoquímicas de los plaguicidas

Los plaguicidas se transportan y distribuyen en las distintas matrices ambientales después de ser aplicados en parcelas agrícolas, rastros, jardines, oficinas, entre otros. Una vez liberados en el ambiente, los plaguicidas pueden: (i) adherirse a partículas del suelo, a la vegetación, u otras superficies y permanecer cerca del sitio de deposición, (II) adherirse a partículas del suelo y transportarse junto con suelo erosionado por el viento, (III) disolverse en el agua, ser absorbidos por plantas o partículas y transportarse por escorrentía o lixiviación, (IV) volatilizarse y transportarse por el viento hasta sitios alejados. El transporte de un plaguicidas se ve afectado por la sorción, solubilidad en agua, presión de vapor, y características en el ambiente como el clima, la topografía, la cobertura del suelo y la composición de suelos y sedimentos, como su cantidad de materia orgánica, su textura y estructura (Giri et al., 2012^b).

Los plaguicidas utilizados en la actualidad son moderadamente hidrofóbicos ($\log K_{ow}$ 3-4), con potencial para adsorberse en la materia orgánica de sedimentos y partículas suspendidas, estos plaguicidas tienen un bajo riesgo de contaminación para las aguas subterráneas (Arias-Estevez et al., 2008). En medios acuáticos, las propiedades más importantes para el transporte de plaguicidas son el tiempo de vida media ($t_{1/2}$), el coeficiente de adsorción (K_{oc}), el coeficiente de partición octanol-agua (K_{ow}) y solubilidad en agua. El $t_{1/2}$ es el tiempo requerido para que la mitad de la cantidad del plaguicida se degrade o disipe del sedimento. En general, los plaguicidas que permanecen en el suelo durante varias semanas después de su aplicación (>40.días), son compuestos más proclives a transportarse por el ambiente (Gustafson, 1989; Wu et al., 2011). Aunque también otras propiedades pueden influir en su transporte y/o permanencia en el medio acuático, tales como su tendencia a volatilizarse, su presión de vapor y su constante de Henry (K_h , concentración de plaguicida en el aire en relación con la cantidad de agua), factores que pueden influir en su transferencia al aire y transporte a otros sitios (Gramatica y Di Guardo, 2002). La constante de Henry es una propiedad importante para las sustancias orgánicas aplicadas que se incorporan directa o indirectamente en cuerpos de agua, debido a que esta propiedad considera la solubilidad, así como la presión de vapor. Aunque existe escasa literatura respecto a la relación entre la volatilidad de los compuestos orgánicos y sus constantes de Henry (Kubiak et al., 2008).

La tendencia de un plaguicida para mantenerse adsorbido en los suelos o sedimentos se estima por el coeficiente de adsorción [K_{oc}]. Los valores altos de K_{oc} (> 1000) indican que un plaguicida tiende a adsorberse fuertemente; los valores de K_{oc} bajos (<500) indican que el plaguicida se adsorbe débilmente. Por lo que el K_{oc} para una sustancia orgánica, en este caso un plaguicida, determina la tendencia a adsorberse o no a las matrices sólidas (Nkedi-Kizza et al., 1983). El K_{oc} es el coeficiente de adsorción en el sedimento para la sustancia de interés, y a menudo depende de la hidrofobicidad del plaguicida. Cuanto mayor sea el valor de K_{oc} , más fuerte su asociación/adsorción a los sedimentos. Un plaguicida con un K_{oc} bajo (es decir, una adsorción débil) y de alta solubilidad se moverá en forma disuelta, mientras que un plaguicida con K_{oc} alto (es decir, fuerte adsorción) se moverá principalmente en asociación con partículas sólidas dentro de los sedimentos (Strebe y Talbert, 2001; Shariff, 2011; Shariff y Kafia, 2011). Entre los mecanismos relacionados para la retención de plaguicidas se encuentran el intercambio iónico, enlace por puente de Hidrógeno, enlace catiónico, cambio de ligando, protonación, fuerzas de London-van der Waals, enlace covalente, retención física, interacciones hidrofóbicas (Hasset y Banwart, 1989; Koskinen y Harper, 1990; Chiou, 2002).

La solubilidad en agua es la cantidad de plaguicida que puede asociarse/disolverse en un litro de agua. Sin embargo, hay excepciones, por ejemplo el clorpirifos es soluble en agua pero se adsorbe fuertemente al suelo/sedimentos, por lo que su transporte por el agua se torna más complicado (Readman et al. 1992; Lu et al., 2006; Tuncel et al. 2008). La relación K_{oc} y K_{ow} , la solubilidad, presión de vapor, cte. de Henry y vida media de los compuestos organoclorados y organofosforados de esta investigación se presentan en el cuadro siguiente.

Cuadro 1.3. Propiedades de los plaguicidas que influyen en su comportamiento ambiental.

	Pvapor [mm Hg]	S [mg/L]	Log Koc	Log Kow	Constante Ley de Henry [atm- m ³ /mol]	Max. tiempo de vida reportado p/sedimentos [años]	LC50 [ng/mL] Bluegill- 96 h	Fuente
α-BHC	4.20E-05	1.70E+01	3	3.72	3.50E-06	26 años	1490*	2, 4
β-BHC	4.50E-05	1.00E+01	3.57	3.8	6.86E-06	10 años	1660*	2, 4
Lindano	3.60E-07	5.00E+00	3.57	3.78	4.50E-07	7.5 años	68*	2, 4
δ-BHC	3.50E-05	1.00E+01	3.8	4.14	2.10E-07	1.2 años	2830*	2, 4
Heptacloro	3.00E-04	5.00E-02	4.34	6.1	2.94E-04	7 años	13	2, 5
Aldrín	1.20E-04	1.10E-02	7.67	6.50	4.90E-05	3 años	6,2	2, 6
HCE	1.95E-05	2.75E-01	3.34-4.37	5.4	3.20E-05	6 años	13	2, 5
α-Endosulfán	1.0E-5	0.33	3.5	4.5-5.7	1.60E-5	0.55 años	5,6	2, 7
Dieldrín	5.89E-06	1.10E-01	6.67	6.2	5.2x10-6	10 años	3,1	2, 8
DDE	1.35E-06	9.00E-02	5.18	6.02	4.00E-06	2-20 años	8,6	2, 9
Endrín	2.07E-07	2.00E-01	4.5	5.6	4.00 E-7	14 años	0,6	2, 10
â-Endosulfán	7.2E-7	0.32	3.55	4.3-4.8	1.20E-6	2.2 años	5,6	2, 7
DDD	6.00E-06	1.20E-01	4.7	6.51	2.10E-05	2-15 años	56	2, 9
EndrínAld	2.00E-07	5.00E+01	4.8	4.70	2.00E-09	4 años	10,27	2, 10
EndoSO4	8.3E-9	0.22	3.62	3.66	2.61E-5	100-150 días	17,5	2, 10
DDT	1.60E-07	2.50E-02	5.18	6.91	8.30E-06	2-22 años	21	1, 9
EndrínKet	2.01E-07	4.80E-01	4.99	5.1	2.02E-08	3 años	-	10
MxChlor	1.40E-06	4.50E-02	4.9	5.08	1.60E-05	4 años	51	2, 11
Profos	1.21E-06	1.40E+03	2.00	3.59	1.35E-02	250 días	2100	3, 12, 13
Diazinon	9.01E-05	4.00E+01	1.60 -2.63	3.81	1.17E-07	80-90 días	16000	3, 14
M-Paratión	5.702E-6	11.00	2.7	2.86	8.57E03	72-89 días	1000	3, 15
Malatión	4.51E-07	148.2	2.61	2.89	3.22E10-3	6.21 días	20	3, 16, 17
Clorpirifos	1.90E-05	1.39	2.6	5.11	0.640	72 días	10	3, 18

¹: Mayer y Ellersieck, 1988; 2: Toxnet, 2013; 3: Helfrich et al., 1996; 4: ATSDR, 2005; 5: ATSDR, 2007; 6: CEPIS-OPS, 2007; 7: ATSDR, 2000; 8: WHO, 2007; 9: ATSDR, 2002; 10: ATSDR, 1996; 11: ATSDR, 2002²; 12: USEPA, 2012; 13: EFSA, 2006; 14: CEPA, 2009; 15: ATSDR, 2001; 16: ATSDR, 2003; 17: UCDAVIS, 2010; 18: UCDAVIS, 2010³

A medida que aumenta la solubilidad, el K_{oc} generalmente disminuye. Además, la biodisponibilidad de un plaguicida en el agua depende de procesos fisicoquímicos, tales como la adsorción, solubilidad, así como por procesos biológicos como la biodegradabilidad (Lawrence et al, 2000; Yu et al, 2006).

Una vez introducidos en un cuerpo de agua, los compuestos con altos coeficientes de partición octanol-agua (K_{ow}) se acumulan fácilmente en los sedimentos, debido a sus características hidrofóbicas. La tendencia de los contaminantes hidrofóbicos es absorberse a la materia orgánica, el carbono y arcilla, de las partículas sólidas. Los sedimentos son el depósito final de la mayoría de los compuestos orgánicos, representando riesgos para el ecosistema en ambientes acuáticos. Los contaminantes con bajos valores de K_{ow} son fácilmente solubles, mientras que los que tienen valores altos de K_{ow} se clasifican como "hidrofóbicos", es el caso de los OC y suelen estar asociados con partículas o materiales sólidos (Wang et al., 2011; Leena et., 2012). El K_{ow} es ampliamente utilizado para conocer si un plaguicida tiene afinidad por los lípidos de tejidos en organismos acuáticos, el K_{ow} se puede utilizar para predecir la bioconcentración de compuestos a partir de agua en los tejidos ricos en lípidos de los organismos acuáticos (McCarty et al., 1992; Di Toro et al, 2000).

Cuadro 1.4. Afinidad de compuestos orgánicos a los compartimentos ambientales (Baun et al., 2006)

Parametros	Bajo	Medio	Alto
Volatilización en disolución acuosa [atm·m ³ /mol]	$K_H < 3 \times 10^{-7}$	$3 \times 10^{-7} \leq K_H < 10^{-3}$	$K_H \geq 10^{-3}$
Afinidad a sólidos suspendidos y/o sedimentos [L/kg]	Log $K_{oc} < 2.70$	$2.70 \leq \text{Log } K_{oc} < 3.70$	Log $K_{oc} \geq 3.70$
	a ¹ . Rápida biodegradable	a. Mediana biodegradable	a. Persistente
Persistencia	b. $T_{1/2} < 40$ d	b. $40 \leq T_{1/2} < 180$ d	b. $T_{1/2} \geq 180$ d
	c. Biowin 3: resultado "semanas" y Biowin 5: probabilidad ≥ 0.5	c. Biowin 3: resultado "semanas" o Biowin 5: probabilidad ≥ 0.5	c. Biowin 3: resultado "meses" o Biowin 5: probabilidad < 0.5
Bioacumulación o afinidad por tejidos adiposos	a. $BCF < 100$ b. $\log K_{ow} < 3$	a. $100 \leq BCF < 5000$ b. $3 \leq \log K_{ow} < 4.5$	a. $BCF \geq 5000$ b. $\log K_{ow} \geq 4.5$
Toxicidad [mg/L]	$(LC_{50} \text{ o } EC_{50})^2 > 100$	$1 \leq (LC_{50} \text{ o } EC_{50})^2 < 100$	$(LC_{50} \text{ o } EC_{50})^2 < 1$

KH: Constante de Henry – coeficiente de partición agua-aire; Koc: coeficiente de partición carbono orgánico-agua
 Kow: coeficiente de partición n-octanol-agua; $T_{1/2}$: Tiempo de vida de degradación de 1er Orden; Biowin: modelo de biodegradabilidad No. 3 y 5 incluidos en EpiSuite 3.12 (US-EPA, 2005); BCF: factor de bioconcentración;
 LC50: concentración letal (mortalidad del 50%); EC50: efecto de concentración (50% efecto).
 1: Clasificación de acuerdo a la prueba estándar OECD/ISO biodegradabilidad rápida e intermedia.
 2: Dato de tres pruebas en base al cuadro de toxicidad en agua dulce estandarizado (pez, crustáceo, alga).

Este intercambio y/o separación entre las concentraciones de compuestos orgánicos en sedimentos y agua, juega un papel importante en la absorción y acumulación de compuestos (por ejemplo de plaguicidas) por los organismos de los ecosistemas acuáticos, representando un riesgo para las comunidades de microorganismos bénticos (Widenfalk, 2005). Las altas concentraciones en sedimento en relación a las concentraciones en agua, pueden resultar en una importante transferencia de plaguicidas de los sedimentos a la cadena alimentaria empezando con organismos bénticos hacia niveles tróficos más altos, mientras que las concentraciones relativamente bajas en sedimentos favorecen la absorción directa de niveles tróficos altos en el agua (a través de la superficie de las vías respiratorias de los organismos, por ejemplo, las branquias) o indirectamente a través de la transferencia

de compuestos orgánicos por la cadena alimenticia a través de la cadena trófica pelágica, por ejemplo del plancton (Rajendran et al., 2005; Malik et al., 2007; Bhupander y Debapriya, 2012).

Por otro lado, la biodisponibilidad de los compuestos en ambientes acuáticos depende de factores químicos, físicos, y biológicos tales como el tamaño y propiedades hidrofóbicas ($\log K_{ow}$) del plaguicida (Pruell et al., 2000), el pH del medio (Kukkonen, 1991; Feng et al. 2006), la cantidad (Goedkoop y Peterson, 2003) y la calidad de la materia orgánica en los sedimentos (Akkanen y Kukkonen, 2003; Feng et al. 2006; Peltola, 2008), así como el tipo de alimentos ingeridos, tasa de ingestión, nivel trófico (Leppänen, 1995), y contenido de lípidos en los organismos (Landrum y Fisher, 1998; Peltola, 2008).

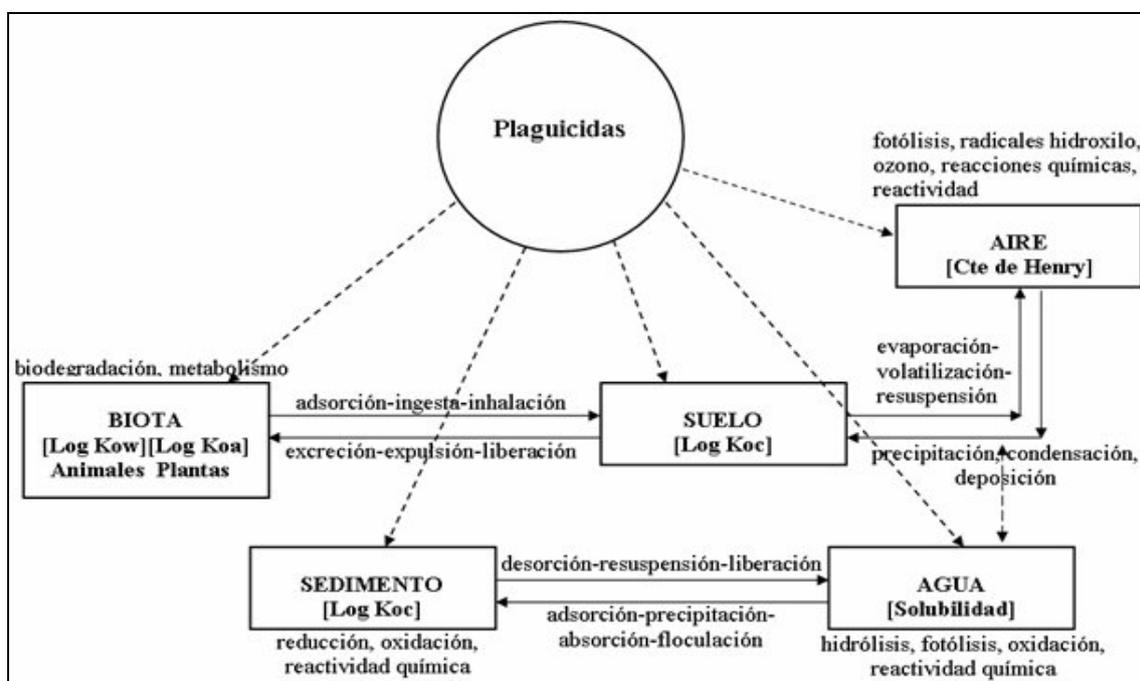


Figura 1.2. Principales relaciones de partición (\square), mecanismos de transporte e ingreso (\leftrightarrow) y procesos de transformación de plaguicidas en compartimentos ambientales (\dashrightarrow) (Modificado de Vighi y Calamari, 1993)

1.5. Plaguicidas organoclorados

Los plaguicidas organoclorados (OC, siglas en inglés) agrupan a un considerable número de compuestos sintéticos, cuya estructura química corresponde a los hidrocarburos clorados, son sustancias estables y persistentes en el ambiente. Los OC son compuestos que resisten la degradación debido a su anillo o anillos aromáticos, los cuales contienen enlaces cloro-carbono, lo que les da características de estabilidad frente a la hidrólisis, mientras que las sustituciones de cloro y/o grupos funcionales provocan mayor toxicidad y resistencia a la degradación biológica. Los OC son compuestos halogenados por lo que su solubilidad en agua es muy baja y tienen una alta afinidad por los lípidos, lo que les confiere la propiedad de pasar fácilmente a través de la estructura fosfolipídica de las membranas biológicas y acumularse en los depósitos de grasa (Aguilar y Borrell, 1991)

En general, los OC son sustancias hidrofóbicas, con baja solubilidad en agua y se encuentran en concentraciones ambientales por el orden de miligramos (mg) o nanogramo (ng) por litro (L), es decir, en partes por millón (ppm) o partes por billón (ppb), respectivamente. La mayoría de los plaguicidas organoclorados tienen altos coeficientes de partición octanol-agua (K_{ow}), con valores de $\log K_{ow}$ entre 3.5 y 6, por lo que presentan gran afinidad por los lípidos. En consecuencia, los OC se acumulan dentro de los organismos vivos y su concentración tiende a biomagnificarse a lo largo de la cadena trófica (Noble, 1993; Sijm et al., 1992; Spacie et al., 1995; Carvalho et al., 1999). Una vez liberados en el medio acuático estas sustancias pueden ser ingeridas por los organismos o adsorbidas por las partículas suspendidas, debido a su alta afinidad por la materia orgánica y, terminar alojándose en los sedimentos, los cuales pueden jugar un papel importante como una fuente de contaminación secundaria. (Miliadis et al., 1994; Abbaccy et al., 2003).

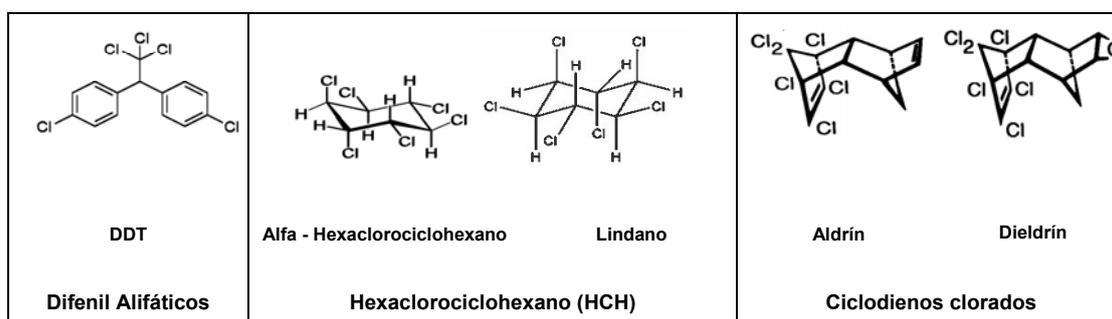


Figura 1.3. Plaguicidas organoclorados (modificado de Gevao et al., 2000).

Algunos organismos pueden bioconcentrar y biomagnificar los OC de 10 a 10,000 veces los niveles ambientales detectados (Tardiff, 1992; Evans et al., 1991; Roubal et al., 1978). Estos compuestos cuentan con tiempos de vida promedio mayores a 10 años, mientras que sus efectos a largo plazo dentro de los sistemas naturales no se pueden determinar fácilmente (Li et al., 2001, Jiries et al., 2002; Sun et al. 2005).

Dentro de los OC se pueden distinguir fundamentalmente tres familias: la del DDT y análogos o también conocidas como Difenil Alifáticos, de los cuales no se ha establecido claramente su forma de acción pero de manera compleja destruyen el delicado balance de los iones de sodio y potasio dentro de los axones de las neuronas de tal manera que impide la transmisión normal de los impulsos nerviosos; la familia de los Hexaclorociclohexanos (HCH) donde se encuentra el conocido como Lindano que es un neurotóxico cuyos efectos a altas concentraciones se ven en pocas horas como aumento de la actividad, temblores, y convulsiones. Por último, los ciclodienos clorados como el Aldrín, Dieldrín, Endrín (estereoisómero del Dieldrín), Heptacloro y Clordano (Rathore y Nollet, 2012).

La persistencia de los OC explica su presencia en diferentes matrices de un ecosistema (agua, sedimentos, aire, suelo, biota). Algunos OC, como el Hexaclorociclohexano (HCH), presentan mayor facilidad para movilizarse entre los distintos compartimentos, lo que favorece su bioacumulación a lo largo de las redes tróficas. Los OC tienden a encontrarse en disolución acuosa o en la fase gaseosa pero se encuentran en mayores concentraciones adsorbidos en diferentes partículas de suelos y sedimentos (Bidleman, 1988; Walker et al., 1999). Los OC se transportan a larga distancia convirtiéndose en un problema de dimensiones globales, se han detectado en sitios naturales alejados y recónditos aún cuando son productos sintéticos relacionados con las actividades humanas. La comunidad científica los ha detectado en lugares impensados como el Ártico, en parajes naturales de alta montaña o en los océanos (Wania, 2003; Li y Macdonald, 2005).

1.6. Plaguicidas organofosforados

Los plaguicidas organofosforados (OP, siglas en inglés) son ésteres, amidas o tioles derivados de reacciones con ácido fosfórico, fosfónico, fosforotioico o fosfonotioico. Los OP cuentan con un mecanismo de acción tóxico tanto en insectos como en mamíferos, atacan directamente la acetilcolina, que es una sal de amonio cuaternario presente en forma inactiva en la proteína en las células nerviosas. La llegada de un impulso nervioso causa el desprendimiento de la sal dentro del receptáculo sináptico, luego las moléculas de acetilcolina se difunden a través de la sinapsis donde se combinan con moléculas receptoras específicas de la célula nerviosa adyacente, haciendo que la señal pase de una célula a otra. Este proceso continúa a lo largo de la fibra nerviosa conforme se propaga el impulso. Una vez que éste ha sido transmitido, la colina debe desactivarse de inmediato a fin de que la célula quede libre para transmitir el siguiente impulso, junto con la desactivación, se realiza la hidrólisis de la acetilcolina a colina y a ácido acético, a través de la enzima acetilcolinesterasa. Si la enzima se inhibe y no ocurre la desactivación por la interferencia de los OP, se produce el síndrome muscarínico, donde se produce una acumulación de acetilcolina en receptores muscarínicos localizados en el músculo liso, corazón y glándulas exocrinas e incluyen epifora, hiperemia conjuntival, miosis, visión borrosa, hiperemia, rinorrea, broncorrea, cianosis, disnea, dolor torácico, broncoconstricción, anorexia, diarrea, náuseas, sialorrea, tenesmo, vómitos, bloqueo cardíaco, bradicardia, arritmias, hipotensión, micción involuntaria, diaforesis, hipersecreción y sudoración (Liu et al., 2002; Jeannot y Dagnac, 2006; Hernández y Pla, 2003; Costa et al., 2003; Costa et al., 2008; Iglesia y Delgado, 2000).

El destino ambiental de los OP se mide en gran parte por la persistencia de la molécula original, aunque los plaguicidas OP tienden a hidrolizarse en medio acuoso por lo cual se descomponen rápidamente, los nuevos compuestos formados plantean riesgos toxicológicos altos. Sin embargo se ha observado que los OP pueden preservarse por sorción dentro de suelos y sedimentos e inclusive en material particulado, transportándose por el agua o aire y permaneciendo biodisponibles hasta encontrar las condiciones propicias para su liberación, por lo que la presencia de los plaguicidas organofosforados tiene mucha relación con su capacidad para asociarse con la materia orgánica y arcillas presentes en los materiales sólidos (Schnoor, 1992; Durand et al., 1994; Lacorte et al., 1995).

Los OP se dividen en tres subgrupos, de acuerdo a su estructura y forma de acción definidos como los compuestos alifáticos fosforados que se enmarcan como estructuras de carbono en forma de cadenas. Entre los compuestos de este subgrupo se encuentran el malatión, triclorfón, monocrotofós, dimetoato, diclorvós, mevinfós y metamidofós. El siguiente subgrupo son los derivados fenílicos que contienen un anillo fenílico con uno de los hidrógenos del anillo desplazado por un ligando de Cl, NO₂, CH₃, CN o S. Los OP de este subgrupo (fenílicos) son compuestos con mayor estabilidad que los alifáticos, por tanto sus residuos duran más tiempo. Entre los OP fenílicos se encuentran el paratión metílico, profenofós, sulprofós, isofenfós, fenitrotión, fentión, y famfu. Por último encontramos el subgrupo de los derivados heterocíclicos fosforados, determinados por estructuras anilladas que están compuestas por distintos átomos que pueden ser oxígeno, nitrógeno o azufre. Algunos de los plaguicidas heterocíclicos son el diazinón, azinfos-metilo, azinfos-etilo, clorpirifós, metidatión, fosmet, isazofós y clorpirifós-metílico (Kamrin, 1997; Costa et al., 2008).

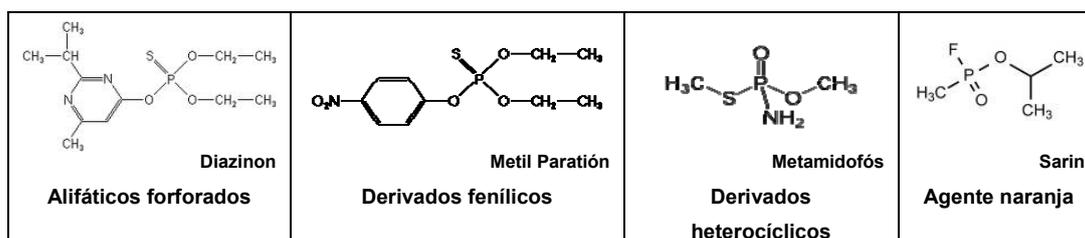


Figura 1.4. Plaguicidas organofosforados (modificado de Costa et al., 2008).

Los OP son probablemente los compuestos organofosforados más penetrantes, al tratarse de una reacción con un ácido triprótico, el ácido fosfórico puede formar triésteres mientras que los ácidos carboxílicos sólo forman monoésteres. La esterificación implica la unión de grupos orgánicos de fósforo a través de enlaces de oxígeno. Los precursores de tales ésteres son alcoholes y abarcan una amplia gama de compuestos naturales y sintéticos.

Los OP se han detectado en una amplia gama de ecosistemas acuáticos en los EUA, incluyendo sitios urbanos y naturales como ríos, lagos y ciénagas (Hoffman et al., 2000; Gilliom et al., 2006). Su transporte se relaciona con su alta capacidad para adsorberse en las partículas del suelo, y por escorrentía o lixiviación, se trasladan al agua, asociándose con la materia particulada en suspensión (Boyd et al. 2003; Cornelissen et al., 2005). Los mecanismos fundamentales de la degradación de los OP en el ambiente son la degradación biológica, la hidrólisis catalizada por metales, la oxidación y fotólisis.

1.7. Comportamiento y transporte de plaguicidas en cuerpos de agua

La contaminación de los ambientes acuáticos por plaguicidas se efectúa a través de su lixiviación y escorrentía de los campos agrícolas. Los plaguicidas, como otros compuestos orgánicos, en el ambiente acuático pueden encontrarse dentro de la fase disuelta, alojados en las partículas sólidas o se volatilizan transportándose por el aire, esto depende de sus características físico-químicas (Schwarzenbach et al., 2003, Wong et al., 2011; Bidleman et al., 2012; Zhang^c et al., 2012). Aunque la interacción entre plaguicidas y sedimentos (suspendidos y depositados) es uno de los aspectos mas importantes del comportamiento y destino de los plaguicidas en los sistemas acuáticos (Ying y Williams, 2000).

Los plaguicidas solubles tienden a permanecer mezclados en el agua superficial, donde pueden representar riesgos para peces y otros organismos (Sapozhnikova et al., 2004). Los compuestos insolubles (hidrofóbicos) tienden a ser adsorbidos en los sedimentos donde se mantienen estables por mucho tiempo, hasta su degradación, liberación o transporte (Rose et al., 1994; Dai et al., 2011; Gebremariam et al., 2012). Existen muchas investigaciones sobre los mecanismos por los que los plaguicidas son adsorbidos por los sedimentos/partículas, se ha comprobado la relación entre el contenido de arcilla, el contenido de materia orgánica y la presencia de compuestos orgánicos en sedimentos y suelos. La adsorción de los plaguicidas se determina por una compleja interrelación entre las propiedades físico-químicas del sorbato (plaguicida), la naturaleza de los constituyentes del sedimento y las condiciones ambientales en que se produce el fenómeno (Gerstl, 1991; Wang y Keller, 2008). Otras propiedades del sedimento, tales como el pH o cantidad de ácidos húmicos, pueden contribuir a la adsorción, especialmente en sedimentos con bajos contenidos de materia orgánica. (Chiang et al, 1997; Kumar y Philip, 2006; Wang y Keller, 2008).

Los plaguicidas adsorbidos en los sedimentos pueden representar daños potenciales para los ecosistemas, debido a que, organismos bénticos eventualmente los ingieren y transportan a lo largo de la cadena trófica con los consecuentes fenómenos de bioacumulación y biomagnificación (Van der Oost et al., 2003; Nakata et al., 2005; Kallenborn, 2006). Los plaguicidas asociados con partículas suspendidas llegan a precipitar hasta el fondo sedimentario (Dachs et al., 1996; Monirith et al., 2003; Dai et al., 2011) o transportarse por las corrientes de agua hasta otros sitios y/o ecosistemas (Monirith et al., 2003; Eggleton y Thomas, 2004; Wurl y Obbard, 2004). En otras ocasiones se resuspenden de los fondos por efectos de dragado, tormentas, corrientes y bioturbación, resultando en la reincorporación de plaguicidas a la columna de agua, permitiendo así su redistribución en el sistema acuático y su disponibilidad para los componentes bióticos presentes (Fanjul et al., 2011, Patrolecco et al., 2012; Orpin y Ridd, 2012; Hernández et al., 2012)

Existen dos procesos que son los de mayor impacto en el destino de los plaguicidas, el proceso de adsorción-desorción y el de biodegradación (Warren et al., 2003). El destino final de los plaguicidas en los cuerpos de agua está fuertemente ligado a su capacidad para enlazarse (sorción) a la materia orgánica o las arcillas de los sedimentos. Además el efecto de sorción puede influir en su transformación (degradación) en otros compuestos orgánicos derivados. La reactividad química de un plaguicida “sorbido” es distinta a aquella en disolución (Warren et al., 2003; Zhu et al., 2000). Los sorbentes naturales, como los suelos o sedimentos, indirectamente pueden controlar los procesos que se están realizando en la fase acuosa, debido a que liberan o absorben los plaguicidas que también provocan cambios en el equilibrio de la fase líquida. Por lo tanto, los absorbentes naturales forman tampones que influyen en la reactividad de los plaguicidas de manera considerable. Para las sustancias orgánicas hidrofóbicas, los suelos y sedimentos con contenidos de carbono orgánico total superior a 0.1%, se pueden convertir en materiales de sorción importantes (Gao et al., 2013; Ying y Williams, 2000; Chefetz et al., 2004, Chen et al., 2004; Cooke et al., 2004). El proceso de desorción de los plaguicidas en sedimentos implica una primera etapa de liberación del compuesto relativamente rápida, seguida de una etapa de desorción lenta (Gao et al., 1998).

La biodegradación es un proceso continuo en el medio acuático (Pagga, 1997). Las aguas superficiales son ambientes propicios para la descomposición de plaguicidas, especialmente cuando los microorganismos son capaces de colocarse en estas zonas, como por ejemplo, la interfaz sedimento-agua o rocas-plantas. Algunos científicos sugieren que la absorción de plaguicidas en los sólidos suspendidos y sedimentos reduce las tasas de descomposición de los plaguicidas en los sistemas acuáticos (Zhang et al., 2011; Ying y Williams, 2000; Smalling y Aelion, 2004).

Se ha demostrado la relación inversa entre las tasas de degradación de los compuestos y la cantidad de materia orgánica (Kodešová et al., 2011; Warren et al., 2003). Sin embargo, en algunos casos se ha observado lo contrario, es decir, la sorción acelera la degradación (Ying y Williams, 2000). En general muchos compuestos se degradan más lentamente asociados en los sedimentos, por encontrarse debajo de la zona óxica¹, y por lo tanto pueden permanecer estables una vez inmersos (Warren et al., 2003; Sarkar et al., 2008).

¹ El oxígeno se transporta o transfiere del agua en contacto con el sedimento del fondo, y va disminuyendo a medida que existe sedimento a mayor profundidad, ocasionado por la descomposición bacteriana y la limitada difusión (Brown et al., 1994). Esta situación genera tres zonas que se definen como “zona óxica” que abarca el primer centímetro (cm) superficial, “zona subóxica” de 1 a 10 cm y “zona anóxica” ubicada entre 10 y 100 cm (Alongi et al., 1996). Sin embargo, en centros de surgencia, donde ocurre un alto flujo de materia orgánica, el

1.8. Presencia de plaguicidas en cuerpos de agua

Los sedimentos son un reservorio de compuestos, los cuales pueden introducirse al agua a través de procesos de desorción en suelos, sedimentos y otras matrices. Las concentraciones de plaguicidas organoclorados en sedimentos tiende a ser más altas que en agua o peces. (Abou-Arab, et al., 1995, Feng et al. 2003, Amaraneni, 2005). Los plaguicidas organofosforados tienden a asociarse con partículas suspendidas y sedimentos dentro de los cuerpos de agua. El tipo y concentraciones de contaminantes asociados con sedimentos varía anualmente, reflejando las complejas interacciones entre las actividades antropogénicas, factores naturales y corrientes de agua internas. Otros factores que deben considerarse para la presencia o ausencia de plaguicidas son los tiempos de aplicación diferenciados y los cambios en el uso de suelo. Si bien los OP presentan solubilidades relativamente mayores que los OC, los OP tienden a asociarse a los sedimentos con altos contenidos de materia orgánica y presentan tiempos de vida relativamente cortos. (Hoffman et al., 2000; Gilliom et al., 2006; Boyd et al. 2003; Cornelissen et al., 2005; Long, et al., 1998).

Amaraneni (2006) encontró que en el humedal Kolleru en la India se observaron concentraciones altas de plaguicidas tanto organoclorados como organofosforados en los sedimentos (peso seco) con valores máximos de 174.2 µg/g (ppb) para el α-BHC, de 234 µg/g para γ-BHC, de 256 µg/g para el malatión, de 198.5 µg/g para clorpirifós, de 238 µg/g para el endosulfán, de 19.6 µg/g para la dieldrín, y de 128.6 µg/g para p,p'-DDT. Por otro lado, las máximas concentraciones de plaguicidas en agua fueron para el α-BHC (55.4 ng/L=ppt), γ-BHC (118.4 ng/L), malatión (80.5 ng/L), clorpirifós (102.6 ng/L), el endosulfán (98.6 ng/L), dieldrín (11.2 ng/L) y el p, p'-DDT (25.2 ng/L), siendo que la materia orgánica en los sedimentos varía entre 3.8% y 6.9%.

Zuli y colaboradores (2002) encontraron dentro del estuario Jiulong concentraciones de OP en agua con valores en el intervalo de 134.8 a 354.6 ng/L, con un promedio de 227.2 ng/L, donde cinco OP (metamidofós, diclorvós, malatión, ometoato y dimetoato) representaron el 64.2% de los OP encontrados. Lo que implica que los plaguicidas dentro del estuario provienen del río donde a sus orillas se utilizan estos compuestos para la agricultura. Los OC en agua presentaron valores dentro del intervalo de 115.4 a 414.7 ng/L con un valor promedio de 237.7 ng/L. Los Hexaclorociclohexanos (α-HCH, β-HCH, δ-HCH, γ-HCH), DDT's (DDD, DDT, DDE) y Endosulfanes (Endosulfán α, Endosulfán β y Endosulfán Sulfato) representaron 31.95-129.8 ng/L, 19.24-96.64 ng/L y 7.26-36.92 ng/L, respectivamente. Estos valores están por encima de los encontrados en el humedal Kolleru lo que podría implicar mayor uso de plaguicidas en la zona de Jiulong.

Carvalho y colaboradores (2009) estudiaron el sistema lagunar costero de la Laguna de Términos, Campeche, México, analizando muestras de agua, sedimentos y biota de compuestos OC y OP, encontrando concentraciones de Clorpirifos en agua de hasta 72 pg/L y, entre los compuestos OC, ΣPCB presentaron valores promedio de 1.177 pg/L y ΣDDT de 279 pg/L. Los organoclorados (ΣDDTs) fueron detectados en sedimentos con un promedio de 190 ng/kg y biota (ostras) con promedio de 5,876 ng/kg. Los resultados muestran que los contaminantes más extendidos en la laguna eran residuos de hidrocarburos clorados, como el DDT, PCBs, endosulfán y lindano.

límite óxico-anóxico está desplazado hacia arriba, por lo que puede encontrarse incluso a una distancia considerable del sedimento superficial (Libes, 1992; Brown *et al.*, 1994).

En el lago Victoria (Kenia) se analizaron muestras de agua y sedimentos para compuestos OP y OC, detectando a los OC en agua pero sin poderlos cuantificar. Mientras que en sedimento en época de lluvias se encontraron concentraciones en un intervalo de 0.05-59.01 µg/kg, en estiaje, desde el límite de detección hasta 24.54 µg/kg. Las concentraciones de dieldrín (Lluv: 59.01 - Est: 24.54) y p,p'-DDD (Lluv: 15.66 - Est: 13.16) eran notablemente más altas ($p < 0,05$) que el aldrín (Lluv: 12.67 - Est: 12.71) y el p, p'DDT (Lluv: 7.16 - Est: 9.48). No se detectaron OP en agua ni en sedimento. Las concentraciones de OC detectados en sedimentos en ambas estaciones estaban debajo de los recomendado por la Organización Mundial de la Salud (Musa et al., 2011).

Nomen y colaboradores (2012) tomaron muestras en las áreas de producción de camarones en la costa de El Salvador, analizándolas para γ -HCH, 4,4 '-DDT, 4,4'-DDE, 4,4 '-DDD, endrín, dieldrín, heptacloro, paratión, paratión metílico y profos en suelos (profundidad 20 cm), sedimentos (profundidad de 5 cm), camarón (*Penaeus* sp.), y agua de tres estanques de cría, sedimento y agua alrededor de las lagunas de la Bahía de Jiquilisco. Reportando no haber encontrado plaguicidas en los camarones y sedimentos de los estanques, sin embargo, en las muestras de suelo se encontró heptacloro, endrina, dieldrín, 4,4 '-DDD, y 4,4 '-DDT con concentraciones por debajo del límite de método de cuantificación, mientras que para el 4,4'-DDE se encontraron en concentraciones entre 3.85 y 19.61 ng/g. En las muestras de agua de los estanques de cría, se observaron concentraciones de dieldrín en un intervalo entre 0.085 ng/mL y 0.182 ng/mL para época de estiaje. En sedimentos de los alrededores de los estanques (en las dos estaciones), se encontró que en el 60% de las muestras presentaron 4,4'-DDE con valores desde 3.75 ng/g a 30.97 ng/g. Además, en temporada de lluvias, se observó heptacloro en sedimento con concentraciones por debajo del límite de cuantificación. Nomen y colaboradores (2012) concluyeron que los compuestos organoclorados están aun presentes en la Bahía de Jiquilisco, adsorbidos en los sedimentos profundos, a pesar de que han sido prohibidos desde 1980.

1.9. Extracción, preparación y análisis de plaguicidas en sedimentos

Según diversas estimaciones, la preparación de muestras representa del 70-90% del tiempo de análisis. Por lo tanto, parte de la investigación realizada en los últimos 20 años, va encaminada al desarrollo de procedimientos confiables para la preparación de muestras que representen operaciones sencillas y utilicen dispositivos eléctricos en sus procesos, permitiendo menor manejo de muestra y por ende menores errores operativos (Namieśnik y Zygmunt, 2002; Rawa-Adkonis y Wolska, 2003). Al igual que con otras muestras ambientales (en agua, aire, suelo, etc.), el análisis de compuestos orgánicos en muestras de sedimentos hacen necesarias etapas previas: 1) pretratamiento; 2) extracción; 3) limpieza [clean-up]; 4) acondicionamiento; El análisis cuantitativo de plaguicidas en muestras ambientales se realiza a nivel de trazas, lo que significa que se encuentran en concentraciones de ppm o ppb, equivalentes en sedimentos/suelos a [µg/g] o [ng/g].

Los pasos en el procedimiento analítico pueden resumirse de la manera siguiente (Khan et al., 2005):

- **Tratamiento previo.** Se realiza para aumentar la homogeneidad del suelo/sedimento, aumentando la capacidad del método para la extracción de los analitos.
- **Extracción.** Se lleva a cabo para liberar los compuestos de la matriz sólida y cuantitativamente transferirlos a otro medio, por lo general un disolvente orgánico.
- **Limpieza** (Clean-up). Se realiza para eliminar los compuestos no deseados o interferentes que fueron extraídos en forma simultánea, también permite la separación de diferentes clases de analitos.
- **Análisis Instrumental.** Se realiza para separar, identificar y cuantificar los analitos individuales en la muestra.

1.9.1. Tratamiento de muestras.

Antes de implementar cualquier estrategia de análisis, es importante tener en cuenta la fuerte interdependencia de los procedimientos analíticos, donde se requiere de pasos secuenciales que ayuden a la preservación de los analitos de interés hasta el momento de su medición final. La manipulación de las muestras, separación y su detección dependen principalmente de la naturaleza del compuesto de interés, matriz, y nivel de concentración necesario. El pretratamiento de la muestra es un paso crítico, que se refiere a la concentración del analito y la naturaleza de la matriz de la muestra. Por ejemplo, la estrategia para determinar un compuesto organofosforado en sedimentos es completamente distinta que la empleada para el mismo compuesto en agua, desde la cantidad de muestra hasta el tipo de recipiente de contención. El pre-y post-tratamiento en los sistemas de análisis tienen la intención de preservar y ayudar a la selectividad, no sólo mediante la eliminación de especies que interfieren con la matriz de la muestra, sino también mejorar la sensibilidad de los equipos con la ayuda de métodos de concentración de muestras.

La extracción es el paso más importante en el tratamiento de muestras, antes de su análisis instrumental, en la figura 1.5 se encuentran los principales métodos para la extracción de compuestos orgánicos.

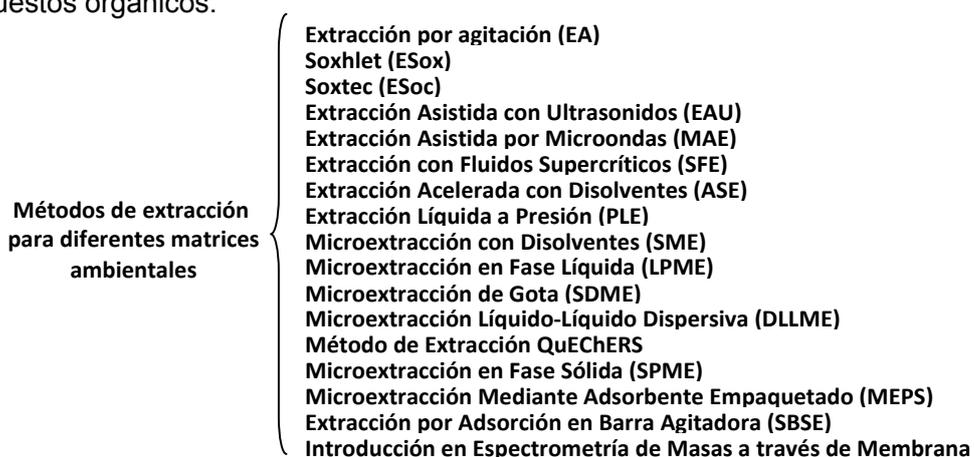


Figura 1.5. Métodos de extracción para matrices sólidas.

Entre los métodos de extracción de compuestos orgánicos más utilizados, aún en la actualidad, se encuentran la extracción por agitación (EA), la extracción soxhlet (ESox) y la extracción soxtec (ESoc), mientras que los métodos de extracción a pequeña escala y que son tendientes a predominar a largo plazo por utilizar pequeños volúmenes de disolvente, podemos encontrar la extracción con fluidos supercríticos (supercritical fluid extraction, SFE), extracción de líquidos presurizados (pressurized liquid extraction, PLE) y extracción con disolvente asistida por microondas (microwave assisted extraction, MAE). También han surgido técnicas basadas en la miniaturización de la técnica de extracción líquido-líquido (liquid liquid extraction, LLE), conocidas como microextracción con disolventes (solvent microextraction, SME) o microextracción en fase líquida (liquid phase microextraction, LPME). Dentro de éstas se pueden citar técnicas como la de microextracción de gota (single drop microextraction, SDME), extracción con disolvente soportado en membrana (membrane assisted solvent extraction, MASE), la técnica de microextracción líquido-líquido dispersiva (dispersive liquid liquid microextraction, DLLME) o el método de extracción QuEChERS (quick, easy, cheap, efficient, rugged and safe). Todas estas técnicas tienen aplicaciones para extracción de compuestos orgánicos, ya sean naturales como compuestos contaminantes, y en algunos casos estas técnicas se utilizan en forma combinada, dependiendo si el estado de la matriz es sólido, líquido o gaseoso.

También se han desarrollado técnicas que no requieren el uso de disolventes, como microextracción en fase sólida (solid phase micro extraction, SPME), microextracción mediante adsorbente empaquetado (microextraction by packed sorbent, MEPS), extracción por adsorción en barra agitadora (stir bar sorptive extraction, SBSE) o introducción en espectrometría de masas a través de membrana (membrane introduction mass spectrometry, MIMS). Otra técnica cuya aplicación se ha extendido en los últimos años es la de generación de espacio de cabeza, bien sea en las modalidades clásicas de generación de espacio de cabeza estático (static headspace, SHS) y Purga y Trampa (Purge and Trap, P&T), en la modalidad más reciente de HS-SPME, o en las nuevas posibilidades de acoplamiento de HS con las técnicas de SDME o MASE.

1.9.2. Limpieza de matrices sólidas

Las técnicas modernas para la limpieza de compuestos orgánicos utilizan menores cantidades de disolventes, buscando una mayor automatización (de acuerdo a las tecnologías actuales), estandarización y disminuyendo errores (operario), además tienden a ocupar menos tiempo para la obtención del extracto final.

Algunos de los nuevos métodos de limpieza y aislamiento de muestras utilizan fases sólidas o geles de permeación (ver última sección en este apartado). La extracción en fase sólida (solid-phase extraction, SPE) y micro extracción en fase sólida (solid-phase micro extraction, SPME), son técnicas que consisten en la adsorción de los analitos de interés en un adsorbente sólido con una subsecuente etapa de desorción de los compuestos de interés mediante pequeñas cantidades de algún disolvente orgánico o mediante su volatilización dentro de los analizadores. El principio de estas técnicas es similar a la de la extracción líquido-líquido (LLE), que implica una partición de los solutos entre dos fases. Sin embargo, en lugar de dos fases líquidas inmiscibles (como en LLE), SPE implica la partición entre un líquido y una fase sólida (adsorbente). El enfoque básico consiste en pasar la muestra líquida a través de una columna, un cartucho, un tubo, un inserto o un disco que contiene un adsorbente que retiene los analitos. Después de que toda la muestra ha pasado a través del adsorbente, los analitos retenidos se recuperan tras la elución con un disolvente apropiado o por volatilización (Ho y Hsieh, 2001; Mutavdzic et al., 2005).

Cuadro 1.5. Métodos multiresiduos para la extracción, limpieza y cuantificación

Compuestos	Técnica de extracción	Disolvente (Extracción)	Limpieza	Disolvente (Elusión)	Cuantificación	Observaciones	Ref.
OC OP	Ultrasonificación (30 min + 12 h en reposo)	Acetato de Etilo, 60 mL	Columna de Sílica gel	Acetato de Etilo	OP: CG -HP 6890-FPD. OC: GC-ECD.	Tamaño de muestra: 30g (DW) Cu (gránulos) p/ eliminar interferencias y Na ₂ SO ₄ en el secado	(1)
OC OP Piretroides Difenil-éter Otros	Ultrasonificación (30min) Re-extraídos con Hexano-Éter	Metanol:Acetonitrilo (1:1), 2X40mL Hexano-Éter (6:94, 15:85, 50:50) 3X10mL	Columna de Florisil	*DCM:Hexano (20:80)	GC-μECD	Tamaño de muestra: 20g (DW) Na ₂ SO ₄ en el secado El extracto fue secado y redisoluto en Acetona para cuantificación	(2)
85 plaguicidas: 13 fungicidas 43 herbicidas 29 insecticidas	Ultrasonificación (2x15 min) y agitación (2x15min)	Acetona	Cartuchos SPE-PS-2	Acetona y Hexano	GC/MS	Tamaño de muestra: 10 g (DW) Antes de la elución el extracto mezclado con 250 mL.	(3)
85 plaguicidas: OC OP Piretroides Carbamatos Otros	MAE (2x10min)	*DCM:Metanol (9:1), 30mL	Gel De permeación: Phenogel. OCs: SPE-Carbón grafitizado OP: SPE-Alúmina	OC: DCM OP: Acetato de Etilo:*DCM(1:1)	OC: GC-μECD OP: GC/MS	Tamaño de muestra: 10g (DW)	(4)
OC	Ultrasonificación (2x15min)	Hexano:Acetona (5:2), 30mL	SPE-Carbón grafitizado	Acetona:Acetonitrilo(1:9)	GC-ECD	Tamaño de muestra: 5g (DW) Cu (gránulos) p/ eliminar interferencias y Na ₂ SO ₄ en el secado	(5)
OC Piretroides OP	Ultrasonificación 6 min	Hexano:Acetona (1:1), 100mL	OC: Columna de Sílica gel/Alúmina/Na ₂ SO ₄ OP y Piretroides: SPE-Black Carbón/Amina	OC: *DCM:Hexano(3:7) OP; Piretroides:*DCM:Hexano(3:7)	GC/MS	Tamaño de muestra: 5g (DW)	(6)
OC; OP	Agitación (12h)	Hexano:Acetona (1:1), 50mL	Columna de florisil	Secuencial con 200 mL de 6%, 15% y 50% de Dietiléter en Hexano.	OC: CG Varian 3800 -ECD OP: CG Varian 3400-TSD	Pre-tratamiento: Buffer de Fosfato disódico (Na ₂ HPO ₄)+ajuste de PH=7 con Disolución 0.1N de NaOH y HCl	(7)

(1) Zhang^a et al., 2002; Zhang^b et al., 2002; (2) Nandong, 2005;; (3) Kawata et al, 2005; (4) Smalling y Kuivila, (5) Min-Sun et al., 2008; (6) Li et al, 2011; (7) Musa et al., 2011.

*DCM: Diclorometano

DW: peso seco

OC: Organoclorados

OP: Organofosforados

La posibilidad de utilizar diferentes fases adsorbentes y eluyentes hace de la técnica SPE muy interesante y dinámica, utilizando diferentes mecanismos para la extracción/retención/limpieza de los analitos, desde cambios en el pH para permitir la extracción o inhibición de los compuestos deseados hasta la combinación de distintos adsorbentes sólidos para la obtención de mayor selectividad, dependiendo de los compuestos de interés. Así pues se han desarrollado una serie de adsorbentes que incluyen las fases C_8 y C_{18} ligadas a sílica, resinas poliméricas (poliestireno/divinilbenceno), Florisil (silicato magnésico activado), adsorbentes polares (tales como alúmina, carbón, sílice y ciano y amino-unido. Grupos funcionales iónicos como el ácido carboxílico o grupos amino unidos a sílica o adsorbentes poliméricos para crear adsorbente de intercambio iónico. Estas diferentes fases permiten interacciones basadas en la adsorción, puentes de hidrógeno, interacciones polares y no polares, intercambio aniónico y catiónico o exclusión por tamaño (Castro et al., 2008; Ridgway et al., 2007).

Hoy en día existen un gran número de adsorbentes disponibles, y, siendo los grupos más utilizados:

- Sílica gel modificada químicamente.
- Polímeros adsorbentes.
- Carbono grafitizado o poroso.
- Geles de Permeación

1.9.3. Extracción, limpieza y cuantificación

Dentro de las técnicas para la extracción de plaguicidas organoclorados y organofosforados utilizadas en la actualidad siguen prevaleciendo las técnicas tradicionales con tiempos de trabajo prolongados, por ejemplo Musa y colaboradores (2011) utilizaron agitación (orbital shaker model SO1) durante 12 h con 50 mL de una disolución de Hexano:Acetono (1:1), mientras Zhang y colaboradores (Zhang^a et al., 2002; Zhang^b et al., 2002) utilizaron la técnica de extracción por ultrasonificación por un tiempo de 60 min, aunque con una noche de espera para mayor desorción de los analitos de interés en un volumen de 60 mL de Acetato de Etilo. Por su parte Nandong (2005) utiliza la ultrasonificación durante 60 min para la extracción de 31 plaguicidas con la ayuda de una mezcla Metanol:Acetonitrilo (1:1). El método utilizado por Min-Su et al. (2008) realiza la extracción de igual manera con ultrasonificación en un volumen de 30 mL de Hexano:Acetona (5:2), cabe mencionar que la limpieza del extracto final se realizó con cartuchos de SPE de carbón grafitizado con elución de Acetona:Acetonitrilo (1:9), aunque este método sólo se ha demostrado para plaguicidas organoclorados.

Li y colaboradores (2011) utiliza un método multiresiduos de extracción, combinando ultrasonificación y MAE, pudiendo seleccionar 19 plaguicidas organoclorados, 7 piretroides y 5 organofosforados con una disolución extractante de Acetona:Hexano (1:1). Su técnica de limpieza tiende a ser muy elaborada, diferenciada para organoclorados (columna de sílica gel/alúmina y Diclorometano:Hexano [3:7]), y para organofosforados y piretroides (cartucho SPE de carbono negro granular y amina, misma disolución de extracción). Kawata y compañeros (2005) utilizaron la extracción ultrasónica para 85 plaguicidas, aunque no incluyen compuestos organoclorados y, al

igual que Min-Su y colaboradores (2008) tiende a ser una técnica laboriosa en la parte de limpieza de extractos, al utilizar extracción asistida con ultrasonido y agitación (Taitec SR-2w) seguido de una limpieza con columna “fase reversa” del co-polímero estireno-divinilbenceno, con una segunda columna en “fase normal” de sílica gel.

Por último, el método multiresiduos de Smalling y Kuivila (2008) es una propuesta muy interesante donde se extraen 33 compuestos por MAE aunque tiende a ser un método largo con muchos pasos de limpieza, lo que podría provocar mayores errores de trabajo. Smalling y Kuivila (2008) extraen 7 plaguicidas organofosforados y 26 plaguicidas organoclorados por medio de MAE, con dos ciclos de 10 min cada uno utilizando Diclorometano:Metanol (9:1) como eluyente. Posteriormente, utilizaron una columna de permeación con Phenogel para la eliminación de los sulfuros de la muestra y finalmente se utilizaron dos cartuchos de SPE distintos para la limpieza, en el primer cartucho/carbón grafitizado, se obtuvieron los plaguicidas organofosforados y en el segundo cartucho/alúmina, se obtienen los plaguicidas organoclorados (se uso Diclorometano como eluyente en los dos cartuchos).

Por lo tanto, existe un considerable interés en la obtención de uno más rápido, más barato, pero también confiable método de análisis de los plaguicidas organoclorados y organofosforados, donde la atención se centra en el desarrollo de una técnica con el menor número de etapas de extracción, limpieza y relativos bajos costos de operación.

1.10. Criterios de evaluación de riesgos ecológico

Para la elaboración de criterios generales en la evaluación de riesgos ecológicos por presencia de plaguicidas en sedimentos, la comunidad científica está en constante discusión y elaboración de nuevas propuestas metodológicas que den cuenta de los riesgos asociados a los compuestos orgánicos, también diferentes países e instituciones internacionales, han tratado de desarrollar regulaciones para la protección de la fauna acuática, ante los riesgo en el uso y liberación al ambiente de sustancias químicas.

La evaluación de riesgo ecológico puede utilizarse para identificar riesgos ambientales y evaluar alternativas de acción, estos criterios se utilizan como primera aproximación para establecer probables efectos, probables riesgos y sitios contaminados que deben ser remediados. Una tarea inicial de la evaluación de riesgo ecológico es identificar los componentes que potencialmente afectan negativamente al ambiente. Este proceso puede eliminar muchos constituyentes del análisis, e identificar a aquellos que requieren una evaluación adicional, donde áreas de la ciencia específicas, como la ecotoxicología pueden intervenir, estudiar y encontrar los riesgos ecotoxicológicos por la liberación de sustancias al medio acuático, terrestre, aéreo u otro.

Cuadro 1.6. Estudios y métodos de evaluación de riesgos ecotoxicológicos

Investigación	Método de evaluación	Referencia
Distribución y fuentes de pesticidas organoclorados en sedimentos de la costa del Mar Oriental	Se realizó una cuantificación analítica de plaguicidas en sedimentos y una evaluación de los riesgos ecológicos en sedimentos, analizado por dos criterios de calidad de sedimentos: efectos de valor bajo (ERL) y efectos de valor medio (ERM) (Long et al., 1995), especificada por la USEPA (1997); así como por los efectos umbral (TEL) y efectos probables (PEL) de la NOAA.	Lin et al., 2012.
Distribución y riesgos ecológicos de los plaguicidas organoclorados y bifenilos policlorados en los sedimentos superficiales del Egeo Oriental.	Determinación analítica de concentraciones y comparación con de criterios de valores límite de efectos, ERL y ERM (Long et al., 1998; Long et al., 1995) y valores de efectos probados, TEL y PEL (CCME, 2002).	Kucuksezgin y Tolga Gonul, 2012.
Distribución y riesgo ecológico de bifenilos policlorados y plaguicidas organoclorados en sedimentos superficiales del río Haihe y Área del Estuario Haihe.	Determinación analítica de concentraciones de plaguicidas, PCBs y comparación con valores límite de USEPA/NOAA (TEC, EEC) para sedimentos (Long et al., 1995; Gómez-Gutiérrez et al., 2007)	Zhao et al., 2010.
Presencia y distribución de plaguicidas organoclorados (OCP) en sedimentos superficiales del mar de Bohai, China.	Determinación analítica de concentraciones de plaguicidas y establecimiento de efectos biológicos potenciales por comparación con criterios límite de efectos, ERL y ERM (Long et al., 1998; Long et al., 1995) y valores de efectos probados, TEL y PEL (CCME, 2002).	Hu et al., 2009.
Revisión general y evaluación de riesgo ecológico para la comunidad bentónica en la laguna de Venecia (Italia)	Determinación analítica de concentraciones y evaluación de riesgo ecológico con contraste de valores/NOAA (ERL/ERM) y del Departamento de Florida de Protección Ambiental, TEL/ PEL (Jones et al., 1997).	Critto et al., 2005.
Los plaguicidas y PCBs en sedimentos y peces del Mar Salton, California, EE.UU.	Determinación analítica de concentraciones y análisis de riesgo ecológico para plaguicidas en sedimentos, evaluado a partir de los valores de efectos probables (PEL y ERM), así como por los criterios establecidos para calidad de sedimento en agua dulce y agua de mar (MacDonald et al., 2000; Long et al., 1995).	Sapozhnikova et al., 2004

El sedimento es la tierra fina, inundada o semi-saturada en el fondo de los lagos, ríos, arroyos y humedales. Recientemente, se ha cambiado el enfoque con respecto a la importancia de los sedimentos como una extensión lógica y necesaria en relación con riesgos en los ecosistemas de cuerpos de agua. Para lo cual se han identificado parámetros regulatorios en la calidad de los sedimentos, utilizando información de experimentos en química analítica, resultados de pruebas de toxicidad y datos de estudios de campo (Jones et al. 1997). Por consiguiente, se recomienda utilizar datos o límites de referencia múltiples para evaluar la calidad de los sedimentos y los probables riesgos derivados de las concentraciones de plaguicidas. En el medio acuático, los compuestos orgánicos están asociados al material particulado principalmente, debido a sus propiedades fisicoquímicas y su tendencia a formar enlaces con la materia orgánica, que se encuentra principalmente al fondo de los cuerpos de agua.

La evaluación del riesgo ecológico (ERE) proporciona un marco adecuado para la estimación de los efectos asociados a la contaminación por plaguicidas, microcontaminantes, compuestos emergentes, entre otros. La ERE en sedimentos es una primera aproximación con valores de referencia regulatorios, la mayoría de ellos, pero que permiten analizar la probabilidad de que los efectos ecológicos adversos puedan ocurrir o estén ocurriendo como resultado de la exposición de organismo en el medio a uno o más factores de estrés ambiental (USEPA, 1998¹).

En una fase inicial del proceso de ERE, se identifican los factores de estrés (por ejemplo, plaguicidas) y receptores que pueden plantear riesgos potenciales e inaceptables (por ejemplo en especies endémicas), así como aquellos factores que pueden descartarse (Duke y Taggart, 2000). Cuando se identifican los riesgos y se ubican los posibles efectos es importante pasar al siguiente nivel, donde se realiza una evaluación más detallada, se requiere del uso de líneas múltiples de elementos de prueba en un proceso escalonado a fin de reducir la incertidumbre y finalmente caracterizar el riesgo (Chapman et al., 2002). Generalmente el primer nivel de evaluación requiere una estimación rápida de los probables efectos ecológicos por lo cual se utilizan estimaciones de exposición basadas en datos específicos del lugar (es decir, las concentraciones de contaminantes), mientras que la caracterización de los efectos es generalmente basada en información de literatura y regulatoria, tratando de emplear suposiciones conservadoras (Hill et al., 2000; MECC, 2008).

Los efectos en la primera fase de evaluación se calculan a menudo por medio de valores de contraste, por ejemplo, utilizando criterios de calidad ambiental. Los criterios utilizados, son valores numéricos, que deberán modificarse con el tiempo en función de la región y de mayor información acerca del contaminante de interés, pero, por el momento, estos valores no están siempre disponibles (Chapman et al., 1999). En el caso de la contaminación en sedimentos, existen varios conjuntos de datos de referencia de toxicidad de sedimentos, por ejemplo las guías de calidad de sedimentos desarrolladas por Long y colaboradores (1995; 1998), los criterios establecidos por la Agencia Nacional Oceánica y Atmosférica de EUA (NOAA, siglas en inglés) o los criterios Canadienses (CCME, 2002).

Sin lugar a dudas, hay un creciente reconocimiento de la necesidad de elaborar guías de calidad ambiental específicas de cada sitio, como los SQGs (Sediment Quality Guidelines), aunque es económicamente inviable realizar investigaciones para un gran número de sustancias en igual número de especies y comunidades de diferentes localidades, por lo que a menudo se requiere del uso de criterios de otros países como un paso inicial en el proceso de protección de especies y ecosistemas. En muchas partes del mundo hoy en día, no hay suficiente infraestructura y especialización en la química de los sedimentos, la toxicidad y datos recientes de la comunidad de invertebrados bentónicos para apoyar la obtención de valores numéricos. Y existe incertidumbre en la adopción de los criterios utilizados para otros países (Kwok et al., 2013), ya que las condiciones ambientales locales pueden influir en el comportamiento de las sustancias y su compartimento afín (Daam y Van den Brink, 2010).

Por otro lado, al realizar una comparación con los valores establecidos de SQGs es importante seguir los valores inferiores de "protección", más que los valores superiores, lo cuales son generalmente predictivos pero sin conocer experimentalmente los efectos adversos reales. Esto puede lograrse si los criterios se utilizan como valores de alerta y si se excede, será necesario investigar nuevas evidencias sobre los efectos, daños, y riesgos en los ambientes naturales. Estos marcos de referencia, adoptados por cada país o región deben considerar la biodisponibilidad de los contaminantes y las concentraciones de fondo. Las respuestas biológicas a las exposiciones de contaminantes pueden diferir significativamente en diferentes sitios geográficos, a pesar de que existe evidencia que sugiere que las diferencias probablemente sean pequeñas (Maltby et al 2005; Kwok et al 2007).

Cuadro 1.7 Criterios de calidad en sedimentos en el mundo (modificado de Bjørgesaeter y Gray, 2008)

Canadá (CCME) [ISQG / PEL]	De los primeros criterios de calidad en sedimentos, se desarrollaron los SQGs (siglas en inglés), patrocinados por la agencia ambiental canadiense (CCME) y proporcionan datos cuantitativos para proteger la vida acuática, sobre la base de pruebas científicas sólidas. La evidencia se sustenta en datos toxicológicos de laboratorio y ensayos de campo para asegurar que cualquier SQG derivado de estos datos sea aplicable en una amplia variedad de sitios, esta información permitió la elaboración de criterios para asignación de concentraciones límite de contaminantes. Los criterios interinos de calidad de sedimentos en agua dulce (ISQG) y los niveles de efecto probable (PEL), proporcionan un instrumento de interpretación flexible para evaluar el significado toxicológico de las concentraciones de sustancias en sedimentos. El 50% de los efectos adversos se producen por encima del PEL. Las definiciones de estos intervalos se basan en la suposición de que el potencial tóxico de exposición en los organismos bénticos aumenta al aumentar la concentración de la sustancia (Long et al. 1995). Los plaguicidas considerados en estos criterios son Aldrín, alpha-BHC, beta-BHC, gamma-BHC (Lindano), Dieldrín, Suma DDD, Suma DDE, Suma (o,p' + p,p')DDT, Suma (DDT +DDD+ DDE), Endrín, Heptacloro Epóxido
Agencia Nacional Oceánica y Atmosférica, Estados Unidos de Norteamérica. [ERL / ERM]	La Agencia Nacional Oceánica y Atmosférica (NOAA) inició un programa de evaluación de la situación de los contaminantes y la biota alrededor de las costas de América del Norte (Buchman, 1999). A partir de esto, se desarrolló una base de datos completa de SQGs para sedimentos marinos y en agua dulce (Long y Morgan, 1990). El método utilizado permitió la organización de datos de efectos en orden ascendente de acuerdo a las concentraciones reportadas, y los datos adversos sin efectos se diferenciaron de acuerdo a los efectos en la biota. Esto se tradujo en un intervalo de valores desde los de bajo de efecto (ERL) y los valores de efecto medio (ERM), que se derivan de los percentiles 10 y 50, respectivamente (Long et al., 1995). Estos datos proporcionan la base para los SQGs. Cabe recordar que estos no fueron concebidos como criterios normativos, sino simplemente como criterios informales. Long et al. (1998) evaluaron el uso de ERL y ERM en el campo utilizando datos para el Atlántico, Golfo de México y las costas del Pacífico, donde se disponía de datos de toxicidad en anfípodos. En este caso el ERL y ERM predijeron toxicidad de forma correcta (100% y 93% de las 1,068 muestras). Los plaguicidas considerados en los criterios de Norteamérica son Aldrín, α -HCH, β -HCH, δ -HCH, γ -HCH (Lindano), DDD, 4,4- (p,p-DDD, TDE), DDE, 4,4- (p,p-DDE), DDT, 4,4- (p,p-DDT), Suma (DDT+DDE+DDD), Diazinon, Dieldrín, Endosulfán (a o b), Endosulfán II, Endrín, Malatión, siendo la lista mas completa aunque aun sin abarcar la totalidad de los compuestos evaluados en este trabajo.
Australia, Nueva Zelanda y Hong Kong [ISQG-Low/ISQG-High y ISQV-low/ISQV-high]	Australia, Nueva Zelanda (Batley, 1997 y ANZECC, 2000) y Hong Kong (Chapman et al., 1999) desarrollaron criterios similares utilizando metodologías parecidas. Los criterios planteados para Australia y Nueva Zelanda tienen como base los valores encontrados de TEL y PEL por Canadá, con adaptaciones de acuerdo a condiciones locales y con criterios de protección de las comunidades acuáticas autóctonas (ISQG-Low/ISQG-High), los plaguicidas considerados en estos criterios son DDT Total, p,p'-DDE, o,p'- + p,p'-DDD, Dieldrín, Endrín y Lindano. Para los criterios establecidos por Hong Kong se tomaron como base 1) el statu quo existente en Hong Kong, y 2) Pruebas de efectos biológicos (ISQV-low/ISQV-high), aun cuando los valores de referencias para compuestos orgánicos, particularmente para plaguicidas es escasa.
Estados Unidos de Norteamérica [consensus-bases TEC y Consensus-based-PEC]	Se evaluó la fiabilidad de los SQGs de 28 sustancias de interés, utilizando química de sedimentos y datos de toxicidad en estudios de campo en los Estados Unidos. Los resultados de esta evaluación indicaron que la mayor parte de los TEC (21 de 28) proporcionan una base precisa para predecir la ausencia de toxicidad de los sedimentos. Del mismo modo, la mayor parte de los PEC (16 de 28) proporcionan un criterio efectivo para predecir la toxicidad de los sedimentos en agua dulce. Se desarrollaron dos criterios de centro o "consensus-based", una concentración de efecto umbral (TEC), del cual no se esperan efectos adversos y una concentración de efecto probable (PEC), del cual se esperan efectos adversos, estos criterios fueron probados con valores correctos para el 75 % de las muestras evaluadas.

Cuadro 1.8. Criterios de contraste de plaguicidas en sedimentos para distintas instituciones en el mundo^{a, b, c, d, e.}

	NOAA, USA			CEQG-Canadá		USA-Concensus-Based		Toxicidad en mamíferos/aves		
	(SQuiRTs, 2008)			(CCME, 2002)		(MacDonald, 2000)		LOAEL	NOAEL	Organismo
	LEL	SEL	UET	ISQG-	PEL	TEC	PEC			
	[ng/g]	[ng/g]	[ng/g]	[ng/g]	[ng/g]	[ng/g]	[ng/g]	[mg/kg/d]	[mg/kg/d]	-
α-BHC	6	100	-	-	-	-	-	2.25	0.56	1
β-BHC	5	210	-	-	-	-	-	2.25	0.56	1
Lindano	3	10	9	1	1	2	5	8	0.8	7
δ-BHC	-	-	-	-	-	-	-	2.25	0.56	1
Aldrín	2	80	40	-	-	-	-	5.00	0.50	2
Dieldrín	2	910	300	3	7	2	62	0.77	0.77	4
Endrín	3	1,300	500	3	62	2	207	3.00	0.30	2
EndrinAld	-	-	-	-	-	-	-	3.00	0.30	2
Heptacloro	-	-	10	-	-	-	-	4.05	0.41	3
HCE	-	-	-	1	3	2	16	4.05	0.41	3
α-Endosulfán	-	-	-	-	-	-	-	3.85	0.38	7
β-Endosulfán	-	-	-	-	-	-	-	3.85	0.38	7
DDE	5	190	<50	1	7	3	31	1.31	0.13	6
DDD	8	60	<60	4	9	5	28	5.20	0.52	2
DDT	8	710	50	1	5	4	63	1.04	0.10	2
DDT-+-DDE-+-DDD ^(suma)	7	120	50	7	4,450	5	572	-	-	-
EndoSO4	-	-	-	-	-	-	-	3.85	0.38	5
EndrinKet	-	-	-	-	-	-	-	3.00	0.30	2
MxChlor	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profos	-	-	-	-	-	-	-	0.26	0.10	7
Diazinon	-	-	-	-	-	-	-	3.16	0.32	2
M-Paratión	-	-	-	-	-	-	-	1.00	0.88	7
Malatión	-	-	-	-	0.203*	-	-	20.00	2.00	7
Clorpirifos	-	-	-	-	-	-	-	1.00	0.1	7

- No existe dato

EC: Environmental Canada

NOAA: National Oceanic and Atmospheric Administration

CCME: Canadian Council of Ministers of the Environment

CEQG: Canadian Environmental Quality Guidelines

a: WHO, 1999

b: UCDAVIS, 2010

c: ATSDR, 2001

d: ATSDR, 2003

e: WHO, 2002

LEL: Nivel de Menor efecto

SEL: Nivel de Efecto Severo

UET:

* BTAG, Región III

ISQG: interim sediment quality guidelines (efecto umbral)

TEC: Nivel de efecto umbral

PEL: Nivel de Efecto Probable

LOAEL: Nivel de menor efecto observable

NOAEL: Nivel de efectos no observables

PEC: Concentraciones de Efectos Probables

1: Codorniz Japonesa

2: Pato Real

3: Codorniz

4: Lechuza

5: Perdiz

6: Pelicano Café

7: Ratas

Los conocimientos acerca de los riesgos para los seres humanos y el ambiente pueden ayudar a la protección de medios acuáticos y derivar en nuevas medidas regulatorias. Dado que los datos de química de sedimentos no proporcionan una base adecuada para la evaluación de los riesgos planteados por los contaminantes en sedimentos asociados para los organismos acuáticos, se requieren herramientas interpretativas para determinar las concentraciones de riesgo potencial en ambientes acuáticos. Los criterios de calidad de sedimentos (SQGs) proporcionan una base científicamente justificable para evaluar los posibles efectos en los organismos acuáticos por los contaminantes en sedimentos. Los criterios de calidad de sedimentos (SQG), tales como los efectos de intervalo bajo (ERL) y los efectos de intervalo medio (ERM), son valiosos para el establecimiento de relaciones empíricas entre las incidencias esperadas de toxicidad y el número y/o el grado en que se superen los valores SQG. Recientemente, este enfoque se ha aplicado a otras zonas en el mundo (Pozo et al., 2011).

1.11. Planteamiento del problema.

Xochimilco es el área de mayor producción agrícola entre las delegaciones del Distrito Federal (DF) con más de 195 millones de pesos comercializados en las 1,079.90 hectáreas utilizadas para esta actividad, lo que representa el 18% de los productos agrícolas producidos en el D.F. (SIAP, 2013). Xochimilco después de la década de 1970, comenzó una transición en sus prácticas agrícolas locales para incorporarse a las formas de producción moderna con el uso de plaguicidas y fertilizantes en la producción de flores, hortalizas y maíz del área (Ezcurra, 2008; Rojas-Oropeza, 2011), se ha encontrado el uso de plaguicidas en toda la zona de chinampas, tales como metil paratión, clorpirifós, malatión y diazinón (Alcántara-Concepción, 2009). Por otro lado existe una sustitución permanente del agua potable que recargaba al sistema de canales de Xochimilco por aguas residuales de los sitios aledaños y por aguas tratadas provenientes de las plantas de tratamiento “Cerro de la Estrella” y “San Luís Tlaxiátemalco” (AACM, 2007; Bucio, 2010).

En Xochimilco, como en el resto del mundo, el uso de plaguicidas ha aumentado en las últimas cuatro décadas, provocando cambios en las prácticas agrícolas y desarrollando la denominada “agricultura intensiva”. El uso de plaguicidas para la producción agrícola, además de la contribución derivada de las áreas urbanas, tiene como destino final los sistemas de alcantarillado y en forma directa los canales, provocando la contaminación de las aguas superficiales, problema bien documentado en todo el mundo (Vasquez et al, 2011; Tang et al., 2012). La mayoría de los plaguicidas utilizados no se mantienen en el sitio de aplicación, a menudo se transportan a ambientes acuáticos a través de la percolación del suelo, por aire, escorrentía, u otros, afectando la abundancia y diversidad de las especies, produciendo efectos sobre los ecosistemas y la modificación de las interacciones tróficas (Rand et al., 1995; Tang et al., 2012), procesos que deben estar ocurriendo en las chinampas y canales de Xochimilco.

También, es importante mencionar que el ambiente natural de Xochimilco fue declarado Patrimonio de la Humanidad por la UNESCO (1987), Área Natural Protegida (ANP) con carácter de zona de conservación ecológica por Decreto Presidencial (1992) e inscrita por la Convención Internacional sobre Humedales Ramsar dentro de la Lista de Humedales de Importancia Internacional (2004).

1.12. Justificación

La tendencia en el uso de plaguicidas en la agricultura perdura en la mayoría de los países del mundo, con un mayor aumento en los países de ingresos medios, tales como México, Brasil, Uruguay, Camerún, Malasia y Tailandia (Schreinemachers y Tipraqsa; 2012). El uso generalizado de plaguicidas en áreas agrícolas y urbanas ha provocado un impacto ambiental negativo con extensas zonas contaminadas, que llevarán períodos largos de rehabilitación para la eliminación de los niveles de toxicidad presentes (Rasmussen et al., 2011; Koleva y Schneider, 2010; Boatman et al., 1999;) e incluso, aún cuando muchos plaguicidas (compuestos organoclorados principalmente) han sido prohibidos hace más de 20 años, su presencia aun se puede cuantificar en sitios tan alejados como el Ártico (Weber et al., 2009; Kang et al., 2012). También han quedado demostrados los efectos tóxicos, de bioacumulación y magnificación en animales de altos niveles tróficos como las ballenas, focas, osos polares, y seres humanos (Montie et al., 2010; Kucklick y Baker, 1998). Los plaguicidas organoclorados y organofosforados tienen efectos negativos en seres vivos, pudiendo inducir ó agravar problemas como cáncer o disfunciones hormonales (George y Shukla, 2011; Mutch y Williams, 2006; Covaci et al., 2002)

Esta situación ha llevado a muchos países del mundo a realizar convenios y tratados para su prohibición, como el Protocolo sobre Contaminantes Orgánicos Persistentes (Convenio de Estocolmo, 2001), que contempla nueve plaguicidas, o el Convenio de Róterdam (2004), acordado por más de noventa países, para cooperar, intercambiar información y desarrollar recomendaciones acerca de sustancias peligrosas comercializadas, este convenio contempla 22 plaguicidas. Existen plaguicidas que han sido prohibidos o severamente restringidos en EUA y la Comunidad Europea pero que siguen utilizándose en África, Sur y Centro América (Alegria et al., 2000, Janunten et al., 2000), por lo que, el deterioro de las áreas naturales sigue incrementándose y no se han investigado suficientemente los efectos y comportamiento de los plaguicidas aplicados. Además de que las grandes empresas de agroquímicos siguen diseñando y produciendo nuevos plaguicidas (Skevas et al., 2012).

Por lo anterior, es necesario el desarrollo de investigaciones acerca de 1) la evaluación de los niveles de contaminación ambiental por plaguicidas, de tal manera que, se evalúe el grado de deterioro de las zonas y se eliminen o disminuyan los impactos negativos; 2) la investigación del destino de los plaguicidas y sus metabolitos, para determinar su comportamiento en el ambiente y los parámetros fisicoquímicos que puedan influir, como un conocimiento valioso para la comunidad científica internacional, y para determinar las matrices o sitios en el área de estudio que puedan representar mayores riesgos ambientales; 3) el desarrollo de técnicas analíticas innovadoras que permitan el estudio multiresiduo de los contaminantes para conocer de manera sencilla su presencia y niveles en los ambientes naturales; 4) el desarrollo de metodologías de análisis de impacto que permitan la evaluación de los contaminantes de manera integral para conocer con mayor certeza el grado de riesgo que provoca su presencia en el ambiente.

1.13. Objetivo general.

Identificar el riesgo potencial que representan las concentraciones de plaguicidas en sedimentos para el sistema acuático de Xochimilco.

1.14. Objetivos particulares.

1. Identificar los plaguicidas, sus concentraciones y las prácticas agrícolas de Xochimilco.
2. Desarrollar y aplicar una técnica de determinación simultánea para los plaguicidas OC y OP en sedimentos del sistema de canales de Xochimilco.
3. Analizar los parámetros fisicoquímicos que inciden en el comportamiento de los plaguicidas en los sedimentos.
4. Utilizar criterios internacionales en la identificación de probables riesgos ecológicos por contraste con las concentraciones de plaguicidas encontradas en sedimentos.

1.15. Hipótesis.

Las concentraciones de plaguicidas organofosforados en la Zona de Caltongo (ZC) y Zona de San Luis Tlaxialtamalco (ZSLT) serán mayores en función de la mayor intensidad en el uso de plaguicidas por el cultivo de flores y plantas de ornato, mientras la Zona de San Gregorio Atlapulco (ZSGA) tendrá menores concentraciones. Finalmente, la Zona de Xochimilco Centro (ZXC) contará con las concentraciones más bajas para este grupo de plaguicidas debido al decaimiento en la producción agrícola de esta zona.

Por otro lado las concentraciones de plaguicidas organoclorados son más bajas en relación con los valores encontrados para los plaguicidas organofosforados en toda el área de estudio, ya que son compuestos que fueron utilizados para la agricultura en las décadas de 1970s y 1980s y su presencia en los sedimentos ha decaído. Las concentraciones de plaguicidas organoclorados en sedimentos de la ZC y ZXC presentan valores más altos debido a su uso en la agricultura y las descargas difusas que reciben del área urbana colindante.

Las partículas más pequeñas con mayor superficie y los sedimentos con mayor contenido de carbono orgánico muestran más capacidad de adsorción, por lo que serán estas características en los sedimentos las que retendrán mayores concentraciones de plaguicidas.

Es probable que los plaguicidas encontrados representen un riesgo potencial, tanto por sus concentraciones, como por el número de plaguicidas cuantificados. Las concentraciones de plaguicidas en sedimentos pueden tener probables efectos negativos en los organismos bénticos del ecosistema acuático.

1.16. Contribución científica.

1. Se aportarán conocimientos acerca de las prácticas agrícolas actuales dentro de las chinampas y su relación con la sustentabilidad ambiental, así como se recolectará información acerca de los agroquímicos utilizados actualmente en el área.
2. Se desarrollará un método multiresiduos para la determinación de OC y OP en sedimentos, novedosa, rápida y sencilla que, a su vez, sirva para generar información acerca del estado de contaminación del sistema de canales de Xochimilco.
3. Se aportarán datos de las concentraciones de plaguicidas en los sedimentos del sistema de canales de Xochimilco, así como su relación con la materia orgánica y arcillas presentes.
4. Se identificarán los riesgos potenciales en el sistema de canales de Xochimilco por la presencia de plaguicidas en sedimentos y se alertará acerca de los probables efectos negativos.

CAPÍTULO 2

ÁREA DE ESTUDIO

Área de estudio.

La Delegación Xochimilco es una de las 16 entidades políticas conformadas en la Ley Orgánica del Distrito Federal (1970). Se encuentra en la parte sureste del Valle de México, representando la tercera delegación más grande con 118 km² (INEGI, 2012), significando aproximadamente el 8% del área total del Distrito Federal, colinda al norte con las delegaciones Tlalpan, Coyoacán, Iztapalapa y Tláhuac; al este con las delegaciones Tláhuac y Milpa Alta; al sur con las delegaciones Milpa Alta y Tlalpan; al oeste con la delegación Tlalpan (INEGI, 2004). La delegación concentra el 3.90% de la vivienda de la Ciudad de México, con un total de 415,007 habitantes (INEGI-GDF, 2010). La agricultura ocupa el 41.37% de la superficie de esta demarcación, el uso de suelo en actividades pecuarias es de 2.34% (INEGI, 2006).

La superficie urbana tiene una extensión de 2,505 ha, que representan el 20% de su totalidad y el 1.68% con relación al Distrito Federal (DF). El área ecológica ocupa una extensión de 10,012 ha y la región chinampera (zona agrícola) tiene una superficie de 2,981.91 ha. Xochimilco está formado por 105 colonias, pueblos y barrios, siendo los más importantes: Barrio Belén, Barrio Asunción, Pueblo de Nativitas, San Mateo Xalpa, Barrio 18, Pueblo Santa Cruz Acalpíxca, La Noria, San Gregorio Atlapulco, San Juan Tepepan, Barrio Caltongo, Barrio San Juan Centro, Pueblo Santiago Tepalcatlapa, Barrio de San Pedro (GDF, 2000).

Las coordenadas geográficas de la delegación son al norte 19° 19', al sur 19° 09' de latitud norte; al este 98° 58' y al oeste 99° 10' de longitud oeste. La altitud media de esta demarcación en las localidades bajas perimetrales de la planicie, desde el centro histórico de Xochimilco hasta Tulyehualco, es de 2,240 msnm, en tanto que, en la zona montañosa sus elevaciones más importantes, como los volcanes Teuhtli, Teoca y Tzompole, se elevan entre 2,620 y 2,860 msnm, y los cerros, Xochitepec y Tlacualleli están por arriba de 2,340 msnm (PDDU, 2005).

Al norte de la delegación aun existe un sistema de canales originario del sistema de lagos Xochimilco-Chalco, que es un relicto del gran lago del valle de México, el sistema de canales de Xochimilco está en la región del Pánuco, en la subcuenca Lago Texcoco-Zumpango perteneciente a la cuenca del río Moctezuma. El área tiene clima templado subhúmedo con lluvias en verano (Cw1) tiene una precipitación anual promedio de 680 mm (INEGI, 2006). Con una temperatura promedio de 15°C llegando a los 21.3°C en el mes más caluroso.

El sistema de canales de Xochimilco y sus pueblos han sido reconocidos en el mundo, por su importancia ecológica, histórica y cultural. Su conservación se torna como una necesidad mundial, como un espacio natural no reproducible. Esta importancia se ve reflejada en la declaración de la Organización de las Naciones Unidas para la Ciencia y la Cultura (UNESCO), dentro de los sitios del Patrimonio Mundial, Cultural y Natural (7 de mayo de 1992), también catalogada como Área Natural Protegida (ANP) bajo la categoría de zona sujeta a conservación ecológica "Ejidos de Xochimilco y San Gregorio Atlapulco".

La zona chinampera se puede dividir de acuerdo a la especialización en los tipos de cultivo, en un estudio realizado por Canabal (1995) ya se hacía una diferenciación de áreas de cultivo; "Xochimilco con una superficie de 518 ha de chinampería, donde se produce apio, acelga, brócoli, calabacita, col, coliflor, espinaca, lechuga, rábano, zanahoria; además plantas medicinales (manzanilla, hierbabuena), plantas aromáticas y otras comestibles que son silvestres y que siempre han formado parte del entorno chinampero, como la verdolaga, el romerito y los quelites. En el Barrio de Caltongo el terreno se ha deteriorado y se encuentra el cultivo en invernaderos donde se producen flores y plantas de ornato, de cuya superficie se utilizan 85 hectáreas. Así como, existen pueblos cercanos, donde se extiende la zona chinampera, San Gregorio Atlapulco con plantaciones de hortalizas y maíz y San Luís Tlaxialtemalco con producción de gran cantidad y variedad de flores".

2.1 Historia del sistema de canales de Xochimilco.

La capital de los aztecas se encontraba en el Valle de México, caracterizado por ser una cuenca cerrada en cuyo fondo se asentó un complejo de lagos, lagunas y pantanos procedentes de precipitaciones pluviales, de ríos permanentes o semipermanentes y de manantiales. Hacia el año 1500, la cuenca de México estaba integrada por un sistema compuesto por cinco subcuencas, que llegaron a ocupar entre 800 y 1,000 km². Estas subcuencas, se denominaron igual que los poblados cercanos (Chalco, Xochimilco, Texcoco, Xaltocan y México), estaban a una altura aproximada de 2,240 metros sobre el nivel del mar y funcionaron como un sistema de vasos comunicantes. El lago de Texcoco, de una extensión aproximada de 600 km², era el más bajo de todos y donde confluían todos los demás. Los aztecas produjeron grandes cambios culturales y tecnológicos en el área y construyeron una ciudad entera en medio del Lago al centro del Valle de México (Villalonga, 2007).

Los cambios más importantes de la zona lacustre del Valle de México comenzaron con la llegada de los españoles en 1524, quienes introdujeron nuevas especies vegetales y animales domésticos, así como granos y tecnologías europeas de cultivo. El crecimiento de la actividad minera y una nueva estructura político-administrativa afectaron las tecnologías agrícolas nativas, actuando en detrimento del ambiente natural del área. Algunos ejemplos que incluyen estos impactos son el drenado del sistema de lagos existente, subsistiendo el sistema lagunar Xochimilco-Chalco, así como la deforestación e intensificación del trabajo agrícola en grandes zonas del Valle (Whitmore y Turner, 1992). El Sistema lagunar Xochimilco-Chalco abarcaba cerca de 350 km² y, a sus orillas se encontraban 180 km² de chinampas con 750 km de canales y apantles.

Para el siglo XVI existían en la Ciudad de México unas 100,000 chinampas con tres a diez ocupantes cada una, se trataba de un sistema agrícola muy productivo e indispensable para la ciudad. Este sistema de chinampas daba sustento a poco más de 100,000 personas (García-Calderón y De la Lanza, 1995) y el tráfico de mercancías por los canales del lago era parte importante de la vida económica, con un estimado de 200,000 canoas, cuatro grandes puertos y múltiples embarcaderos (Chávez, 1994).

2.2 Producción agrícola y ganadera.

La crianza ganadera de la delegación Xochimilco produjo 142,845 cabezas de ganado, representando aproximadamente el 13% de la producción del Distrito Federal en el año 2011. El ganado porcino y las aves superaron el 40% de la producción total del Distrito Federal con 778,010 ton y 30,629 ton, respectivamente. Mientras que la producción ovina representó el 15.7% de la producción total de ovejas de la entidad con 48,860 ton/año (SIAP, 2013).

La mayor producción en la delegación Xochimilco es de flores con más de 10,634,000 ton en el año 2012, de las cuales la nochebuena representó el 27%, el geranio el 20% y la rosa el 10%, estas flores representaron más del 50% de la producción florícola. De acuerdo a datos del Servicio de Información Estadística Agroalimentaria y Pesquera (SIAP, 2013) las hortalizas de mayor producción en el área son la verdolaga 286 ton, lechuga 455 ton, espinaca 474 ton, calabacita 248 ton, acelga 185 ton y elote con 323 ton.

2.3 Biota

La Cuenca del Valle de México tiene aproximadamente 3,000 especies de plantas vasculares, lo que representa el 2% de la diversidad mundial. Esta diversidad de especies se concentra en la zona sur de la Ciudad de México, lo que hace a esta área una de las regiones prioritarias para la conservación de la biodiversidad. El área natural protegida de Xochimilco contiene más de 180 especies distribuidas en 135 géneros y 63 familias, siendo la familia *Asteraceae* la más observada. Las siguientes especies *Nymphaea mexicana* (ninfa), *Eriolina coralloides* (colorín), *Cupressus lusitanica* (cedro blanco), *Hacer negundo var. mexicanum* (acezintle) han ido disminuyendo por lo que se encuentran bajo vigilancia o protegidas (GDF, 2006).

El Área Natural Protegida de Xochimilco alberga 139 especies: 21 de peces, 6 de anfibios, 10 de reptiles, 79 de aves y 23 de mamíferos (GDF, 2006), de las cuales nueve especies tienen algún tipo de protección de acuerdo a la NOM-059-SEMARNAT-2001. En el sistema de canales de Xochimilco (área chinampera) se distribuyen cinco especies endémicas: dos de peces *Chirostoma humboldtianum* (charal del Valle de México) y *Algansea tincella*, y tres de anfibios: *Ambystoma mexicanum* (ajolote), *Rana montezumae* (rana de Moctezuma) y *Rana tlaloci* (rana de Xochimilco o de Tláloc) (GDF, 2006).

2.4 Sistema de canales de Xochimilco

Las montañas que circundan la cuenca de México son de origen volcánico. La Sierra Nevada se encuentra al este y la Sierra de las Cruces se encuentra al oeste. En la parte Sur, se encuentra la Sierra Chichinautzin que forma la cadena más reciente. Una erupción, hace aproximadamente 600,000 años, bloqueó el dren natural del agua al sur y cerró la cuenca de Valle de México. La Sierra Chichinautzin es la zona de recarga natural más importante para el acuífero de la Ciudad de México, debido a la alta permeabilidad de la roca de basalto. Los grandes manantiales de Xochimilco en el suelo

de la cuenca son un punto de descarga para el flujo subterráneo, y algunos de los pozos más productivos se encuentran allí (JAC, 1995).

En la zona sur, se han perforado más de 100 pozos que son utilizados para el abastecimiento de agua potable de la Ciudad de México, con caudales de agua entre 40 y 70 L/s. La conductividad hidráulica de las rocas es de 5.8×10^{-3} a 10^{-5} m/seg. Corresponde a una zona acuífera de alto rendimiento. La extracción por bombeo ha ocasionado la formación de un cono bisométrico (Lafragua et al., 2003). La alta permeabilidad de las rocas basálticas de la zona sur permite que más del 50 % de las lluvias se filtren saturando las capas superiores hasta encontrarse con capas impermeables, que propician que el agua fluya y que una parte alcance la superficie en forma de manantiales, alimentando la zona de canales, se estima que $6.7 \text{ m}^3/\text{s}$ de agua llega al área de Xochimilco. Aunque, el acuífero de Xochimilco y Tláhuac se considera en sobreexplotación debido a que se extrae (via pozos) un caudal de $14.4 \text{ m}^3/\text{s}$, lo cual es el doble de su recarga (INECOL-GDF, 2003).

La zona con mayor número de canales y por tanto mayor superficie hidráulica se ubica en la parte sur de la poligonal del ANP, se estima una longitud aproximada de entre 203 km (INECOL-GDF, 2003). y 170 km (Legorreta, 2007), interconectados por una red constituida por canales (2 a 3 metros de ancho), apantles (60 cm a 1 m) y zanjas (20 a 60 cm). Los canales (C) más importantes que distribuyen el agua a toda el área lacustre son: C. Cuemanco, C. Nacional, C. de Japón, C. Tezhuilotl, C. Apatlaco y C. Toltenco. Estos canales han formado lagunas, las 7 principales son: L. del Toro, L. de la Virgen, L. de Tlilac, L. Tezhuilotl, L. Tlicuilli. L. de Caltongo y L. Xaltocan (INECOL-GDF, 2003) (Fig. 2.1). La subsistencia de los canales está en riesgo por diversas actividades antrópicas.

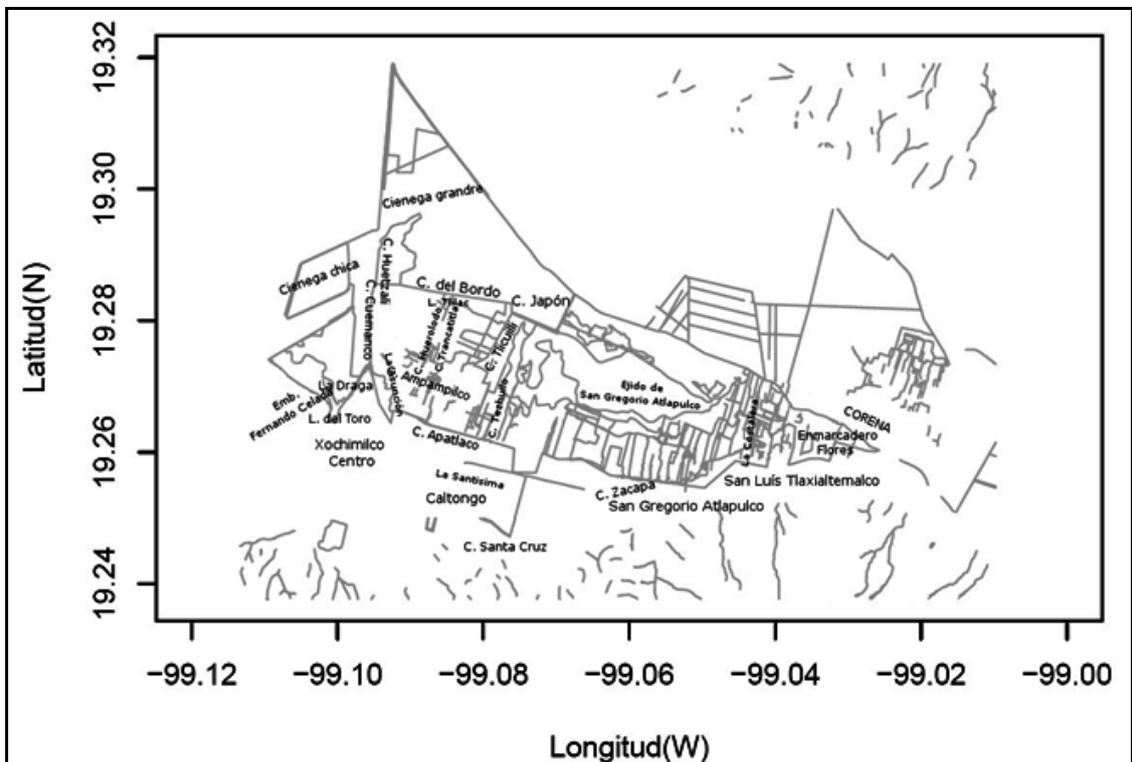


Figura 2.1. Zona chinampera y sistema de canales de Xochimilco

En el sistema de canales de Xochimilco existen dos vasos reguladores de los niveles de agua, el que se encuentra en el Parque Ecológico de Xochimilco y el lago inducido que se encuentra en el lado norte de San Gregorio Atlapulco.

Cuadro 2.1. Plantas de tratamiento terciario de agua que vierten efluentes al sistema (Conagua, 2011)

Planta de tratamiento / Delegación	(L/s)
Cerro de la Estrella (Iztapalapa)	1,000
San Luis Tlaxialtemalco (Xochimilco)	65
San Lorenzo (Tláhuac)	80
	1,145

La extracción de agua de pozos profundos en la zona de Xochimilco representa el 40% del suministro de agua potable para la Zona Metropolitana de la Ciudad de México y el volumen de agua que se extrae del acuífero es 3.2 m³/s, distribuyéndose a la delegación Xochimilco 100 millones de m³/año; el resto se envía a las delegaciones de Iztapalapa, Benito Juárez, Coyoacán, Tlalpan, Miguel Hidalgo y Cuauhtémoc.

La recarga de agua del sistema de canales de Xochimilco se realiza por medio de aguas residuales, destinándose 32x10⁶ m³/mes durante la temporada de estiaje y 29x10⁶ m³/mes en época de lluvias (SACM, 2005).

Cuadro 2.2. Sitios de aporte de agua residual tratada (SACM, 2005)

Plantas de tratamiento	Sitios de descarga	L/s	
		Estiaje	Lluvias
Cerro de la Estrella	Lago Huetzalin	150	150
	Pista Virgilio Uribe	1	1
	Campamento la Draga	60	50
	Emb. Fernando Celada	30	30
	Emb. Los Galeana	0	0
	Emb. Zacapa	300	100
	Emb. Floricultor	250	100
	Caltongo parte baja	0	0
	Inv. S. Luis	10	10
	Tlaxialtemalco	100	440
	Caltongo parte media	10	0
San Luis Tlaxialtemalco	Callejón México 70	20	0
	Atenco	35	0
	Lá Fábrica	30	0
San Lorenzo Rebomero 55	Moctezuma	100	50
Total		1096	931

El agua tratada se distribuye en el sistema de canales por medio de una red de conducción que tiene diferentes puntos de descarga. Los conductos de recarga de agua tratada al sistema de canales se encuentran en la parte sur del sistema de canales de Xochimilco y el agua desciende por el sistema de canales hasta la parte norte, alojándose en sitios específicos, como son la Ciénaga Grande y la Ciénaga Chica, las 7 lagunas o recorriendo el sistema de canales hasta encontrar desfogue en la parte norte, el agua se transporta hasta el Canal del Bordo o al Canal de Japón y es conducido hasta el área de “Canal de Chalco” donde se entuba para ser conducida al drenaje profundo (SACM, 2005).

Otro aspecto importante en la dinámica hidrológica del sistema de canales de Xochimilco, es el sistema de esclusas para la contención del agua por los cambios de altura en el área, provocados por los hundimientos diferenciales (ver cuadro 2.3). Estos cambios de altura se han tratado de corregir con la construcción de diques artificiales (exclusas) que ayudan a mantener el agua en el sistema de canales, aunque no en todos los casos se han construido en forma adecuada, por lo que muchas de las esclusas construidas han dejado de utilizarse y otros sistemas se han desarrollado, por ejemplo el establecimiento de diques (costales apilados dentro de los canales), sobretodo en las zonas de San Gregorio Acapulco y San Luis Tlaxialtemalco (SACM, 2005).

Cuadro 2.3. Sistema de esclusas del sistema de canales de Xochimilco (Conagua, 2011)

Localidad	Nombre	Condición
Xochimilco	Niños Héroes	No opera
	Potrero	Operando
	Canal 27	Operando
	Zacapa	No opera
San Gregorio	Atenco II	No opera
	Tlaquilpa	Operando
	San Sebastián	Operando
San Luis Tlaxialtemalco	Camelia	No opera
	Tlamelaca	Operando
	Caltongo	Operando

2.5 Condiciones ambientales

Contreras (2006) estudió las condiciones ambientales para la supervivencia del “*Ambystoma mexicanum*”, que es una especie endémica de la Cuenca de Valle México (Stephan-Otto, 2003) y permite establecer parámetros ambientales que inciden en los niveles de estrés de la biota de sistema de canales de Xochimilco. El estudio de Contreras está ubicado en el área de Xochimilco-Centro, contemplando desde la zona del Canal de Bordo hasta la Santísima y el área de Caltongo, desde canal Apatlaco a canal Santa Cruz. Contreras (2006) midió las distintas variables fisicoquímicas (oxígeno disuelto, temperatura, conductividad eléctrica, pH, salinidad, turbidez) y tres distintos nutrientes (NH₄, NO₃, PO₄). Encontrando 4 zonas de canales diferenciadas fisicoquímicamente, con condiciones ambientales específicas relacionadas con las prácticas antropogénicas.

Este análisis describe patrones espaciales y agrupa distintos canales en 4 grandes conglomerados (A, B, C y D), donde Contreras encuentra que la zona D es la más aislada con altas concentraciones de fosfatos (10.39 mg/L) y condiciones eutróficas. La zona C que tiene una elevada presencia de nitratos con los consecuentes riesgos a la vida de los organismos acuáticos, también presenta bajas concentraciones de fosfatos y oxígeno disuelto (3.37 mg/L), probablemente por la descomposición de materia orgánica de origen antropogénico. La zona B es la de mayor actividad agrícola con concentraciones elevadas de nutrientes, como amonio (1.87 mg/L) y considerable presencia de compuestos nitrogenados de origen agrícola y bajas concentraciones de oxígeno por la presencia de fosfatos que están eutrificando los canales.

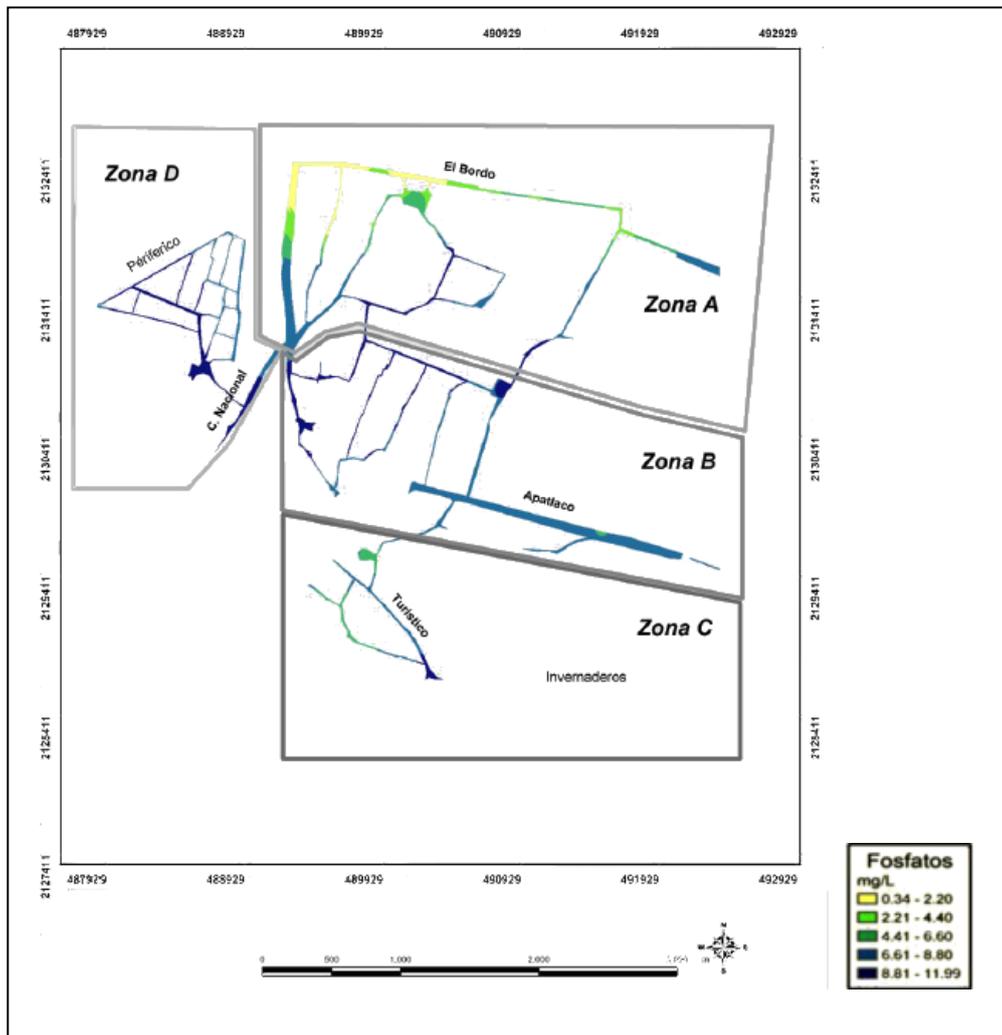


Figura 2.2. Distribución de zonas en los canales con base en los patrones espaciales de las variables limnéticas (Contreras, 2006).

Cabe señalar que las condiciones de las áreas de la Zona Centro (ZC), Zona Gregorio Atlapulco (ZSGA) y la Zona de San Luis Tlaxialtemalco (ZSLT) del sistema de canales de Xochimilco no están reflejadas en el estudio presentado por Contreras (2006), pero pueden presentar condiciones muy parecidas a las encontradas en la zona B, debido a que también presentan influencia urbana cercana, actividad agrícola y bajas concentraciones de oxígeno por la eutrofización generada con la presencia de compuestos nitrogenados, desde fertilizantes hasta los plaguicidas utilizados. Por último la zona A que tiene mejores condiciones generales, con bajos niveles de nutrientes, atribuidas al limitado uso de agroquímicos, y con altas concentraciones de oxígeno disuelto, debido a la baja profundidad de los canales y al recambio constante del agua, véase figura 2.2.

2.7. Descripción demográfica de pueblos y barrios

La Delegación Xochimilco cuenta con 404,458 hab, su grado de escolaridad es de 7.79, la población económicamente activa es 78,063 hab. El 90.8% cuenta con agua entubada en su predio y el 87.5% cuenta con drenaje. El 92.99% de los hogares cuentan con techos de losa de concreto, tabique, ladrillo o terrado con viguería (INEGI, 2005). La población total del Pueblo de San Luí Tlaxialtemalco es de 5,884 hab, su grado de escolaridad es de 8.9, la población económicamente activa es de 2,264 hab.

En San Luí Tlaxialtemalco se encuentran 1,301 hogares de los cuales el 52% cuenta con agua entubada en su predio y drenaje. El 80.78% de los hogares es mandado por la figura paterna, el 69.11% de los hogares cuentan con refrigerador, el 50.29% con lavadora y solo el 8.56% cuenta con computadora. El 73.84% de los hogares cuentan con techos de losa de concreto, tabique, ladrillo o terrado con viguería y el 38.91% de las personas mayores de 12 años se encuentran casadas (PerSSLT, 2003).

En el Pueblo de San Gregorio Atlapulco cuenta con 19,265 hab, su grado de escolaridad es de 8.8, la población económicamente activa es 7,351. Existen 4,200 hogares de los cuales el 49.54% cuenta con agua entubada en su predio y el 68.59% cuenta con drenaje. El 85.50% de los hogares se declaran mandados por la figura paterna, el 62.74% de los hogares cuentan con refrigerador y el 41.27% con lavadora, el 7.73% cuenta con computadora. El 72.88% de los hogares cuentan con techos de losa de concreto, tabique, ladrillo o terrado con viguería y el 39.47% de las personas mayores de 12 años se encuentran casadas (PerSSGA, 2003).

El Barrio de Caltongo cuenta con 6,152 hab, su grado de escolaridad es de 8.2, la población económicamente activa es 2,374. Existen 1,390 hogares de los cuales el 62.41% cuenta con agua entubada en su predio y el 15.70% cuenta con drenaje. El 85.50% de los hogares se declaran mandados por la figura paterna, el 60.94% de los hogares cuentan con refrigerador y el 46.17% con lavadora, el 7.12% cuenta con computadora. El 55.22% de los hogares cuentan con techos de losa de concreto, tabique, ladrillo o terrado con viguería y el 39.76% de las personas mayores de 12 años se encuentran casadas (PerSBC, 2003).

CAPÍTULO 3

METODOLOGÍA

3.1. Metodología de la investigación social

La metodología aplicada en la investigación social es de carácter cualitativo, donde el significado y la intencionalidad se consideran inherentes a los actos, relaciones y estructuras sociales (Saarnak, 2003). El primer paso consiste en identificar personas o instituciones, apropiados para realizar entrevistas con grupos focales, que dan información respecto a la conformación del sistema agrícola en el área de estudio y las relaciones entre los individuos. El estudio implica entrevistas semi-estructuradas con agricultores de la zona de estudio, con el objetivo de conocer las formas de cultivo tradicional y local, la historia de los cambios ocurridos y los cambios sustanciales en las prácticas agrícolas que inciden en la sustentabilidad del área natural existente.

3.2. Etapas de la investigación social

La primera etapa de la investigación consistió en una evaluación mediante entrevistas abiertas con personas del gobierno local y representantes de programas federales (agrícolas) en relación a la agricultura establecida en Xochimilco, sus diferencias, sus grupos de interés y formas de acercamiento con chinamperos o asociaciones, así como para encontrar espacios de confianza y respaldo. La segunda etapa fue la realización de entrevistas semi-estructuradas con chinamperos de las distintas zonas de producción agrícola de Xochimilco. El objetivo principal de este estudio fue la identificación de los plaguicidas que se vierten en los campos de cultivo, para seleccionar las sustancias de mayor uso, que en una siguiente fase se analizan químicamente en los sedimentos del sistema de canales.

3.2.1. Entrevistas abiertas

Se buscó a personal de los programas gubernamentales de ayuda al campo y se realizaron entrevistas con representantes de los programas de “Sistema-Producto”, con el “inspector de centros comerciales de distribución de agroquímicos” y con autoridades del “Comité Estatal de Sanidad Vegetal del Distrito Federal” (CESAVEDF); estos programas y áreas son dependientes de la Secretaría de Agricultura, Ganadería, Desarrollo Rural, Pesca y Alimentación (SAGARPA). También se entrevistaron a actores sociales de los distintos pueblos y ejidos, con el objetivo de conocer en forma global la problemática y la dinámica social del área agrícola de Xochimilco, así como información relacionada al tema de investigación.

3.2.2. Entrevistas semi-estructuradas

En el estudio de campo se utilizó como metodología la investigación descriptiva y participativa, en donde además de realizar observaciones, se realizó un trabajo directo con la comunidad en las chinampas, mediante la técnica de entrevistas semi-estructuradas, si bien desde la perspectiva técnico-metodológica, las preguntas de respuesta abierta son poco utilizadas (Lebart y Salem, 1989; Behar, 1993) esta técnica permitió el acercamiento con los individuos entrevistados y mayor veracidad de la información recolectada. Se aplicaron 90 entrevistas a chinamperos de las zonas agrícolas (con edades que van desde los 22 hasta los 85 años). Para las entrevistas

semi-estructuradas se diseñó un guión (anexo I) con una serie de preguntas acerca de las prácticas agrícolas, la situación ecológica/social actual y de décadas pasadas, por último se les preguntó acerca de los agroquímicos utilizados en las zonas agrícolas identificadas en Xochimilco.

Para el análisis de la información obtenida se realizó una estrategia de análisis temático, donde se extraen y clasifican ciertas partes o fragmentos de los datos obtenidos (discurso). Para analizar la variabilidad de la información encontrada y observar los posicionamientos posibles del tema indagado, estableciendo diferencias con el conjunto de las entrevistas realizadas. La manipulación temática consiste en extraer y clasificar fragmentos, previamente establecidos y contrastarlos (una malla temática). Al final los datos validados y con repetibilidad fueron clasificados en cada una de las temáticas encontradas para construir una versión final con mayor objetividad.

3.2.3. Muestreo de investigación social

Se levantaron 90 entrevistas en el área de estudio, cubriendo toda el área chinampera, desde Cuemanco, al noroeste del sistema de canales, hasta el pueblo de San Luís Tlaxialtemalco, al sureste. En el siguiente cuadro se describen las zonas en que se segregó el área de estudio y el número de entrevistas realizadas en cada subsistema.

Cuadro 3.1. Entrevistas realizadas en la investigación social de Xochimilco.

Zona	Número de entrevistas
Zona de Xochimilco-Centro	26
Zona de Caltongo	21
Zona de San Gregorio Atlapulco	25
Zona de San Luís Tlaxialtemalco	18

3.2.4. Segregación de zonas de muestreo

En las entrevistas semi-estructuradas se realizó una segregación del área de estudio, lo cual derivó en la segmentación en cuatro áreas más pequeñas de acuerdo a lo que propone Canabal (1995) y lo establecido en el proyecto-UNESCO (2006), donde se identificaron distintos tipos de siembra y prácticas agrícolas en las chinampas, ver cuadro 3.2. Las áreas identificadas son la zona de Xochimilco-Centro (ZXC), la zona de Caltongo (ZC), la zona de San Luis Tlaxialtemalco (ZSLT) y la zona de San Gregorio Atlapulco (ZSGA). Dicha segregación permitió realizar las entrevistas con los grupos de interés de cada área, buscando a personas clave que ayudaran a: 1) la vinculación con los agricultores; 2) recabar información de usos y costumbres; 3) sitios geográficos para realizar las entrevistas semi-estructuras. El criterio de consenso empleado para validar la información recabada fue la repetición sistemática de la información o saturación. Las entrevistas fueron realizadas a 89 hombres y 1 mujer (Saarnak, 2003).

Cuadro 3.2 Información básica para la segregación de la zona chinampera de Xochimilco

Clave	Tipo de cultivo
ZXC	Hortalizas, maíz, plantas medicinales y aromáticas.
ZC	Flores y plantas de ornato
ZSGA	Hortalizas y maíz
ZSLT	Flores y plantas de ornato

En el caso de la ZC y la ZXC abarcan más de un barrio, por lo que es importante mencionar la forma de distribución y subdivisiones que contemplan. 1) La ZC abarca el Barrio de Caltongo y San Juan Moyotepec; 2) La ZXC contempla entrevistas con agricultores que residen en los barrios de San Lorenzo, La Asunción, Tlacoapa y San Juan; 3) La ZSGA abarca la zona chinampera del pueblo de San Gregorio Atlapulco; y 4) La ZSLT contempla toda la zona de invernaderos y chinampas del pueblo de San Luis Tlaxialtemalco.

El acercamiento con los agricultores de la ZSGA y ZC se realizó por medio del programa gubernamental “Sistema-Producto”, dependiente de SAGARPA, en la ZSGA también se contactó a líderes sociales y al Comisario Ejidal, estas personas ayudaron en la vinculación y socialización con los agricultores.

Para la ZSLT se contactó a representantes del sistema-producto “ornamentales”, agricultores del mercado de flores y líderes sociales. Y las entrevistas se aplicaron en las dos áreas de producción florícola, a los costados del pueblo, en la zona suroeste, sitio que colinda con el Pueblo de San Gregorio Atlapulco y en la zona sureste, colindante con la zona urbana y el poblado Quirino Mendoza. Los recorridos se realizaron a pie junto con líderes sociales y se entrevistaron a agricultores en sus invernaderos o predios de trabajo agrícola.

En la ZXC se buscó a personal de Servicios de la Delegación Xochimilco (mecanización agrícola) quienes ayudaron al traslado vía acuática a las chinampas. Las entrevistas se realizaron con recorridos desde el Barrio de la Asunción (parte sur) hasta llegar al canal de Chalco (parte norte) y al área de entubamiento del agua del sistema de canales de Xochimilco. Por último, se contactó al presidente del Consejo de Fomento de Cultura en Xochimilco, permitiéndonos acceder a agricultores en sus domicilios particulares.

3.3. Metodologías para la extracción de plaguicidas

3.3.1. Muestreo de sedimentos

Para el análisis y evaluación de los sedimentos del sistema de canales de Xochimilco, se escogieron 21 estaciones de muestreo, se ubicaron geográficamente y se tomaron muestras por triplicado en cada estación durante dos épocas del año, temporada de lluvias (2008) y temporada de secas (2009). En general la estrategia de muestreo se diseñó para abarcar toda el área de estudio, privilegiando las áreas de chinampas con actividades agrícolas, con sitios de muestreo desde el sur del sistema de canales, donde se encuentran los conductos de agua tratada que recargan el sistema y mayor densidad poblacional, también se muestrearon sitios intermedios y hasta la parte norte de la chinampería, que es la zona cercana a la salida del agua de este sistema de canales, donde el agua ya ha recorrido los canales y se ha trasladado la mayor distancia.

3.3.2. Puntos de muestreo

Los primeros 10 puntos de muestreo, denominados con el subfijo X, se ubicaron en la parte suroeste del área de estudio, colindante al sur con el Canal de Santa Cruz, al norte con el canal del Bordo, al sureste con el Canal Apatlaco y al suroeste por la zona chinampera adjunta al Barrio 18, representando un área aproximada de 10.5 km². Esta sección presenta actividades humanas diversas. En su parte suroeste se encuentra el Canal de Cuemanco, dedicado principalmente a actividades turísticas y deportivas, conectado a la zona chinampera adyacente al Barrio 18 donde existen actividades agrícolas y actividades domésticas con casa-habitación. En la zona central persiste la actividad agrícola, siendo los Canales de Ampampilco, Trancatitla, Tezhuilotl y Tlicuilli, los de mayor trabajo agrícola con invernaderos de flores, chinampas con hortalizas y terrenos de siembra de árboles, arbustos ornamentales y maíz.

Cuadro 3.3. Puntos de muestreo en el sistema de canales de Xochimilco.

Clave	Descripción	N	W
Xochimilco-Centro			
X1	Sitio intermedio en el Canal de Apatlaco	19.15791	-99.05156
X2	Sitio en Canal de Apatlaco cerca de Puente de Urrutia	19.15666	-99.04575
X3	La Santísima, descargas de la zona urbana y chinampas	19.16342	-99.06073
X4	Canal Tlicuilli	19.16648	-99.04934
X5	Canal Tezhuilotl, al final del canal	19.16274	-99.05247
X6	Canal Ampampilco, en medio del canal, vértice con el Canal Tochipa	19.16357	-99.05489
X7	Canal de la Virgen	19.16637	-99.05323
X8	Descarga de aguas residuales "La Draga"	19.16307	-99.06285
X9	Canal Aclicolco cerca de Bodoquepa	19.16184	-99.06027
Caltongo			
X10	Caltongo	19.15558	-99.05869
San Luís Tlaxialtemalco			
S1	Agua proveniente de la CORENA, sitio donde el agua se incorpora hacia la chinampería de San Luís Tlaxialtemalco.	19.15748	-99.01771
S2	Exclusa en Canal complementario después del Mercado Acuexcomac	19.16046	-99.02005
S4	Embarcadero de flores	19.15573	-99.02221
S5	Punto intermedio entre canales de SLT después del embarcadero	19.15941	-99.02196
S6	La "Costalera" en medio de chinampería	19.15729	-99.02332
San Gregorio Atlapulco			
S3	Sitio al final de la chinampería de SGA frontera con el ejido de SLT	19.15828	-99.02803
S7	Canal intermedio entre el Paraje del Acuario y Paraje Octosingo	19.15652	-99.03116
S8	Embarcadero frontera con SLT en el Canal Nacional después del paraje el acuario	19.15532	-99.02912
S9	Descarga de aguas residuales Tlaquilpa	19.15363	-99.03265
S10	Embarcadero de Atenco (Paraje Atenco)	19.15374	-99.03344
S11	Canal al Norte de la Chinampería de SGA.	19.15911	-99.03982

En el Canal de Apatlaco y Santa Cruz, se práctica el cultivo extensivo de flores, como la Dalia, Florifundio (Floripondio), Galvia española, Galvia estrella, Malvón, Margarita Millonaria, Petunia, Rosas, Satolina entre otras, siendo un área de gran producción florícola. La Santísima y la Draga, son sitios de descarga de aguas tratadas provenientes de la planta de tratamiento de Cerro de la Estrella, con aportaciones de contaminantes de las zonas urbanas, que han poblado las orillas del sistema de canales y que tienen desagües clandestinos de aguas negras. En el costado norte del sistema de canales se encuentra el Canal del Bordo, cercano al Parque Ecológico, se encuentra conectado a las dos Lagunas de regulación, llamadas Ciénega Grande y Ciénega Chica, es la zona más baja del sistema de canales, donde el agua de los canales del lado sureste confluye. En el cuadro 3.3 y la figura 3.1 se pueden apreciar los puntos de muestreo, la mayoría de los sitios de muestreo están dentro del área natural protegida, que se encuentra en la zona norte de la Delegación Xochimilco, este sistema de canales y zona chinampera se encuentran presionadas, en su parte sur por las poblaciones asentadas. El crecimiento por asentamientos irregulares en esta zona ocurrió a partir de invasiones u ocupaciones ilegales de suelo agrícola de propiedad ejidal, comunal o inclusive, de propiedad pública. Estas invasiones presentar un incremento en el número de viviendas y superficie con “crecimiento hormiga” ocasionado por el aumento demográfico en el área, o por nuevos habitantes que compran predios de manera irregular (Pérez et al., 2011).



Figura 3.1 Puntos de muestreo de sedimentos en el sistema de canales de Xochimilco

Los demás puntos de muestreo, están denominados con el subfijo S y comprenden la ZSGA y ZSLT. La ZSGA está delimitada por el Canal de Apatlaco al suroeste, al sur por el Canal Nacional, al norte por los ejidos de la ZSGA y al sureste por el paraje Tlaquilpa, con un área aproximada de 3.2 km². Esta sección se caracteriza por el cultivo de hortalizas, principalmente, lechuga, verdolaga, acelga y espinaca. Para esta sección se establecieron estaciones de muestreo en la parte sur, en Canal Nacional, donde se encuentran el embarcadero de San Juan, el Paraje La Fabrica y el Canal de Atenco y

que son puntos de descarga de aguas tratadas y aguas negras de las casas-habitación aledañas. Los canales en los parajes el Acuario, Octosingo y Atenco son sitios intermedios en las chinampas de la ZSGA. En la parte sureste se encuentra el área más elevada, donde el agua recorre los canales de la ZSGA hasta salir por la laguna inducida de los Ejidos de la ZSGA (parte norte) o es canalizada hacia el drenaje profundo a través del Canal del Bordo.

La ZSLT tiene un área aproximada de 1.8 km², se encuentra delimitada en su lado sureste por el Canal Nacional-Chalco-Amecameca, cerca de la avenida Guadalupe Ramírez, en el lado sureste por el canal Tiaquilpa, al Norte por los ejidos de la ZSGA y al sur por el pueblo de la ZSLT. En esta zona se establecieron 5 puntos de muestreo, distribuidos en sitios estratégicos, como “la Costalera”, sitio intermedio de paso de agua hacia la chinampería de SGA.

Otros puntos de muestreo se ubicaron en el embarcadero de flores de la ZSLT, donde existen descargas de aguas residuales provenientes de la Planta de aguas residuales de la ZSLT. Al oeste de esta sección, se ubico otro sitio, rodeado de chinampas, donde existe gran actividad agrícola en invernaderos. Por último, se realizó un muestreo en la orilla oeste, cerca de las instalaciones de la CORENA, donde el agua no ha recibido contaminantes agrícolas.

3.3.3. Toma de muestra y preservación

Se realizó el muestreo de sedimentos superficiales (0-15 cm) de los distintos canales establecidos, en puntos en los cuáles podía darse una depositación y acumulación de partículas de sedimento por la construcción de diques o barreras o por estancamiento de la circulación del agua. En todos los casos, la toma de muestra se realizó mediante una draga para sedimentos superficiales, tipo Birge-Ekman.

Los sedimentos fueron extraídos de tres puntos a lo ancho de cada canal, mezclándolos en una charola de aluminio y tomando una muestra compuesta. Los sedimentos recogidos fueron colocados en frascos de vidrio color ámbar, sellados y transportados a 4°C.

Previamente al muestreo, los frascos color ámbar fueron lavados con detergente libre de fosfatos, posteriormente se utilizó Hexano y Acetona grado HPLC para eliminar compuestos orgánicos y se sometieron a temperatura constante de 300°C durante 12 h (Kennedy et al., 1998; USEPA, 1995).

3.4. Selección de compuestos de interés

Después de revisar la información recopilada en la investigación social de este proyecto, se seleccionaron las siguientes sustancias para su análisis en laboratorio.

- 1) Los plaguicidas organofosforados, son los productos utilizados para el control de plagas en las chinampas de Xochimilco.
- 2) Los plaguicidas organoclorados, por su amplio uso en el área de estudio en décadas pasadas (USEPA, 1998; Scollon et al., 2004).

3.5. Compuestos analíticos

Los plaguicidas seleccionados se mencionan en el cuadro 3.4, los organoclorados se adquirieron en forma de ampollita (1 mL), como una mezcla de compuestos organoclorados (CLP Organochlorine Pesticide Mix) de concentración 2000 µg/mL, para cada uno de los componentes, disueltos en Hexano:Tolueno (1:1), mientras que las sustancias organofosforadas se adquirieron en forma individual, en estado sólido, con un contenido de 100 mg para el Profos, Malatión y Metil Paratión, mientras que se adquirieron recipientes de 250 mg para Clorpirifos y Diazinon; todos con una pureza entre 95 y 99.8% (PESTANAL, analytical standard / Fluka).

Cuadro 3.4 Plaguicidas de interés en uso en Xochimilco, 2007-2008.

Organofosforado	Abreviación	Organoclorados	Abreviación
Clorpirifos	Clorpirifos	Aldrín	Aldrín
Metil Paratión	M-Paratión	α-BHC	α-BHC
Diazinon	Diazinon	β-BHC	β-BHC
Etoprofos	Profos	Lindano	Lindano
Malatión	Malatión	δ-BHC	δ-BHC
		1,1-dichloro-2,2-bis(p-chlorophenyl)ethane	DDD
		1,1-dichloro-2,2-bis(p-chlorophenyl) ethylene	DDE
		4,4'-DDT; 1,1,1-trichloro-2,2-bis (p-chlorophenyl)ethane	DDT
		Dieldrín	Dieldrín
		α-Endosulfán	α-Endosulfán
		β-Endosulfán	β-Endosulfán
		Endosulfán sulfate	EndoSO4
		Endrín	Endrín
		Endrín aldehído	EndrínAld
		Endrín cetona	EndrínKet
		Heptacloro	Heptacloro
		Heptacloro exo-epoxido	HCE
		Metoxicloro	MxChlor

Se adquirieron otras sustancias para el control de calidad, pruebas cromatográficas y estándares de trabajo, tales como el estándar interno trifenil fosfato (TPP) en presentación de 500 µg/mL disueltos en metil tert-butil éter (Supelco) y el surrogado tributil fosfato (TBP) en ampolleta de 1 mL con concentración de 10 µg/mL disuelto en hexano (Supelco). Para los compuestos organoclorados se adquirió como estándar interno el 2,4,5,6-Tetracloro-m-xileno (TCMX) disuelto a una concentración de 200 µg/mL en metanol, en una ampolleta de 1 mL (Supelco) y como surrogado fue adquirido en 1-Bromo-2-nitrobenceno (Nitrobromobenceno) en forma sólida (ChemService) con una pureza de ≥99%.

3.6. Disolventes y materiales

Se seleccionaron disolventes de alta pureza, grado HPLC, del fabricante “Chromasolv”, para un análisis a nivel trazas en cromatografía de gases, estos disolventes también fueron utilizados en la limpieza de muestras, desorción y en las diluciones de las muestras.

Disolvente	Pureza
Diclorometano	≥99.9%
Acetato de etilo	99.9%
Hexano	≥97.0%
Acetona	≥99.9%

Por otro lado se escogieron tres cartuchos tipo SPE (Solid Phase Extraction) para la limpieza de las muestras de sedimentos una vez extraídas.

Marca	Masa	Volumen
Supelclean LC-Si Tube	SUPELCO de 500 mg	volumen de 6 mL
Supelclean ENVITM-Carb	SUPELCO de 500 mg	volumen de 6 mL
Florisil (Sigma)	Frasco de 100 g	Sólido en polvo

Otros materiales utilizados en el procedimiento de extracción de plaguicidas fueron:

Gránulos de Cobre	Complexometri, Aldrich, ≥99.8%
Na ₂ SO ₄	Fluka, ACS reagent, anhydrous, ≥99.0%

El sulfato de sodio se sometió a 140 C por 24 h y los gránulos de cobre fueron activados usando HNO₃, enjuagando sucesivamente con agua Milli-Q (hasta pH 7). Finalmente, se limpiaron con acetonitrilo (Dabrowska et al., 2003).

El Florisil se purificó elevando su temperatura hasta 200 °C de temperatura durante 12 hrs, posteriormente se desactivó por el método SW-846 Method 3620C (Florisil Cleanup), donde por cada 100 g de Florisil se agregaron 3 mL de agua grado HPLC, antes de su uso en las pruebas de laboratorio.

3.7. Equipos

Los equipos de laboratorio utilizados para la extracción, limpieza y concentración de muestras fueron:

- Equipo Hewlett-Packard (HP) 6890 plus GC, con detector de nitrógeno-fósforo (NPD)
- Equipo Hewlett-Packard (HP) 5890 serie II GC, con detector de captura de electrones (ECD).
- Equipo de extracción: Microondas, CEM (MARS-X). Microwave-Assisted Extraction (MAE) - System con 14 envases GreenChem™ para proceso de extracción tipo "batch" por ciclo de temperatura y tiempos de extracción.
- Evaporador rotatorio, LABOROTA 4011, digital con motor de elevación y baño con trampa de condensación de vapores, 115V.
- Agitador, VELP ZX3 Brotes Mizar 45W 50-2400 RPM para mezclas de disoluciones de frascos pequeños.
- Manifold, (CHROMABOND®) de vacío y accesorios para extracción en fase sólida (SPE) con dispositivos para columnas y cartuchos.
- Mortero y pistilo de ágata (Forma estandar 65 mm, Sigma-Aldrich).
- Manifold evaporador y concentrador (SUPELCO) por corriente de nitrógeno para muestras orgánicas (Mini-Vap Evaporador / Concentrador). De 6 puertos de 19 cm de longitud) × 4 cm de ancho × 2 cm de grosor para utilizarse con viales de > 250 mL.
- Bomba de vacío: Model 8912C-02, AC input 230 V, Schuko plug, 108 L/min, L 47.1 cm) × W 16.5 cm × H 24.3 cm, 25 kg (Welch® W Series vacuum pump)

3.7.1. Condiciones

La separación de los plaguicidas de los sedimentos se realizó mediante una Extracción Asistida por Microondas (MAE, siglas en inglés) con un equipo CEM (MARS-X) de 14 vasos de capacidad (GreenChem™ Vessels), el exceso de disolvente de los extractos obtenidos fue evaporado con un Rotavapor (LABOROTA 4011).

La extracción en fase sólida (limpieza) se realizó con cartuchos de extracción en fase sólida (SPE, siglas en inglés) en un manifold de presión negativa, acoplado a una bomba de vacío con trampa de agua capaz de suministrar hasta 10.0 mL/min (Model 8912C-02)

Los plaguicidas OP fueron determinados cuantitativa y cualitativamente con un equipo de GC Hewlett-Packard (HP) 6890 plus, con un detector de nitrógeno-fósforo (NPD) y automuestreador de 8 plazas. El equipo de GC contó con software "Chemstation" y se utilizó una columna HP-5MS de 30 m x 0.32 mm id x 0.25 mm con película de 5%-Phenyl-methylpolysiloxane en modo de inyección "split-splitless".

Mientras que los plaguicidas OC fueron determinados por medio de un equipo de GC Hewlett-Packard (HP) 5890, Series II, con detector de captura de electrones (ECD) y automuestreador de 100 plazas, usando el software "Chemstation" y utilizando una columna capilar de VF5-MS con una película de 5% phenyl-95% dimethyl (30 m × 0.25 mm, i.d. × 0.25 µm), en modo "split-splitless".

3.7.2. Programa de temperaturas

La elución de los analitos de interés se realizó mediante la puesta a punto de los parámetros de cada GC y el diseño adecuado del programa de temperaturas, mostrado en el cuadro 3.5.

Cuadro 3.5 Programas de temperatura para CG-NPD y CG-ECD

Etapa	OC: HP 5890 series II GC / ECD				OC: HP 6890 plus GC / NPD			
	Temp. inicial (°C)	Temp. final (°C)	Tasa (°C/min)	Espera (min)	Temp. inicial (°C)	Temp. final (°C)	Tasa (°C/min)	Espera (min)
1	110	-	0.0	1	120	-	0.0	1
2	110	190	20.0	1	120	200	5.0	1
3	190	243	2	1	200	205	2	2
4	243	300	30.0	1	205	300	12.0	0
5	-	-	-	-	300	300	0.0	5

3.7.3. Inyecciones

Cada 12 análisis de los extractos obtenidos de las muestras de sedimento, se inyectó consecutivamente disoluciones de estándares internos y una mezcla de los estándares de interés para evaluar los cambios en las áreas de los picos y los tiempos de extracción de las columnas cromatográficas, con el objetivo de analizar el funcionamiento de los equipos.

3.7.4. Tiempos de retención

Los tiempos de retención, picos y R^2 que se encontraron para el análisis de los plaguicidas están descritos dentro del cuadro 3.6, así como los límites de cuantificación y detección encontrados para el método desarrollado.

Los límites de cuantificación de los equipos de GC se determinaron mediante los lineamientos establecidos por IUPAC, Taylor (1987) con el procedimiento completo de extracción y preparación de muestras (AMC, 1987), obteniendo límites de detección de 0.02 ng/g a 0.18 ng/g y límites de cuantificación del método se encontraron entre 0.05 ng/g y 0.59 ng/g.

Cuadro 3.6 Límite de detección, límite de cuantificación e intervalo de linealidad para los plaguicidas.

Analitos	Tiempo	LoD	LoQ	Intervalo
TCMX (surrogado)	9.91	0.04	0.13	8-500
α-BHC	11.28	0.03	0.10	6-500
β-BHC	12.19	0.01	0.05	5-500
Lindano	12.50	0.09	0.31	16-500
δ-BHC	13.35	0.02	0.08	6-500
Heptacloro	15.46	0.05	0.15	8-500
Aldrín	17.01	0.11	0.36	16-500
HCE	18.75	0.12	0.39	16-500
α-Endosulfán	20.43	0.12	0.39	16-500
Dieldrín	21.34	0.11	0.35	16-500
DDE	21.63	0.09	0.30	16-500
Endrín	22.67	0.09	0.30	15-500
β-Endosulfán	23.11	0.13	0.45	18-500
DDD	23.32	0.04	0.14	8-500
EndrínAld	24.02	0.05	0.16	8-500
EndoSO4	24.71	0.04	0.12	5-500
DDT	25.33	0.04	0.13	8-500
EndrínKet	28.21	0.11	0.36	18-500
MxChlor	29.05	0.05	0.15	8-500
Profos	11.07	0.08	0.26	4-500
TBP (Surrogado)	11.22	0.16	0.53	8-500
Diazinon	14.22	0.07	0.24	4-500
M-Paratión	16.15	0.10	0.33	6-500
Malatión	17.57	0.18	0.59	9-500
Clorpirifos	17.75	0.10	0.32	5-300

LoD: Límite de detección LoQ: Límite de cuantificación

3.8. Disoluciones estándar de plaguicidas

La preparación de las disoluciones estándar y las disoluciones de calibración del instrumento de análisis fueron realizadas con disolventes grado HPLC. Utilizando los estándares de plaguicidas OP, se prepararon disoluciones individuales de cada compuesto a 1000 ng/mL en Acetona. Posteriormente, se hicieron las diluciones correspondientes y mezcla de estas preparaciones para obtener una disolución estándar de trabajo en Acetato de Etilo. Esta disolución estándar fue utilizada para preparar las disoluciones de calibración que sirvieron en la construcción de las curvas de calibración preparatorias al análisis por Cromatografía de Gases, el intervalo de trabajo y de preparación de muestras fué de 3.00 a 500.00 ng/mL.

La disolución estándar de trabajo para los plaguicidas OC se obtuvo a partir de las diluciones en Hexano del estándar adquirido con la mezcla de los 18 compuestos. Preparando una curva de calibración para el análisis por Cromatografía de Gases en el intervalo de 3.00 – 500.00 ng/mL.

Por otro lado, las disoluciones de recuperación se prepararon de la disolución estándar de trabajo en Acetona y Hexano para los OC y OP respectivamente, a una concentración de 200 ng/mL, para posteriormente hacer la adición a las muestras y obtener registros en los equipos de Cromatografía de Gases cercanos a 25 ng/g, 50ng/g y 150 ng/g, necesarios en el desarrollo de la evaluación de recuperación de los analitos de interés.

Todas las disoluciones fueron preparadas con pipetas automáticas, utilizando matraces volumétricos (Clase A) y refrigeradas a -20°C hasta su uso en la validación o como estándares de trabajo en la evaluación de los plaguicidas de las muestras de campo.

3.9. Procedimiento de extracción de muestras.

Como etapa preliminar a la extracción de muestras, se eliminó el exceso de agua de los sedimentos realizando una filtración a presión negativa, seguida de una homogeneización, pulverización y secado con aprox. 20 g de Na₂SO₄ por cada muestra de 3.5 g de sedimento en un mortero de ágata.

Extracción. 3.5 g de sedimento seco de los canales de Xochimilco, fueron adicionados con el TBP y el TCMX como surrogados para OP y OC respectivamente, y sometidos a una MAE (CEM / MARS-X) con un periodo de estabilización < 10 min, una potencia de 1,200 Watts y una presión máxima de 200 PSI (USEPA, 2007; Liu et al, 2004; Bouaid et al, 2000), utilizando perlas de cobre para reducir interferentes (Liu, et al. ,2004; Kreisselmeier y Durbeck, 1997; Bøwadt y Johannson, 1998) y utilizando como disolvente de extracción 25 mL de Acetato de Etilo (Z. Zhang et al., 2002; Z. L. Zhang et al., 2002; Garrido, F. et al., 2006).

Acondicionamiento de los cartuchos-SPE. En forma preliminar al uso de los cartuchos SPE fueron acondicionados con 5 mL de Acetato de Etilo (HPLC) y 5 mL Hexano (HPLC).

Clean-up o limpieza de muestras. Los extractos fueron evaporados casi a sequedad en rotavapor (LABOROTA 4011) y redisueltos en 3 mL de una disolución de Acetato de Etilo:Hexano (25:75). Posteriormente, estos extractos se introdujeron en los cartuchos con presión negativa por medio de un Manifold y fueron recibidos en viales de 15 mL, agregándoseles 2X2 mL adicionales de la misma mezcla de disolventes mencionados.

Evaporación. Por medio del Mini-Vap (evaporador), los extractos fueron concentrados por corriente de nitrógeno hasta obtener un volumen de 0.1 mL y se adicionaron los estándares internos correspondientes (Nitrobenzeno y TPP).

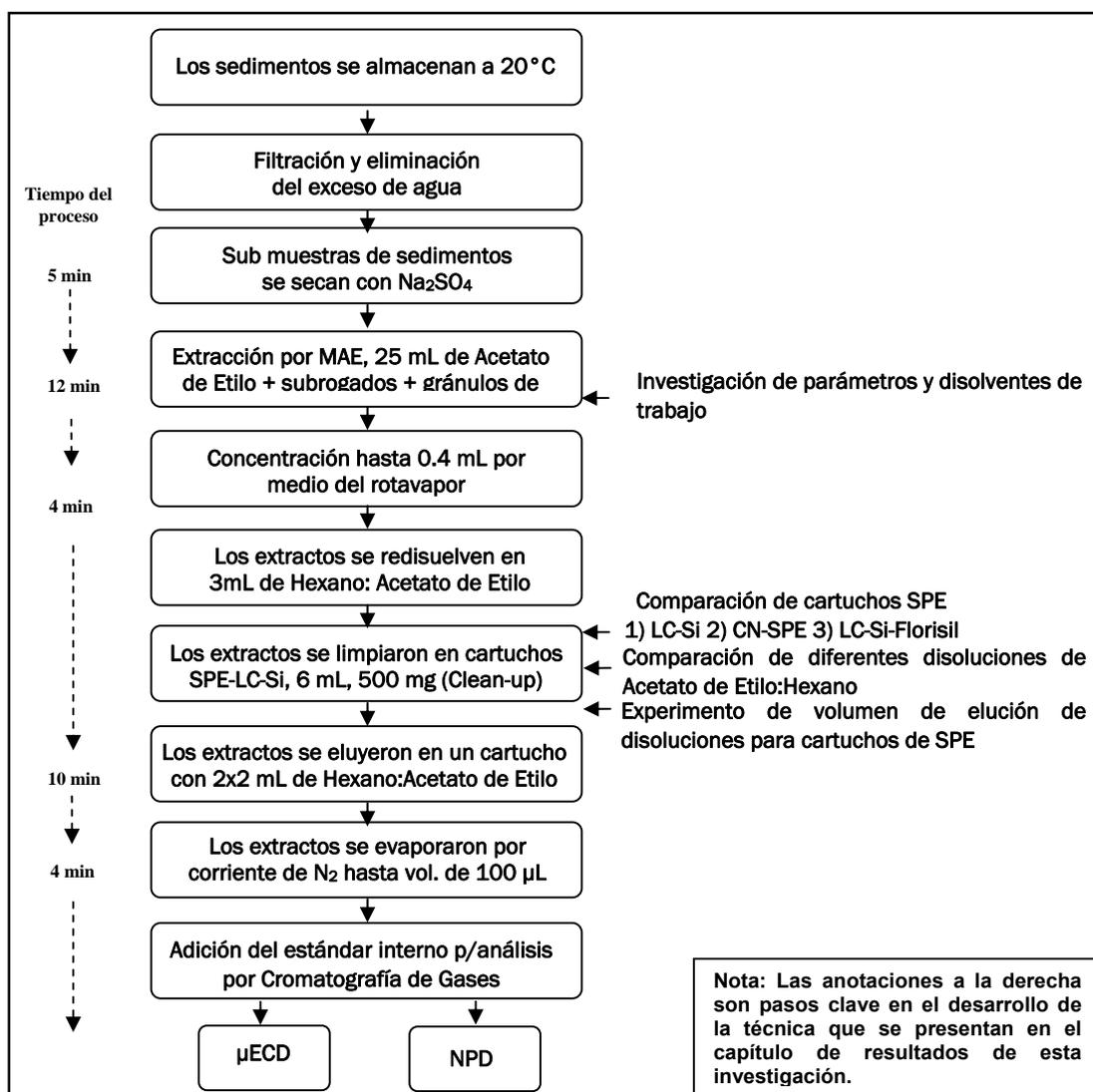


Figura 3.2 Procedimiento de extracción/preparación de muestra para análisis de plaguicidas por CG.

3.9.1. Método de validación

El método de validación fue construido como un proceso de validación para laboratorio único (Single Laboratory Method Validation Process, Thompson et al., 2002). El desarrollo de la técnica y su validación incluyen la aplicabilidad, selectividad, robustez, linealidad, límites de detección, cuantificación, precisión en la repetibilidad y del método.

3.9.2. Parámetros clave en el análisis de sedimentos

Los sedimentos fueron evaluados para conocer sus características fisicoquímicas y por ende su interrelación con los compuestos orgánicos en el medio acuoso.

3.9.2.1. pH

Para la determinación del pH se utiliza un método potenciométrico (Willard et al., 1974; Bates, 1983) que consiste en pesar 1 g de sedimento y colocarlo en un vaso de precipitado de 25 mL, agregar 10 mL de agua destilada, agitar y dejar reposar 10 minutos, posteriormente se midió el pH con un potenciómetro marca HACH, previamente calibrado con los estándares de referencia.

3.9.2.2. Análisis de carbono y nitrógeno

Para el análisis de Carbono y Nitrógeno se analizaron por duplicado muestras de sedimento utilizando un analizador elemental CHNS/O Perkin Elmer 2400 Series II, todas las muestras se analizaron en modo CHN bajo las siguientes condiciones analíticas:

Cuadro 3.7 Condiciones de trabajo del analizador elemental

Componente	Condición
Gas acarreador:	Helio
Temperatura de combustión:	980° C
Temperatura de reducción:	640° C
Detector	Conductividad térmica
Compuesto de calibración:	Acetanilida

3.9.2.3. Análisis de textura (limo-arcilla-arena)

La determinación de la textura del suelo o análisis granulométrico se realizó por el método de pipeta descrito por Reeuwijk (2002) que utiliza sedimentos previamente tamizados en malla de 2 mm de abertura y la adición de H₂O₂ para la eliminación de materia orgánica (Burt, 2004) y finalmente adicionando ditionito de sodio (Na₂S₂O₄), antes de la evaluación del tamaño de partícula por tamizado y pesado (precisión de 0.001 g) para las fracciones arenosa (malla 1000, 500, 250, 106) y método de pipeta (20 mL) para las fracciones de limo (fracciones de 5 y 20 µm) por medio de la evaluación por ecuación de Stokes (Ley)². Por último la fracción de arcillas (< 2 µm) se realizó agregando hexametáfosfato de sodio [(NaPO₃)₆] 50 g/L a una probeta de 1 L donde se realizó la evaluación por suspensión de partículas, tablas de viscosidad, tiempo de caída y temperatura de las muestras (Reeuwijk, 2002).

² Ley de Stokes utilizada para determinar el tiempo requerido en la suspensión para obtener las fracciones deseadas

3.10. Analisis estadístico

Estandarización

En los datos ambientales medidos y que fueron utilizados en el analisis estadístico multivariable se realizó una estandarización empleando del programa Statistica 8.0 para evitar la influencia de algunos de los resultados obtenidos por su mayor magnitud dentro de las mediciones o por las escalas de medición con una función z, donde $z = [(x - \bar{x})/\sigma]$ (donde x es el valor, \bar{x} es el promedio y σ es la desviación estándar de la variable). Esta transformación supera la naturaleza non – Gaussian de la distribución de los datos, tal que cada variable tiene un valor medio de 0 (cero) y desviación estándar de 1 (Swanson et al., 2001).

Análisis Varianza (ANOVA).

Se realizó la comparación de los conjuntos de resultados para plaguicidas en época de lluvias y secas en los 21 sitios muestreados, por medio del programa Statistica 8.0. El analisis se realizó para conocer si existían diferencias significativas (Hipótesis nula) entre las concentraciones encontradas o si pertenecían a un solo conjunto de datos (Hipótesis alternativa). La ANOVA se realizó contrastando las épocas muestreadas y considerando una sola población para los dos conjuntos de datos, con un límite de confianza de $p < 0.05$ de una vía.

Prueba de Wilcoxon.

La prueba no paramétrica de test de Wilcoxon se realizó por medio del programa Statistica 8.0, permitiendo comparar las medias de las variables, ya que no cumplen los requisitos de normalidad y homocedasticidad. Por lo que se realizó el analisis para conocer la “igualdad de pares”, considerando dos grupos de muestras correspondientes a las concentraciones de plaguicidas detectadas en el sistema de canales de Xochimilco, con el procedimiento alternativo de test de Wilcoxon, donde los datos, después del análisis a un valor de significancia $p < 0.05$, permitieron discernir “si no existen diferencias significativas entre las medias encontradas de las poblaciones” y, por tanto, si los valores pueden considerarse de la misma población o con un comportamiento semejante.

Análisis Clúster.

Los datos ambientales generados se ingresaron el programa Statistica 8.0, para explicar la distribución de las estaciones muestreadas a nivel espacial. Para lo que se utilizó el método de clusters o conglomerados (dendograma) como técnica exploratoria, mediante “Distancia mínima” (single linkage), donde los grupos se unen considerando la menor de las distancias existentes entre los individuos más cercanos de los distintos grupos y con la medida de similaridad “ distancia euclidiana cuadrática” (Squared Euclidean Distances) que en términos matemáticos se define como la raíz cuadrada de la suma de las diferencias al cuadrado entre los valores de dos casos para cada variable.

Análisis de Componentes Principales.

Los valores de concentración fueron analizados por medio de “componentes principales”, con el objetivo de conocer si existían comportamientos similares entre los compuestos evaluados, comparando, entre sí, los valores de concentración de plaguicidas. También se evaluaron los sitios si existían sitios con comportamientos similares en los valores obtenidos de la síntesis de la información o reducción de la dimensiones (número de variables). Es decir, ante la base de datos que incluye las mediciones de Corg, pH, Textura (% arenas, % arcillas y % limos) y las concentraciones de los 23 plaguicidas, para analizar y discernir las posibles similitudes entre los valores encontrados, a partir de las correlaciones que permitirían discutir los resultados obtenidos.

Análisis de matriz de correlaciones.

Con ayuda del programa estadístico Statistica 8.0, se realizó la detección de las correlación existentes entre los parámetros medidos, procediendo a elaborar una matriz de correlaciones que arroje una confirmación de los resultados obtenidos por componentes principales, donde se deben observar los coeficientes de correlación entre las variables, los cuales deben ser altos para que el análisis sea apropiado. Dentro de la matriz de correlación de este grupo resultan relevantes los coeficientes mayores a 0.5 mientras que se agregó en el análisis los valores de correlación con el Corgánico presente en las muestras (matriz suplementaria).

CAPÍTULO 4

ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Prácticas agrícolas y uso de agroquímicos

4.1.1. Actividades agrícolas y cambios generacionales

Esta investigación describe los aspectos más importantes en las prácticas agrícolas actuales dentro de la zona chinampera de Xochimilco. En el estudio se reportaron entrevistas con chinamperos de las cuatro zonas, en el cuadro 4.1 se presenta el promedio de edad de los chinamperos entrevistados y datos sobre las actividades agrícolas relevantes en el área de estudio. En la ZXC la edad promedio fue de 61 años, siendo la edad promedio más alta reportada para las cuatro zonas, esta área es la de menor actividad agrícola y es el área más urbanizada. En la ZXC se encuentran las vías de comunicación de Xochimilco con la Ciudad de México y se ubica el centro urbano más grande de la Delegación. Estos factores han provocado que gran cantidad de chinamperos opten por realizar otras actividades, abandonando sus áreas agrícolas, perdiendo parcelas de cultivo y provocando a su vez, una disminución en el proceso de relevo.

En la ZXC existe una actividad agrícola heterogénea, con grandes extensiones abandonadas y otras con monocultivo de maíz. Según lo descrito por los agricultores, la siembra de maíz no es una actividad comercial relevante, debido a que cumple con dos objetivos, la tenencia de la tierra y el autoconsumo. En esta zona se encuentran chinampas dedicadas a la siembra de hortalizas como lechuga, verdolaga, cilantro o tomate pero también existen áreas que se dedican al cultivo de flores (nochebuena, malvón, geranio, cempasúchil). Esta situación no permite determinar los períodos de siembra, definidos de acuerdo a la actividad agrícola generalizada, el 35% de los entrevistados se dedicaba a la siembra de hortalizas, el 25% al cultivo de flores, el 33% se dedica al cultivo de maíz y el 7% siembra follaje para ganado.

En la ZXC se realizan actividades difíciles de clasificar, debido a que existen chinampas con actividades agrícolas diversas (hortícolas y florícolas) y en espacios cercanos se realizan actividades de turismo o espacios destinados para casas-habitación. La siembra y cultivo en la ZXC se realiza durante todo el año con la irrigación de hortalizas y flores por medio de bombas debido a la disminución de los niveles de agua y por ende la disminución de la capacidad de capilaridad en las chinampas. La producción de hortalizas y flores tiene como objetivo su comercialización. Por otro lado, las estrategias de cultivo son una combinación entre el conocimiento tradicional, representado por el uso de los almácigos conformados por el sedimento procedente de los canales y la posterior siembra de las plántulas en las chinampas o invernaderos, donde el conocimiento local está presente en el uso de agroquímicos, plásticos o el riego con bombas eléctricas.

Cuadro 4.1 Actividades agrícolas dentro de la zona chinampera de Xochimilco, 2007-2008.

	ZXC	ZC	ZSGA	ZSLT
Promedio de edad de los agricultores entrevistados	61 años	39 años	45 años	53 años
Producto predominante	Flores, hortalizas y maíz	Flores / nochebuena, cempasúchil	Hortalizas Lechuga, verdolaga y acelga	Flores / Diversificado nochebuena
Períodos de siembra	no definido (2 meses a 6 meses)	3 (2 meses a 6 meses)	5 (2 meses)	4 (2 meses a 6 meses)
Tiempo de siembra	Todo el año	Todo el año	Todo el año	Todo el año
Forma de siembra/riego	Chinampa/Invernadero Bombeo y Temporal	Invernadero Bombeo	Chinampa Bombeo y Temporal	Invernadero Bombeo
Objetivo de siembra	Conservar la tierra y comercializar	Comercializar	Comercializar	Comercializar
Otras actividades	Turismo y Casas-habitación	Turismo y Casas-habitación	Casas- habitación y ganado	Casa habitación
Meses de mayor producción	Todo el año	octubre, noviembre, diciembre	Todo el año	octubre, noviembre, diciembre

La ZC es el área que presenta una menor edad promedio, con 39 años, esto se debe a que existen prácticas agrícolas no tradicionales con el uso de invernaderos, donde se cultivan flores y se ha desplazado la siembra de hortalizas o maíz. Este cambio permitió que la producción agrícola permitiese el sustento económico de las siguientes generaciones y prevalencia como una actividad familiar, como lo refieren los agricultores del área. La ZC se ha transformado en los últimos 50 años y ahora se encuentra rodeada de casa habitación e inclusive parte de las chinampas se han convertido en hogares. El 87 % de los agricultores se dedican al cultivo de plantas de ornato en invernaderos mientras que el 13% se dedica a otros cultivos. En la ZC la mayoría de los agricultores viven dentro de los mismos sitios de cultivo (75%), esto es, que han construido sus casas-habitación a un lado de sus invernaderos o en lugares cercanos, contra un 25% que viven en sitios más alejados. En la ZC tienden a utilizar bolsas o macetas plásticas para la contención y desarrollo de las plantas (generalmente de ornato) omitiendo el uso de las chinampas como espacios de cultivo.

Las chinampas se encuentran modificadas radicalmente, con espacios acondicionados para el establecimiento de invernaderos, donde el suelo de la chinampa no tiene ningún valor productivo, ya que las plantas y flores cultivadas se siembran con materiales externos. La ZC se caracteriza por su gran producción florícola, con dos períodos de

cultivo anuales bien definidos, en el primer semestre del año se producen flores como nubes, aretillo, dalias, rosas ó tulipanes, estos se cultivan para el mes de febrero. Contrastando con el segundo semestre del año donde se cultivan cempaxúchitl (octubre) y, a finales del año, se dedica al cultivo de nochebuenas. Aunque esta flor comienza a plantarse desde el mes de abril y se recorta y reproduce hasta ocupar todos los invernaderos en el mes de diciembre. La actividad agrícola tiene como objetivo la producción agrícola para comercialización y sus estrategias de siembra se basan en el conocimiento local con el establecimiento de invernaderos, producción de flores y plantas de ornato generalmente con esquejes o bulbos adquiridos comercialmente.

Los agricultores de la ZSGA tienen una edad promedio de 45 años, los agricultores tienen un sentido muy arraigado de preservación de la tierra y de sus prácticas agrícolas. En las chinampas de la ZSGA predomina la siembra de hortalizas, el 92% de los entrevistados manifestó sembrar algún tipo de hortalizas en las chinampas, mientras el 8% cultiva árboles, flores y plantas de ornato. En las chinampas de la ZSGA se siembra principalmente lechuga, acelga y verdolaga (76%) mientras que en el otro 14% de las chinampas se siembra jitomate, apio, coliflor, epazote, flor de calabaza, entre otros. El cambio generacional está más rezagado, y aunque los hijos se dedican a otras actividades, la agricultura sigue preservándose como una forma de vida entre los lugareños. Los chinamperos refieren que han cambiado algunas de sus formas de trabajo agrícola, pero en general utilizan las mismas técnicas heredadas de sus antecesores (conocimiento tradicional).

Los agricultores de la ZSLT tienen como edad promedio los 53 años y aunque sus prácticas agrícolas son locales, no han perdido el arraigo por sus tradiciones y defensa de su forma de trabajo, que se traduce en una red de ayudas y una organización de chinamperos de la zona y se gira entorno a su mercado local, el cual se encuentra a un costado de la carretera en el pueblo de San Luis Tlaxialtemalco, donde ellos ofrecen la mayoría de las flores y plantas producidas. En la ZSLT el 94.4 % de los agricultores utilizan invernaderos, de los cuales el 12% se dedica al cultivo de plantas aromáticas como cilantro, epazote, hierbabuena, hierbabuena china, mejorana y menta, aunque la mayoría de los agricultores (88%) se dedican al cultivo de flores y plantas ornamentales como la nochebuena, cempasúchil, agazania, aretillo, belén de guinea, betunia, campanillas, entre otras. Los agricultores de la ZSLT han cambiado sus formas de cultivo pero ahora se sienten orgullosos del cultivo de flores, inclusive la calle principal del pueblo de San Luis Tlaxialtemalco se llama “floricultor” en referencia a sus actuales actividades agrícolas y refieren que la venta de flores se hacía desde, al menos la década de los 1950, que se sembraban flores en las chinampas con las prácticas agrícolas tradicionales, se cosechaban en manojos y transportaban al Centro de la Ciudad de México por medio del tren eléctrico o se transportaban en trajineras por los canales hasta los mercados locales.

4.1.2. Períodos de siembra y estrategias de cultivo

En la ZXC se han adoptado distintos períodos de siembra y estrategias de cultivo, en esta zona existe heterogeneidad de actividades, por lo que es común apreciar chinampas donde se siembran hortalizas por medio de almacigo que son trasplantados al suelo de la chinampa, contiguas a invernaderos donde se siembran flores y plantas de ornato y/o hierbas aromáticas y/o chinampas donde existen plantaciones de maíz criollo. En el cuadro 4.2 podemos apreciar que la columna correspondiente a la ZXC abarca todos los elementos en las estrategias agrícolas, desde rotación de cultivos y siembra con chapines relacionado con la siembra de hortalizas en las chinampas, hasta la adquisición de bulbos y esquejes relacionados al cultivo de flores y plantas de ornato. El 100% de los agricultores manifestaron utilizar sus chinampas para actividades agrícolas y no para vivienda, aunque han visto que las zonas aledañas, donde existían sitios de cultivo, se han ido convirtiendo en sitios de casas-habitación y también manifiestan su temor que al heredar o traspasar sus chinampas puedan ser utilizadas en otras actividades como el turismo.

La ZC es predominantemente florícola por lo que se adquieren esquejes de invernaderos locales o en su defecto, las semillas son sembradas en pequeñas charolas con separaciones para el crecimiento de plántulas, que posteriormente son trasplantadas a macetas o bolsas de plástico, por otro lado los bulbos de flores como los tulipanes son exportadas desde el extranjero (Holanda) o adquiridos de distribuidores locales para su cultivo y posterior venta. EL cultivo de flores y plantas de ornato se realiza todo el año, así que no existen períodos de bien definidos de siembra y cosecha, las plantas son sembradas en forma escalonada y de acuerdo a la época del año pueden variar en los tiempos de cultivo y tipos de flores. Los agricultores de esta localidad, manifiestan que en los últimos 10 años han sufrido una transformación importante con la expansión de casa y colonias donde anteriormente existían plantaciones de maíz, hortalizas y flores.

En la ZSGA existe baja presencia de casas-habitación, solo el 17% de los agricultores entrevistados manifestaron vivir dentro de las chinampas, en contraste el 83% de los agricultores utilizan sus chinampas exclusivamente para la siembra, los chinamperos manifiestan una gran preocupación por la pérdida de canales alrededor de sus parcelas, lo que disminuye la humedad en los suelos de cultivo y dificulta el crecimiento de plantas. En esta zona predomina la siembra de hortalizas, desde flor de calabaza hasta verdolaga, los períodos de siembra son bimestrales, con 5 períodos al año, debido a que las hortalizas sembradas en épocas de mayor frío (octubre-marzo) tienen un crecimiento más lento. Los agricultores manifiestan que sus cosechas dependen del riego por medio de bombas y del tiempo prevaleciente. En el cuadro 4.2 se pueden observar los datos sobre las estrategias de cultivo de las distintas zonas en el área de estudio.

En la ZSGA las estrategias agrícolas predominantes se relacionan con el conocimiento tradicional de la cultura en chinampas, con siembra en chinampas, uso de esquejes producidos en almacigos con sedimentos del fondo de los canales y el uso del árbol "ahuejote" en las orillas de las chinampas. Los agricultores mencionan que se han perdido ciertos procedimientos y se han introducido otros que ellos no utilizaban, como el uso de plásticos para cubrir sus cultivos o mallas que amortiguan los cambios bruscos de temperatura.

Cuadro 4.2. Estrategias agrícolas predominantes

	ZXC	ZC	ZSGA	ZSLT
Siembra en Chapines (Almacigo)	✓	-	✓	-
Adquisición de esquejes	✓	✓	-	✓
Cultivo por bulbos	✓	✓	-	✓
Siembra en chinampa	✓	-	✓	-
Cultivo en Invernaderos	✓	✓	-	✓
Rotación de plantaciones	Cuatrimestral	No Aplica	bimestral	No Aplica

La mayoría de los agricultores de la ZSLT (94%) realizan sus actividades en invernaderos y el 6% de los agricultores siembra hortalizas en chinampas. En esta zona existe la preservación de la cultura agrícola como forma de vida y parte importante de cohesión de la comunidad, aun cuando han transformado sus prácticas agrícolas, los agricultores refieren que los cambios en los procedimientos tradicionales tienen como motivo principal la disminución del agua de los canales, la baja calidad del agua y la búsqueda de cultivos que ayudaran a preservar sus formas de vida sustentadas en la producción agrícola. Las chinampas siguen utilizándose para el cultivo de flores, plantas y hortalizas, el 74% de los agricultores así lo refieren, aunque el 26% mencionaron que las utilizan en forma dual; para el cultivo y la vivienda. En esta área existe una modificación total de la chinampa para acondicionarla con invernaderos, se observa el desplazamiento del conocimiento tradicional, debido a que hay un cambio de las prácticas agrícolas por la producción de plantas aromáticas y flores ornamentales.

En la ZSLT se aprecian dos temporadas de cultivo, en el primer semestre del año (enero-junio) se producen distintas plantas como geranios, nubes, belenes, aretillos, agazánias, etc., lo que contrasta con el segundo semestre del año para la producción de cempaxúchitl en octubre y nochebuena en diciembre. El riego se hace por medio de bombas eléctricas y, al igual que lo observado en la ZC, los agricultores utilizan esquejes adquiridos comercialmente o los cultivan en un sitio apartado de sus parcelas.

4.1.3. Rotación de cultivos y sustentabilidad

En ZXC se hace rotación de cultivo aproximadamente cuatrimestralmente en el cultivo de hortalizas y flores, el 82% de los agricultores entrevistados hacen cambios de cultivo, aunque no con el objetivo de renovar los nutrientes del suelo (fertilidad), sino en función de las necesidades del mercado. En ZSGA se hace rotación de cultivo cada dos meses, el 74% de los entrevistados manifiestan hacer cambios de cultivo por necesidades de mercado, mientras que el 26% de los agricultores se han especializado en la venta de lechuga, por lo que todo el año se dedican a sembrarlas y cosecharlas, inclusive, algunos de ellos tienen acuerdos con tiendas y supermercados para vender sus productos.

De acuerdo a los agricultores de la ZC y ZSLT la rotación de cultivos es constante, en algunos casos en tan solo mes y medio las flores han crecido lo suficiente para su comercialización, mientras que las flores de temporada como el tulipán y rosa (febrero), cempasúchil y nube (noviembre) y nochebuena (diciembre) se cultivan con meses de anticipación. Según Neira (2003) la producción florícola de la ZSLT es una de las actividades más preponderantes; la población dedicada a la agricultura es de 521 personas de las cuales, 72% nació en el pueblo, 8% son de la Delegación Xochimilco, 12% procede de otras delegaciones del Distrito Federal y 9% son inmigrantes de otras entidades, como Puebla, Estado de México, San Luis Potosí y Morelos. En su mayoría, los pobladores del pueblo de San Luís Tlaxialtemalco se dedican al cultivo en invernaderos (82%).

Cortés (2003) menciona que la ZSLT es la principal productora de flores de nochebuena de la región, por lo que gran parte de los recursos de los campesinos de la ZSLT son destinados a su producción. La nochebuena es un producto que se comercializa principalmente en el Distrito Federal, de aproximadamente dos millones de nochebuenas producidas, el 50% proviene de la Delegación Xochimilco, y la ZSLT produce cerca del 70% (700,000 unidades), el resto son cultivadas por otras comunidades de Caltongo y San Gregorio Atlapulco (Bonales, 2005).

Cuadro 4.3. Procedimientos de uso de agroquímicos

	ZXC	ZC	ZSGA	ZSLT
Producto predominante en la siembra o cultivo	Flores, hortalizas y Maíz	Flores	Hortalizas	Flores
Uso de abonos orgánicos	✓		✓	
Frecuencia de uso de abonos orgánicos	Anual	NA	Anual	NA
Uso de fertilizantes	✓	✓	✓	✓
Frecuencia en el uso de Fertilizantes	Semanal	Semanal	Bimestral	Semanal
Uso de plaguicidas	✓	✓	✓	✓
Frecuencia en el uso de plaguicidas	Semanal	Semanal	Bimestral	Semanal
Objetivo de uso	Preventivo/Correctivo	Preventivo	Correctivo	Preventivo

NA: No aplican

En el cuadro 4.3 se describen los procedimientos agrícolas predominantes en la zona chinampera de Xochimilco, encontrando que los agricultores de la ZXC y la ZSGA utilizan abonos orgánicos, asociados con la siembra en chinampas (conocimiento tradicional). En la ZXC el 74% de los agricultores utiliza algún tipo de abono, mientras que en la ZSGA el porcentaje aumenta hasta 95%, siendo el abono de caballo el más utilizado debido a su precio y accesibilidad. La frecuencia en el uso de abonos en el caso de la ZXC y la ZSGA fue anual pero en los cultivos en invernaderos (ZSLT y ZC) no es una práctica común.

La incorporación de lodos/sedimentos en la elaboración de los chapines es una actividad que concuerda con el conocimiento tradicional (Santamaría, 1912), aun practicada en la ZSGA, la ZXC y el uso de abonos orgánicos ayuda en la fertilización de la tierra (Barraco y Diaz-Zorita, 2005).

4.1.4. Uso de agroquímicos

El uso de agroquímicos en las áreas agrícolas puede tener un doble efecto, si bien ayuda al aumento de la productividad, también es una fuente de contaminación que puede provocar severos daños en organismos acuáticos (Olea, et al., 1996), por un lado el uso de los plaguicidas puede causar daños en peces y aves (Kannan et al., 1995; Tanabe et al., 1998); y por otro, el incremento de las concentraciones de nitrógeno por el uso de fertilizantes, puede provocar eutrofización con el problema adicional del aumento de algas y toxicidad directa con el consecuente daño para organismos acuáticos (Camargo y Alonso, 2006).

En el cuadro 4.4 y cuadro 4.5 podemos observar que en todas las zonas agrícolas se utilizan plaguicidas y fertilizantes como instrumento de control de plagas y aumento de la producción, respectivamente. Entre las diferencias encontradas podemos ver la frecuencia en el uso de agroquímicos y la forma, ya sea preventiva o correctiva. Mientras en la ZSGA se aplican fertilizantes cada 2 meses, para la ZSLT, ZXC y ZC, esta práctica se realiza semanalmente, con una probabilidad mayor de contaminación y daño directo para los agricultores (Parrón, et al., 1996).

Todos los productores entrevistados reportaron el uso de fertilizantes (para todas las zonas), esto quiere decir que el uso de fertilizantes es una práctica agrícola que ha permeado en el quehacer agrícola de la zona chinampera de Xochimilco. En la siembra de maíz realizada en la ZXC, solo el 42% de los agricultores utilizan fertilizantes, el resto utiliza abonos. Los fertilizantes utilizados en la zona chinampera de Xochimilco, al igual que en la mayoría de los países del mundo, son a base de nitrógeno, fósforo y potasio (Larson y Frisvold, 1996), siendo la ZSLT donde se pueden encontrar mayor variedad de fertilizantes, relacionados al uso de distintos nutrientes para cada etapa de crecimiento de las plantas y flores dentro de los invernaderos (Liu et al, 2008^b), mientras que en la ZSGA existe una menor variedad de fertilizantes, debido a que el tipo de cultivo de hortalizas no requiere de un amplio espectro de fertilizantes, además de que se usa como sustrato al suelo, que es enriquecido con abonos orgánicos (estiércol) en forma anual.

A decir de los agricultores de la ZSGA, los plaguicidas se utilizan en forma correctiva, al igual que en las siembras de hortalizas de la ZXC, lo que quiere decir, que solo en el caso de presentarse una plaga, se comienza algún tratamiento con plaguicidas, el 85% de los agricultores de la ZSGA manifestaron utilizar algún plaguicida en sus hortalizas,

mientras que en la ZXC representaron un 83 % de los agricultores. Sin embargo en la ZSLT, ZC y en partes de la ZXC se utilizan plaguicidas en forma preventiva, con la intención de que las plantas y flores cultivadas no presenten ningún daño por la presencia de plagas o enfermedades. En el cultivo de flores de SLT y Caltongo, 97 % de los agricultores entrevistados manifestaron utilizar algún plaguicida, esta cifra tiene una sensible baja en la ZXC con un 87%, probablemente debido a que las prácticas agrícolas en esta área son heterogéneas y muchos agricultores están en transición de la producción hortícola a florícola.

En la zona chinampera de Xochimilco es tradicional el cultivo de nochebuena, práctica agrícola que remonta a los antiguos Xochimilcas, épocas prehispánicas (Rojas, 1991^a), aunque en la actualidad los volúmenes son mayores y es el cultivo principal en la ZC y ZSLT. La nochebuena es una de las flores que mayor número de plagas puede padecer (agricultores dixit), lo que provoca el uso de plaguicidas en forma semanal y cambio periódico del tipo de plaguicida empleado, llegando a utilizar tres o cuatro plaguicidas distintos en un solo mes. Los agricultores manifiestan que la apariencia de las flores vendidas en los mercados debe ser impecable, así como su tamaño y color, lo que repercute en una mayor remuneración económica, aunque también implica un mayor uso de agroquímicos, que por escorrentía o infiltración tienen mayor probabilidad de contaminar los canales (Bucheli, et al., 1998).

En cuanto al tipo de plagas encontradas en las distintas zonas, los agricultores de la ZSGA indicaron que las plagas más comunes dentro de sus cultivos son la mosquita negra, mosquita blanca y el tlaconete, sin embargo, esta situación fue muy distinta para las demás zonas estudiadas (ZXC, ZSLT y ZC) que presentan mayor variedad de plagas y enfermedades.

Cuadro 4.4. Fertilizantes utilizados en la zona chinampera de Xochimilco, 2007-2008.

ZXC	ZC	ZSGA	ZSLT
Cystar (6-Benzyldanina /N-(Fenilmetil)-1H-Purina-6 Amina, regulador de crecimiento) <ul style="list-style-type: none"> ▪ Nitrato de amonio (N) ▪ Fósforo (ácido fosfórico, P) ▪ Nitrato de potasio (N-K) ▪ Peters 10, 20,30 (N-P-K-Mg-B-Cu-Fe-Mn:Mo-Zn) ▪ Peters 20,10,20 (N-P-K-Mg-B-Cu-Fe-Mn:Mo-Zn) ▪ Sulfato de Amonio (N-S) ▪ Sulfato de Magnesio (Mn) ▪ Triple 17 (N-P-K-Cu-Mg-Zn-B) ▪ Urea (N-S) 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Biogreen (N-P-K) ▪ Biozyme (Fe-Zn-B-Mg-Mn) ▪ Calcio (Ca) ▪ Folifertil (N-P-K-K-Mg-Mn-B) ▪ Fósforo (ácido fosfórico, P) ▪ Micronutrientes: <ul style="list-style-type: none"> Sulfato de Cobre (Cu) Sulfato de Zinc (Zn) Molibdato de Sódio (Mo-Na) Ácido Bórico (B) ▪ Nitrato de amonio (N) ▪ Nitrato de potasio (N-P) ▪ Nitrofoska (N-P-K-Mg) ▪ Nutrifol 10.30.10 (N-P-K-Mn-Fe-Cu-Mg-Zn-B-Mo) ▪ Peters 10, 20, 30 (N-P-K-Mg-B-CuFe-Mn:mo-Zn) ▪ Peters 20,10,20 (N-P-K-Mg-B-Cu-Fe-Mn-Mo-Zn) ▪ Potasio (K) ▪ Sulfato de Amonio (S, K) ▪ Sulfato de Magnesio (S, Mg) ▪ Triple 17 (N-P-K-Cu-Mg-Zn-B) ▪ Urea (N-S) 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Fósforo (P) ▪ Sulfato de Amonio ▪ Sulfato de Magnesio (N-S) ▪ Triple 17 (N-P-K-Cu-Mg-Zn-B) ▪ Urea (N-S) 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Amonio (N) ▪ Calcio (Ca) ▪ Folifertil (N-P-K-K-Mg-Mn-B) ▪ Fósforo (ácido fosfórico, P) ▪ Micronutrientes: <ul style="list-style-type: none"> Sulfato de Cobre (Cu) Sulfato de Zinc (Zn) Molibdato de Sódio (Mo-Na) Ácido Bórico (B) ▪ Nitrato de amonio (N) ▪ Nitrato de potasio (N-P) ▪ Nitrofoska (N-P-K-Mg) ▪ Nutrifol 10.30.10 (N-P-K-Mn-Fe-Cu-Mg-Zn-B-Mo) ▪ Peters 10,20,30 (N-P-K-Mg-B-CuFe-Mn:mo-Zn) ▪ Peters 20,10,20 (N-P-K-Mg-B-CuFe-Mn:mo-Zn) ▪ Potasio (K) ▪ Raizal 400 (N-K-Mg-S) ▪ Sulfato de Amonio (S, K) ▪ Sulfato de Magnesio (S, Mg) ▪ Triple 17 (N-P-K-Cu-Mg-Zn-B) ▪ Urea (N-S)

N = Nitrógeno. P = Fósforo, K = Potasio, Mg = Magnesio, Ca = Calcio, Mn = Manganeso, Cu = Cobre, Zn = Zinc, S = Azufre, Mo = Molibdeno, B = Boro

El uso de invernaderos y cultivo de flores provoca la aparición de plagas y enfermedades, debidas a las condiciones de humedad y temperatura necesarias para su cultivo, provocando a su vez mayor proliferación de hongos y bacterias (Liu et al, 2008^p). Estos problemas no se presentan dentro de las chinampas con la siembra de hortalizas y prácticas agrícolas tradicionales, debido a que las condiciones ambientales “naturales” no permiten la proliferación de hongos y otras plagas, aunque la calidad del agua es un tema recurrente en los agricultores de toda el área de estudio y que, a su percepción, provoca daños en sus plantaciones, independientemente de las prácticas agrícolas desarrolladas.

Cuadro 4.5. Plagas, enfermedades y plaguicidas más comunes

ZXC	ZC	ZSGA	ZSLT
Tlaconete ^p	Araña roja ^p	Mosquita negra ^p	Araña roja
Mosca blanca	Botrytis ^e	Mosquita blanca ^p	Botrytis ^e
Gallina ciega ^p	Cenicilla ^e	Tlaconete ^p	Cenicilla ^e
Mosca blanca ^p	Gallina ciega ^p		Gallina Ciega ^p
Mosquita negra ^p	Mosca blanca ^p		Mosca Blanca ^p
Pulgón ^p	Mosquita negra ^p		Mosquita negra ^p
Trips ^p	Pulgón ^p		Pulgón ^p
	Roya blanca ^e		Rhizoctonia ^e
	Roya café ^e		Roya blanca ^e
	Tizón ^e		Roya café ^e
	Trips ^p		Tlaconete ^p
			Thielaviopsis ^e
			Trips ^p

p: plagas e: enfermedades

De cuadro 4.4 al 4.6 se pueden observar las plagas, fertilizantes y plaguicidas en uso en el área de estudio, encontrando un uso generalizado de plaguicidas de la familia química “organofosforados”. También se observa la existencia de mayor número de plagas y enfermedades en las zonas donde se cultivan flores y el uso de mayor variedad de plaguicidas en su combate.

Cuadro 4.6. Cantidades e intensidad de aplicación de plaguicidas

	mL plag. / L Agua	mL agua / planta	plantas/ m ²	mL plaguicida/ m ²	Intensidad
ZXC	ND	ND	ND	ND	ND
ZC	≈ 2	15-20	25	1.80-2.00	Semanal
ZSGA	≈ 2	15-20	15	0.54-0.72	Bimestral
ZSLT	≈ 2	15-20	25	1.80-2.00	Semanal

Los floricultores de la ZSLT, ZC y ZXC reportaron el uso de plaguicidas en sus cultivos, una práctica común para la producción florícola es el escalonamiento de los plaguicidas agregados, en algunos casos se utilizan mezclas de ellos, situación que provoca un escenario difícil de evaluar.

Cuadro 4.7. Plaguicidas más comunes en la zona chinampera de Xochimilco, 2007-2008.

ZXC	ZC	ZSA	ZSLT
PLAGUICIDAS	PLAGUICIDAS	PLAGUICIDAS	PLAGUICIDAS
D iazinón: 0,0-dietil, 0-(2-isopropil-4-metil-6-pirimidinil) fosforotioato	C lorpirifos etil: 0, 0-dietil 0-(3,5,6-tricloro-2-piridinil) fosforotioato	D iazinon: 0,0-dietil, 0-(2-isopropil-4-metil-6-pirimidinil) fosforotioato	C lorpirifos etil: 0, 0-dietil 0-(3,5,6-tricloro-2-piridinil) fosforotioato
M alatión: s-[1,2-bis-(éthoxy-carbonyl)éthyl]-o,o-diméthyl-dithiophosphate	D iazinón: 0,0-dietil, 0-(2-isopropil-4-metil-6-pirimidinil) fosforotioato	M alatión: s-[1,2-bis-(éthoxy-carbonyl)éthyl]-o,o-diméthyl-dithiophosphate	D iazinon: 0,0-dietil, 0-(2-isopropil-4-metil-6-pirimidinil) fosforotioato
M etil paratión: 0,0-dimetil-0,4-nitrofenil	P rofos: 0-etil s,s-dipropil fosforoditioato	M etamidofos: o,s-dimetil fosforoamidotioato. Carboxilato	P rofos: 0-etil s,s-dipropil fosforoditioato
C ipermetrina: (±)-alfa-ciano-3-fenoxibencil (±)-cis,trans-3-(2,2-diclovinil) -2,2-dimetil	M alatión: s-[1,2-bis-(éthoxy-carbonyl)éthyl]-o,o-diméthyl-dithiophosphate	M etil paratión: 0,0-dimetil-0,4-nitrofenil	M etamidofos: o,s-dimetil fosforoamidotioato.
T iofanato metílico: dimetil-4,4-0-fenilenbis(3-tioalofanato) benceno	O metoato: 0,0-dimetil-s-(2-metilamino)	C arbofuran: 2,3-dihidro-2,2-dimetilbenzofuran-7-il-metilcarbamato	O metoato: 0,0-dimetil-s-(2-metilamino)
I midacloprid: 1-(6-cloro-3-piridin-3-ilmetil)-n-nitroimidazolidin-2-ilidenamina.	M etil paratión: 0,0-dimetil-0,4-nitrofenil	B ifentrina: [1a,3a-(z)]-(±)-(2metil [1,1'-bifenil]-3-il) metil 3-(2-cloro- 3,3,3-trifluoro-1-propenil)-2,2-dimetil ciclopropano	M etil paratión: 0,0-dimetil-0,4-nitrofenil
C arbofuran: 2,3-dihidro-2,2-dimetilbenzofuran-7-il-metilcarbamato	A bamectina	E ndosulfán: 6,7,8,9,10,10-hexanocloro-1,5,5a,6,9,9a-hexahidro-6,9-metano-2,4,3-benzodioxatiepín-3-óxido	C arbendazim: metil 1h-benzimidazol-2-il carbamato
P yriproxifen: 4-fenoxifenil (rs)	C arbendazim: metil 1h-benzimidazol-2-il carbamato		T riadimefon: 1-(4-clorofenoxi)-3,3-dimetil-1-(1h-1,2,4-triazol-1-il)-2-butanona
C lorimuron etil: etil 2-(((4-cloro-6-metoxipirimidin-2-il)amino)carbonil)amino sulfonil] benzoate.	T riadimefon: 1-(4-clorofenoxi)-3,3-dimetil-1-(1h-1,2,4-triazol-1-il)-2-butanona		B romuro de metilo (bromometano)
	B romuro de metilo (bromometano)		T iofanato metílico: dimetil-4,4-0-fenilenbis(3-tioalofanato) benceno
	C aptan: n-triclorometiltio-4-ciclohexeno-1,2-dicarboximida		I midacloprid: 1-(6-cloro-3-piridin-3-ilmetil)-n-nitroimidazolidin-2-ilidenamina.
	T iofanato metílico: dimetil-4,4-0-fenilenbis(3-tioalofanato) benceno		M etalaxil-m:(r)-2-[(2,6-dimetilfenil)-metoxiacetilamino]-ácido propiónico metil éster
	I midacloprid: 1-(6-cloro-3-piridin-3-ilmetil)-n-nitroimidazolidin-2-ilidenamina.		C arbofuran: 2,3-dihidro-2,2-dimetilbenzofuran-7-il-metilcarbamato
	F olpet: n-triclorometiltioftalimida		M etomilo: s-metil-n((metilcarbamoil)oxi)tioacetimidato
	C arbofuran: 2,3-dihidro-2,2-dimetilbenzofuran-7-il-metilcarbamato		M ancozeb: Producto de la coordinación del ion zinc con etilen-bis-ditio-carbamato.
	P yriproxifen: 4-fenoxifenil (rs)		O xamil: s-metil n', n'-dimetil-n-(metilcarbamoiloxi)-1-tio-oxamimidato
	S ulfato de cobre pentahidratado		P yriproxifen: 4-fenoxifenil (rs)temik Carboxilato
	M yclobutanil: alfa-butyl-alfa -(4-clorofenil)-1H 1,2,4-triazol 1 propanonitrilo		T riforine: n,n-(1,4 piperazinedil bis (2,2,2-tricloroetilideno) bis formamida.

Nota: El color de la primera letra indica la familia química a la que pertenecen los plaguicidas

Color	Familia Química	Color	Familia Química	Color	Familia Química
	Alquil bromuros		Pyriproxifenos		Sulfonilureas
	Organofosforados		Sales inorgánicas		Piperazinas
	Ftalimidas		Avermectinas		Fenilamidas
	Cloronicotinilos		Benzimidazoles		
	Carbamatos		Triazoles		
	Piretroides		Organoclorados		

Los agricultores entrevistados, en las 4 zonas, utilizan con mayor frecuencia el M-Paratión y el Malatión, con 28 y 23%, respectivamente, mientras que el Diazinon lo utilizan el 14%. El Endosulfán, Clorpirifos y Carbofuran son utilizados por el 12% de los campesinos, mientras que la Bifentrina, el Bromuro de metilo y el Imidacloprid fueron reportados por el 10%. Los demás compuestos fueron mencionados por menos del 5 % de los agricultores.

Se puede observar que el Diazinon y el M-Paratión son compuestos utilizados en todas las zonas agrícolas, mientras que la familia química de los carbamatos es más utilizada en la ZSLT. Es importante hacer notar que la mayor variedad de plaguicidas fue reportada por los agricultores en la ZSLT y ZC, quienes cultivan una extensa gama de flores, que probablemente provoca la diversificación en los plaguicidas utilizados. Además, en la ZSLT y ZC, se vierten plaguicidas en forma semanal mientras que en la ZSGA, donde se utilizan en forma bimestral. Los compuestos utilizados en la zona chinampera de Xochimilco tienden a verse en dosis muy similares, pero el estimado para el valor acumulado mensual y anual es muy elevado en las zonas de ZSLT y ZC.

4.1.5. Prácticas agrícolas y cultivos en el siglo XX

En 1912 Santamaría explica la forma de cultivo existente en el área; realizada por medio de “almacigas” y preparación de las tierras en las chinampas. Los terrenos se labran con azadón, de modo que se aireé la tierra y remuevan hierbas, se extienden en el terreno (4 a 5 cm) de plantas acuáticas. Después se esparce una capa de “axale” o tule seco y por último se extiende una capa de lodo o sedimento extraído del fondo de los canales, una vez seco, comienzan la siembra de los “almácigos” o plántulas.

Si comparamos estas prácticas agrícolas con respecto a la utilizada actualmente (2007-2008), podemos ver que existen algunas modificaciones, que están relacionadas con los adelantos tecnológicos, pero también con la pérdida de costumbres, al cambio de las características del agua (contaminación), la aparición de enfermedades y plagas poco conocidas en la zona chinampera de Xochimilco. En la actualidad el terreno se labra con azadón pero también, en algunos casos, se utilizan monotractores, que pueden introducirse dentro de las chinampa por sus dimensiones reducidas y pueden transportarse manualmente o con pequeñas embarcaciones hasta el lugar de uso.

Los tractores no se utilizan dentro de las chinampas de la ZSGA y ZSLT, pero en el área más urbanizada, en la ZXC y ZC, llegan a utilizarse, debido a que la delegación cuenta con algunas unidades que transporta en grandes embarcaciones y ayuda a utilizar, este servicio se concentra en el “Distrito de riego” (ejidos), que se encuentra al nor-poniente y cuenta con tubería para el riego (copropiedad, entre el Gobierno del Distrito Federal y los ex ejidatarios de Xochimilco).

Esto contrasta con lo ocurrido, todavía en los años 1940, cuando Schilling (1938) escribió que “la introducción del ganado y el arado a la cuenca de México no representaba ninguna ventaja para la agricultura de Xochimilco. Es por esto que en el área de Xochimilco no se desarrollaron grandes haciendas, sino tan solo algunos ranchos pequeños, establecimientos con ganadería limitada junto con el cultivo de productos agrícolas, donde los indígenas mantuvieron la influencia principal en la conformación del paisaje”

A principios del siglo XX la fertilización se concebía como el enriquecimiento de los suelos de la chinampa, a partir del esparcimiento de lodo o sedimento recabado del fondo de los canales y en caso de que el suelo llegase a estar muy degradado, se desechaba el suelo superficial y era sustituido por nuevo sedimento de los canales cercanos (Santamaría, 1912).

En los años 1950 (Armillas) reporta que se utilizaban abonos acuáticos, lodo lacustre y fiemo (heces) de murciélago como procedimientos para enriquecer las tierras y obtener mejores producciones agrícolas. El Fiemo de murciélago es traído por femateros profesionales que lo recogen de cuevas de Morelos.

Armillas también refiere que, de los 1920 hasta los 1950, el estiércol fue el abono más utilizado por los chinamperos, quienes tienen tres o cuatro vacas lecheras, mulas o burros, o en su defecto, compran en alguna de las abundantes granjas que se encuentran en las inmediaciones de la ciudad. Aunque Sanders (1957) plantea que “el abono de origen animal no se utiliza pues su contenido orgánico sobrepasaría el punto de tolerancia de los suelos de la ZSGA, pero en las tierras cultivadas de Tlahuac si se utiliza el estiércol de ganado”.

Cuadro 4.8. Abonos utilizados la zona agrícola de Xochimilco

ZXC	ZC	ZSGA	ZSLT
Tipo de abono natural antes de los 1960			
Chilacastle (<i>Lemna Gibba L</i>)		Heces humanas. Chilacastle (<i>Lemna Gibba L</i>)	
Lirio Acuático (<i>Eichhornia Crassipes</i>)	Lirio Acuático (<i>Eichhornia Crassipes</i>)	Lirio Acuático (<i>Eichhornia Crassipes</i>)	Estiércol de res Chilacastle (<i>Lemna Gibba L</i>)
Estiércol de res	Chilacastle	Heces de murciélago	Lirio Acuático (<i>Eichhornia Crassipes</i>)
Estiércol de borrego	(<i>Lemna Gibba L</i>).	Estiércol de res	Estiércol de Pollo
Estiércol de gallina		Estiércol de caballo	Heces de murciélago
Heces humanas		Estiércol de borrego	
Estiércol de Gallina		Estiércol de gallina	
Tipo de abono natural usado actualmente (2007-2008)			
Estiércol de res		Residuos cañeros	
Estiércol de caballo		Estiércol de res (más usado)	
Estiércol de borrego	Sin uso	Estiércol de caballo	Sin uso
Estiércol de gallina		Estiércol de borrego	
		Estiércol de gallina (menos usado)	

En el cuadro 4.8 se puede observar información acerca del uso y tipo de abonos utilizados en los años 1960, así como las diferencias entre las distintas áreas estudiadas, aunque no existen indicios del uso de fertilizantes sintéticos sino tan solo de abonos naturales. Para el período de estudio, 2007-2008, se encontró que en la ZSGA, ZXC se utilizan fertilizantes sintéticos, generalmente vertidos en las chinampas a la mitad del período de crecimiento de las hortalizas, de manera que ayude a su crecimiento final. En la ZSLT y ZC, por tratarse de zonas florícolas, el uso de fertilizantes es más frecuente, utilizando distintas fórmulas y tipos de fertilizantes de acuerdo a la edad de la planta y la forma en que la planta debe desarrollarse, de tal

manera que existen fertilizantes para enraizar, para ensanchar la planta o el tallo, hacer que la planta crezca en forma vertical, las hojas se ensanchen y/o la planta floree.

En la actualidad es poco usual cubrir los terrenos con lirio acuático o alguna otra planta acuática del sitio, más bien se utilizan estiércoles de tipo animal y fertilizantes, en su mayoría, fosfatados (ver cuadro 4.9 y 4.10).

En la ZSGA se fertiliza el suelo con estiércol, sobre todo de caballo, aunque también llegan a utilizar estiércol de borrego, gallina y res. Los agricultores supeditan esta práctica al tipo de estiércol que puedan conseguir ese año, aunque refieren que el mejor es el estiércol de res pero es difícil de conseguir. Lo aplican una y en casos excepcionales dos veces al año, explican (los agricultores) que con una aplicación de estiércol al año es suficiente para mantener sus cultivos.

En contraste Sanders, en 1957, describe que el enriquecimiento o fertilización de las chinampas de la ZSGA se hace principalmente con abonos de origen vegetal, “el tule cuadrado” era la planta más importante, que además de utilizarse para la construcción de las chinampas, se utilizaba como abono, otras plantas utilizadas fueron el tapalcate y el huachinango (lirio acuático). En la actualidad es difícil para los chinamperos encontrar estiércol, por lo que buscan suplirlo, con el uso de fertilizantes de fácil obtención en tiendas cercanas, además dentro del “suelo de conservación” se les prohíbe la introducción de animales domésticos (LGEEPA en materia de áreas naturales protegidas) que les puedan proveer los nutrientes naturales para sus tierras.

Otro aspecto importante es el uso de heces humanas, Sanders (1957) explica que el abono humano era utilizado en épocas prehispánicas y llega a la conclusión que todavía en la décadas de los 1950 se utiliza, aunque de manera informal y su papel era de menor importancia. Este reporte coincide con las descripciones de los agricultores, quienes señalan que ellos con sus padres o abuelos iban en grupos (dos o tres personas) a las mismas chinampas, sitio donde defecaban los chinamperos, y recogían en canastos o recipientes todas las heces que encontraban, las llevaban a los patios de sus casas o sus parcelas y las dejaban secar por algunos días para, después, molerlas y verterlas en sus sembradíos.

Cuadro 4.9. Fertilizantes y abonos utilizados en la zona chinampera

Fertilizantes	Fertilizantes	Fertilizantes	Abonos
Biogreen	Nitrato de Potasio	Micronutrientes:	Estiércol de caballo
Biozyme	Sulfato de Amonio	Sulfato de Cobre	Estiércol de borrego
Cystar	Sulfato de Magnesio	Sulfato de Zinc	Estiércol de gallina
Nitrofoska	Calcio	Molibdato de Sodio	Estiércol de res
Triple 17	Potasio	Ácido Bórico	
Folifétil	Fósforo		
Nutrifol	Folifétil		
Peters 10,20,30	Colbit C		
Peters 20,10,20	Nitrato de amonio		
Urea	Fósforo		
Raizal 400	Urea		
Biozyme			
Nitrato de amonio			

En este estudio se encontró que los terrenos comenzaron a cambiar con la introducción de aguas negras, los chinamperos refieren la década de los 1970 como una época de cambios dramáticos en sus formas de trabajo en el campo derivados de la introducción de aguas negras o tratadas y vertidas al sistema de canales de Xochimilco, provocando que sus plantaciones se perdieran y los suelos se salinizaran. Derivado de esta situación, comenzó el uso de fertilizantes como una forma de contrarrestar los cambios ambientales sufridos en sus chinampas y así obtener un mejor crecimiento de sus cultivos.

Los agricultores reportan que se hizo muy difícil plantar jitomate o chile, ya que el agua provocaba que las plantas enfermaran o fueran atacadas por plagas que no conocían, terminando con todas sus siembras, de ahí la necesidad de buscar otras hortalizas más resistentes, buscar métodos y medios que les permitieran preservar sus plantas y flores, probablemente, esta fue la causa que provocó los cambios en la siembra de hortalizas en la zona chinampera de Xochimilco (en las década de los 1960s y 1970s) y transformó radicalmente los cultivos de ZSLT y ZC, que pasaron de la labranza en la chinampa al uso de invernaderos.

En los cuadros 4.11 y 4.12 se pueden observar los cambios en los cultivos tradicionales sembrados en la zona sur del Valle de México, mientras que en el cuadro 4.10 se contrastó el estudio hecho por Sanders en 1950 y los datos recabados para el período 2007-2008, acerca de las plantas, flores y hortalizas sembradas en la zona chinampera de Xochimilco. Podemos observar las diferencias en los tipos de cultivo para las distintas épocas reportadas, estos cambios probablemente se deben a la urbanización, en mayor medida en la ZXC, con el consecuente abandono de las chinampas en importantes extensiones de ZXC. Mientras zonas más grandes de la cuenca de México se poblaban y urbanizaban, década tras década, las actividades primarias también se fueron dejando, ahora las actividades terciarias representan el 72.8% mientras que las primarias solo un 3.1% (INEGI, 2000).

La zona que desde principios de siglo XX se consideraba de mayor producción fue la ZSGA (Santamaría, 1912) y aun sigue produciendo cantidades importantes de hortalizas y flores, aunque otras zonas como la ZSLT y ZC han cambiado completamente su forma de cultivo dedicándose en la actualidad a la producción de flores y plantas de ornato, donde el cempasúchil y las nochebuena son las de mayor producción. Otro cambio radical, fue la pérdida del maíz como cultivo principal, cultivo de gran importancia cultural y alimento tradicional (Ezcurra, 2008).

Un dato, que nos permite observar el cambio cultural en el cultivo y la percepción estética y ética, es el uso de la amapola como planta ornamental, esta flor crecía naturalmente en esta área y todavía en los años 1950, era común encontrarla, se utilizaba para adornar patios, casas y trajineras, cuentan los chinamperos que la amapola era una flor que se desarrollaba muy bien en el área, y muchas veces crecía aun sin plantarla. En 1912, Santamaría hacía alusión a esta hermosa flor y de gran consumo, sobre todo en Semana Santa, siendo la época de paseos en las chinampas de Santa Anita, Iztacalco y Xochimilco. Dicho cultivo era prohibido desde 1926 (López, 2011), aunque las acciones de erradicación gubernamental se realizaron hasta los años setentas (Enciso, 2009) además de no encontrar condiciones ambientales para su crecimiento natural.

En relación al cuadro 4.11, se puede observar que, a principios de siglo XX y en la década de 1950, las plagas relevantes fueron ratas y tuzas, que perjudicaban las plantaciones, en especial al maíz y lechuga (Santamaría, 1912; Rojas, 1983). Los sembradíos eran atacados constantemente por estos roedores y provocaban que los agricultores buscaran estrategias para su erradicación, como menciona Santamaría: “Los cultivadores de la localidad tratan de combatir esta plaga, tapando los agujeros y esparciendo bolitas de harina con miel y cerillos; pero como se comprende, no da buenos resultados”. Este tipo de plagas (roedores), se fueron extinguiendo por las transformación de los sembradíos, de tal forma que, entre menos se sembraba el maíz y surgían más sembradíos de hortalizas y flores, los roedores perdieron sus cultivos de subsistencia, además poco a poco se cambio el uso de suelo y se construyeron casas-habitación en los sitios de cultivo.

En la medida que las condiciones ambientales en el área fueron cambiando, el agua de los canales cambió su composición química y biológica, nuevos materiales biológicos fueron introducidos o cultivados, también hubo un cambio en las plagas existentes en la zona chinampera. La revolución verde se hizo presente en México desde las década de los 1940, en los subsecuentes 15 años las importaciones de plaguicidas aumentaron de 432 a 30,526 toneladas y los fertilizantes utilizados se dispararon de 12,000 toneladas en 1959 a 379,000 toneladas en 1957 (Cotter, 2003). La nuevas tecnologías indujeron el uso de plaguicidas y fertilizantes, provocando un incremento en la producción agrícola (4.6% al año) aun mayor que el incremento poblacional (3.3% al año).

Cotter (2003) plantea que este incremento en las producciones agrícolas en México tuvo gran auge, al punto, que en las décadas de los 1950s y 1960s, el país se convirtió en autosuficiente en producción de maíz y trigo. Las nuevas tecnologías no tuvieron la misma aceptación en el maíz como lo tuvieron con el trigo y para el año 1968 las variedades “mejoradas” solo tuvieron un incremento de 20% en las milpas (campos de maíz). Muy probablemente esta situación se reprodujo en la zona chinampera de Xochimilco, excelente zona productora de maíz, aunada a la difícil introducción de maquinaria pesada, lo que ayudó a la preservación de las prácticas agrícolas prehispánicas aun presentes en la producción chinampera.

El cambio en las prácticas agrícolas utilizadas permite, al cabo de 60 años, ver diferencias tangibles en el uso de abonos, fertilizantes y plaguicidas, en el cambio de plantas y flores sembradas. Las prácticas agrícolas de la zona chinampera de Xochimilco se vieron afectadas por la urbanización y la indiscriminada extracción de agua en el suelo y subsuelo del sistema Xochimilco-Chalco, provocando a su vez cambios en el hábitat natural, desniveles de terrenos, canales y formas de producción tecnológicamente distintas a las prevaecientes por cientos de años en las chinampas de Xochimilco.

Cuadro 4.11. Transformación temporal de cultivos en la zona chinampera de Xochimilco (1980-2008)

1983 López	1988 Canabal	1995 Dominguez y Reséndiz	2007-2008 Elaboración propia				
UNESCO (2006)	UNESCO (2006)	UNESCO (2006)	ZXC	ZC	ZSGA	ZSLT	
			Hortalizas	Árboles, arbustos y plantas de ornato	Hortalizas	Plantas y flores de ornato	Plantas aromáticas
Verdolaga	Verdolaga	Verdolaga	Espinaca	Noche Buena	Lechuga	Noche Buena	Ajenjo
Espinaca	Espinaca	Espinaca	Verdolaga	Cempasúchil	Verdolaga	Cempasúchil	Albahaca
Epazote	Acelga	Acelga	Acelga	Alcatraz	Espinaca	Agazania	Apio
Perejil	Brócoli	Apio	Rábano	Aretillo	Cilantro	Aretillo	Chile Árbol
Acelga	Apio	Epazote	Brócoli	Arrallan	Rábano	Belén de guinea	Chile Catarina
Apio	Epazote	Lechuga	Coliflor	Cedro	Apio	Betunia	Cilantro
Cilantro	Lechuga	Perejil	Calabaza	Cineraria marítima	Otros		Epazote
Brócoli	Perejil	Perejil chino	Lechuga romana	Dalia	Petunia	Campanillas	Hierbabuena
Berza	Cilantro	Brócoli	Chilacayote	Evónimo	Agazania	Chismes	Hierbabuena china
Lechuga romana	Calabaza	Coliflor	Romero	Florifundio (Brugmansia, datura cándida)	Cóleo	Crisantemo	Mejorana
Romero	Hierbabuena	Cilantro	Flor de Chicharo	Galvia española	Panalillo	Pensamiento	Menta
Escarola	Berro	Rábano	Planta y flores de Ornato	Galvia estrella	Jitomate	Clavelina	Orégano
Coliflor	Escarola		Alelí	Hiedra azul	Cebollin	Dalia	Perejil
Hierbabuena	Lechuga		Agazania	Hiedra sueca	Epazote	Juana	Poleo
Escarola	orejona		Aretillo	Helecho	Maíz	Lavanda	Romero
Perejil chino	Lechuga romana		Belén de guinea	Malvón	Perejil	Lily	Ruda
Habas	Alcachofa		Campanillas	Margarita		Lirio	Té negro
	Quelite		Chismes	Millonaria		Malvón	Tomillo
			Cóleo	Ocote		Margaritón	Toronjil
			Crisantemos	Petunia		Marigold	
			Dalia	Piracanto		Mercadela	
			Lavanda	Rosas		Miguelitos	
			Lily	Satolina		Millonaria	
			Lirio	Troeno		Moneda	
			Malvón	Tulia		Petunia	
			Margaritón	Primola		Pensamiento	
			Marigold	Pensamiento		Perrito	
			Mercadela	Estrella de Belem		Petunia	
			Millonaria	Hortensia		Pinceles	
			Noche Buena	Lirio perfumado		Primola	
			Nube	Kalanchoe		Salvia (Salvia officinalis)	
			Pensamiento	Primola		Tulipán	
			Petunia			Verbena	
			Pinceles			Vincas	
			Tulipán				
			Terciopelo				

Fuente: Datos de Georgina F. López (UNESCO, 2006), referidos a los cultivos con mayores volúmenes de producción. / Datos de Canabal Cristiani, Beatriz (UNESCO, 2006), referidos a la frecuencia de uso entre los productores y la superficie cultivada / Datos de Gabriel Domínguez y Josefina Reséndiz (UNESCO, 2006), referidos a la frecuencia

Cuadro 4.12. Transformación temporal de plagas y plaguicidas en la zona chinampera de Xochimilco

1912 Santamaría			2007-2008 Elaboración propia					
Plagas	Sustancias	Plagas y enfermedades	Plaguicidas					
Ratas Tuzas Pulga (<i>Epitrix cucumeris</i>) Barrenillo (<i>Anthononous eugenii</i>) Pulga (<i>Epitrix cucumeris</i>) Barrenillo (<i>Anthononous eugenii</i>) Conchuela ó tortuguilla (<i>Epilachna corrupta</i>) Pulgón de la col (<i>Aphis brassicae</i>) Gusano de la col (<i>Piems rapoe</i>) Gusano del maíz (<i>Heliothis anniger</i>) Carbón del maíz ó Hongo (<i>Fusarium lycopersici</i>) Hongos (<i>Peronospora ganglifonnis</i>)	Procedimientos mecánicos Verde de París (aceto-arsenito de cobre) Polvo de nicotina Schloesing Emulsiones de petróleo	Tlaconete ^p Mosca Blanca Gallina Ciega ^p Mosca Blanca ^p Mosquita negra ^p Pulgón ^p Trips ^p Thielaviopsis ^e Araña roja ^p Botrytis ^e Cenicilla ^e Gallina ciega ^p Pulgón ^p Rhizoctonia ^e Roya blanca ^e Roya café ^e Tizón ^e Plagas del ahuejote Muérdago (<i>Cladocolea loniceroides</i>) Malacosoma (<i>Malacosoma incurvum var aztecum</i>) P: plaga e: enfermedad	D iazinon: 0,0-dietil, 0-(2-isopropil-4-metil-6-pirimidinil) fosforotioato F itoterra: Diazinon: 0,0-dietil,0-(2-isopropil-4-metil-6-pirimidinil) fosforotioato F olidol: Metil paratión : 0,0-dimetil-0,4-nitrofenil fosforotioato F oley: Metil paratión: 0,0-dimetil-0,4-nitrofenil F olimat: Ometoato: 0,0-dimetil-s-(2-metilamino) M alatió: Malatió: s-[1,2-bis-(étoxy-carbonyl)éthyl]-o,o-diméthyl-dithiophosphate T amaron: Metamidofofos: o,s-dimetil fosforoamidotioato. Carboxilato C lorpirifos: Clorpirifos etil: 0, 0-dietil 0-(3,5,6-tricloro-2-piridinil) fosforotioato D isparo: Clorpirifos etil: 0, 0-dietil 0-(3,5,6-tricloro-2-piridinil) fosforotioato M ocap: Profos: 0-etil s,s-dipropil fosforoditioato	B ayleton: triadimefon: 1-(4-clorofenoxi)-3,3-dimetil-1-(1h-1,2,4-triazol-1-il)-2-butanona B ayleton: triadimefon: 1-(4-clorofenoxi)-3,3-dimetil-1-(1h-1,2,4-triazol-1-il)-2-butanona B romuro de metilo: bromuro de metilo (bromometano) C aptan: captan: n-triclorometiltio-4-ciclohexeno-1,2-dicarboximida F olpan: folpet: n-triclorometiltioftalimida M astercop: sulfato de cobre pentahidratado P hytón 27: sulfato de cobre pentahidratado R alix: Myclobutanil: alfa-butil-alfa -(4-clorofenil)-1H 1,2,4-triazol 1 propanonitrilo T alstar: bifentrina: [1a,3a-(z)]-(±)-(2metil [1,1'-bifenil]-3-il) metil 3-(2-cloro- 3,3,3-trifluoro-1-propenil)-2,2-dimetil ciclopropano R idomil gold: metalaxil-m:(r)-2-[(2,6-dimetilfenil)-metoxiacetilamino]-ácido	I hidan: Endosulfán: 6,7,8,9,10,10-Hexacloro 1,5,5a,6,9,9a-hexahidro-6,9-metano-2,4 T hiomet: Endosulfán, 6,7,8,9,10,10-hexanocloro-1,5,5a,6,9,9a-hexahidro-6,9-metano-2,4,3-benzodioxatiepín-3-óxido propiónico metil éster Z aprol: triforine: n,n-(1,4 piperazinedil bis (2,2,2-tricloroetilideno) bis formamida. Snack: pyriproxyfen: 4-fenoxifenil (rs) C onfidor: Imidacloprid: 1-(6-cloro-3-piridin-3-ilmetil)-n-nitroimidazolidin-2-ilidenamina. B avistin: carbendazim: metil 1h-benzimidazol-2-il carbamato C ercobin: tiofanato metílico: dimetil-4,4-0-fenilenbis(3-tioalofanato) benceno			
Color	Familia Química	Color	Familia Química	Color	Familia Química	Color	Familia Química	Nota: El color de la primera letra indica la familia química a la que pertenecen los plaguicidas
	Alquil bromuros		Pyriproxyfenos		Piretroides		Cloronicotinilos	
	Órganofosforados		Sales		Fenilamidas		Carbamatos	
	Ftalimidias		Avermectinas		Órganoclorados		Benzimidazoles	
	Piperazinas		Triazoles					

Rojas (1983) señala que las transformaciones ambientales ocurridas a partir de la intensa explotación de los acuíferos del sur de la Cuenca de México, especialmente los de la zona de Tlahuac y Xochimilco fueron un factor determinante para el cambio de cultivos y transformaciones en los usos de suelo. Además, provocaron en forma indirecta el abandono de algunos cultivos "tradicionales" (nativos e introducidos), otros por falta de agua (jitomate, pepino, lechuga, tomate, etc.) y algunos más se introdujeron al presentar ventajas con respecto a los nativos (hortalizas europeas y asiáticas así como plantas de ornato).

En la actualidad, los agricultores utilizan fertilizantes y plaguicidas, sobre todo en las plantas de ornato, debido a que, "el mercado", les pide plantas y flores grandes y bien formadas, lo que puede ser difícil de lograr debido a los problemas en la calidad del agua y las plagas que atacan a sus cultivos. Los cambios en las prácticas agrícolas realizadas por los chinamperos, tienden a buscar cultivos más factibles bajo las condiciones ambientales imperantes; y la provisión de recursos económicos por el intercambio mercantil generado de la producción y venta de sus plantas y flores. De esta situación, Santamaría ya hacía alusión desde principios del Siglo XX, cuando explicaba que los chinamperos se concretan a cultivar las plantas cuyos productos tienen más aceptación en el mercado, sin preocuparse de la conveniencia de alternar sus cultivos en armonía con las propiedades de la tierra, las circunstancias climatológicas y otros factores de no menor importancia.

4.1.6. Discusión de resultados

En la zona chinampera de Xochimilco se establecieron cuatro zonas que fueron analizadas de acuerdo a sus prácticas agrícolas, de ahí se desprende que la ZSGA es la zona que mantiene prácticas agrícolas más cercanas al conocimiento tradicional, mientras que la ZSLT y ZC comenzaron a adoptar nuevos conocimientos e intercambiar prácticas tradicionales por prácticas locales que se traducen en el uso de invernaderos, el cultivo de flores, uso de fertilizantes y plaguicidas, además de la transformación del espacio agrícola por el uso de plásticos, estructuras metálicas, macetas y bolsas plásticas, suelo de acondicionamiento de parcelas (tezontle), uso de hojarasca, entre otros. El cultivo de flores en la zona chinampera de Xochimilco no es una actividad adoptada recientemente, ya que las flores de mayor producción, como son la flor de cempaxúchitl (*Tagetes sp.*) y de nochebuena (*Euphorbia pulcherrima*) tienen orígenes prehispánicos (Rojas, 1991) pero se han adoptado prácticas y actividades de la agricultura moderna que fueron introducidas en la zona chinampera de Xochimilco en los últimos 60 años, provocando una transformación paulatina del entorno natural.

En algunas partes de la ZXC y en la ZSGA, donde se practica la agricultura tradicional para la producción de hortalizas, se siguen incorporando sedimentos del fondo de los canales al suelo de la chinampa y se utilizan abonos orgánicos. Estas prácticas pueden considerarse como sustentables, ya que la adición de materia orgánica al suelo, ha sido una alternativa efectiva para muchos países, incrementando la fertilidad del suelo, aumentando los rendimientos, mejorando la estructura del suelo y provocando la disminución de organismos patógenos. Por lo cual, la incorporación de materia orgánica al suelo tiene efectos positivos en las propiedades fisicoquímicas y biológicas del suelo. (Bryan et al., 1991; McSorley et al., 1999) y los efectos de transformación del entorno natural son menores.

En las ZXC y ZSGA se han preservado muchas prácticas tradicionales, ahora aplicadas en la producción de hortalizas, como la Verdolaga que fue sembrada desde tiempos prehispánicos (MacNeish, 1967), la acelga y espinaca desde el siglo XVII (Rojas, 1984; MacNeish, 1967) y las lechugas romanas ó *Lactuca sativa L.* en el siglo XVI (Rojas, 1984), aunque las especies de lechuga sembradas actualmente han cambiado por lechugas Iceberg (*Lactuca sativa*) o lechugas de hoja rizada (*Lollo Rossa*). Estas prácticas agrícolas tradicionales y la producción en chinampas, establecidas desde épocas prehispánicas, impiden el desarrollo de hongos y controlan a los microorganismos que pueden afectar a las plantas cultivadas (García, 2000), aquí subyace la importancia de este sistema agrícola para la preservación del hábitat natural y su sustentabilidad.

La sustentabilidad en la rotación agrícola conlleva grandes beneficios, produciendo aumento de la fertilidad, cambio en la microbiología y las propiedades físicas de los suelos, aumento la producción de plantas, disminución de la erosión, además de la inhibición en la sobrevivencia de agentes patógenos, como nemátodos, insectos, ácaros, malezas, lombrices de tierra y fitotoxinas (Johnson et al., 1995). Cuando se analiza la rotación agrícola en la zona chinampera de Xochimilco, la ZSGA cuenta con cambios en las plantaciones en forma regular. En la zona de la ZSLT y ZC no se hace rotación de cultivos, y la ZXC tiende a perder la agricultura como actividad económica, ya que existen espacios de terreno que se dedican al turismo, se encuentran ociosas o solo se utilizan para cultivo de maíz, que como se mencionó anteriormente es para autoconsumo o preservación (pertenencia) de la tierra.

La variedad, frecuencia y cantidades de plaguicidas y fertilizantes utilizadas en los invernaderos (ZXC, ZSLT y ZC) es mucho mayor a lo reportado por los agricultores de la ZSGA y es probable que los efectos negativos también sean mayores. Otro factor que esta transformando el entorno natural de la zona chinampera de Xochimilco es el acondicionamiento del terreno agrícola para el establecimiento de invernaderos. Hamilton (1990) y Neher (1992) propusieron que la agricultura sustentable implica una política de prevención de enfermedades, baja densidad de pastoreo, baja explotación de los recursos generados, cultivos múltiples, selección genética, control biológico de plagas, rotación de cultivos, uso de cultivos de cobertura, y uso de plaguicidas sólo cuando el cultivo se vea amenazado. Si bien, la zona chinampera de Xochimilco presenta muchos problemas y se aleja de la definición completa, se observa que la ZSGA mantiene algunos de estos aspectos y sus procedimientos tradicionales provocan menores impactos al ambiente, a diferencia de las prácticas agrícolas desarrolladas en la ZSLT, ZC y ZXC.

En todo el mundo hay 525 millones de pequeños cultivos, de los cuales 404 millones operan con menos de dos hectáreas de tierra (Nagayets, 2005), muy parecido a lo encontrado en la zona de chinampas de Xochimilco. Estos agricultores representan una parte considerable de la producción agrícola mundial (70 por ciento) y en muchos casos, su contribución es cada vez mayor. Si bien el tema es controvertido, hay pruebas sustanciales de que las explotaciones más pequeñas tienen mayores rendimientos que las grandes plantaciones (Banerjee, 2000; Rosset, 1999). Por lo que parece pertinente que las prácticas agrícolas a baja escala y los métodos tradicionales se conserven dentro de la zona chinampera de Xochimilco.

Los agricultores de la ZC y ZSLT manifestaron el uso de bromuro de metilo lo que representa un riesgo importante, tanto para la salud de ellos como trabajadores del campo, como para el entorno natural, tanto de la zona terrestre como acuática, además de estar restringido internacionalmente por incidir en la disminución de la capa de ozono estratosférico (Protocolo de Montreal, 1995). Los agricultores refieren que este plaguicida se ha utilizado con menor frecuencia en la actualidad, pero en épocas anteriores (década de 1990), su uso era común. Según el Catálogo Oficial de Plaguicidas (1997), desarrollado por la Comisión Intersecretarial para el Control del Proceso y Uso de Plaguicidas, Fertilizantes y Sustancias Tóxicas (CICOPLAFEST) de México, el bromuro de metilo es un fumigante halogenado autorizado en México, con uso restringido para áreas agrícolas, es un plaguicida de aplicación para suelos, tratamiento de granos, semillas, en medios de transporte, en espacios vacíos y para control de roedores. Por último, la CICOPLAFEST lo clasifica en la Categoría I lo que lo caracteriza como una sustancia extremadamente peligrosa a la salud humana.

En el área de estudio (ZXC, ZC, ZSLT y ZSGA) se pudo comprobar el uso frecuente de plaguicidas organofosforados (Clorpirifos, Malatión, Profos, Metil Paratión, Ometoato, Metamidofos y Diazinon), y aunque están autorizados en México para usos agrícolas, no dejan de ser riesgosos para la salud y el entorno natural, se ha encontrado que este grupo de compuestos provocan daños en los recién nacidos, así como efectos crónicos, tales como hepato o nefrotoxicidad, alteraciones musculares y reproductivas, o bien acción teratogénica (Ezkenazi, et al., 1999). Es importante señalar que existen investigaciones que han demostrado el potencial neurotóxico de los insecticidas organofosforados al inhibir la actividad de la acetilcolinesterasa, provocando una disminución en el desempeño cerebral y una sobre-estimulación de los receptores muscarínicos y nicotínicos (Björling-Poulsen et al., 2008). Estudios similares en animales demuestran que los plaguicidas organofosforados alteran los niveles de neurotransmisores cerebrales, afectando también el funcionamiento de la tiroidea (Akhtar et al., 1996; Jeong et al., 2006; Liu et al., 2006). Este mismo efecto se ha observado en agricultores expuestos cotidianamente a plaguicidas organofosforados derivando en alteraciones tiroideas (Zaidi et al., 2000; Toft et al., 2006).

El uso de agroquímicos ha salvado hábitats naturales de ser convertidos a tierras agrícolas, ya que ha permitido mantener la productividad de las parcelas por más tiempo. Sin embargo, los fertilizantes y plaguicidas (fungicidas, herbicidas, insecticidas, etc) son en su mayoría de nitrógeno (NO_x, amonio), fósforo o potasio, y su uso excesivo provoca lixiviación al entorno natural, degradación de suelos y la contaminación de acuíferos. La agricultura ha contribuido a la degradación de tierras en todas las regiones, pero es más grave en los sistemas de producción intensivos con un mayor uso de insumos (en particular al Este de Asia, América Latina, América del Norte y Europa). Las actividades agrícolas representan alrededor del 35 por ciento de las tierras severamente degradadas en todo el mundo (Marcoux, 1998). Los fertilizantes utilizados en los campos de cultivo de producciones a gran escala conllevan problemas como la acumulación de cadmio y arsénico en suelos, plantas y aguas subterráneas en las zonas cercanas a la aplicación de fertilizantes (Cupit et al., 2002).

El uso de agroquímicos sobrecarga los cuerpos de agua superficiales con nitratos e induce la eutroficación de sistemas acuáticos, con el consecuente peligro para los ecosistemas de agua dulce. Los cultivos utilizan del 30 al 50% de nitrógeno en forma de nitrato (NO₃⁻) y amonio (NH₄⁺) y aproximadamente el 45% de los fertilizantes de fósforo, por lo que una gran cantidad de los componentes aplicados se pierden en el suelo

contaminando el entorno natural (Móznér et al., 2012), de aquí la importancia de conocer las cantidades y tipos de fertilizantes utilizados en la zona chinampera de Xochimilco, así como la intensidad en el uso de estos compuestos, encontrando que la ZSGA es donde se utilizan en menor cantidad, aunque su aplicación es generalizada y constante, sobretodo para la producción de flores de ZSLT y ZC, ya que los fertilizantes y plaguicidas son utilizados en forma continua y en todas las etapas de la vida de las plantas, con el objetivo de asegurar un crecimiento óptimo, que permitirá la presentación de las mejores plantas y flores para su venta al mercado.

4.1. Desarrollo de la técnica de extracción de plaguicidas

4.2.1. Aplicabilidad

El método para la extracción de plaguicidas en sedimentos fue desarrollado para muestras del sistema de canales de Xochimilco. Estos sedimentos tienen altos contenidos de materia orgánica (12-33 %) y su variedad en tamaño de partícula se encuentra en el intervalo de arenosa a arcilla-arenosa (contenido de arcilla entre 5-30%). Estos contenidos de materia orgánica y arcilla, dificultan la sustracción de los plaguicidas de los sedimentos debido a la alta afinidad de los plaguicidas a la materia orgánica (Stevenson, 1972; Coquet, 2002; Spark y Swift, 2002) y a procesos paralelos de sorción/desorción de plaguicidas ocurridos con las arcilla presente (Barriuso et al., 1992; Welhouse y Bleam, 1992; Baskaran et al., 1996).

Las muestras de sedimentos fueron tomadas de zonas donde se sospechaba podría haber altas concentraciones de plaguicidas, basados en estudios propios de campo se encontró que provenían de influentes de aguas tratadas y aguas negras que contribuyen a las altas concentraciones de materia orgánica dentro de los canales y aumentan las concentraciones de plaguicidas presentes derivadas, tanto de la agricultura como de las actividades en casas-habitación. Las aguas negras provenientes de la población cercana, aumentando la complejidad de los sedimentos y contribuyendo con otros contaminantes como metales pesados y compuestos orgánicos derivados del uso de fármacos, detergentes, productos de limpieza, entre otros.

4.2.2. Selectividad

Los programas de temperaturas para la separación cromatográfica de los plaguicidas OC y OP se aseguro que la resolución se encontrará con un valor de 1 o más, utilizando la fórmula $[R_s = (t_{R2} - t_{R1}) / 0.5 (W_2 + W_1)]$, con respecto a los picos de todos los plaguicidas, los estándares internos y subrogados. Se obtuvieron los cromatogramas para cada familia química de plaguicidas en los sedimentos de estudio (figura 4.1 y 4.2). Para el control de calidad se realizaron inyecciones de blancos de muestra, de disolventes y con disoluciones estándar en forma periódica (cada 12 inyecciones).

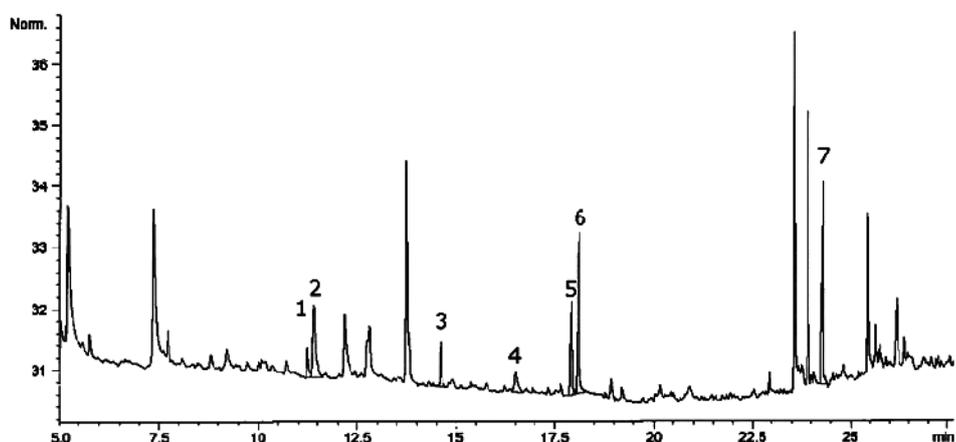


Figura 41. Cromatograma de plaguicidas organofosforados en muestras de sedimentos del sistema de canales de Xochimilco

(1) Profos, (2) TBP como surrogado, (3) Diazinon, (4) M-Paratión, (5) Malatión, (6) Clorpirifos, (7) TPP como estándar interno

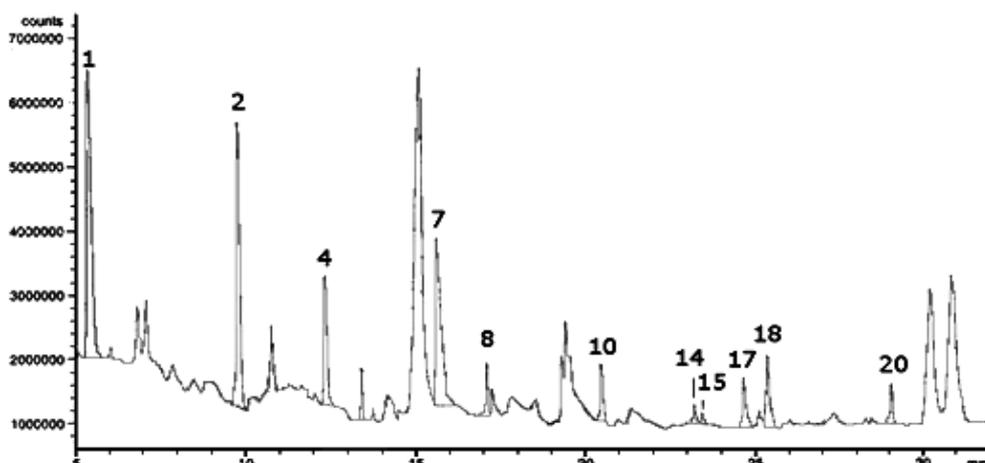


Figura 4.2 Cromatograma de plaguicidas organoclorados en muestras de sedimentos del sistema de canales de Xochimilco

(1) Nitrobenceno [subrogado] (2) TCMX, (4) δ -BHC, (7) Heptacloro, (8) Aldrín, (10) α -Endosulfán, (14) β -Endosulfán, (15) DDD, (17) Endosulfán sulfato, (18) DDT, (20) MxChlor como estándar interno

4.2.3. Robustez

Este parámetro de rendimiento fue evaluado junto con el desarrollo del método. Muchos factores fueron evaluados en las etapas de extracción y limpieza de las muestras de sedimento. La evaluación de cada factor se llevó a cabo por procedimientos univariados. Para las condiciones de extracción del método extracción asistida por microondas (MAE, siglas en inglés) fue revisada la rampa de temperaturas y tiempos de extracción, mientras que en la etapa de limpieza de muestras se analizaron distintos tipos de cartuchos tipo SPE, mezclas de disolventes (Hexano: Acetato de Etilo) y volúmenes de elución de los analitos de interés en los cartuchos

El diagrama de flujo mostrado en la figura 3.2, del capítulo tres de este documento, describe el proceso completo de extracción de plaguicidas tipo MAE con limpieza SPE y las áreas donde realizó una evaluación exhaustiva del procedimiento (disolventes y volúmenes de elución, cartuchos SPE, rampas de extracción por microondas y análisis cuantitativo por GC) para el desarrollo de la técnica presentada. Las muestras no fueron calentadas debido a que existía el riesgo de perder los analitos de interés ya sea por descomposición estructural del plaguicida, como por volatilización, sin embargo, la preparación de muestras comenzó con la extracción del exceso de agua de las muestras de sedimento por filtración al vacío, seguida de una homogeneización y secado por medio de la agregación de Na_2SO_4 en una relación de 20 g de sulfato por cada 5 g de sedimento.

En la etapa de extracción, los sedimentos secos fueron extraídos dentro de vasos de MAE con 25 mL del disolvente de extracción (Z. Zhang et al., 2002^a; Garrido-Frenich et al., 2006). Las condiciones de extracción aplicadas fueron adoptadas de las recomendadas y utilizadas en la literatura, utilizando como período de estabilización para el microondas 10 min y una potencia máxima de 1,200 Watts con una presión límite de 200 psi (USEPA, 2007; Liu et al., 2004; Bouaid et al., 2000). Se utilizaron gránulos de cobre para evitar interferencias relacionadas con compuestos azufrados principalmente (Kreisselmeier y Durbeck, 1997; Bøwad y Johansson, 1998)

4.2.4. Temperatura y tiempo de extracción

La energía suministrada para realizar el MAE puede resultar en una degradación o conversión de los plaguicidas, distintos estudios han utilizado distintas temperaturas dentro del intervalo de 50 a 145 °C y con tiempos de extracción entre 5 y 20 min (Lopez-Avila et al., 1998, Liu et al., 2004, Barriada-Pereira et al., 2004). Las temperaturas recomendadas por la USEPA (2007) se encuentran entre 100 °C a 115 °C para la extracción de compuestos orgánicos solubles o poco solubles en agua para matrices como suelo, arcillas, sedimentos, lodos y residuos sólidos. Por lo que se realizaron experimentos individuales, donde se evaluaron 4 distintas temperaturas (25, 90, 110 y 125 °C) y 4 tiempos de extracción (5, 10, 15 y 20 min) para todos los plaguicidas involucrados (OC y OP). En la figura 4.3 se pueden observar comportamientos similares tanto para los plaguicidas OC como OP. Se aprecia que existe un mínimo efecto de extracción para las temperaturas de 25°C y 90 °C, aun con tiempos de extracción largos. Por otro lado, cuando la temperatura aumentó (110°C y 125 °C) las áreas de los picos fueron significativamente más grandes con aumento en la extracción para los OC y OP en los primeros 5 min.

Se puede considerar que existen condiciones óptimas de extracción en los primeros 15 min, mientras que a mayores tiempos, se presenta una pérdida de los compuestos originales, probablemente por degradación o descomposición. En cuanto a la temperatura óptima de separación de los analitos de interés se considera que a la temperatura de 125 °C existe solo un ligero aumento en la recuperación, comparada con lo obtenido a 110°C. Con estos resultados, se puede concluir que la temperatura y tiempo de extracción óptimos se encuentran a los 125°C durante 15 min. Finalmente, una vez que las muestras fueron extraídas se requirió de un período de tiempo razonable (~30 min) para que, por medio de aire circulante al interior de la cámara de extracción del equipo de microondas, se lograra enfriar la disolución y el sedimento hasta temperatura ambiente.

4.2.5. Limpieza con cartuchos de extracción en fase sólida

Tres diferentes adsorbentes fueron evaluados por medio del procedimiento de Extracción en Fase Sólida (SPE, siglas en inglés) para la limpieza de los extractos del MAE anterior. La selección de los cartuchos se realizó con ayuda de los estudios previos, donde se utilizaron los analitos de interés (ver figura 4.3 y cuadro 4.13). La elución de los cartuchos se realizó con la ayuda de un Manifold-SPE a presión negativa y una mezcla de acetato de etilo:hexano (20:80), como lo utilizado por Barriada-Pereira y colaboradores (2004) y Concha-Graña y colaboradores (2004). Antes de la elución, las disoluciones fueron evaporadas con rotavapor cerca de la sequedad y redisueltas con 3 mL de acetato de etilo: hexano (20:80). Inmediatamente después, las muestras fueron pasadas por los cartuchos de SPE, primero la disolución con los extractos a volumen de 3 mL y después otras disoluciones, una de 3 mL y dos de 2 mL de la misma mezcla. Los extractos obtenidos fueron evaporados hasta un volumen de 0.1 mL mediante corriente de nitrógeno y se le agregaron los estándares internos correspondientes.

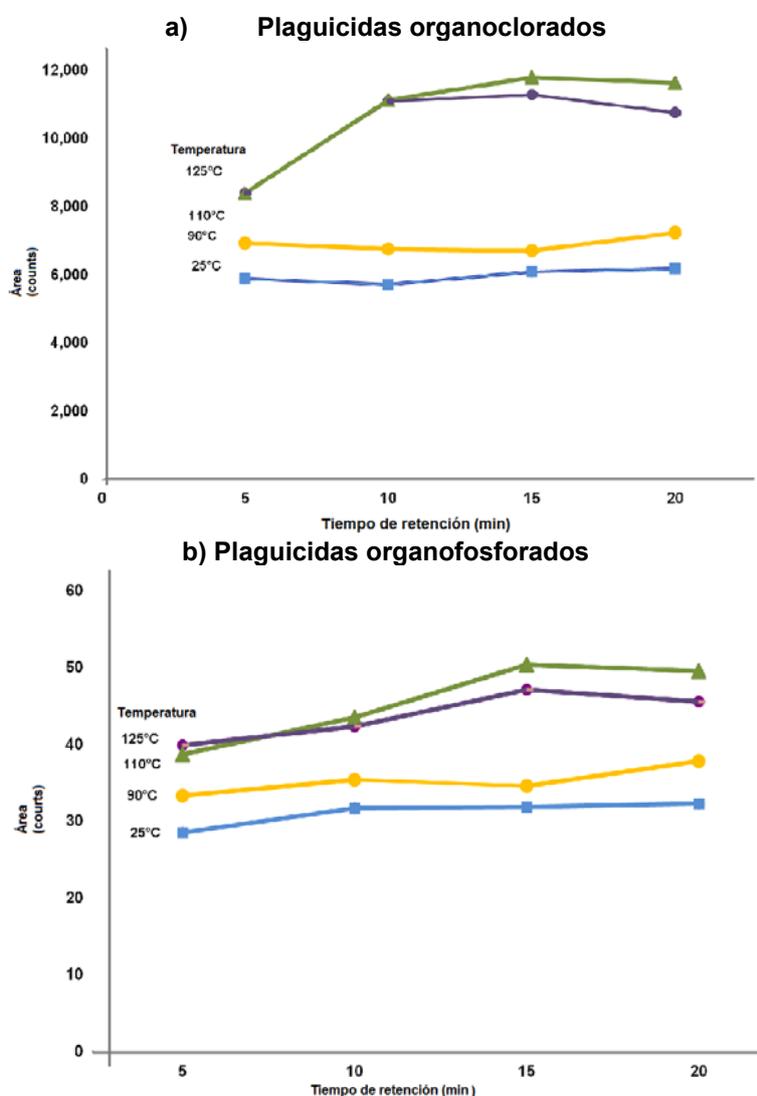


Figura 4.3 Efecto de la temperatura y tiempo de extracción en el microondas

Se evaluaron tres cartuchos comerciales para la limpieza de los extractos, realizando la comparación de los resultados obtenidos. Los cartuchos evaluados fueron ENVI™-Carb, LC-Si y LC-Si/Florisol. El cartucho de ENVI™-Carb es utilizado para gran variedad de sustancias, el cartucho de LC-Si tiene mayor afinidad por los compuestos estudiados y el LC-Si/Florisol es ampliamente utilizado en la limpieza de muestras ambientales (Capriotti et al., 2010). En la figura 4.4 se muestran las recuperaciones de plaguicidas, para los cartuchos de LC-Si/Florisol se encontraron las recuperaciones más bajas, con un promedio de 63.5%, encontrando que la recuperación para los OC fue poco eficiente (60.7 %).

El promedio de recuperación para el cartucho de ENVI™-Carb fue de 65.4%, teniendo un amplio intervalo de recuperación de plaguicidas, desde 73.9% para el Aldrín hasta 60.5 % para el Metil Paratión. Los cartuchos de LC-Si tuvieron el mejor desempeño, con porcentajes de recuperación promedio de 72.09% con una baja variación en los datos encontrados, que van desde 71.1% para el Endrín hasta 76.9 % para el β-Endosulfán. Por lo que se decidió utilizar los cartuchos de LC-Si en el procedimiento de limpieza de los extractos.

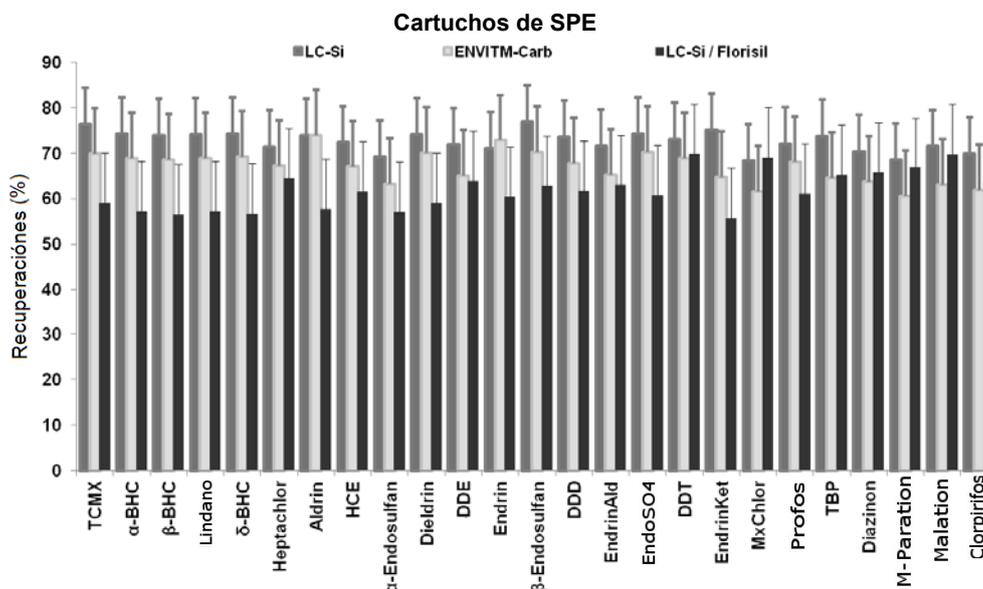


Figura 4.4 Efecto de los cartuchos - SPE sobre la limpieza de los extractos

4.2.6. Selección del eluyente

Para la elución de los plaguicidas en el proceso de limpieza por medio de SPE, muchos disolventes han sido utilizados, encontrando entre las técnicas el uso de mezclas de Hexano y Acetato de Etilo (Zhang^a et al., 2002; Zhang^b et al., 2002; El-Saeid et al., 2010; Barriada-Pereira et al., 2004; Concha-Graña et al., 2004). Por lo que cinco combinaciones de mezclas de disolventes fueron examinadas para la co-elución de los plaguicidas: Hexano Puro, Acetato de Etilo puro y tres mezclas de Hexano: Acetato de Etilo (75:25/60:40/50:50).

Las recuperaciones obtenidas de estos experimentos se muestran en la figura 4.5. En la gráfica se observa que las peores recuperaciones para los plaguicidas OC se obtuvieron con acetato de etilo, mientras que los plaguicidas OP obtuvieron recuperaciones aceptables, con valores desde 85% hasta 90%. Por otro lado, con hexano puro, las recuperaciones de plaguicidas OC fueron buenas con valores de 80 a 92% pero bajas para plaguicidas OP (64% a 71%). Como el objetivo de esta serie de experimentos fue encontrar el mejor eluyente para la co-elución de los plaguicidas OP y OC, los disolventes puros fueron descartados.

Las mezclas de disolventes fueron evaluadas para la mejor elución, encontrando que la combinación Hexano: Acetato de etilo, 50:50 presenta importantes variaciones en la recuperación de los plaguicidas, que van desde 52% para el M-Paratión hasta 71% para el TCMX.

La mezcla 60:40 presenta las mejores recuperaciones, pero aun con importantes variaciones para ambas familias de plaguicidas, mientras que para la mezcla 75:25, se encontraron las mejores recuperaciones con menores variaciones en las recuperaciones de los compuestos individuales, con un promedio de 85% con un intervalo de recuperaciones desde 74% para el MxChlor hasta 93% para el TCMX. Esta mezcla fue la más estable con recuperaciones por encima del 80% para todos los analitos de interés, los resultados obtenidos se pueden observar en la figura 4.5.

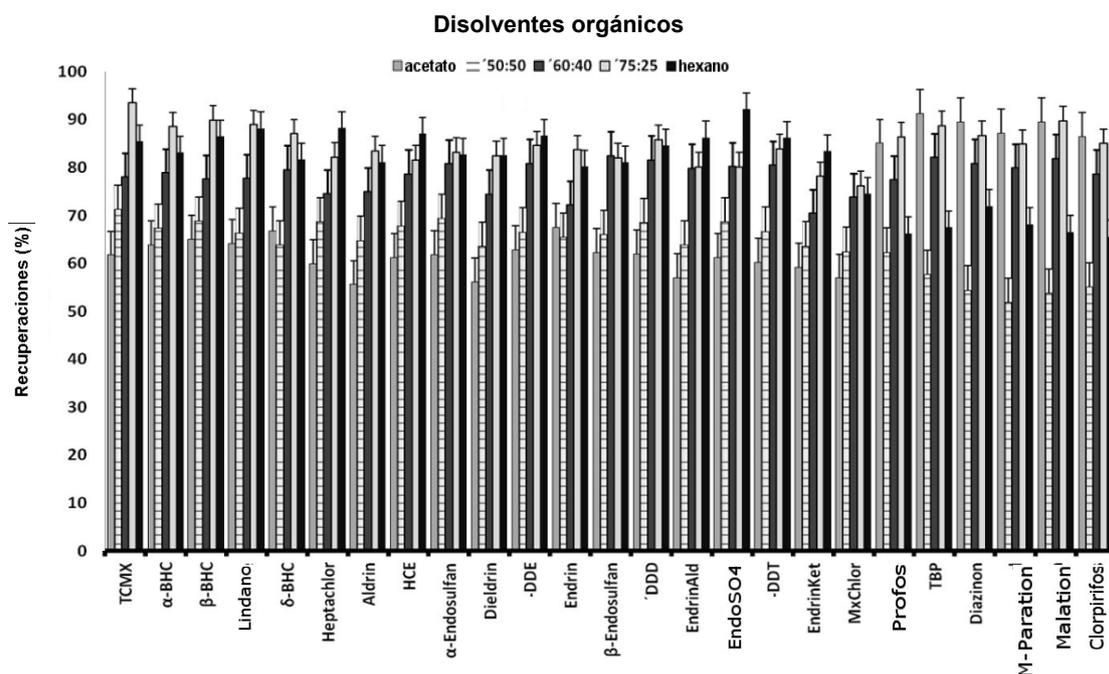


Figura 4.5 Efecto de las distintas mezclas de los disolventes Hexano:Acetato de etilo

4.2.7. Optimización del volumen de elución

Se evaluó el mínimo volumen de elución requerido para la obtención de los analitos de interés, con un volumen inicial de 10 mL que fue fraccionado en 4 partes adicionadas en forma separada y consecutiva, para cada cartucho seleccionado, con adiciones de 3, 2, 2 y 3 mL, cada fracción y recolectadas viales de forma individual. El experimento demostró que la primera fracción permitía la recuperación de >50 % de los plaguicidas, mientras que la segunda fracción aumentaba la recuperación promedio >80% para todos los plaguicidas. La tercera y cuarta fracción no obtuvieron una cantidad significativa de analitos (~1%), mientras que la cuarta fracción obtuvo menos de 0.5% de los analitos. En consecuencia, se decidió eluir los plaguicidas con las tres primeras fracciones en tres pasos (3 mL y 2x2 mL). Considerando que la primera fracción se utilizará para redissolver los plaguicidas en la mezcla Acetato de Etilo:Hexano.

Cuadro 4.13. Parámetros de curvas de calibración

Compuestos	Tiempo de retención	Pendiente	y- intersección	r	RSD (%)
TCMX	9.91	0.0012	+0.0062	0.9994	2.6
α -BHC	11.28	0.0010	-0.0018	0.9990	1.7
β -BHC	12.19	0.0006	+0.0038	0.9983	1.4
Lindano	12.50	0.0009	-0.0027	0.9995	3.9
δ -BHC	13.35	0.0003	+0.0005	0.9988	2.3
Heptacloro	15.46	0.0007	+0.0025	0.9988	1.8
Aldrín	17.01	0.0011	+0.0077	0.9988	2.0
HCE	18.75	0.0011	+0.0066	0.9989	1.6
α -Endosulfán	20.43	0.0009	+0.0020	0.9989	2.0
Dieldrín	21.34	0.0009	+0.0076	0.9989	1.5
DDE	21.63	0.0010	+0.0057	0.9990	1.8
Endrín	22.67	0.0005	+0.0010	0.9993	3.1
β -Endosulfán	23.11	0.0005	-0.0025	0.9991	2.3
DDD	23.32	0.0005	+0.0022	0.9993	3.6
EndrínAld	24.02	0.0007	+0.0034	0.9990	1.8
EndoSO4	24.71	0.0002	+0.0039	0.9989	3.2
DDT	25.33	0.0007	-0.0013	0.9992	3.0
EndrínKet	28.21	0.0005	+0.0005	0.9989	2.1
MxChlor	29.05	0.0002	+0.0002	0.9991	2.8
Profos	11.07	0.0117	-0.0010	0.9991	3.6
TBP	11.22	0.0105	-0.0030	0.9991	2.8
Diazinon	14.22	0.0091	-0.0046	0.9985	3.1
M-Paratión	16.15	0.0070	-0.0082	0.9989	3.5
Malatión	17.57	0.0100	-0.0019	0.9994	2.5
Clorpirifos	17.75	0.0072	+0.0062	0.9967	2.8

4.2.8. Linealidad

Se construyeron los puntos para realizar la curva de la calibración con concentraciones de 3, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 100, 200, 300, 400 y 500 ng/mL, para cada uno de los plaguicidas evaluados, utilizando el correspondiente estándar interno para identificar los distintos analitos y sus tiempos de elución. Cada punto de calibración fue inyectado 6 veces en diferentes días. Con el fin de utilizar el método de mínimos cuadrados con promedios no ponderados de los valores resultantes (Miller, 1991), y la verificación correspondiente. Primeramente, se prepararon las disoluciones para cada punto de la curva de calibración, usando los estándares mediante medición gravimetría para disminuir los errores de medición que confiere el material volumétrico.

Cuadro 4.14. Predicción de desviación estándar relativa (PRSD) e índice de HorRat.

Analitos	Ca	n	RSD W-D	RSD B-D	SD W-D	SD B-D	SD Total	RSD Total [%]	PRSD	Índice HorRat
TCMX	52.4	12	7.4	10.6	3.9	5.5	6.4	12.1	24.72	0.49
α-BHC	48.1	12	7.9	11.7	3.8	5.6	5.9	12.2	25.04	0.49
β-BHC	54.1	12	4	6.5	2.2	3.5	4	7.3	24.61	0.30
Lindano	48.6	12	4.1	8.1	2	3.9	4.3	8.8	25	0.35
δ-BHC	48.5	12	3	7.7	1.5	3.7	4.6	9.6	25.02	0.38
Heptacloro	52.7	12	5.8	7.3	3.1	3.8	4.3	8.1	24.71	0.33
Aldrín	51.3	12	6.4	10	3.3	5.1	5.7	11	24.8	0.45
HCE	52.3	12	6	8.7	3.1	4.6	5.4	10.3	24.73	0.41
α-Endosulfán	50.3	12	4.8	6.7	2.4	3.4	5.1	10.1	24.87	0.41
Dieldrín	48.5	12	5	8.7	2.4	4.2	4.6	9.5	25.01	0.38
DDE	51.2	12	5.4	9.4	2.8	4.8	5.3	10.3	24.81	0.41
Endrín	50.3	12	6.1	10.1	3.1	5.1	6.1	12.1	24.87	0.48
β-Endosulfán	50.1	12	6	9.6	3	4.8	5.3	10.5	24.89	0.42
DDD	50.5	12	6.2	10.8	3.1	5.5	5.9	11.6	24.86	0.47
EndrínAld	50.7	12	7.2	9.8	3.6	5	5.8	11.5	24.85	0.46
EndoSO4	50.2	12	5.7	10.2	2.8	5.1	5.5	10.9	24.88	0.44
DDT	49.7	12	12.6	15	6.3	7.5	8.5	17	24.92	0.68
EndrínKet	52.2	12	2.5	4.9	1.3	2.5	4.7	9	24.74	0.36
MxChlor	49.7	12	4.9	8.4	2.4	4.2	5.9	11.8	24.92	0.47
Profos	48.8	12	4.7	8.5	2.3	4.1	4.5	9.2	24.99	0.37
TBP	49.9	12	5.4	9.6	2.7	4.8	5.5	10.9	24.9	0.44
Diazinon	47.7	12	3.5	9.1	1.7	4.4	4.9	10.3	25.07	0.41
M-Paratión	50.1	12	6.7	7.2	3.4	3.6	5.3	10.5	24.89	0.42
Malatión	48.6	12	5.2	7.6	2.5	3.7	4.6	9.6	25	0.38
Clorpirifos	49.9	12	4	8.1	2	4	5.1	10.3	24.91	0.41

Ca: concentración en ng g-1. W-D: dentro del mismo día. B-D: Entre días

En segundo lugar, se comprobó que la varianza de las disoluciones fuese homogénea con una prueba F en los puntos de calibración resultantes; en tercer lugar se encontró el error para y- (dirección) que presentó una distribución normal. Una vez que las curvas de calibración fueron construidas, se evaluó la pendiente, la intersección en "Y", el coeficiente de correlación y la desviación estándar relativa (RSD), para cada uno de los analitos de interés, con su curva de calibración y tiempo de retención.

Como se aprecia en el cuadro 4.13, todos los coeficientes de correlación se obtuvieron por encima de 0.998 y los RSDs no sobrepasaron 3.8%, demostrando la calidad en las curvas de calibración y el buen desempeño en la preparación de las disoluciones.

4.2.9. Límites de detección y cuantificación

Los límites de detección fueron calculados como la mínima concentración detectable con una confianza del 99%. En forma experimental, el LOD fue encontrado con la inyección de siete muestras de la concentración más baja (3 ng/mL) de la mezcla de estándares (Taylor, 1987) para todos los plaguicidas sometidos al procedimiento completo de extracción y preparación de muestras (AMC, 1987), asegurando que el RSD para cada plaguicida sea menor a 33%. El LOD fue calculado como tres veces el valor promedio de la concentración con la fórmula $LOD = 3 \times RSD \times \text{promedio de la concentración}$, con la eliminación del valor del blanco cuando fue necesario (SANCO, 2007). El límite de cuantificación fue calculado en forma similar al límite de detección mediante la fórmula $LOQ = 10 \times RSD \times \text{promedio de la concentración}$, o $LOQ = 3.3 \times LOD$. En el cuadro 3.6 se muestran los LODs y LOQs para cada uno de los plaguicidas, así como los intervalos válidos para las curvas de calibración. Estos valores son mejores que los observados por El-Saeid et al. (2010) y Tor et al. (2006).

4.2.10. Repetibilidad y precisión intermedia

Doce réplicas con una adición de 50 ng/g de cada uno de los plaguicidas, tanto OC como OP, fueron evaluadas en muestras de sedimentos de Xochimilco en un período de 5 días. Estos experimentos permitieron el cálculo de las desviaciones estándar dentro de un día y entre días, evaluando la precisión diaria y la precisión intermedia. Mientras que la predicción de la desviación estándar relativa y el índice HorRat fueron calculados y se muestran en el cuadro 4.14.

Tanto la precisión diaria como la precisión intermedia para todos los plaguicidas se encontraron en límites aceptables, donde la RSD total se encuentra entre 7.3 para el β -BHC hasta 17 para el 4,4'-DDT. Sin embargo, para demostrar la repetibilidad lograda por el método, se calculó la relación de Horwitz o el índice de HorRat sugeridos para la validación de "laboratorios en particular" (Horwitz y Albert, 2006). Para lo que se predijo la desviación estándar (PRSD), calculada como $2C^{-0.15}$, donde C es la concentración original adicionada (~50 ng/g) para cada plaguicida y el índice de HorRat fue calculado como $HorRat = RSD/PRSD$. Los índices HorRat encontrados se encuentran entre 0.33 para el δ -BHC hasta 0.49 para el TCMX y el α -BHC, siendo que ningún valor superó el 0.5, considerando el valor máximo aceptable (Horwitz y Albert, 2006).

4.2.11. Precisión del método

El objetivo de la evaluación fue obtener la precisión del método, utilizando estándares de todos los plaguicidas de interés con muestras de sedimentos del sistema de canales de Xochimilco. Tres distintos niveles de concentración fueron utilizados: 25 ng/g, 50 ng/g y 150 ng/g. Los resultados están descritos en el cuadro 4.15, donde la tasa de recuperación para la totalidad de los plaguicidas se encuentra en el intervalo de 74 % a 114 % con RSDs de 3.3 a 12.7%, lo que no rebasa los valores recomendados de recuperación (70-120%) y RSD ($\leq 20\%$), tomando en cuenta que el valor más bajo aceptable para muestras ambientales en análisis multiresiduo esta situado en 70% (SANCO, 2007).

Cuadro 4.15. Recuperaciones de analitos adicionados para tres niveles de concentración en sedimentos de dos sitios del sistema de canales de Xochimilco

Analitos	Sedimento 1			Sedimento 2		
	150 ng/g	50 ng/g	25 ng/g	150 ng/g	50 ng/g	25 ng/g
TCMX	101 (8.1)	97 (9.7)	95 (11.8)	114 (4.1)	108 (6.0)	102 (8.1)
α -BHC	96 (7.2)	92 (11.6)	89 (10.9)	113 (4.3)	105 (8.2)	97 (9.3)
β -BHC	103 (10.8)	87 (6.8)	81 (10.7)	108 (6.2)	97 (8.1)	89 (10.7)
Lindano	104 (8.8)	92 (9.1)	87 (11.1)	107 (4.8)	99 (4.8)	98 (7.8)
δ -BHC	87 (10.1)	81 (8.3)	78 (11.8)	96 (5.9)	95 (4.9)	91 (6.9)
Heptacloro	88 (9.9)	81 (7.8)	76 (6.7)	81 (5.7)	79 (5.8)	78 (7.9)
Aldrin	84 (7.1)	77 (8.9)	83 (7.9)	88 (7.3)	85 (4.0)	86 (5.8)
HCE	81 (8.2)	79 (6.8)	81 (7.8)	94 (4.1)	78 (6.9)	74 (10.9)
α -Endosulfán	83 (8.7)	86 (5.7)	77 (11.2)	93 (5.3)	89 (5.9)	87 (6.9)
Dieldrin	85 (8.1)	81 (8.8)	78 (8.9)	94 (4.4)	91 (7.9)	88 (8.8)
DDE	81 (7.3)	77 (9.2)	79 (6.2)	106 (8.7)	97 (8.8)	95 (10.1)
Endrín	88 (10.7)	85 (9.0)	80 (11.3)	86 (7.1)	81 (7.7)	79 (11.1)
β -Endosulfán	80 (11.8)	78 (10.2)	79 (8.8)	93 (7.1)	86 (5.9)	84 (11.0)
DDD	84 (5.3)	80 (11.3)	78 (9.3)	97 (6.8)	95 (4.8)	91 (6.2)
EndrínAld	79 (10.1)	76 (10.1)	74 (11.9)	83 (4.7)	78 (3.9)	75 (7.8)
EndoSO4	85 (11.7)	83 (9.7)	78 (12.7)	83 (5.7)	80 (3.9)	79 (7.3)
DDT	94 (5.8)	91 (11.8)	87 (10.6)	90 (5.9)	87 (7.8)	89 (7.2)
EndrínKet	89 (7.2)	83 (4.9)	85 (8.9)	82 (5.8)	78 (4.7)	79 (6.3)
MxChlor	86 (10.1)	82 (8.8)	79 (10.9)	82 (6.2)	81 (3.3)	76 (5.4)
Profos	89 (12.7)	83 (9.1)	69 (11.9)	83 (5.9)	79 (6.2)	76 (9.0)
TBP	96 (10.2)	89 (10.2)	85 (10.8)	99 (6.8)	95 (9.3)	91 (6.9)
Diazinon	98 (9.2)	92 (8.8)	84 (11.0)	98 (5.7)	91 (5.0)	88 (7.2)
M-Paratión	95 (7.9)	80 (6.7)	86 (9.0)	87 (6.2)	84 (8.1)	79 (10.8)
Malatión	84 (9.9)	76 (7.9)	78 (10.1)	101 (6.3)	93 (6.8)	94 (10.2)
Clorpirifos	98 (8.2)	94 (7.8)	89 (9.2)	92 (4.1)	87 (4.7)	85 (6.9)

(RSD in %); n=3

4.2. Evaluación de la exposición a plaguicidas en sedimentos

4.3.1. Parámetros fisicoquímicos en los sedimentos

4.3.1.1. Carbono orgánico

Durante el período junio-agosto de 2008 (Lluvias), el valor promedio de Carbono Orgánico (COrg) fue de $9.3 \pm 5.5\%$ con un valor máximo de 19.0% en la estación S9 (Canal Tlaquilpa) en la ZSGA, sitio de descarga de aguas negras y aguas tratadas. El valor más bajo de COrg se encontró en X2 (Canal Apatlaco-Puente de Urrutia) con 1.9%, sitio con actividad agrícola por medio de invernaderos.

En el período de marzo-abril de 2009 (estiaje) se encontró que el valor promedio de COrg fue de $9.0 \pm 5.3\%$ con un valor máximo de 19.4%, en el mismo sitio que en época de lluvias, representando el valor mas alto de todas las estaciones y épocas de muestreo. El valor más bajo de COrg fue en la estación X3 (Laguna de La Asunción) en la ZXC.

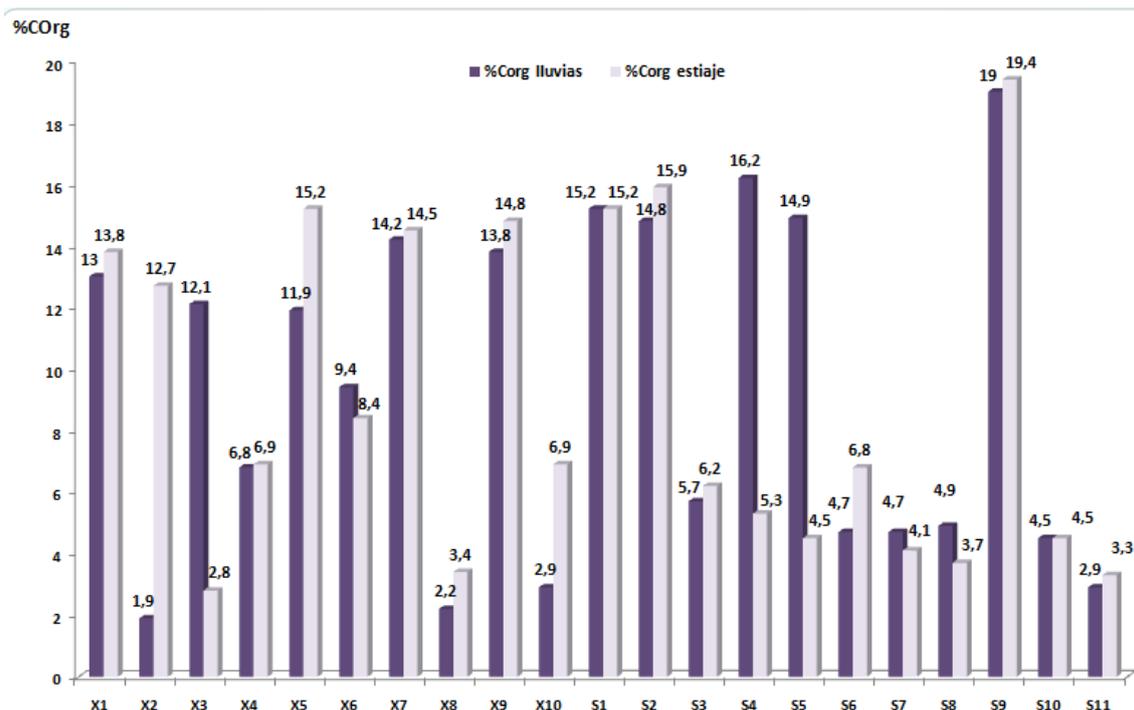


Figura 4.6. Porcentajes de COrg en sedimentos del sistema de canales de Xochimilco. Lluvias 2008 y estiaje 2009

Los sitios que registraron mayores porcentajes de COrg en las dos temporadas muestreadas; como se puede apreciar en la figura 4.6, las estaciones X1, X5, X6, X7, X9, S1, S2 y S9, reportaron valores entre 8.4% y hasta 19.4%. Las estaciones S1 y S2 corresponden a la ZSLT en la orilla sureste del sistema de canales de Xochimilco, zona primordialmente florícola. La estación de muestreo S1 se encuentra en un influente de aguas tratadas y sus sedimentos contienen altos porcentajes de limo. El agua vertida en este punto pasa previamente por un centro de trabajo (CORENA) y sus áreas verdes,

donde probablemente arrastra materia orgánica hasta el sistema de canales. El siguiente sitio de muestreo (S2) donde se encontraron porcentajes altos de COrg, este sitio se encuentra en un canal que rodea las chinampas en el costado sureste y recibe el agua, por escorrentía y/o infiltración de la zona chinampera aledaña, es un sitio con un dique artificial que bloquea parcialmente el paso del agua y permite la acumulación de sedimentos al fondo del canal. Los puntos X1, X5, X6, X7 y X9 corresponden al área central agrícola de ZXC, y, como se ha mencionado, existe siembra de maíz, flores y hortalizas, aunque las prácticas agrícolas tradicionales han perdido arraigo entre los agricultores.

Solís y colaboradores (2006) encontraron que la mayor descarga de aguas residuales a las chinampas de Xochimilco incrementaba las concentraciones de materia orgánica y microorganismos relacionados en el medio acuático, infiriendo que el agua vertida en las zonas agrícolas cuenta con altos contenidos de COrg procedente de las aguas negras vertidas en los campos agrícolas y áreas aledañas, con los altos contenidos de *coliformes fecales*, *enterococcus faecalis*. También encontraron una coincidente relación entre los sitios contaminados y las zonas densamente pobladas.

4.3.1.2. Análisis textural

En el período de junio-agosto de 2008 (lluvias), el porcentaje promedio de limos presentes en los sedimentos fue de $59.7 \pm 13.8\%$, para las arcillas de $19.8 \pm 11.2\%$ y arenas de $20.5 \pm 14.2\%$. La cantidad promedio de limo-arcilla encontrada en el sistema de canales de Xochimilco significa el $79.5 \pm 25.0\%$, mientras que para la temporada de estiaje (2009) el porcentaje promedio de limos representó $58.8 \pm 12.6\%$, para las arcillas $21.0 \pm 10.8\%$ y arenas $20.2 \pm 12.4\%$ con un valor promedio limo-arcilloso de $79.8 \pm 23.4\%$.

En el anexo III se pueden observar los valores de arena, limo y arcilla encontrados para el período de lluvias del mes de junio a agosto de 2008 y de estiaje en los meses de marzo a abril de 2009. Para el período de lluvias, los valores más altos fueron para arcilla con 39.3% y 38.9, reportados para los canales X1 y X2, estas estaciones se encuentran en el canal de Apatlaco, sitio límite entre la zona de ZXC y ZSGA. Otro canal con contenidos altos de arcilla fue "La Costalera" (S6), en la zona de San Luís Tlaxialtemalco, en una área de cultivo de flores, canal donde se colocaron costales de arena que impiden el libre paso del agua con el fin de retenerla y donde también los sedimentos se acumulan, lo que podría explicar el aumento de sus arcillas y limos (98%). Encontrando a su vez que las estaciones S3, S4, S5 y S7 tienen porcentajes de arcilla altos, por encima del 22% y son canales relativamente cercanos entre sí y que se encuentran conectados, en la ZSLT y ZSGA. En la época de estiaje (2009) se encontró que las estaciones X1 y X2 también reportaron valores de arcilla altos de 42.4 y 37.5 respectivamente, mientras que las estaciones S3, S4, S5 y S7 tuvieron valores por encima del 21% y S6 alcanzó el valor más alto de arcilla con 40%.

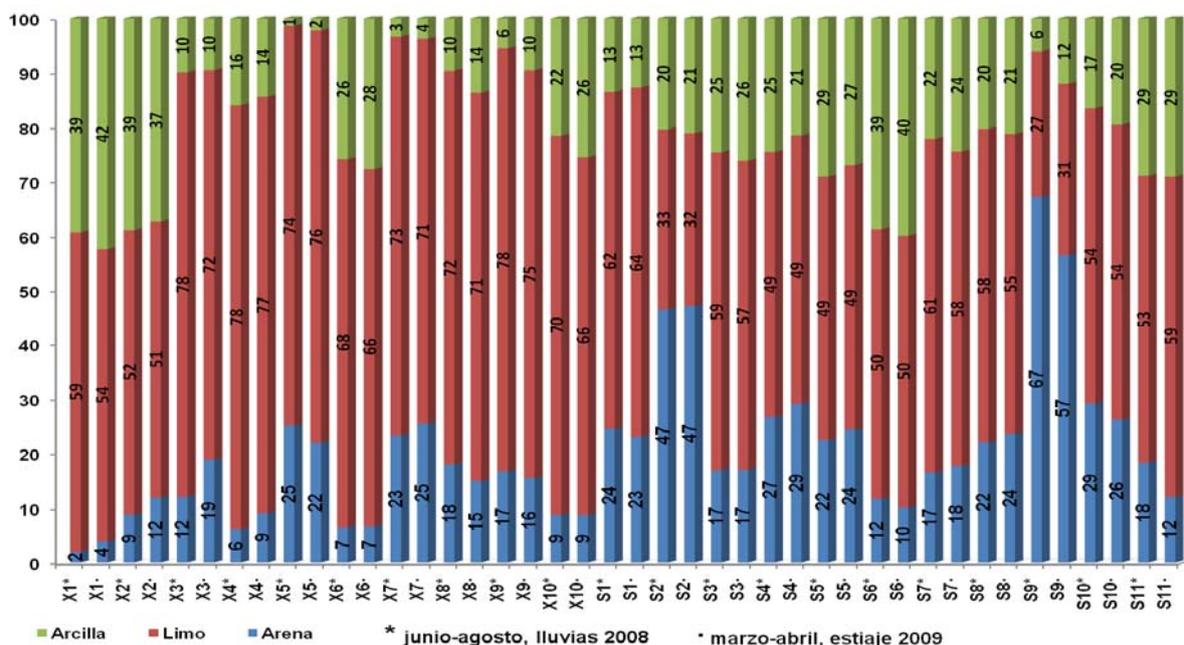


Figura 4.7. Porcentajes encontrados de arena, limo y arcilla en sedimentos

Los datos de textura en épocas de lluvia presentados en el anexo III, muestran que los sedimentos de los canales son limo–arcillosos. Los limos son los que más contribuyen con ≈20% (gruesos 19.9%, medios 19.8% y finos 20.0%) con un valor de la suma de los promedios de limos de 59.7%. Por otro lado las arenas finas son las que se encuentran en mayor abundancia con ≈14%, seguidas de las arenas medias con un valor ≈5%. La suma promedio de limos y arcillas encontrados en los sedimentos de los canales de Xochimilco fue de 79.5%.

En la temporada de estiaje (2009), que también se muestran en el anexo III, se encontraron distribuciones muy parecidas con una predominancia de los limos valores de ≈20% (gruesos 18.6%, medios 20.0% y finos 20.3%) y la suma de las fracciones de limo representa el 58.8%, por otro lado las arenas finas son las que se encuentran en mayor abundancia con ≈13%, seguidas de las arenas medias con un valor ≈5%, sumando un total de arenas de 20.2. La suma promedio de limos y arcillas encontrados en los sedimentos de los canales de Xochimilco, para la temporada de estiaje (2009), representó 82.9%, valor ligeramente mayor al encontrado en época de lluvias (2008).

Por último, en la temporada de lluvias (2009) dentro de la zona de XC, donde la agricultura es heterogénea con cultivos hortícolas, florícolas, maíz y una mayor presión del área urbana adyacente. Existen porcentajes bajos de arcilla, con valores que van desde 1.4% hasta 9.9% en las estaciones X5, X7, X8 y X9. En contraste se observó que las estaciones de muestreo X1, X2, X3, X4 presentan porcentajes de limo en el intervalo de 52% hasta 78%, lo que representa valores importantes que también deben considerarse en el análisis de los plaguicidas evaluados (ver figura 4.7). Esta tendencia en los valores de limo encontrados para la época de lluvias, fue ligeramente más alto en la época de estiaje (2009), con valores de limo para X1, X2, X3 y X4 en el intervalo desde 53.7% hasta 76.5%, y porcentajes de arcilla en las estaciones X5, X7, X8 y X9 desde 3.7% hasta 25.5%, valores más altos a los reportados para época de lluvias (ver anexo III).

Discusión:

La relación de limo-arcilla encontrada en el área de estudio muestra valores altos, por encima del 50% lo que puede contribuir a la retención de compuestos orgánicos, incluyendo los analíticos en estudio (OP y OC), ya que estos contaminantes tienden a asociarse con las fracciones de limo y arcilla (Lotse et al., 1968; Choi y Chen, 1976; Zuofeng, 1987). Estas condiciones permiten la retención de contaminantes en los sedimentos, ya que, de acuerdo a Karickhoff (1980) y Umlauf y Bierl (1987) las fracciones de arcilla (<2 μm), seguida por las de limo fino (2 a 6.3 μm) y arena fina (63 a 200 μm) interactúan con los compuestos orgánicos, formando enlaces estables. Esta distribución se atribuye, por una lado a la mayor superficie de contacto en las arcillas y limos en comparación con partículas más grandes como las arenas. Por otro lado se ha encontrado que las arcillas ayudan a la retención de los plaguicidas, más que las fracciones arenosas, aun cuando han recibido la misma cantidad de COrg (Jenkinson, 1988; Amato y Ladd, 1992; Hassink, 1994).

Los minerales arcillosos naturales tienen una doble relación con los compuestos orgánicos, debido a que los cationes inorgánicos en medio acuoso están fuertemente hidratados, y mantienen en su superficie un carácter hidrófilo, lo que permite la atracción de compuestos iónicos o polares, pero no a los compuestos orgánicos no iónicos o hidrófobos, tales como los plaguicidas organoclorados evaluados (Sánchez - Camazano et al., 1994 y Cox et al., 1997). Los OC en medio acuoso son incapaces de competir con el agua por los sitios de adsorción y están más favorablemente adsorbidos por la materia orgánica que por los minerales arcillosos (Arienzo et al., 1994 y Sánchez-Martín et al., 2000). Los cationes orgánicos adsorbidos por los minerales de arcilla forman una fase orgánica hidrófoba derivada de cadenas de hidrocarburos de alquilo. Esta fase actúa como un medio de partición para los compuestos orgánicos hidrófobos que es muy eficaz en la adsorción de dichos compuestos en agua. El mecanismo de adsorción es similar a la disolución de los compuestos orgánicos en hexano u octanol (Karickhoff, 1981 y Chiou et al., 1983).

El potencial de adsorción en la superficie mineral (arcilla) de los sedimentos compite con las interacciones del COrg (Mingelgrin Y Prost, 1989) y el papel que juega la arcilla en la adsorción, depende de la relación arcilla-COrg presente en el sedimento, así como la naturaleza del plaguicidas (Pusino et al., 1992). El tipo de arcilla se vuelve importante en la medida en que el contenido de COrg baja (Fernandes et al., 2003). De esta manera los compuestos orgánicos clorados pueden verse más atraídos por la materia orgánica presente en los sedimentos, mientras que los compuestos más solubles en agua o menos hidrófobos, como los compuestos fosforados evaluados, podrían tener mayor afinidad por la capa superficial arcillosa de los sedimentos.

Por último, es importante hacer notar que en los puntos de muestreo para las dos temporadas cuando el COrg se encuentra alto como es el caso de X4 hasta X7 y en S1 y S2, la cantidad de arcilla presente es baja, con valores de 28% hasta 1%, lo que contrasta con las estaciones de muestreo X1 y X2 que cuentan con porcentajes de arcilla altos, hasta de 42% y con valores de COrg bajos (<4%). Se puede observar que los valores de COrg son más altos que los reportados en sedimentos superficiales de otros sitios, como el Lago "Espejo de los Lirios", que al igual que el sistema de canales de Xochimilco se encuentra situado en la cuenca del Valle de México, con porcentajes entre 1.2 a 5.0% (Ruiz-Fernández et al., 2005). En el lago de Pátzcuaro, el porcentaje de COrg en

sedimentos fue de 5.7 a 7.7% (Yunuén, 2011), mientras que en el Lago de Chapala los valores de Corg se encontraron entre 0.25 y 3.8% (Hansen y Maya, 1997).

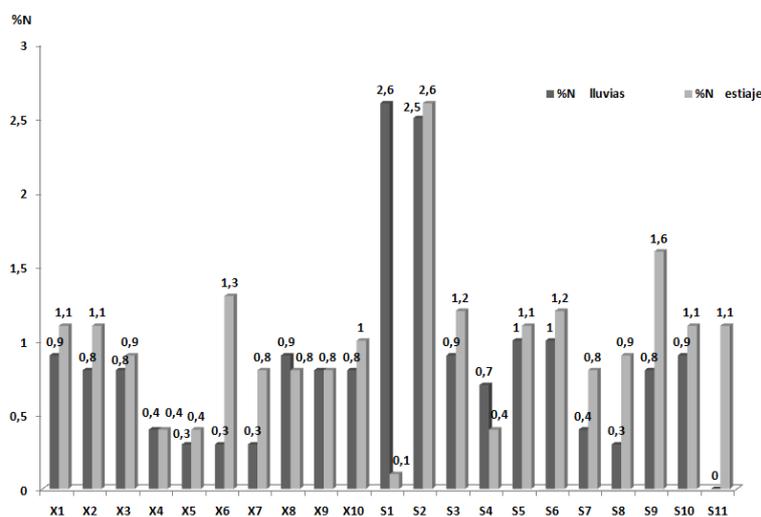


Figura 4.8. Porcentajes de nitrógeno total en sedimentos

4.3.1.3. Nitrógeno y relación C:N

Para la temporada de lluvias de 2008 se encontró un porcentaje-promedio de Nitrógeno en los sedimentos del sistema de canales de Xochimilco de $0.8 \pm 0.6\%$, lo que significa una variación importante en el área de estudio, mientras que para la temporada de estiaje este valor aumentó ligeramente hasta $1.0 \pm 0.5\%$.

Porcentajes $<0.8\%$ se encontraron en X1, X2, X3, X8, X9, X10, S2, S3, S5, S6, S9 y S10 distribuidas en toda el área de estudio en las dos temporadas muestreadas, mientras que los valores mas bajos reportados se encontraron en la SXC $<0.5\%$ en los canales X4, X5 (ver figura 4.8).

La relación C:N más alta se encontró en la temporada de lluvias (2008) para los canales X5, X6 y X7 con valores desde 31 hasta 47, estas relaciones C:N son los valores más altos de toda el área de estudio y los sitios de muestreo tienen características similares, con actividad agrícola mixta, influencia de la zona altamente poblada y cercanía con sitios turísticos. El canal muestreado X4 presentó valores relativamente altos en las dos temporadas con valor de 17 en lluvias y estiaje. Otros valores de relevancia fueron en los canales X1, X3, X4, X9, S4, S7, S8 y S9 en temporada de lluvias (2008) y X1, X2, X9, S4 y S9 para la temporada de estiaje, 2009.

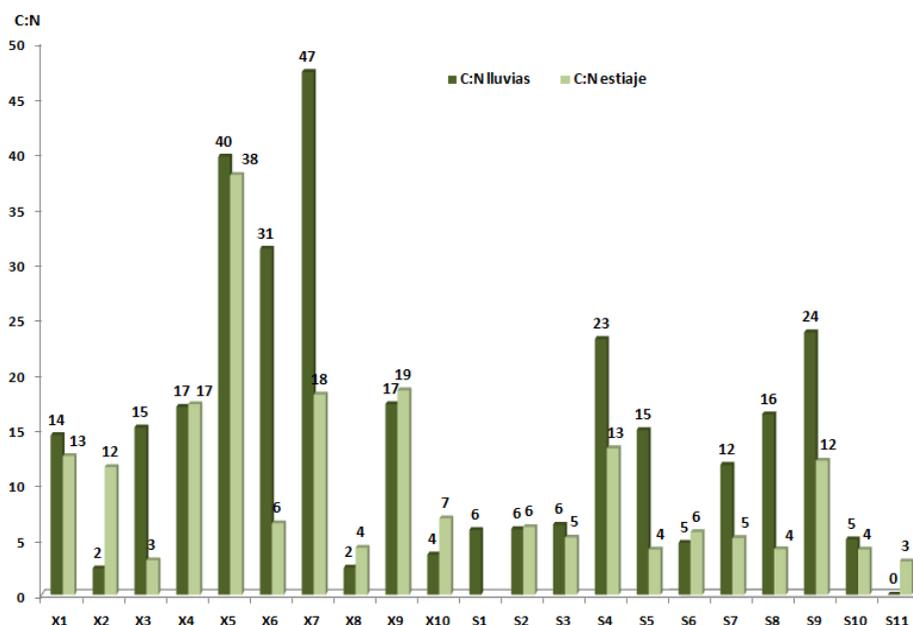


Figura 4.9. Relación C:N en sedimentos

Discusión:

En los humedales, las plantas vasculares contribuyen a la producción de COrg en el ecosistema (Alongi, 1996). En el caso del sistema de canales de Xochimilco es probable que los valores altos de C:N en los sedimentos se deban, a las actividades agrícolas de las parcelas contiguas a los canales y la contribución de otras fuentes terrestres de COrg como material vegetal introducido desde las chinampas, las aguas residuales, tratadas y no tratadas de la zona urbana al sur del sistema de canales. En general, relaciones C:N en el intervalo de 3-9 son originados por biomazas acuáticas ricas en proteínas y pobres en lignina, el intervalo de 10-20 se originan al presentarse actividades acuáticas y por materiales incorporados de fuentes terrestres, mientras que relaciones de C:N mayores a 20 están conformadas por sedimentos con biomasa terrestre, pobre en proteínas y ricas en lignina (Tyson, 1995; Meyers, 1997; Sharpe, 2007).

Los sedimentos lacustres contienen una mezcla de materia orgánica terrestre y acuática con distintas propiedades geoquímicas, donde un aumento de la relación C:N indica alta proporción de materia orgánica terrestre en sedimentos de lagos (Guilizzoni et al., 1996). Para la materia orgánica de origen terrestre, la relación C:N será superior a 20, mientras que la materia orgánica acuática presenta relaciones C:N entre 4 y 10 (Meyers y Teranes, 2001). La relación C:N de plantas terrestres es de 20 a 30, y puede llegar hasta 45 a 50, mientras que las plantas acuáticas tienen valores de 5 a 12, generalmente menor de 10 (Krishnamurthy et al, 1986; Meyers y Ishiwatari, 1995). Las relaciones de C:N altas permiten explicar la presencia de materia orgánica de origen terrestre, es probable que dicha materia orgánica tenga procedencia urbana y/o por arrastre de materiales de sitios cercanos, debido a los asentamientos humanos cercanos y el sistema de drenaje que descarga aguas negras hacia el sistema de canales de Xochimilco (Cerviño et al., 1982)

Los canales X1, X4, X5, X6, X7, X9, S4 y S9 presentaron relaciones C:N altas, probablemente debidas a las actividades agrícolas alrededor de estos canales, el mayor

número de sitios corresponden a la ZXC, con valores de C:N entre 17 y 47, al igual que con concentraciones de COrg desde 12 hasta 47% en los sedimentos.

El 71% de los sitios presentaron relaciones C:N por encima de 5 y hasta valores de 47, para temporada de lluvias, mientras que estos valores disminuyeron en temporada de estiaje, donde el 52% de los sitios presentaron valores por encima de 5 y hasta 38 (ver figura 4.9). En las estaciones X5, X6, X7, S4 y S9 se presentaron las relaciones mas elevadas (>24) debidas a valores altos de COrg.

4.3.1.4. pH

El pH promedio para la zona de estudio en las dos temporadas de estudio (lluvias, 2008 y estiaje, 2009) fue de 6.9 ± 0.5 con un valor máximo de 7.7 en la estación S2 (SLT) para temporada de lluvias (2008) y que también presentó uno de los valores más altos en temporada de estiaje (2009) con 7.4, en este sitio también se observaron elevadas concentraciones de COrg y C:N, establecidos en los apartados anteriores. El valor mínimo encontrado para ambas temporadas se observó en el canal X7 con un pH de 6.1, este bajo valor también se presentó en la temporada de estiaje para el canal X10 aunque en la temporada de lluvias su pH se elevó hasta 6.9.

En época de lluvias (2008) se encontró que el 43% de los sedimentos de los canales muestreados reportaron valores entre 6.9 a 7.1 de pH, mientras que el 19% tuvieron valores de pH mayores a 7.5. Para la época de estiaje (2009) se encontró que el 33% de los sedimentos de los canales reportaron valores entre 6.9 a 7.1 y solo los sedimentos de dos canales presentaron valores de pH mayores a 7.5.

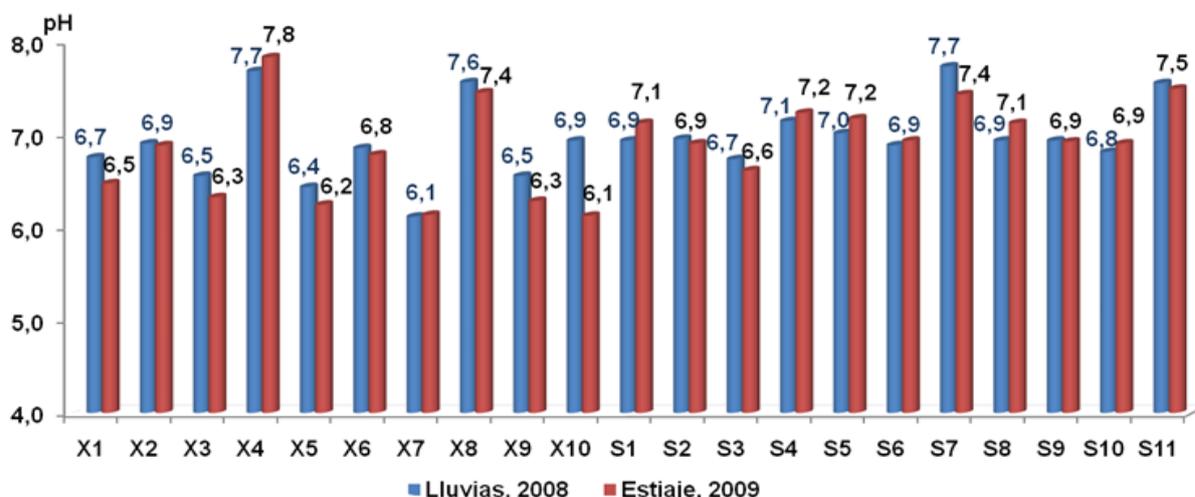


Figura 4.10. Variación de pH en sedimentos

Discusión:

Entre las propiedades químicas de los plaguicidas que influyen en su adsorción y desorción, la polaridad es un factor importante. Los compuestos no polares no se ionizan fácilmente en disoluciones acuosas y son forzados a salir de la fase líquida generalmente pasando a la fase sólida, lo que caracteriza a los plaguicidas organoclorados y parcialmente a los organofosforados. La sorción de los plaguicidas hidrofóbicos es relativamente independiente del pH del sedimento o suelo (Schwarzenbach et al., 1993). Pero para los plaguicidas iónicos, la sorción está controlada por el pH en los sedimentos y a su constante de disociación (pK_a). La sorción de los plaguicidas básicos tiende a disminuir con el aumento del pH ya que el anión es repelido desde la superficie del suelo o sedimento con carga negativa. Del mismo modo, la sorción de plaguicidas ácidos tiende a disminuir con el aumento del pH, cuando el pH es más alto mejora la formación de plaguicidas aniónicos, los cuales interactúan deficientemente con la superficie del sedimento.

La máxima sorción de plaguicidas iónicos tiende a ocurrir a valores de pH próximos a su valor de pK_a (Gevao et al., 2000). La mayoría de los plaguicidas evaluados son compuestos no-polares e hidrofóbicos, lo que significa que son poco solubles en agua, Mientras que los plaguicidas polares tienden a disolverse en el agua, ya que puede enlazarse fácilmente con ellos. Los plaguicidas no-polares tienden a salir del medio acuoso y alojarse en suelos y sedimentos, los cuales contienen materiales no polares con agregados de carbono. Los compuestos no iónicos interactúan con las partes no iónicas de las superficies de la materia orgánica de sedimentos (unión hidrófoba como los plaguicidas clorados evaluados), los cuales no se ven tan influenciados con los efectos del pH en los sedimentos (Singh y Saxena, 1989). Aunque, el aumento del pH también provoca la liberación de la materia orgánica desde el sedimento, que a su vez se relaciona con una disminución de la adsorción de plaguicidas (Lee y Farmer, 1989; Lee et al, 1990).

4.3.2. Concentraciones de plaguicidas

Las concentraciones de plaguicidas (clorados y organoclorados) en sedimentos se encuentran en un intervalo de 0.2 ng/g hasta 21.1 ng/g en peso seco, con variaciones dependientes del compuesto en particular y el punto de muestreo, su desviación estándar relativa mostró valores desde 3% a 12.2%. El RSD o coeficiente de variación (CV) en las muestras fue aceptable con valores que no rebasaron el 20% en todos los casos analizados, indicando que los resultados son confiables (precisos y exactos) ., Es importante señalar que las muestras de sedimentos de los canales de Xochimilco se consideran complejas desde el punto de vista analítico, por su alto contenido de materia orgánica y arcillas. Los datos completos de los plaguicidas organofosforados se encuentran en anexo IV y de los plaguicidas organoclorados en el anexo V.

Los plaguicidas organofosforados (OP) se encontraron en concentraciones de 0.28 ng/g a 8.9 ng/g peso seco, los valores encontrados, ordenados de mayor a menor son Profos>Malatión>M-Paratión>Clorpirifos>Diazinon. Profos con valores de 6.22 ng/g hasta 8.9 ng/g, seguido de concentraciones de Malatión con valores desde 3.24 ng/g hasta 8.72 ng/g, y M-Paratión con valores entre 2.36 ng/g hasta 4.02 ng/g.

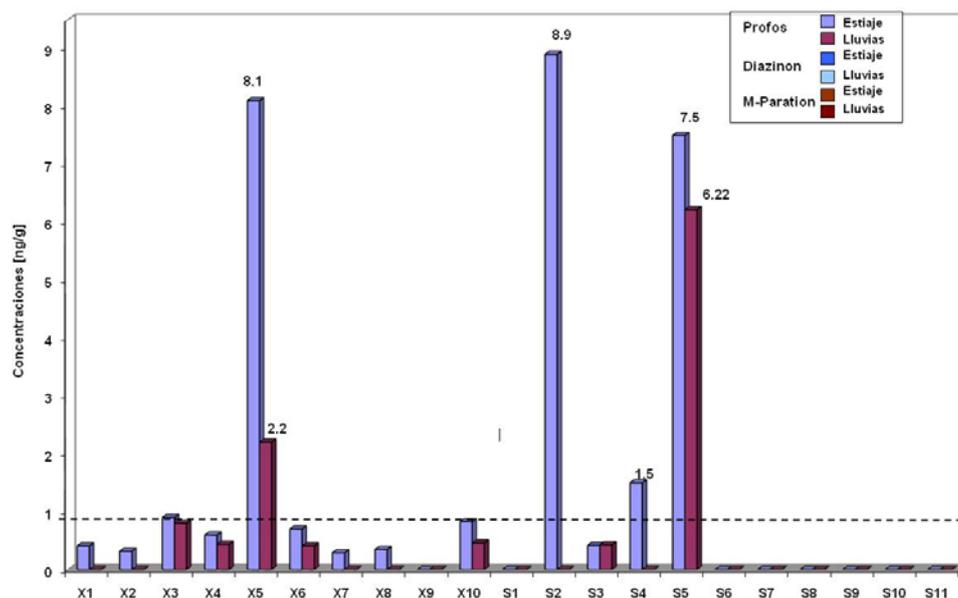


Figura 4.11. Concentraciones de plaguicidas organofosforados en el sistema de canales de Xochimilco. Temporada de lluvias, 2008 y estiaje, 2009.

Los plaguicidas organoclorados (OC) se encontraron con concentraciones en el intervalo de 0.2 ng/g hasta 21.1 ng/g (peso seco), pudiéndose observar que el compuesto que se encontró con mayor concentración fue el δ -BHC, seguido de α -BHC, DDE y Dieldrín, las demás concentraciones de compuestos encontradas, ordenadas de mayor a menor, son HCE> α Endosulfán>Heptacloro>Lindano>Aldrín>DDD>Dieldrín>DDT. Por otro lado, seis de los dieciocho compuestos organoclorados analizados en los sedimentos no fueron detectados(β -Endosulfán, Endrín, Endrín Aldehído, Endosulfán Sulfato, Endrín Cetona, Metoxicloro). Las concentraciones más altas encontradas fueron para el δ -BHC, α -BHC, DDE y Dieldrín, con intervalos de concentración de, δ -BHC 14.9 - 21.2 ng/g, 10.2 - 15 ng/g, 10.7 - 14.9 ng/g. y 13.3 - 13.9 ng/g, respectivamente.

El valor promedio para la suma de plaguicidas organofosforados es de 2.41 ± 2.49 ng/g en época de secas, con un intervalo de concentraciones de 0.32 - 8.90 ng/g. En época de lluvias la suma es menor (1.07 ± 1.11), con un intervalo de 0.31 ng/g a 6.22 ng/g.

4.3.3. Plaguicidas organofosforados en sedimentos

En la figura 4.11 y 4.12 se puede apreciar la distribución espacial de las concentraciones presentes de los plaguicidas organofosforados M-Paratión, Diazinón y Clorpirifos Profos, Malatión, en el sistema de canales de Xochimilco, para las dos temporadas., . El Clorpirifos se pudo cuantificar en pocos sitios de muestreo, en tres sitios en época de estiaje y dos en época de lluvias El Clorpirifos presento un valor promedio de concentración de 2.57 ± 1.06 ng/g en época de lluvias y de 1.03 ± 0.65 ng/g en época de estiaje.

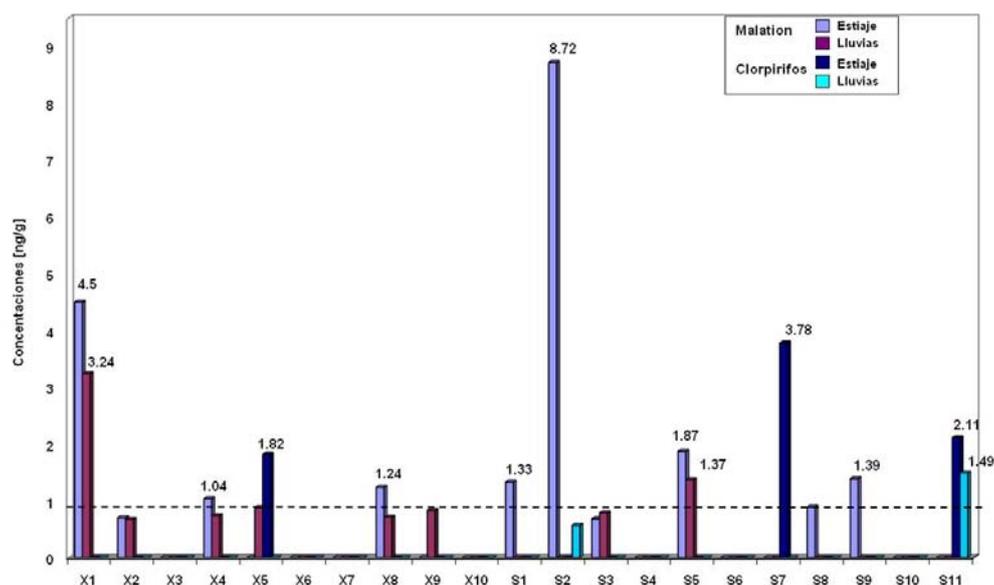


Figura 4.12. Concentraciones de plaguicidas organofosforados en el sistema de canales de Xochimilco. Temporada de lluvias, 2008 y estiaje, 2009.

El M-Paratión se encontró en 8 estaciones con un promedio de 3.17 ± 1.95 , la mayor concentración observada fue en la Laguna de la Asunción con 4.02 ng/g dentro de las chinampas de la ZXC. En época de estiaje, las concentraciones de este compuesto se encontraron en el mayor número de los sedimentos muestreados, correspondientes a la ZSLT y la ZSGA, que en suma corresponden a 7 de los 8 sitios detectados. Mientras que en época de lluvias, el M-Paratión se encontró en 4 de los 8 sitios, coincidentemente en las mismas áreas que en la época de estiaje (figura 4.11). Las concentraciones promedio detectadas fueron de 1.72 ng/g para las ZSLT y ZSGA, mientras que en la ZC y ZXC fue de 0.73 ng/g .

La concentración promedio para el Profos fue de $2.37 \pm 3.33 \text{ ng/g}$, presentando el mayor número de los canales con concentraciones de este compuesto con 13 puntos de muestreo en época de estiaje y cerca de la mitad de los sitios, con 7, para la época de lluvias (Fig. 4.12), las concentraciones más altas se encontraron en la ZSLT, donde la práctica agrícola que predomina es el cultivo de flores, pero la zona que presentó mayor frecuencia de concentraciones fue la ZXC, donde las prácticas agrícolas son mixtas, con chinampas con cultivo de hortalizas y otras con cultivo plantas ornamentales. Las estaciones que presentaron las concentraciones más altas se encontraron en la ZSLT, en los sitios "Canal Tezhuilotl" (S2) y en "chinampas de SLT" (S5) con 8.10 ng/g y 7.50 ng/g , respectivamente. En la ZXC se encontró una mayor frecuencia de sitios con presencia de Profos, con 8 estaciones para la época de lluvias y cuatro en época de estiaje.

El Malatión se presentó en 11 estaciones, (fig 4.12) y tuvo una mayor frecuencia en la ZSLT y la ZSGA para la época de estiaje, mientras que en época de lluvias los valores disminuyeron y fueron encontrados en mayor frecuencia en la ZXC. El valor promedio fue de $2.24 \pm 2.54 \text{ ng/g}$ con un intervalo de concentraciones desde 0.79 hasta 8.72 ng/g , donde la concentración más alta se encontró en S2 (exclusa Acuexcomac), ZSLT y la ZSGA reportaron el mayor número de sitios con presencia de Malatión y las

concentraciones más altas, aunque en época de lluvias las concentraciones y sitios fueron menores.

El Diazinon fue el plaguicida que se presentó en menor número de estaciones de muestreo, observándose en tan solo 4 canales, aunque con una mayor concentración promedio (1.98 ± 1.24 ng/g) en comparación a la reportada en época de lluvias (0.71 ± 0.59 ng/g). La mayor concentración para el Diazinon fue de 2.5 ng/g, observada en la laguna de la Asunción.

4.3.4. Plaguicidas organoclorados en los sedimentos

El valor promedio de la suma de concentraciones para los plaguicidas OC fue de 5.26 ± 4.58 ng/g. Las concentraciones en temporada de lluvias fueron ligeramente más bajas que las encontradas en temporadas de estiaje (anexo IV), de acuerdo al análisis anova para las dos temporadas, no existen diferencias significativas, lo que permite inferir que se trata de la misma población de datos. Las concentraciones promedio encontradas para la época de estiaje fueron de 5.50 ± 4.90 ng/g y en época de lluvias 5.07 ± 4.24 ng/g, el intervalo de concentraciones se encuentra entre 0.40 ng/g hasta 21.1 ng/g para la época de estiaje y 0.20 ng/g hasta 14.90 ng/g en lluvias.

Debido a que los OC son compuestos que fueron utilizados años o décadas atrás y a que no existen diferencias significativas en las dos temporadas, dichas concentraciones probablemente varían en función a su degradación en el medio acuático y/o al arrastre y resuspensión de los sedimentos superficiales provocados por los mayores flujos de agua en temporadas de lluvias.

El promedio de plaguicidas de hidrocarburos alicíclicos para la temporada de estiaje, fue 6.95 ± 6.70 ng/g; valor ligeramente más alto que el reportado en la época de lluvias de 2008 (6.89 ± 4.67 ng/g) y presentaron un intervalo de concentraciones desde 0.4 ng/g hasta 21.1 ng/g. Por orden de magnitud las concentraciones detectadas fueron [α -BHC]>[δ -BHC]>[Lindano]>[β -BHC].

En la figura 4.14 se observa la frecuencia y magnitud de las concentraciones encontradas para los hidrocarburos alicíclicos en los sedimentos del sistema de canales de Xochimilco, las mayores concentraciones fueron para el compuesto α -BHC, con un valor promedio de 9.62 ± 5.65 ng/g. El α -BHC se registro en cinco sitios, 3 de ellos en ZSLT, siendo el S5 el que tiene las concentraciones más elevadas en las dos temporadas.

El α -BHC cuenta con 6 de las 8 concentraciones más elevadas para las dos temporadas muestreadas, sin embargo la segunda y tercera concentración más alta corresponde al δ -BHC. y se detectaron en la ZSLT y en el Canal Apatlaco, sitios relacionados con el cultivo de flores y plantas ornamentales (figura 4.14).

En temporada de lluvias, el α -BCH tuvo un intervalo de concentración de 4.01 ng/g hasta 11.6 ng/g y en temporada de estiaje de 0.7 hasta 21.1 ng/g, con un promedio de concentraciones de 10.30 ± 6.91 ng/g en época de estiaje y de 8.82 ± 2.78 ng/g en lluvias. Este compuesto se detectó en sitios distintos a los demás BHCs, ya que fue encontrado en los sedimentos de canales cercanos a los sitios de descarga de aguas a los canales de SLT y en la ZXC.

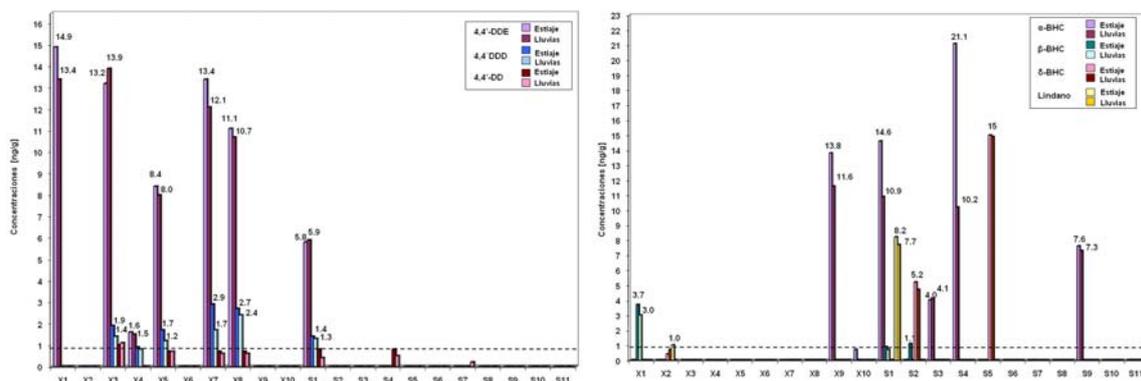


Figura 4.13. Concentraciones de plaguicidas, hexaclorociclohexanos y aromáticos en el sistema de canales de Xochimilco. Temporada de lluvias, 2008 y estiaje, 2009.

El δ -BHC se detectó en tres sitios, en forma similar al β -BHC, tanto en la ZSLT y como en Canal Apatlaco. Las concentraciones promedio fueron 6.67 ± 7.32 ng/g en lluvias y 6.86 ± 7.44 ng/g en estiaje. El β -BHC presentó su más alta concentración en canal Apatlaco, sitio donde se encontraron todos los plaguicidas alicíclicos, este compuesto se detectó en un intervalo de concentraciones de 0.7 ng/g a 3.7 ng/g, encontrándose en 3 sitios en temporada de estiaje (X1, S1 y S2) y en dos sitios en lluvias (X1 y S1).

El Lindano se presentó en dos sitios para la temporada de estiaje; en el canal Apatlaco-Urrutia [X2] en la ZXC y en el canal de CORENA [S1] en la ZSLT, estos valores presentaron variación para época de lluvias, solo detectándose en el Canal Apatlaco-Urrutia (X2), con una concentración promedio de 7.95 ± 0.35 ng/ y un valor de 1.00 ng/g, respectivamente.

Para todos los DDT's se observó el mismo comportamiento encontrado para los HCHs, aunque en mayor magnitud y frecuencia en la ZXC, como puede observarse gráficamente en la figura 4.13, el DDE tiene una mayor presencia en la ZXC, específicamente en la parte central, más relacionada con actividades agrícolas, como también en la parte suroeste, donde se encuentran las descargas de aguas tratadas y aguas negras de las poblaciones aledañas, a diferencia de las bajas o nulas concentraciones de estos compuestos detectadas para la ZSLT y la ZSGA.

El compuesto que presentó mayores niveles de concentración fue el DDE, con un intervalo de concentraciones para las dos temporadas desde 0.2 ng/g a 14.9 ng/g. El intervalo de concentraciones para el DDT y DDD, fue de 0.2 ng/g a 1.1 ng/g y 0.8 ng/g a 2.9 ng/g, respectivamente. La suma promedio de todos los DDT's es de 4.5 ± 5.0 ng/g para temporada de estiaje y 3.9 ± 4.8 ng/g en temporada de lluvias.

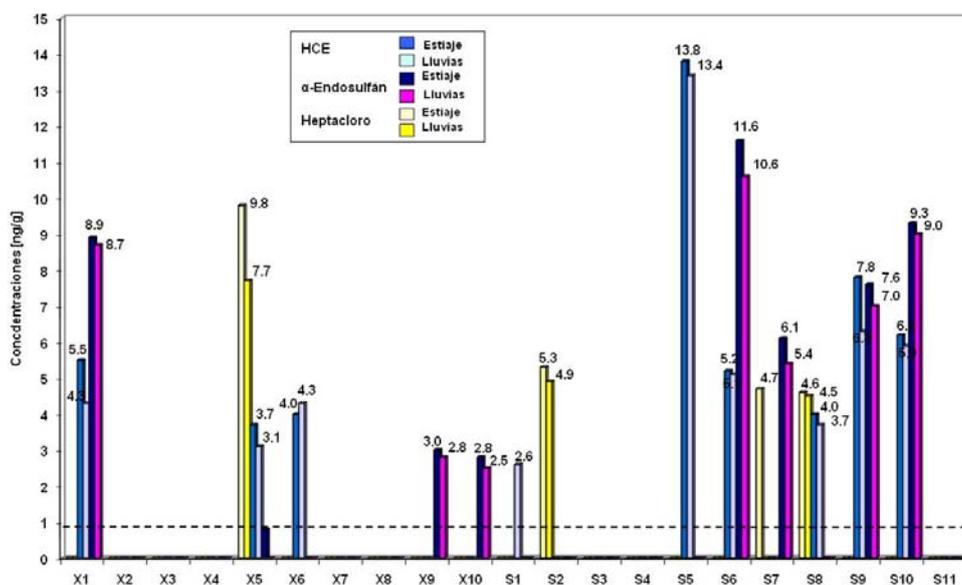


Figura 4.14. Concentraciones de plaguicidas organoclorados, hidrocarburos ciclodiénicos [HCE, Heptacloro y α-Endosulfán] en el sistema de canales de Xochimilco. Temporada de Lluvias, 2008 y estiaje, 2009

Se detectaron concentraciones para los plaguicidas de hidrocarburos ciclodiénicos, repartidos en toda el área de estudio, con un promedio para las dos temporadas de 5.27 ± 3.43 ng/g. Los compuestos se pueden ordenar en forma descendente de acuerdo a las concentraciones más altas como Dieldrín>HCE>α-Endosulfán>Heptacloro>Aldrín. El intervalo de concentraciones para la temporada de estiaje fue de 0.8 ng/g a 13.9 ng/g, con un promedio de 5.48 ± 3.66 ng/g. En contraste, el intervalo de concentraciones para la temporada de lluvias fue de 0.6 ng/g a 13.4 ng/g, con un valor promedio de 5.05 ± 3.44 ng/g.

Por otro lado, el Heptacloro se encontró en 3 (Lluvias) y 4 (Estiaje) sitios con una magnitud de concentración promedio de 5.93 ± 2.03 ng/g presentando valores muy similares en las dos temporadas muestreadas, mientras que para el HCE se obtuvieron concentraciones promedio de 6.41 ± 3.36 ng/g. Los Heptacloro's (HCE y Heptacloro) fueron detectados con mayor frecuencia en los canales intermedios de la ZSLT, ZSGA y en la las chinampas donde existe aun producción agrícola para la ZXC, el intervalo de concentración para las dos temporadas fue de 2.6 ng/g a 13.8 ng/g, donde los valores de HCE son mas altos a los detectados para el Heptacloro. El intervalo de concentración para el Heptacloro fue, en la temporada de lluvias, de 4.3 ng/g a 13.4 ng/g, contando con un promedio de 5.48 ± 2.86 y para la temporada de estiaje los valores se elevaron ligeramente desde 4.0 ng/g hasta 13.8 ng/g, con un promedio de concentración de 6.22 ± 2.96 ng/g.

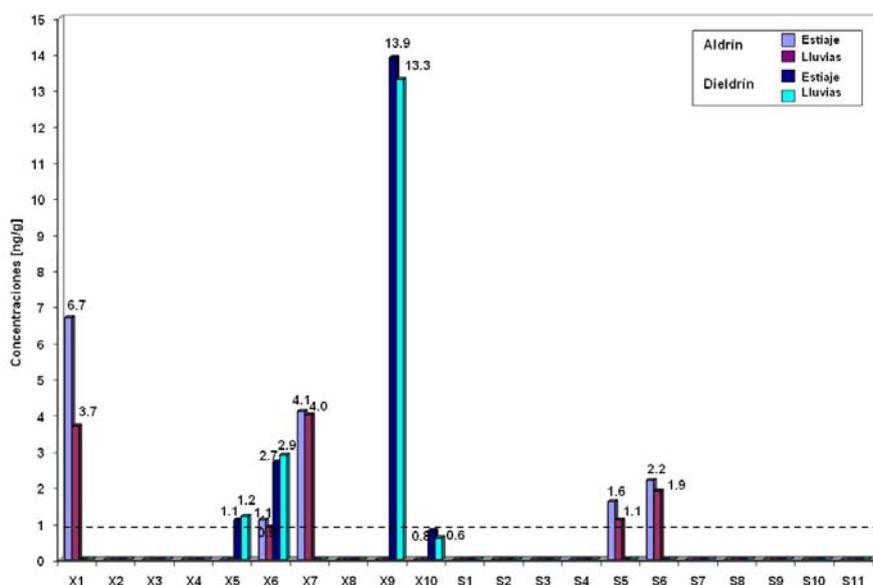


Figura 4.15. Concentraciones de plaguicidas organoclorados, hidrocarburos ciclodiénicos [Drines] en el sistema de canales de Xochimilco. Temporada de lluvias, 2008 y estiaje, 2009

Se encontraron concentraciones detectables de α -Endosulfán que van de 0.80 ng/g a 11.56 con una concentración promedio de 5.85 ± 2.87 ng/g, indicándonos su uso en chinampas e invernaderos, las concentraciones se centran en las áreas agrícolas de la ZSGA y en la ZXC. El intervalo de concentración en la temporada de lluvias fue de 2.50 ng/g a 10.6 ng/g, mientras que en temporada de estiaje el intervalo de concentraciones fue de 0.80 ng/g a 11.6 ng/g.

En la figura 4.15 se pueden observar las concentraciones detectadas en sedimentos para los Drines en la zona de estudio, mostrando como el Dieldrín fue detectado en la ZXC, tanto en los dos puntos muestreados dentro del Canal Apatlaco, como en la zona correspondiente a la mayor actividad agrícola de la ZXC, con valores promedio de 4.56 ± 5.64 ng/g. El Aldrín se detectó en 4 sitios con valores similares en temporadas muestreadas, aunque estas concentraciones se encuentran por debajo de las demás concentraciones encontradas para el grupo de los Drines, con un promedio de concentración de 2.73 ± 1.86 ng/g.

4.3.5. Análisis de varianzas por ANOVA y Wilcoxon

El análisis estadístico de los datos tuvo como primer objetivo conocer la semejanza entre los datos muestreados para temporada de lluvias y estiaje con el fin de saber si podría tratarse de poblaciones semejantes o si había suficientes diferencias entre los datos para considerarlos como concentraciones no semejantes. Primeramente se realizó un análisis de varianza (ANOVA), encontrando que los valores no cumplen con las condiciones de normalidad y homocedasticidad, por lo que se procedió a utilizar una prueba no paramétrica para la comparación de las medias de los grupos, el análisis se realizó por medio de t de Wilcoxon evaluar la igualdad de pares.

Pair of Variables	Wilcoxon Matched Pairs Test (Plaguicidas y Propiedades 2)				
	N Valid	T	Z	p-level	
ProfosLI & ProfosEst	21	1.00	3.11	0.001	Se acepta Ho
DiazinonLI & DiazinonEst	21	29.00	0.36	0.72	No se acepta Ho
M-ParationLI & M-ParationEst	21	13.00	1.78	0.08	No se acepta Ho
MalationLI & MalationEst	21	15.00	1.88	0.06	No se acepta Ho
ClorpirifosLI & ClorpirifosEst	21	1.00	1.46	0.14	No se acepta Ho
HCHSLI & HCHsEst	21	1.50	2.65	0.01	Se acepta Ho
Heptacloro´sLI & Heptacloro´sEst	21	11.50	1.91	0.05	Se acepta Ho
Drin´sLI & Drin´sEst	21	2.00	2.03	0.04	Se acepta Ho
Endosulfán´sLI & Endosulfán´sEst	21	0.00	2.52	0.01	Se acepta Ho
DDT´sLI & DDT´sEst	21	5.00	2.07	0.04	Se acepta Ho

Ho: se acepta que las dos muestras provienen de dos poblaciones de comportamiento semejante.

Cuadro 4.16. Prueba de t de Wilcoxon para comparación de medias poblacionales de concentración de OC y OP.

Para este análisis de t de Wilcoxon, los plaguicidas se dividieron en OC y OP, está considerando comportamiento ambiental de acuerdo a sus propiedades fisicoquímicas, los plaguicidas OC tienen prolongadas vidas medias con valores entre 0.5 hasta 20 años, son compuestos hidrofóbicos, solubilidades con un intervalo entre 0.011 a 50 [mg/L] y liposolubles, con coeficientes de adsorción ($\log K_{oc}$) de 3 a 4.37, mientras que los plaguicidas OP tienen tiempos de vida media menores de entre 6 hasta 250 días, valores de solubilidad más altos entre 1.39 hasta 1400 [mg/L] y menor liposolubilidad con $\log K_{oc}$ en el intervalo de 2 a 2.16, ver cuadro 1.3.

Además los OC fueron agrupados de acuerdo a los subgrupos definidos por los compuestos originales y sus metabolitos, por lo que se agruparon en DDTs (DDT, DDD y DDE), Heptacloros (Heptacloro y Heptacloro Epóxido), Drines (Aldrin, Dieldrín y Endrín), Endosulfanes (Endosulfan, Endosulfan sulfato), HCHs (Lindano, α , β y δ hexaclorociclohexano), con el objetivo de poder analizar el comportamiento de las concentraciones totales de estos "subgrupos" y ayudar a entender su comportamiento a partir de sus características y procedencia.

Para las concentraciones de plaguicidas se considero como hipótesis nula que se aceptará (no se rechazará) si las dos muestras provienen de la misma población y será rechazada la hipótesis alternativa de que las medias de las concentraciones pertenecen a grupos de datos distintos, con la hipótesis nula se confirmó para todos los OC, ya que las concentraciones encontradas tuvieron valores semejantes en las dos temporadas y se detectaron en prácticamente los mismos sitios.

En cuanto al análisis de medias para los plaguicidas OP, se encontró que existieron diferencias significativas entre los valores encontrados en época de lluvias y estiaje, es probable que las propiedades fisicoquímicas de los compuestos OP influyeron en permanencia y dinámica en los sedimentos del sistema de canales. Los tiempos de vida media bajos para los OP son fundamentales para encontrar semejanzas en los datos encontrados a lo largo del tiempo, y probablemente estas propiedades influyeron en el análisis de t de Wilcoxon. Exceptuando el profos, los demás compuestos no pueden relacionarse significativamente para las temporadas muestradas.

Discusión:

Los sedimentos son considerados como “sumideros” y uno de los mejores medios para darles seguimiento a largo plazo (Ali et al., 2014; Malik et al., 2014). Cantidades significativas de OC tienden a acumularse en los sedimentos debido a su hidrofobicidad y baja solubilidad en agua, además de su capacidad para asociarse a las partículas, sobre todo en presencia de materia orgánica (Kucuksezgin y Tolga Gonul , 2012), pero este fenómeno se ha encontrado tanto para los plaguicidas OC (Iwata et al., 1995; Darko et al., 2008), como con los plaguicidas OP (Li et al., 2014), donde al igual que lo encontrado en este estudio, los plaguicidas OP tienen presencia en los sedimentos y sus valores a lo largo del tiempo se asemejan, lo que confirmaría el papel de los sedimentos en la retención de plaguicidas.

Los sedimentos actúan como sumideros temporales y a largo plazo para muchos de contaminantes antropogénicos y en consecuencia actúan como la fuente de estas sustancias en el medio acuático y la biota. Debido a las características hidrófobas de los OC, su baja solubilidad y alta afinidad por diferentes superficies que incluye materia orgánica y arcillas, es probable encontrarlos en los sedimentos de ecosistemas acuáticos aun cuando su vertido haya cesado tiempo atrás (El Nemr et al., 2012).

Los datos encontrados para el Profos no existen diferencias significativas entre los datos encontrados para época de lluvias y secas muestreados, lo que significa que es probable que este compuesto se encuentre estable en los sedimentos del área. El profos tiende a distribuirse en forma vertical dentro del terreno donde fue vertido (Smelt et al., 1977), sin embargo hay evidencia de este plaguicida puede transportarse horizontalmente hacia sitios más lejanos del área de aplicación, debido a los flujos de agua provocados por el riego (Berenzen et al., 2005; Garratt et al., 2002), este comportamiento es semejante a lo encontrado en los sedimentos de Xochimilco, ya que se pudieron detectar en los sedimentos y se encontró un comportamiento semejante para las temporadas muestreadas. En un estudio para dos ríos de Jamaica, se pudo detectar el Profos en los sedimentos del caudal, con concentraciones de 1.38 y 1.98 ng/g, determinándose que procedían de los cultivos contiguos, lo que indica su traslado desde los cultivos hasta el lecho de los ríos, su estabilidad temporal y su afinidad por los sedimentos presentes (Witter et al., 1999).

La persistencia de profos puede llegar hasta 70 días (Linders et al., 1994). Este compuesto es muy estable en agua a pH 7 pero se hidroliza rápidamente a pH 9 (Worthing, 1987). Para ecosistemas acuáticos, el plaguicida Profos, al encontrarse con sedimentos ricos en materia orgánica y con pHs entre 6.8 y 7, es probable que encontrara condiciones propicias para absorberse en los sedimentos y con estabilidad suficiente para permanecer por periodos largos en la estructura de los mismos (Singh et al., 1991; Haque et al., 1977).

4.3.6. Análisis de comportamiento de plaguicidas

Se puede observar un comportamiento similar en las dos temporadas de muestreo, encontrando agrupamientos para estaciones de canales cercanos con dos grupos importantes dentro del sistema de canales de Xochimilco. Las estaciones X7, X3, X8 y X4, se enmarcan en un espacio de agricultura mixta y con cercanía a la zona conurbada del centro histórico de Xochimilco, lo que implica una influencia de las actividades urbanas y las descargas furtivas de aguas negras, además de ser el espacio principal de tránsito de embarcaciones turísticas. Las estaciones S1, S4, S6, S7, S8, S10 y S11 son estaciones ubicadas principalmente en el área agrícola de las chinampas de ZSLT y ZSGA, son puntos en la parte central, este agrupamiento queda definido por actividades agrícolas, es un área que sigue dedicada a la producción de hortalizas y plantas ornamentales, manteniendo características similares.

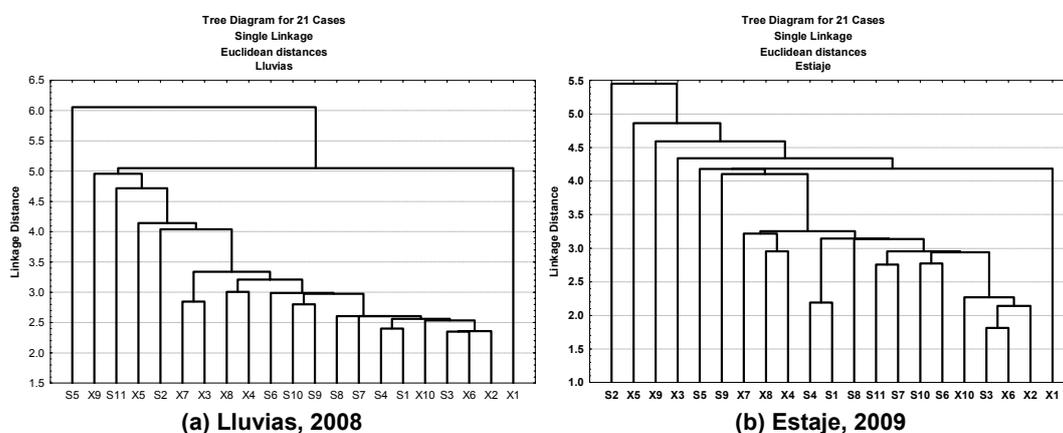


Figura 4.16. Análisis clúster para plaguicidas organofosforados y parámetros fisicoquímicos

En el análisis de componentes principales, correspondiente a la figura 4.17, se puede observar un comportamiento semejante entre las concentraciones de Endosulfan's y DDT's y los valores correspondientes a por ciento de Corg evaluado para todos los puntos muestrados, mientras que las relaciones encontradas entre las arcillas, Drines, HCHs y Clorpirifos no pudieron corroborarse en las dos temporadas muestreadas.

Por otro lado, en el análisis de componentes principales para todas las variables evaluadas de acuerdo a cada una de las estaciones muestreadas, se encontraron similitudes en grupos de estaciones observadas en el análisis descrito en la figura 4.16. Las estaciones de muestreo X6, X7, X2, X3 y X10 tienen un comportamiento estadístico semejante y están ubicadas geográficamente cercanas, dentro de la ZXC. Así mismo, se observaron similitudes en las estaciones S1, S3, S4, S6 y S10, ubicadas en la ZSGA y ZSLT, donde existen exclusivamente actividades agrícolas, este agrupamiento también coincide con lo encontrado dentro del análisis clúster.

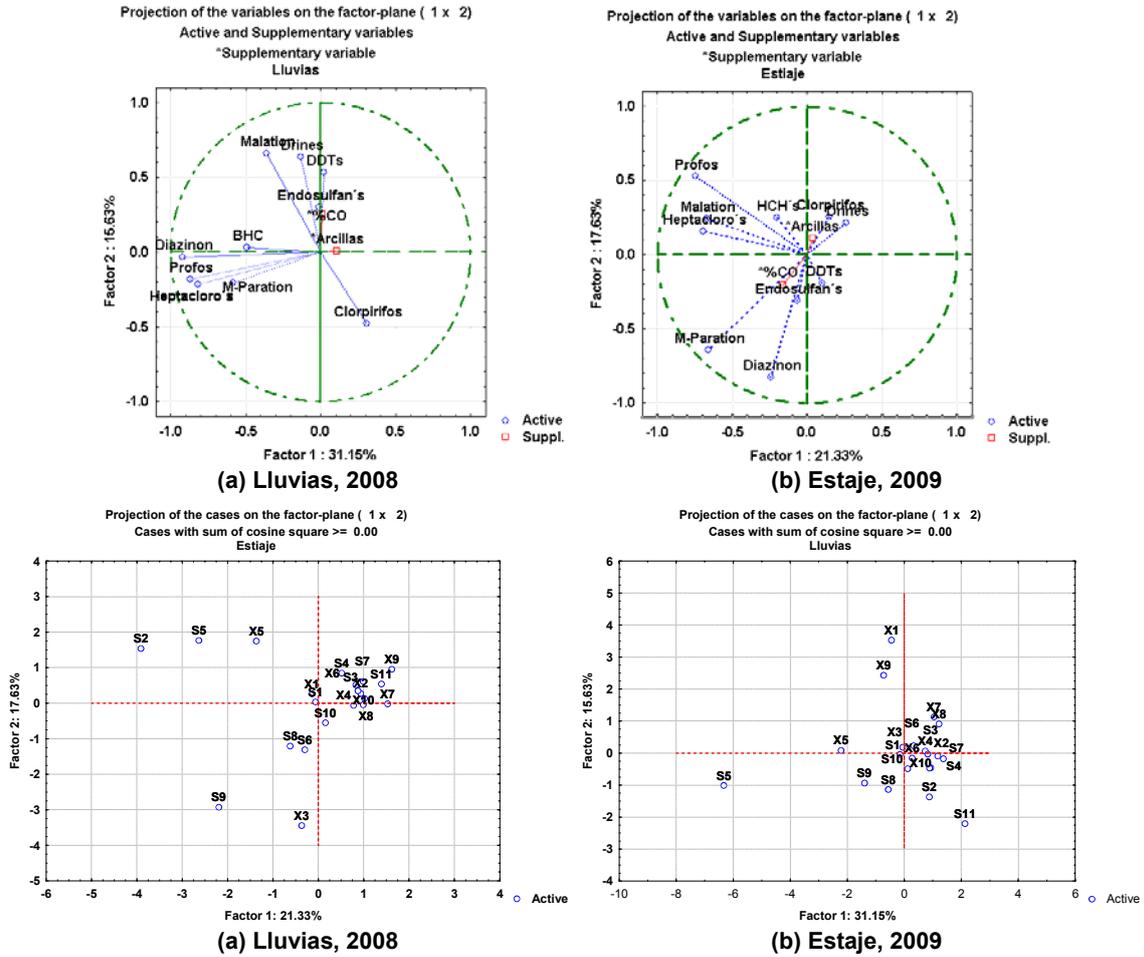
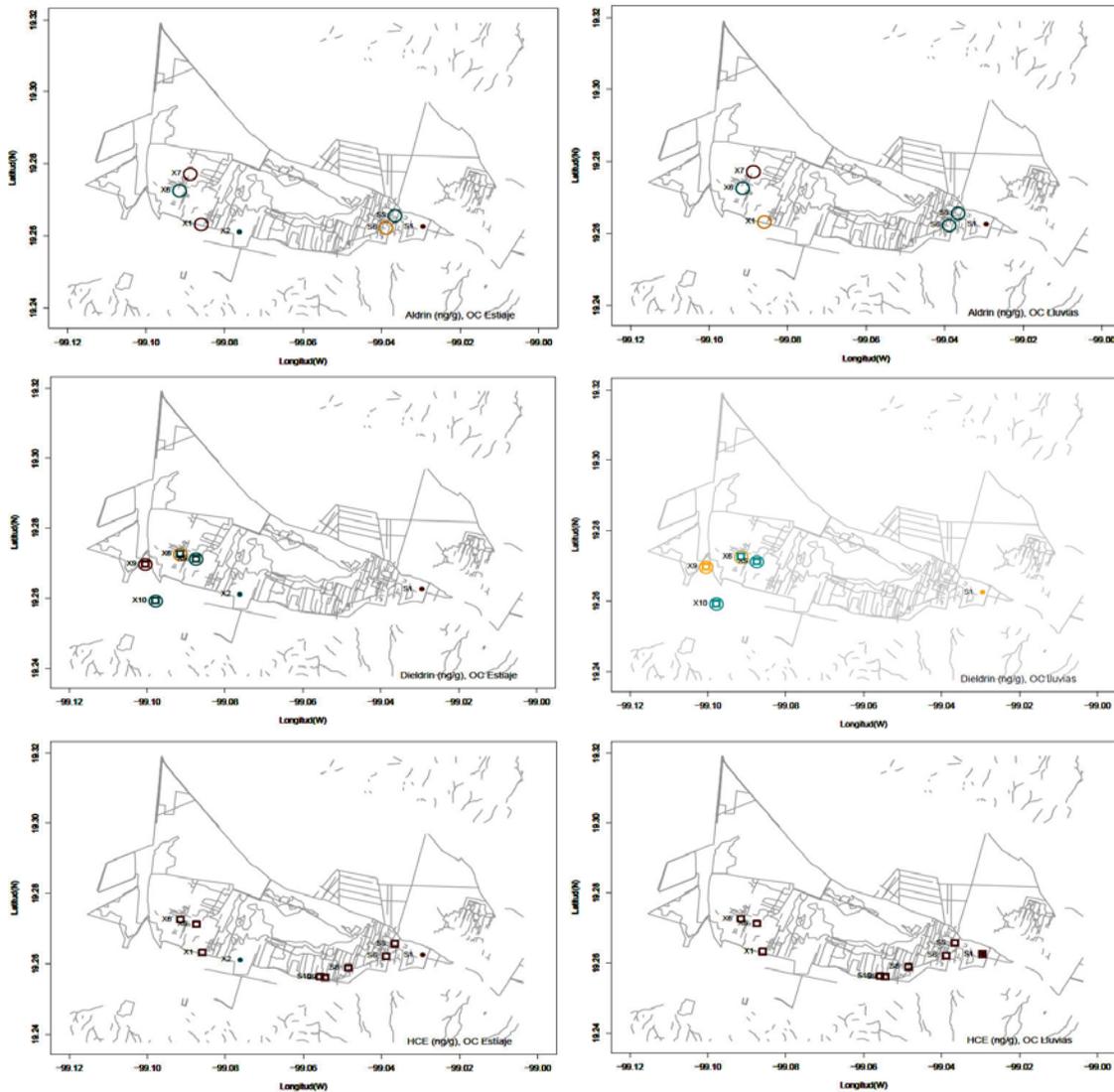


Figura 4.17. Análisis de Componentes Principales para los OP y OC detectados.

4.3.7. Discusión sobre los riesgos asociados

El análisis de riesgos potenciales por exposición a los plaguicidas en sedimentos se realiza con dos tipos de tratamiento, como lo establecido por Qu y colaboradores (2011). El primero es un análisis cualitativo que constó de un evaluación sistemática de contraste entre los valores encontrados y los valores establecidos en los criterios internacionales, revisados en la literatura y en los niveles frontera establecidos a nivel internacional (ver cuadro 1.8). Como segundo tratamiento se realizó un análisis cualitativo para todos los demás compuestos encontrados y de los cuales no existen criterios o la información en literatura es escasa.



Círculo Azul $RQ \leq 1$; Círculo Amarillo $1 > RQ < 2$; Círculo rojo $RQ \geq 2$

Figura 4.18. Resultados espaciales del análisis cuantitativo para los plaguicidas organoclorados, hidrocarburos ciclodiénicos en el sistema de canales de Xochimilco.

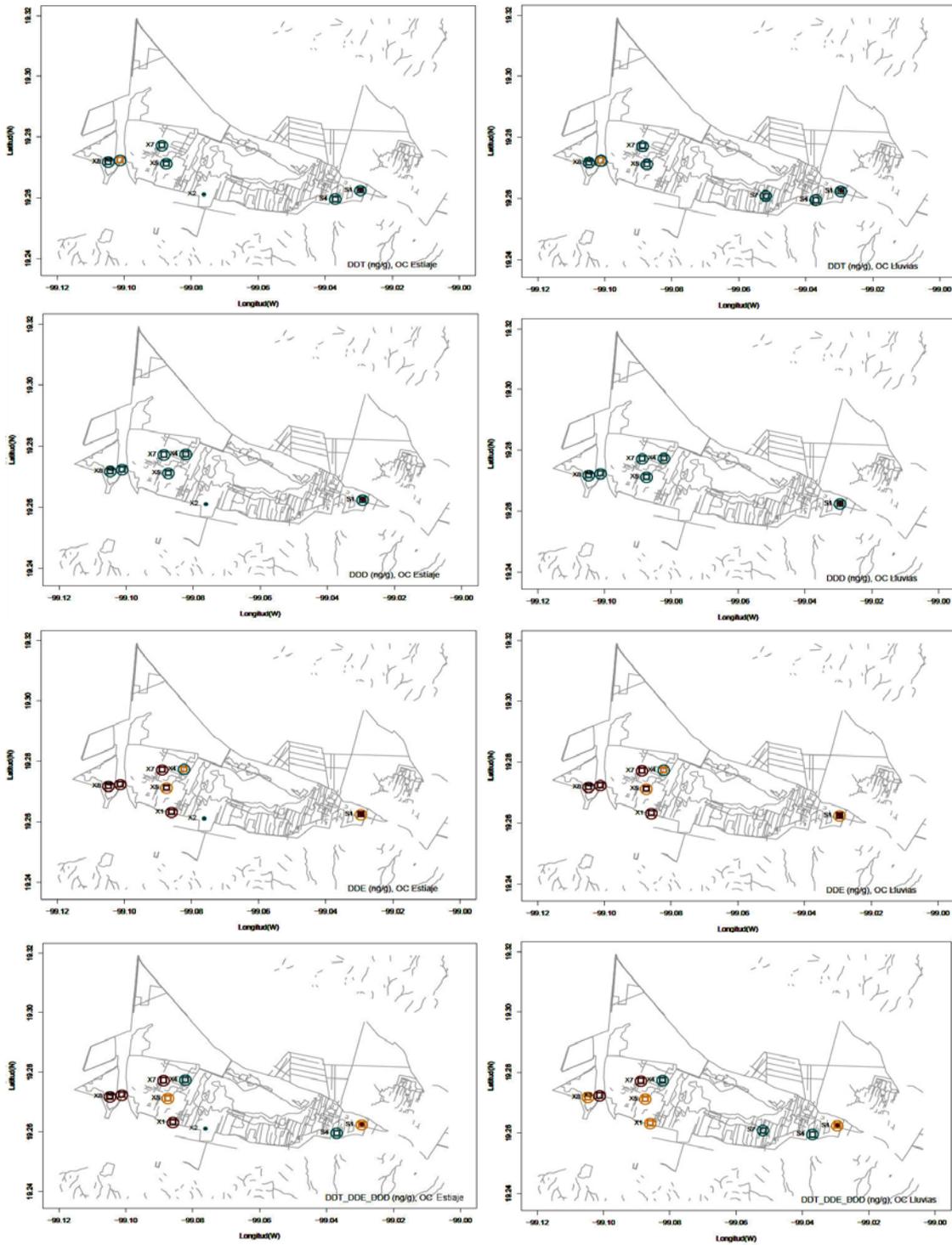
Análisis Cuantitativo

Existe riesgo que las concentraciones presentes en los sedimentos de los plaguicidas OC originales, tales como el DDT, Lindano, Aldrín o sus metabolitos puedan provocar daños a niveles tróficos superiores en sistemas acuáticos en humedales, como lo es el situado en Xochimilco. Esta situación es un asunto de mucha preocupación a nivel mundial y la probable razón de las concentraciones encontradas es la acumulación por escorrentía superficial de los sitios de cultivo hacia los canales (Sarma and Saikia, 2010; Mishra, K, Sharma, RC, Kumar, S., 2013).

Los plaguicidas considerados en los valores umbral del cuadro 1.8 son los que se consideraron para este análisis cualitativo, los plaguicidas contemplados en este análisis fueron el α -BHC, β -BHC, Lindano, Aldrín, Endrín, Heptacloro, HCE, DDE, DDD, DDT, suma [DDT+DDE+DDD], Malatión. Este enfoque utiliza las concentraciones umbral propuestas por MacDonald et al., (TEC), aunque los criterios de calidad en sedimentos de agua dulce basados en el "consenso" no están disponibles para todos los compuestos y difieren con los valores establecidos por otras instituciones, por lo que también se evaluó con respecto a los valores umbral de efectos probables (LEL) y los valores establecidos por el gobierno canadiense (ISQG). El enfoque seleccionado fue el método de cociente de riesgo (RQ), donde se utiliza la relación entre la exposición y las concentraciones de efecto como una evaluación de riesgo ecológico de los sedimentos contaminados. Si el valor resultante es mayor que uno, se pueden esperar efectos negativos potenciales hacia los receptores ecológicos (Chapman et al., 1997; Marcus et al., 2010). El riesgo ecológico para organismos benthicos como la D. magna son altos en ecosistemas establecidos en humedales, este riesgo supera el nivel de riesgo medio, mientras que los riesgos a organismos grandes como los peces son más bajos. Como resultado, el zooplancton debe elegirse como el organismo objetivo y organismo de protección en ecosistema de humedales, además de que representan el comienzo de la cadena trófica (Qu et al, 2011)

De acuerdo a los valores obtenidos de índice de riesgo ecológico RQ, se pueden apreciar mayores riesgos por la presencia de tres compuestos, el HCE (Heptacloro Epóxido), DDE y el Malatión, aunque también se encontraron otros compuestos como el Aldrín o la suma de DDT's con concentraciones riesgosas y valores de RQ altos. El HCE es el compuesto que presentó las concentraciones más altas y en consecuencia, los valores de RQ más altos, sobrepasando los niveles umbrales de efectos para todas las concentraciones encontradas en el sistema de canales de Xochimilco, con cocientes RQ por arriba de 2, estos valores de riesgo benthico se encuentran distribuidos, en su mayoría dentro de las chinampas de la ZSGA y la ZSLT.

La baja solubilidad en agua tanto del Heptacloro como del HCE provoca su acumulación en los sedimentos, es probable que las moléculas del HCE entren en contacto con microorganismos que viven en el bentos, llegando a bioacumularlo y provocando efectos adversos. Aunque también existe la probabilidad de que, al contar con un factor de bioconcentración (BFC) alto, el HCE sea acumulado y transferido a organismos mayores en la cadena trófica, según Lu y colaboradores (2000), tiene un $\log K_{ow}$ de 3.65 y un $\log BFC$ de 4.16. Existen pocos estudios donde se ha evaluado la toxicidad del HCE en anfibios (Kaiser y Dunham, 1972; Juarez y Guzmán, 1984; Boncompagni et al., 2004; Fenoglio et al., 2009) pero se sabe que los anfibios cuentan con una piel delgada y permeable que provoca la interacción directa del organismo con los constituyentes del ambiente acuático, incluyendo el HCE, lo que afecta al hígado, piel ventral, sangre y efectos severos en anfibios de estadios tempranos.



Círculo Azul $RQ \leq 1$; Círculo Amarillo $1 < RQ < 2$; Círculo rojo $RQ \geq 2$

Figura 4.19. Resultados espaciales del análisis cuantitativo para los plaguicidas organoclorados, hidrocarburos aromáticos en el sistema de canales de Xochimilco.

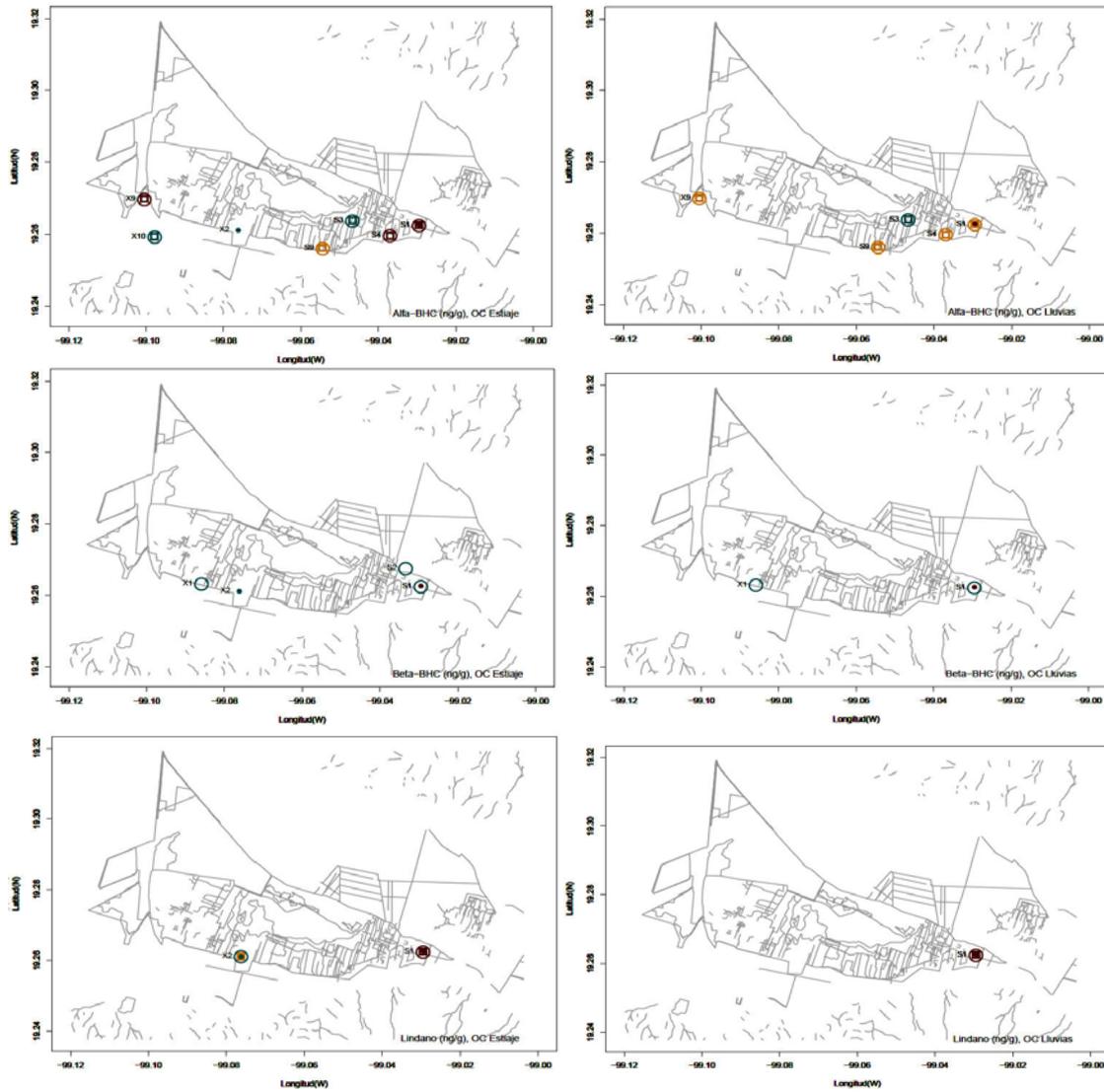
El DDE es otro compuesto que presentan riesgos para las comunidades bénticas del sistema de canales de Xochimilco con RQ's por arriba de 1 y por encima de 2 para la mayoría de los sitios cuantificados. Estos riesgos se encuentran situados en mayor medida dentro de la ZXC, los riesgos se confirman con los valores de RQ para la suma de DDT's, con valores arriba de 1 en la mayoría de los sitios donde se cuantificó el DDT y sus compuestos de degradación, con valores que representan mayores riesgos en la ZXC. El DDE tiene un log K_{ow} de 3.65 y un log FBC de 4.16 (Lu et al., 2000), lo que permite su bioacumulación en organismos y su biomagnificación a niveles tróficos más altos. Las concentraciones cuantificadas de DDE para el sistema de canales de Xochimilco fueron de 8.0 ng/g a 13.9 ng/g en época de lluvias (2008) y 1.6 ng/g a 14.9 ng/g en época de estiaje de 2009, valores que rebasan los umbrales establecidos. Para el DDT se encontraron concentraciones de 0.2 ng/g hasta 1.1 ng/g, en época de lluvias y de 0.7 ng/g hasta 1.00 ng/g, para época de estiaje.

El DDE, así como el DDT, son compuestos inmunosupresores y llegan a aumentar la susceptibilidad a ciertas enfermedades. En la naturaleza, existen casos de alta mortalidad por enfermedades infecciosas en ballenas beluga (*Delphinapterus leucas*) y delfines mulares (*Tursiops truncatus*) expuestos a altos niveles de compuestos OC, incluyendo DDE (De Guise et al., 1995; Lahvis et al., 1995).

El DDE tiene como toxicidad de referencia la narcosis (Lotufo et al, 2000) y otros efectos tóxicos específicos, que incluyen neurotoxicidad (Tiedeken y Ramsdell, 2010), efectos en el desarrollo (Hwang et al., 2004) y anti-androgenicidad³ (Baatrup y Junge, 2001). También se ha estudiado la toxicidad acuática en larvas y adultos de krill antártico (crustáceo), encontrado que la absorción por exposición oral puede ser importante (Poulsen et al., 2011; Poulsen et al., 2012^a; Poulsen et al., 2012^b), esta acumulación en especies polares es similar a la que se presentaría en especies de climas cálidos (Borgå et al., 2002).

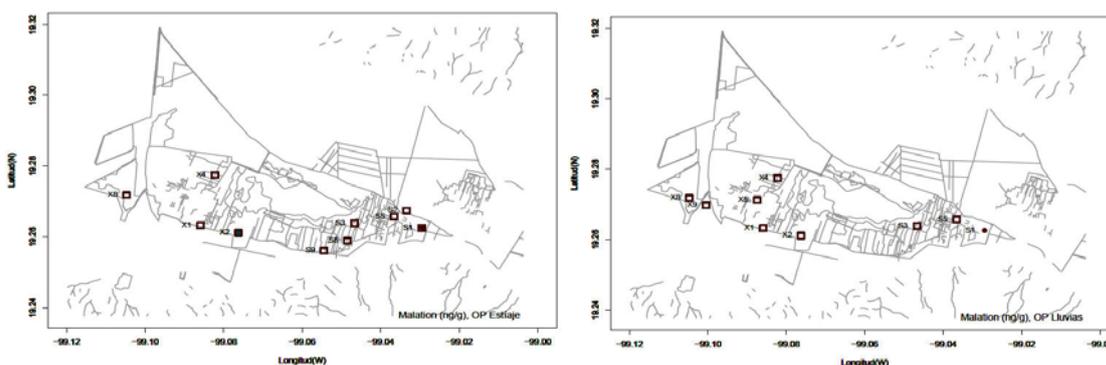
El siguiente compuesto que tuvo concentraciones altas y sobrepaso los umbrales de efectos establecidos, con los riesgos ecológicos (RQ) para la comunidad béntica inherentes fue el α -BHC. Los valores de RQ se mantuvieron, en su mayoría en el intervalo de 1 a 2, lo que quiere decir que son concentraciones que sobrepasan los valores de referencia aunque los dos compuestos anteriores presentaron valores de concentraciones 2 o más veces mayores. Los valores de α -BHC que sobrepasan los umbrales de referencia se encuentran, en su mayoría en la ZSLT, aunque también podemos observar riesgos para la ZSGA. El α -BHC tiene una baja solubilidad en agua con 17 mg/L un log K_{ow} de 3.89 y un log FBC de 4.16 (Lu et al., 2000), lo que permite su acumulación en los sedimentos y, eventualmente su bioacumulación en organismos acuáticos.

³ Inhibe o previene la acción de las hormonas masculinas.



Círculo Azul $RQ \leq 1$; Círculo Amarillo $1 > RQ < 2$; Círculo rojo $RQ \geq 2$
Figura 4.20. Resultados espaciales del análisis cuantitativo para los plaguicidas organoclorados, hidrocarburos alicíclicos en el sistema de canales de Xochimilco.

Por otro lado el α -hexaclorociclohexano (α -HCH) es un contaminante orgánico volátil cuya distribución en los océanos del mundo que se ve afectado fuertemente por la temperatura del agua, reflejado por la Ley de Henry (Li et al., 2002). Alrededor de 6 millones de toneladas de α -HCH fue liberado al ambiente en latitudes medias y en los trópicos entre los años 1940 y 2000, como un importante componente del HCH técnico (Li y Macdonald, 2005). Debido a su alta presión de vapor, el α -HCH entra rápidamente a la atmósfera, donde se transporta a larga distancia, y tiende a redicolverse en aguas frías como las del Océano Ártico (Iwata et al., 1993; Oehme et al., 1996). La exposición del α -HCH representa riesgos al ambiente y a los organismos vivos, ya que es un compuesto persistente, bioacumulable y tóxico (Hargrave et al., 2000; Willett et al., 1998; Prasad et al., 1995). Entre las reacciones a nivel bioquímico que se han reportado para el HCH tenemos la homeostasis del calcio, interferencia en la comunicación intercelular, trastornos endocrinos, y cáncer (Olivero - Verbel et al., 2011). La carga total de α -HCH en el Océano Ártico se estimó en $\sim 27\,700$ toneladas entre el intervalo de 1945-2000, aproximadamente el 0.4 % del total liberado, con las concentraciones más altas en agua superficial, en el Beaufort Gyre y la cuenca central de Canadá (Carmack et al., 1997; Li et al., 2004; Macdonald et al., 2000).



Círculo Azul $RQ \leq 1$; Círculo Amarillo $1 < RQ < 2$; Círculo rojo $RQ \geq 2$

Figura 4.21. Resultados espaciales del análisis cuantitativo para el Malatión en el sistema de canales de Xochimilco

Los demás compuestos BHC's, tuvieron algunas concentraciones por encima de los límites establecidos. Los valores de concentración más altos detectados para el Lindado (γ -BHC) en el área de estudio fue de 7.7 ng/g (lluvias) y de 8.4 ng/g (estiaje), valores por encima del límite de 2.37 ng/g, estas concentraciones los rebasan más de 3 veces, lo que significa probables daños dentro del ecosistema béntico de los canales de Xochimilco. Los demás valores detectados en el sistema de canales de Xochimilco para los isómeros de BHC se encuentran también por encima de lo establecido como umbral de efectos bénticos adversos, ya que se encontraron valores de concentración máximos para el α -BHC 13.8 ng/g, en β -BHC 3.7 ng/g y δ -BHC 15.0 ng/g.

Para el Malatión los valores de RQ encontrados rebasan por más de 2 el valor umbral de efectos, lo que significa probables efectos negativos para organismos bénticos. Estos riesgos corresponden, en su mayoría a los canales de la ZXC, particularmente, los valores más altos se observaron en el Canal Apatlaco, que es un canal con actividades de pesca, de agricultura florícola y con casas habitación en los alrededores, lo que aumenta los probables efectos negativos relacionados con las concentraciones de Malatión

encontradas. Es probable que estas concentraciones y valores de RQ altos, puedan afectar a organismos acuáticos de niveles tróficos más elevados, ya sean las especies introducidas, como la tilapia, o especies endémicas, como el ajolote (*Ambystoma mexicanum*).

El Malatión cuenta con $\log K_{ow}$ de 2.89 y un $\log FBC$ de 1.10 para carpas comunes (Mackay, 2006). Existe poca información sobre los efectos genotóxicos de los plaguicidas en anfibios, sin embargo, en pruebas de laboratorio se han encontrado correlaciones positivas de que la exposición a plaguicidas ha provocado efectos negativos de exposición en anfibios, presentando alteraciones en el material genético o en sus componentes asociados (Clements et al., 1997; Campana et al., 2003; Lajmanovich et al., 2005; Giri et al., 2012^a). Además, el Malatión inhibe las funciones endocrinas y el sentido del olfato, que ayuda en la ingesta de alimentos, lo que conduce finalmente a retraso de crecimiento de los peces (Lal et al., 2013).

Analisis Cualitativo

El Clorpirifos provoca una toxicidad sistémica a través de la inhibición de la acetilcolinesterasa, en un principio se pensó que este mecanismo proporciona un índice de predicción de los efectos por exposición, mientras que ahora es evidente que su capacidad de provocar neurotoxicidad implica múltiples mecanismos, muchos de los cuales operan a dosis por debajo del umbral de inhibición de la colinesterasa (Casida y Quistad, 2004; Slotkin, 2005; Costa, 2006). El Clorpirifos cuenta con un nivel moderado de hidrofobicidad y una fuerte afinidad por la materia orgánica y sedimentos/suelos ($\log K_{ow}=4.82$ y un $\log FBC$ de 3.18 para carpas comunes (Mackay, 2006). Este compuesto tiene una vida media variable, desde unos días hasta años, dependiendo del tipo de ecosistema y potencial redox; cuenta con vidas medias bajas asociadas con ambientes aeróbicos. La degradación del clorpirifos produce como su principal metabolito al 3,5,6-tricloro-2-piridinol (TCP), que es un compuesto menos tóxico pero con mayor movilidad en los ecosistemas acuáticos. Los principales mecanismos de degradación del clorpirifos en sistemas naturales incluyen la descomposición biológica y la hidrólisis catalizada por metales, oxidación y la fotólisis (Gebremariam y Beutel, 2010).

El Clorpirifos se utiliza para controlar moscas, mosquitos y plagas domésticas (Ambali et al., 2009) y para el combate de plagas en cultivos de todo el mundo (Mansour y Mossa, 2010; Joshi et al., 2007). El Clorpirifos se encontró en pocas estaciones dentro del sistema de canales de Xochimilco, se detectó tan solo en tres estaciones en época de estiaje, con concentraciones que van de 0.57 ng/g a 1.49 ng/g en temporada de lluvias y de 1.82 ng/g a 3.78 ng/g para la temporada de estiaje.

Existe una relación entre la presencia de Clorpirifos y la reducción de poblaciones de anfibios a nivel local (Fellers et al., 2004) y regional (Sparling et al., 2001; Davidson et al., 2001). Entre los efectos que provoca el Clorpirifos se encuentran la inhibición de la acetilcolinesterasa (Tripathi y Srivastav, 2010), toxicidad testicular (Kalender et al., 2012), toxicidad reproductiva (Farag et al., 2010), hematotoxicidad (Demir et al., 2011), toxicidad en el desarrollo (Breslin et al., 1996), cardiotoxicidad (Bas y Kalender, 2011), disfunción hepática (Goel et al., 2006) y neurotoxicidad (Khokhar y Tyndale, 2012).

Robles-Mendoza y colaboradores (2009) observaron daños por la presencia de Clorpirifos en el 100% de las larvas de *Ambystoma mexicanum* de Xochimilco, expuestas a concentraciones de 2.5 mg/L. También observaron que más allá de los niveles de

concentración y la intensidad de los contaminantes, la edad del organismo se vuelve determinante para ejercer un efecto adverso. El Clorpirifos puede afectar la formación de las larvas de *Ambystoma mexicanum*, reduciendo su capacidad de nadar, escapar de los depredadores y su alimentación, deteriorando el desarrollo de larvas y afectando su supervivencia.

El M-Paratión se metaboliza rápidamente en la mayoría de los organismos, lo que resulta en bajos FBC tras exposición aguda. El primer efecto del M-Paratión en organismos vivos es la inhibición irreversible de la actividad de la AChE, lo que conduce a la acumulación de acetilcolina en la hendidura sináptica, lo que deriva en efectos neurotóxicos (Rubin et al., 2002). Se ha observado que el M-Paratión provoca estrés oxidativo por agotamiento de antioxidantes o genera una excesiva producción de especies reactivas de oxígeno (ROS), o ambos, lo que conduce a la peroxidación lipídica, daño en el ADN y oxidación de proteínas (Celik y Suzek, 2008). Además, M-Paratión causa daños tales como mutaciones genéticas, alteraciones cromosómicas y daños en el ADN e induce toxicidad reproductiva (Dearfield et al., 1999; Salazar-Arredondo et al., 2008). En Xochimilco se observaron entre 0.48 ng/g a 2.36 ng/g para época de lluvias, y de 0.51 ng/g a 7.07 ng/g, siendo que el compuesto. Las personas expuestas M-Paration muestran efectos de estimulación colinérgica tales como sudoración, mareos, vómitos, diarrea, convulsiones, dolores abdominales, calambres, orina, incontinencia, problemas del corazón, respiratorios e incluso la muerte (Karalliedde et al., 2001). En campo de cultivo con sistemas de producción tradicionales de los países en desarrollo se ha observado una gran exposición de los agricultores por el M-paration (Jirachaiyabhas et al., 2004). Además, su bajo costo y alta eficacia han llevado a su uso en forma doméstica y en el comercio ilegal (García et al., 2003 y Ruckart et al., 2004). También se ha observado que causa daños en el DNA (Bartoli et al., 1991) y su exposición afectar el desarrollo y reproducción en macroinvertebrados tales como el *Girardinichthys multiradiatus* (Arellano-Aguilar et al., 2009).

Existen pocos estudios sobre la exposición del M-Paratión en organismos de hábitats naturales. Aunque el M-Paratión es ligeramente soluble en agua a pH 7 (55-60 ppm), lo que afecta su movilidad en el agua y su capacidad para lixiviarse o solubilizarse en la fase acuosa de un sistema agua-suelo con un log Kow de 2.68 (Mackay, 2006). Los factores mas predominantes en la absorción de M-Paratión en el suelo/sedimento son el contenido de materia orgánica y la capacidad de intercambio catiónico. Estudios han demostrado que, en la mayoría de los casos, el M-Paratión no presenta mucha movilidad, por lo que no se transporta grandes distancias sino permanece cerca de la superficie donde fue aplicado (Albanis et al 1988^a, 1988^b; McLean et al 1988). Una probable explicación de la baja movilidad es que el M-Paratión se degrada rápidamente en las distintas matrices ambientales sin dar tiempo para que ocurra una migración significativa.

Estudios realizados en camarón *Litopenaeus vannamei* sugieren que una concentración de 0.1 mg/g de M-Paratión, en ensayos de interacción bacterias-plaguicida, es capaz de inducir la mortalidad del 11.1% de la población en 10 días de exposición, además provoca la inhibición de la acetilcolinesterasa (AChE) del 57.12% de la población (Roque et al., 2005). La mortalidad acumulada se incrementó significativamente ($P < 0,01$) en el tratamiento por exposición combinada de M-Paratión y la bacteria *vibrio parahaemolyticus* (35.19%) en comparación con M-Paratión o *vibrio parahaemolyticus* en forma individual (9.26% y 7.41%, respectivamente). El M-Paratión es altamente tóxico para organismos invertebrados acuáticos, con un LC50 que va de <1 mg a aproximadamente 40 mg/L (IPCS, 1993)

La introducción de M-Paratión en el medio acuático donde habitaban *Ranas Cyanophlyctis*, provocó mayores niveles de glucógeno dentro de su hígado y riñón, en comparación con los animales control. Sobre la base de la concentración de glucógeno, se concluyó que los riñones fueron el principal órgano de alojamiento de este plaguicida (Mudgall y Patil, 1987). Por otro lado, Mohanty-Hejmadi y Dutta (1981) encontraron efectos adversos por el uso del Metacid (DDT + M-Paratión, 50:50, w:w) en el desarrollo de la rana toro (*Rana tigrina*). Con concentraciones umbral de huevos, y renacuajos entre 0.00005 a 0.004 % de Metacid. Estos niveles son mucho menores que la dosis recomendada para la aplicación en el campo de Metacid (0.15%).

Un estudio de la USEPA (2006) indica que la principal vía de reducción del plaguicida M-Paratión en el agua es por adsorción en los sedimentos, encontrándose entre 10 y 100 veces más que en el agua (Smith et al., 1978). Aunque también tiende a acumularse dentro del tejido y grasa de los organismos, aun cuando cuenta con un tiempo de vida media bajo; por ejemplo, en leche bovina, el M-Paratión, se encontró 1.7 veces más que el BHC (Srivastava et al., 2008; Hernández et al., 2013). Por tanto, los riesgos por la presencia de este compuesto pueden ser importantes para organismos bénticos y especies que se alimentan directamente de organismos y plantas del fondo de los canales, como pueden ser el *Ambystoma mexicanum* o ajolotes, ya que, como muchos otros anfibios, pone sus huevos y una vez cumplido su desarrollo, los ajolotes salen del huevo como larvas, obteniendo oxígeno del agua (respiración branquial), la vida del *Ambystoma mexicanum* generalmente se desarrolla al fondo de los canales, donde es común que traguen pequeñas cantidades de sedimento en su afán para alimentarse de otros organismos.

Barnett (1983) y Cochran et al. (1995) observaron efectos adversos del plaguicida Profos en el hígado, también, Smith (1984), encontró que el hígado se congestionaba. Brown (1986) observó que una dosis de 1 mg/kg-día, administrada en perros, provocaba hepatotoxicidad. Por otro lado, se ha encontrado que el Profos provoca daños, tanto en tejidos como en órganos internos, con concentraciones en hígado desde 2.61 ng/mg, seguido de riñón con 1.21 ng/mg y, músculos con 0.14 ng/mg. Esto podría deberse a que el hígado es el sitio principal de desintoxicación y el riñón es responsable de la excreción de plaguicidas (Kaneko et al., 1997; Abbas, 2008).

El Profos puede ser absorbido en el tracto gastrointestinal, a través de la piel, y por inhalación de niebla y polvos, mientras que el valor de concentración letal a las 96 horas para organismos acuáticos tiene valores de alta toxicidad, para el Goldfish es de 13.6 mg/L, para el Bluegill (pez de agua dulce) 2.07 mg/L y para la trucha arcoíris es de 13.8 mg/L, mientras que para el pato salvaje la concentración es de 12.6 ng/mg y en ratas es de 62 ng/mg (IPCS, 1988; Tomlin, 1997). Una concentración de 8.6 mg/L causa la muerte a la mitad de la población de larvas de pejelagartos (*Atractosteus tropicus*), mientras que la máxima concentración sin efecto para estos organismos es de 10 µg/L. La concentración más baja en la cual se ha observado algún efecto es de 50 µg/L. A esa concentración, el efecto observado fue una reducción significativa ($p < 0.05$) en la actividad de la Colinesterasa (ChE). Por último una concentración de Profos de 400 µg/L causa la inhibición del 79% en la actividad ChE (Mena et al., 2012). Si bien, estos datos corresponden a concentraciones en agua, nos muestran que los valores encontrados en los sedimentos de Xochimilco, parecieran bajos para causar algún efecto en los organismos acuáticos, siendo que las concentraciones más altas, se encontraron en la ZXC, con valores de 0.41 ng/g a 6.22 ng/g para temporada de lluvias y de 0.32 ng/g a 8.90

ng/g para temporada de estiaje. Aunque su presencia es importante, al detectarse en el 61% de los sitios muestreados (13 de 21 sitios).

Debido a sus propiedades químicas, el Heptacloro se considera un contaminante orgánico persistente como muchos otros plaguicidas organoclorados. Sus concentraciones en matrices ambientales, como el suelo, tienden a permanecer por largos períodos de tiempo (Huber, 1993), aun a concentraciones relativamente pequeñas (ppm). En estudios de campo se ha reportado que la vida media del Heptacloro es de 250 días (Augustijn-Beckers et al., 1994). Sin embargo, se han detectado trazas de Heptacloro en suelos incluso 14 o 16 años después de su aplicación. Esta presencia continua, a pesar de la baja movilidad de la sustancia, y como, se observa con otros compuestos persistentes, tiende a transportarse en el ambiente con el tiempo, lo que representa un riesgo de contaminación de aguas superficiales, aguas subterráneas y ecosistemas acuáticos (OMS, 2006).

Las concentraciones de HCE para época de lluvias fueron de 2.6 a 13.9 ng/g y para época de estiaje de 3.7 ng/g a 13.8 ng/g representando probables riesgos a las comunidades bénticas, al encontrarse por encima del valor límite planteado, que es de 2.47 ng/g, valor 5 veces por encima de los valores que pudiesen provocar riesgos para las comunidades bénticas en los sedimentos. El principal metabolito del Heptacloro es el Heptacloro Epóxido (HCE), un producto de oxidación en muchas especies animales y vegetales. Se considera más tóxico que su compuesto de origen debido a su degradación más lenta y en consecuente mayor persistencia (ATSDR, 1993). La baja solubilidad en agua del Heptacloro y Heptacloro Epóxido provoca una fuerte afinidad a los sedimentos y bioacumulación en organismos terrestres y acuáticos, principalmente peces y moluscos, probablemente el más sensible entre las especies animales (Schimmel et al., 1976, OMS, 2006).

La exposición al Heptacloro y su metabolito HCE se realiza por ingestión de sedimentos, partículas u pequeños organismos del bentos, por contacto directo con la piel o por inhalación. Los plaguicidas Heptacloro y HCE son compuestos de moderada a alta toxicidad por vía oral y moderadamente tóxicos por vía dérmica (Kidd y James, 1991). Después de su adsorción, el tejido adiposo, el hígado, el riñón, el tejido muscular y el sistema nervioso central representan los principales lugares de alojamiento para el Heptacloro y HCE. Ambos tienen una vida media larga, especialmente en tejido adiposo, donde pueden permanecer durante meses o años, o eventualmente, llegar al torrente sanguíneo y posteriormente al hígado.

Los efectos tóxicos de ambos compuestos se han estudiado en animales de laboratorio, principalmente en mamíferos como roedores, perros, cerdos y conejos (PHG, 1999). Estas investigaciones han demostrado que los órganos blanco para el HCE son el hígado y el sistema nervioso central (ATSDR, 1993 y la IARC, 1979), aunque los efectos tóxicos se han observado también en otros órganos.

La carcinogenicidad del Heptacloro y HCE siguen en debate, aunque numerosos estudios han indicado que ambos compuestos son agentes promotores del crecimiento de tumores, sobre todo en los hepatocitos (Epstein, 1976; Reuber de 1987; Adeshina y Todd, 1991; IARC, 2001). En estudios in vitro también se han investigado los probables mecanismos carcinogénicos de estos compuestos en los hepatocitos, células hematopoyéticas y queratinocitos (Chuang y Chuang, 1998; Rought et al., 2000; Hansen y Matsumura, 2001; Okoumassoun et al., 2003; Ledirac et al., 2005).

Pocos estudios han evaluado la toxicidad del Heptacloro y HCE en anfibios (Kaiser y Dunham, 1972, Juárez y Guzmán, 1984, Pauli et al., 2000 y Boncompagni et al., 2004) a pesar de que los organismos acuáticos y terrestres son adecuados bioindicadores de estrés ambiental (Cooke, 1981, Hall y Henry, 1992, Boyer y Grue, 1995 y Carey y Bryant, 1995). Aunque existen estudios que han revelado los efectos del Heptacloro y HCE en el hígado, la piel ventral y sangre de la *Rana kl. esculenta* (Fenoglio et al., 2005, Fenoglio et al., 2006 y Barni et al., 2007).

El endosulfán es un plaguicida de la familia de los ciclodienos que se ha utilizado extensamente en el mundo, en países de la Unión Europea, India, Indonesia, Australia, Canadá, Estados Unidos de Norteamérica, México y Centroamérica, Brasil y China (Ayres y Ayres, 2000; Botello et al., 2000; Laabs^{a, b} et al., 2002; Shen et al., 2005), se ha utilizado aprox. 5 décadas en el control de una gran variedad de insectos y malezas (Douthwaite, 1982; Roberts et al., 2003).

Los isómeros del endosulfán (α y β) son compuestos semivolátiles, con similares presiones de vapor a otros compuestos clorados y tienden a volatilizarse a la atmósfera con el subsecuente transporte y deposición en sitios lejanos (Gregor y Gummer, 1989; Bidleman et al., 1992; Hoff et al., 1992; Burgoyne y Hites, 1993; Simonich y Hites, 1995; Halsall et al., 1998; Unsworth et al., 1999; Muir et al., 2004; Shen et al., 2005). La presión de vapor de los isómeros α - y β - son similares, mientras que el endosulfán sulfato es aprox. 4 veces más baja. La solubilidad del isómero β - es marcadamente más alta que el α - (aprox. 10 veces) y su relativo alto valor de Koc indica su afinidad a acumularse en las fracciones orgánicas de suelos y sedimentos para todos los isómeros del endosulfán y sulfato (Ghadiri y Rose, 2001; González-Farías et al., 2002; Ismail et al., 2002; Laabs^a et al., 2002; Lee et al., 2003).

Las velocidades de degradación de los Endosulfanes dependen en gran medida de las condiciones ambientales. Por ejemplo, Ghadiri y Rose (2001) evaluaron al endosulfán en suelo agrícola de Queensland, Australia, encontrando que la degradación se redujo en gran medida a temperaturas más bajas y menor contenido de agua del suelo. El β -endosulfán se degrada más lentamente que α - con el rango de vidas medias reportados de 7-75 días para el α - y de 33 a 376 días para el β -. Del mismo modo, se encontró que el endosulfán tiene una vida media larga de <200 días en suelos agrícolas sub-tropicales, en la India (Kathpal et al., 1997). El Endosulfán Sulfato ha sido identificado como el principal metabolito de la degradación del endosulfán en suelos y sedimentos (Antonious y Byers, 1997; Ghadiri y Rose, 2001; Laabs^a et al., 2002; Wan et al., 2005).

El Endosulfán Sulfato se degrada a un ritmo lento, y por lo tanto es más persistente que los isómeros, aunque se ha observado que tiene toxicidad aguda baja para biota acuática específica. El endosulfán se puede administrar a los animales acuáticos tanto a través de la exposición a base de agua y en la dieta (Wan et al., 2005, Petri et al., 2006 y Glover et al., 2007). Los animales acuáticos y salmónidos, en particular, se consideran muy sensibles a la exposición a base de agua al endosulfán (Petri et al., 2006). La exposición de peces, vía oral, a dosis 100 veces mayor que el límite de la Unión Europea (5 mg / kg) no causa toxicidad letal aguda en el salmón del Atlántico (Petri et al., 2006 y Glover et al., 2007). Sin embargo, los efectos sub-letales después de 35 días de exposición oral son alteraciones del hígado y/o células epiteliales del intestino para varias especies de peces como la tilapia, *Oreochromis niloticus* (Coimbra et al., 2007), la carpa común, *Cyprinus carpio* (Braunbeck y Appelbaum, 1999), así como alteración de lípidos hepáticos en

salmón del Atlántico (Petri et al., 2006 y Glover et al., 2007). Las concentraciones cuantificadas de α -Endosulfán en el sistema de canales de Xochimilco se encuentran en el intervalo de 2.5 ng/g hasta 10.61 ng/g, en época de lluvias y de 0.80 ng/g hasta 11.6 ng/g en época de estiaje.

Por su alta toxicidad, el endosulfán técnico, ha sido restringido o prohibido en muchos países del mundo, aunque en México esta autorizado para usos agrícolas, en cultivos de alfalfa, algodón, apio, berenjena, brócoli, cafeto, calabacita, calabaza, cártamo, caña de azúcar, cebada, chabacano, chícharo, chile, ciruelo, col, col de bruselas, coliflor, colinabo, durazno, fresa, frijol, jitomate, lechuga, maíz, manzano, melón, nabo, nogal, nogal pecanero, papa, pepino, peral, piña, sandía, tabaco, tomate de cáscara, trigo y vid, además de poderse utilizar para tratamientos ornamentales y pastos (INE, 2011).

4.3.8. Degradación de compuestos en los sedimentos

De acuerdo a la composición de concentraciones de plaguicidas organoclorados en el sistema de canales de Xochimilco, se puede afirmar, que en la mayoría de los casos su incorporación ambiental pudiese llevar años o décadas, ya que, es más importante la presencia de los metabolitos de los compuestos, por encima de los compuestos principales, por ejemplo, entre los plaguicidas derivados de hidrocarburos alicíclicos presentes en sedimentos del sistema de canales de Xochimilco,

La diferencia de composiciones de los isómeros de DDTs y HCHs indican fuentes distintas de los OC en el ambiente (Lin et al., 2012b). Las proporciones de (DDE + DDD) / Σ DDTs se encuentran en el intervalo de 0.90 hasta 1.00, lo que indica una presencia significativa de metabolitos de DDT, con un fenómeno de degradación lento dentro de los sedimentos (Doong et al., 2002; Tavares et al., 1999). En la mayoría de los sitios se observo el uso "histórico" de DDTs (DDE + DDD / Σ DDT > 0.5). El DDT puede degradarse biológicamente a DDE y DDD bajo condiciones aeróbicas en el ambiente (Li et al., 2012).

Según Barakat y colaboradores (2013), los BCHs se utilizan y se producen en dos formas comerciales distintas, BCH técnico, que contiene α -BHC 60-70 %, β -BHC 5-12 %, γ -BHC 10-12% y menores porcentajes de otros isómeros; y el lindano que contiene 99% de γ -BHC (Lindano). Se puede observar una predominancia (mayores concentraciones) del α -BHC con un porcentaje cercano al 60%, seguido de δ -BHC (26%), el Lindano (10%) y el β -BHC (4%), debido a su baja presión de vapor, su estabilidad relativa en el medio acuoso y su resistencia a la degradación microbiana (Barakat et al., 2013). Encontrándose que el Lindano puede fácilmente degradarse e isomerizarse (fotoquímicamente) a α -BCH (Malik et al., 2007), por lo tanto, la alta abundancia de este isómero indica su probabilidad de aplicación en chinampas y sitios cercanos en años o décadas anteriores. La relación de α -HCH/ γ -HCH indica la fuente de BCH técnico. El valor de α -HCH/ γ -HCH > 1 indica la presencia de HCH técnico en el medio ambiente, mientras que alto porcentaje de γ -HCH indica la contaminación por lindano (Li et al., 2012).

Otro ejemplo de este comportamiento se puede observar dentro del grupo de los hidrocarburos aromáticos detectados en el sistema de canales de Xochimilco. El DDE represento el 80 % del total de los plaguicidas aromáticos detectados en sedimentos, seguido de DDD (11.3%) y DDT (5.1%). El plaguicida DDT se aplica en zonas agrícolas o rurales y debido a su persistencia, puede ser transportado, adsorbido en partículas de suelo hasta incorporarse al agua y/o los sedimentos, este compuesto se degrada y se transforma en DDE bajo condiciones aeróbicas (Liu et al., 2008^a). Se ha demostrado que

las bacterias tienen la capacidad de biotransformar el DDT, dependiendo de las condiciones del medio, en sus metabolitos como DDD, DDE y DDMU (Quensen et al. 2001). Por otro lado, se ha encontrado que en medios anaerobios y por descloración reductiva, el DDT es transformado en DDD, mientras que en medios aerobios y por deshidrocloración, se transforma en DDE, el cual a su vez, bajo condiciones anaerobias y por descloración reductiva puede producir DDMU (Zeng y Venkatesan 1999). Los resultados del presente estudio muestran predominio de DDE más que DDD en la mayoría de los sitios de muestreo, lo que puede implicar posible transformación biológica y fotoquímica del DDT y DDE en condiciones aeróbicas (Wedemeyer, 1967, Ware y Clifford, 1970). La detección de DDE sugiere el uso del DDT con anterioridad y con una degradación paulatina, considerando que la vida media del DDT es de 3 a 10 años y del DDE de 10 a 30 años (Barakat et al., 2012; Hwang et al., 2006; Singh et al., 2005). En México su uso empezó a disminuir en el año 1997, cuando fue prohibido y su uso se limitó al control del paludismo. A partir del año 2000, México dejó de utilizar y producir DDT; sin embargo, hay reportes de su uso ilegal debido a las reservas de este producto en México y otros países (Venkatesan et al., 1999, Partida-Gutiérrez et al., 2003, Hong et al., 2005).

La relación Aldrín/Dieldrín mostró datos generales de más del 60%, lo que refleja un vertido de estos contaminantes en meses o años anteriores (Nagami, 1997). Ya que, a pesar de que las vías metabólicas son todavía poco claras, muchos estudios han demostrado la transformación microbiana de los plaguicidas en metabolitos intermedios bajo condiciones aeróbicas. Los microorganismos epoxidan a Aldrín para producir Dieldrín (Barakat et al., 2013; Patil et al, 1972; Tu et al, 1968). Otros metabolitos presentes pueden ser el 6,7-trans-dihydroxydihydroaldrin (trans aldrin-diol), fotodieldrín y ketoaldrín productos de degradación del Dieldrín (Barakat et al., 2013; Nollet, 2000; Matsumura et al, 1968; Patil et al, 1972). Aunque en estudios de laboratorio se ha encontrado que el Aldrín y Dieldrín se degradan en períodos de días o meses, existen estudios donde después de 21 años de la aplicación del Dieldrín, el 10 % del mismo aún se encontró presente en suelos (Bennett et al., 1974). Las concentraciones de Aldrín reportadas para la época de lluvias tuvieron un intervalo de 0.9 a 4.0 ng/g y para temporada de estiaje de 1.1 a 6.7 ng/g, valores por encima de los límites (2 ng/g). Mientras que las concentraciones encontradas para el plaguicida Dieldrín se presentaron con un valor máximo para época de lluvias de 13.3 ng/g y una concentración máxima en época de estiaje de 13.8 ng/g.

4.3.9. Materia orgánica y concentraciones de plaguicidas

Las sustancias húmicas (SH) forman una parte importante de carbono orgánico en la hidrosfera y la geósfera (Aiken et al., 1985). Las SH se componen de un gran número de compuestos orgánicos. Aproximadamente el 60-70% del total de carbono orgánico del suelo se produce de SH. El nivel estimado de carbono orgánico del suelo en la superficie de la tierra que se producen como SH es de 30×10^{14} kg (Stevenson, 1994). Como tal, las SH son los materiales más extendidos en los entornos naturales abióticos, tanto en suelos como en sedimentos. Los SH son ricos en sitios hidrofílicos e hidrofóbicos, presentan un carácter polidisperso y polielectrolítico, poseen superficie activa, y presentan una abierta, flexible, tipo esponja, estructura de orificios (Susanne y Gert, 2011; Schnitzer, 1978; Hayes y Swift, 1978). Una característica adicional de SH es la presencia en su estructura altamente reactiva orgánica de restos de radicales libres de naturaleza semiquinónica (Senesi, 1999). Todas las propiedades anteriores califican a las SH, como compuestos naturales orgánicos de alta interacción con los contaminantes, jugando un importante papel en el ambiente, formando complejos con iones metálicos (incluyendo los tóxicos) o con compuestos orgánicos, tales como plaguicidas. De ahí la importancia de conocer las

relaciones de materia orgánica presente en los sedimentos de los canales de Xochimilco y los plaguicidas en estudio.

En presencia de SH, relativamente insolubles en agua, los compuestos orgánicos iónicos, por ejemplo, DDT, son en su mayoría fácilmente solubilizados, posiblemente como resultado de la partición del compuesto en las SH o adsorción sobre la SH, o de un aumento global de la solubilidad. Las SH se ha demostrado pueden mejorar la solubilidad en agua de DDT y PCBs con más eficacia que los Ácidos Fúlvicos, posiblemente debido a su mayor masa molecular y el carácter no polar. La magnitud de la mejora de la solubilidad de los compuestos orgánicos depende de la concentración de SH, el pH y temperatura (Senesi, 1999).

Se realizó una análisis de correlación entre las concentraciones de plaguicidas OC y OP con los porcentajes de carbono orgánicos evaluados en los sedimentos del sistema de canales de Xochimilco para las temporadas de lluvias (2008) y estiaje (2009). En los resultados obtenidos se observa que no existe una correlación significativa durante la época de estiaje ($r=0.31$; $p>0.05$) y de lluvias ($r=0.26$; $p>0.05$). Por lo que, la relación entre los compuestos en estudio y la materia orgánica (carbono orgánico) no son observables en este grupo de datos. Una probable explicación es que, este comportamiento puede deberse a que en la fase sedimentaria existen partículas refractarias que no interaccionan con otras partículas, lo cual explicaría por que en algunas estaciones el contenido de OP, OC y COrg se correlaciona y para otros sitios no existe una relación tan claramente observable. Otra hipótesis podría ser que las SH contenidas en los sedimentos retienen irreversiblemente parte de los compuestos orgánicos presentes, entre ellos a los plaguicidas, y evitan que se encuentren disponibles (González-Farías et al., 1998).

Otros trabajos muestran correlaciones bajas, entre los plaguicidas y sedimentos como la investigación de la costa sur de Campeche, México (Rendón von Osten et al., 2005), quienes encontraron que el DDT y COrg presentaron una correlación de $r=0.525$ ($p<0.05$), aunque pudiendo concluir que, al aumentar la cantidad de COrg la concentración de DDT aumenta. Mientras que González-Farías, y colaboradores (2006), en el sistema lagunar Altata-Ensenada, también en México, reportaron una correlación de $r= 0.8$.

De acuerdo a Enríquez-García y colaboradores (2009), la comunidad de zooplancton en el Lago Huetzalin, muestra de la comunidad y variedad de microorganismos en los canales de Xochimilco, fue dominada por los rotíferos (46 especies), seguido por cladóceros (9 especies) y sólo había dos especies de copépodos. Este estudio confirmó las conclusiones anteriores de que el sistema de canales de Xochimilco está dominado por zooplancton de rotíferos, mientras que los crustáceos tienen una abundancia mucho más baja, Enríquez-García y colaboradores (2009) también exponen como posibilidad para esta disminución de crustáceos, la depredación de los peces, aunque otra posibilidad es la presencia de plaguicidas y otros contaminantes presentes en el sistema acuático de Xochimilco.

El zooplancton esta dominado en los ecosistemas de agua dulce, como lo es el sistema de canales de Xochimilco, por rotíferos y microcrustáceos formados por cladóceros y copépodos. En general, el zooplancton ocupa una posición central en el enlace trófico entre los productores primarios y mayores niveles tróficos, también son bioindicadores de las condiciones físicas y químicas de los ambientes acuáticos que causan cambios en la composición cualitativa y cuantitativa de zooplancton e influye en sus densidades (Delpy et al, 2012; Matveeva, 1991). De aquí, que la comunidad béntica es importante para el

establecimiento de un ecosistema acuático, y que pudiese encontrarse en riesgo, de acuerdo a los niveles de concentración de plaguicidas encontrados en los sedimentos de Xochimilco.

El zooplancton es un componente crucial y base de los ecosistemas de agua dulce. Ellos representan un vínculo entre los productores primarios, invertebrados y peces en las redes alimentarias acuáticas, proporcionando alimento para los depredadores y reciclando los nutrientes esenciales a través de la alimentación sobre la vida y el material detrítico. En el zooplancton se sabe que se acumulan productos químicos lipofílicos persistentes, en especial los plaguicidas organoclorados, a concentraciones mayores que las que se encuentran en su entorno y existe la preocupación de que, esta acumulación de residuos de plaguicidas, contribuya al aumento de las concentraciones encontradas en los niveles tróficos superiores (Bettinetti et al., 2012; Borgå et al., 2005). Tal acumulación se sabe que se producen ya sea por absorción directa del agua por la superficie de adsorción y difusión (Sanders et al., 1981) o mediante la ingestión de materia orgánica contaminada (Harding, 1986).

4.3.10. Concentraciones detectadas y sinergia de contaminantes

Existe un creciente esfuerzo para evaluar las probables vías directas e indirectas de estresores (como los plaguicidas OC y OP) en organismos acuáticos. Los contaminantes pueden afectar a los individuos de un ecosistema y en muchos casos provocar disfunciones o cambios drásticos en el comportamiento de comunidades completas (de Noyelles et al., 1994; Fleeger et al., 2003; Relyea y Hoverman, 2006). Debido a los considerables esfuerzos en este sentido, la gran mayoría de los trabajos actuales en sistemas acuáticos se centran en plaguicidas individuales y difieren entre sí en cantidades, tiempos y frecuencias (Hanazato y Yasuno, 1990; Havens, 1995; Boone y Semlitsch, 2001; Rohr et al., 2003; Relyea, 2005).

Mientras que el entendimiento de los efectos de un solo contaminante sobre los organismos individuales se encuentra más documentado (Howe et al., 1998; Van Den Brink et al., 2002; Boone y Bridges-Britton, 2006; Relyea, 2004), los efectos en los organismos expuestos a un número mayor de contaminantes es poco investigado, en parte por la complejidad que significa su estudio y la difícil asignación de la incidencia de los distintos contaminantes en los efectos encontrados (Britson y Threlkeld, 1998; Faust et al., 2003; Christin et al., 2003, 2004; Hayes et al., 2006; Ridal et al., 2001; van Wijngaarden et al., 2004; Wendt-Rasch et al., 2004).

En el sistema de canales de Xochimilco, como este estudio muestra, existen distintas zonas de exposición conjunta de plaguicidas y los organismos del área de estudio están expuestos al menos a 5 plaguicidas organofosforados (Diazinon, chlorpyrifos, malatión, profos y m-Paratión) y 12 plaguicidas organoclorados (α -BHC, β -BHC, δ -BHC, Lindano, Heptacloro, Aldrín, HCE, α -Endosulfán, Dieldrín, DDE, DDD, DDT).

De acuerdo con los resultados encontrados, existen canales dentro del sistema que están expuestos hasta a un conjunto de diez plaguicidas, como lo encontrado en el Canal Tezhuilotl en época de lluvias o los canales de la CORENA para las dos temporadas muestreadas y nuevamente en el Canal Tezhuilotl en época de estiaje, donde se detectaron hasta 8 plaguicidas presentes y que están actuando como estresores para las comunidades acuáticas.

Análisis de hábitats acuáticos han revelado que los plaguicidas comúnmente utilizados en las zonas agrícolas y transportados a los cuerpos de agua pueden representar mezclas complejas con efectos adversos, aunque el estudio de estas interacciones se torna difícil de evaluar sobre todo por las bajas concentraciones individuales de los contaminantes presentes pero que pueden representar efectos adversos de forma crónica (<1 ppm; LeNoir et al., 1999; Battaglin et al., 2003; Hageman et al., 2006, Munn et al. 2006).

Estudios de los riesgos que representan las concentraciones de plaguicidas organoclorados y organofosforados presentes en sedimentos pueden contribuir a disminuir la extinción de organismos acuáticos de gran interés en los ecosistemas acuáticos y que en la actualidad se encuentran interactuando con estos compuestos, como podrían ser huevos de peces acuáticos (Aurigi et al., 2000; Lambertini y Leonzio, 1986; Focardi et al., 1988; Gonzalez et al., 1991), peces (Walker, 1990; Kalyoncu, et al, 2009; Muralidharan et al., 2009) y aves (Gilbertson, 1974; Vermeer y Reynolds, 1970; Weseloh et al, 1995; Zimmermann, et al., 1997).

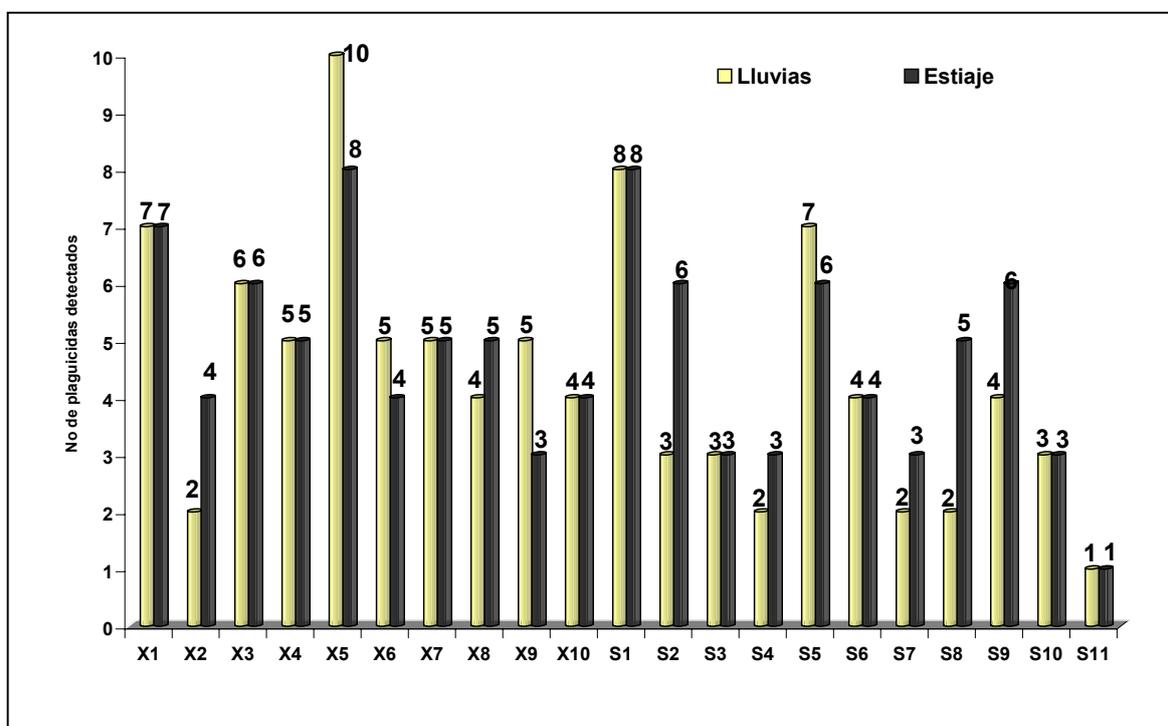


Figura 4.22 . Número de plaguicidas detectados por estación de muestreo. Temporada de lluvias, 2008 y estiaje, 2009.

Las concentraciones de plaguicidas organoclorados pueden provocar daños en organismos más grandes, ya que se han visto decesos de aves y otros animales producto de la bioconcentración, bioacumulación y biomagnificación de estos compuestos (Walker, 1990; Tanabe, 1987), encontrándose las condiciones para que ello ocurra en Xochimilco, ya que existen concentraciones altas de plaguicidas organoclorados. Estos compuestos se encuentran en cantidades que sobrepasan los límites umbrales con riesgos para organismos bénticos, además en este ambiente contaminado del fondo de los canales se encuentran anfibios, como el ajolote, que pueden quedar desprotegidos de sus depredadores o en condiciones desventajosas ante sus competidores (Robles-Mendoza et al, 2010). Los depredadores naturalmente suelen causar estrés en los renacuajos de

anfibios y otros organismos en estadios tempranos, que se acrecienta con la presencia de altas concentraciones de plaguicidas, afectando y dificultando sus capacidades para escapar (El Nemr, 2006; Radojevic, 1999).

Se ha demostrado que la exposición a mezclas de plaguicidas puede conducir a efectos tóxicos más graves que los mismos plaguicidas por separado, es decir, existe un efecto sinérgico, Anderson y Lydy (2002) reportaron que la atrazina y tres insecticidas organofosforados (clorpirifos, metil-paratión, y diazinón) pueden causar un aumento significativo de la toxicidad a la *Hyalella azteca*⁴ en comparación con los plaguicidas individuales. Laetz et al. (2009) observaron la combinación de efectos y el fenómeno de sinergia en *Oncorhynchus Salmónidos* debido al conjunto de concentraciones de plaguicidas organofosforados y carbamatos. Mientras que Nørgaard y Cedergreen (2009) observaron el fenómeno de sinergismo en *Daphnia Magna* expuesta a procloraz y alfa-cipermetrina. Zhou y colaboradores (2011) realizaron pruebas de toxicidad en lombriz de tierra, encontrando que la mezcla de cipermetrina y clorpirifos es significativamente más tóxica que los plaguicidas en forma individual, especialmente en las respuestas crónicas de la lombriz de tierra. A una concentración de 5 mg/kg, la mezcla causó reducciones significativas en el crecimiento y la tasa de reproducción, aunque no causó ningún efecto significativo cuando se administraron en forma individual. El aumento de la toxicidad de la mezcla de plaguicidas significa que el uso de los datos de toxicidad obtenidos exclusivamente a partir de experimentos de un solo plaguicidas puede subestimar el riesgo ecológico de los plaguicidas presentes en el campo.

Por otro lado, los efectos sinérgicos entre depredadores y plaguicidas se han observado en ranas y sapos expuestos a Carbaril (TRPD, 2003), y en ranas grises expuestas al Malatión. Esto sugiere que, aunque tanto los insecticidas actúan por inhibición de la acetilcolinesterasa, las sinergias entre los plaguicidas y sus depredadores pueden crear mayores riesgos de los evaluados. Estos ejemplos demuestran la necesidad de aumentar los estudios de confluencia de efectos en mezclas de plaguicidas y las probables interacciones presentes, en lugar de solo confiar en la cuantificación de la toxicidad de las evaluaciones de una sola prueba.

Por último, se hace mención del campo de investigación aun poco explorado que representan todos los metabolitos derivados de los plaguicidas, debido a que se vuelve difícil su evaluación y seguimiento en la naturaleza, por ejemplo Sparling y Fellers (2007) evaluaron los compuestos (oxon) derivados de la degradación biológica del chlorpyrifos, malatión y diazinon encontrando diferencias significativas que establecen la mayor toxicidad de estos compuestos oxon. El chloroxon provocó la muerte de todos los renacuajos *R. boyllii* y se consideró que es 100 veces más tóxico que la concentración más baja de chlorpyrifos, la que no provocó ningún deceso. El maloxon fue ~100 veces más tóxico que el malatión, y el diazoxon fue ~10 veces más tóxico que el diazinon.

Estos elementos muestran que los plaguicidas utilizados en las zonas agrícolas significan riesgos altos para los ecosistemas y deben ser estudiados con más detenimiento antes de poder ser utilizados en sistemas naturales, ya que los posibles daños aun no han podido cuantificarse en la medida de que sus interacciones y metabolitos no son bien conocidos o la comunidad científica en el mundo tiene un amplio campo de estudios que abarcar pero su labor se torna lenta.

⁴ *Hyalella azteca*: anfípodo epibentónico de agua dulce de interés para la ecotoxicología y la biología evolutiva, utilizado para el estudio de toxicidad en sedimentos.

CONCLUSIONES

Dentro del sistema de chinampas de Xochimilco, existen áreas agrícolas con prácticas agrícolas diferenciadas, identificándose la zona de San Gregorio Atlapulco con actividades agrícolas tradicionales, es el área mejor conservada y con mayor sustentabilidad, además de contar con vestigios de las prácticas agrícolas prehispánicas. Las zonas de San Luis Tlaxialtemalco y Caltongo son áreas de cultivo florícola, que han cambiado drásticamente sus prácticas agrícolas con uso frecuente de plaguicidas y fertilizantes; en este sitio existe una modificación/adaptación de los terrenos agrícolas a los sistema de uso de invernaderos. Este cambio en las actividades agrícolas provoca una disminución en la sustentabilidad del área natural protegida. La zona de Xochimilco-Centro es un área de chinampas en transición urbana donde existen grandes extensiones con casas-habitación y embarcaderos turísticos; las prácticas agrícolas son mixtas con zonas de cultivo de maíz, flores y hortalizas.

La presencia de plaguicidas OP en los sedimentos en las dos temporadas muestreadas y la semejanza de datos encontrados, sobretodo en el plaguicida Profos son prueba del uso de plaguicidas en las áreas agrícolas y su transporte hasta el sistema acuático, esta actividad es periódica, permanente y con tendencia a aumentar en las zonas de cultivo de flores.

El uso de plaguicidas se rige por intereses de mercado, es decir, la presentación para venta de plantas y flores más grandes y con menor daño hace necesario el uso de mayores cantidades de plaguicidas y fertilizantes, que a su vez tienden a contaminar el medio acuático.

Mediante entrevistas semi-estructuradas se determinó el uso de más de 26 plaguicidas en el área de estudio, encontrando que se utilizan plaguicidas de las familias químicas de los Alquilbromuros, Pyriproxyfenos, Organofosforados, Sales inorgánicas, Ftalimidas, Avermectinas, Cloronicotinilos, Benzimidazoles, Carbamatos, Triazoles, Piretroides, Organoclorados, Fenilamidas, Piperazinas y Sulfonilureas; identificando que los plaguicidas organofosforados son los más utilizados.

Se encontró que se usa ≈ 2 mL de plaguicida por litro de agua vertido, utilizando 20 mL para cada planta por cada riego, donde la diferencia en los volúmenes vertidos deriva de la frecuencia de riego; para las zonas de producción florícola esta frecuencia es semanal mientras que en las zonas hortícolas es bimestral.

Se identificaron los distintos cultivos producidos actualmente en el área de estudio, encontrando que se ha desplazado el cultivo de maíz por sembradíos de flores y hortalizas principalmente, mientras que el uso de plaguicidas comenzó desde principios de los años 1960s. Mientras que los abonos orgánicos han sido desplazados por el uso de fertilizantes.

Se desarrolló un método analítico para la determinación simultánea de 5 plaguicidas OP y 18 OC en sedimentos con altos contenidos de materia orgánica y arcillas, logrando configurar un procedimiento sencillo y rápido para su extracción y análisis.

Se validó el método analítico demostrando su buen desempeño con una precisión intermedia de 7% a 17% (RSD), un índice de HorRat menor a 0.5 y una precisión del experimento con recuperaciones aceptables en el intervalo de 73% a 114%.

Se determinaron las concentraciones de plaguicidas en los sedimentos de 21 sitios en el sistema de canales de Xochimilco por medio de la técnica desarrollada en esta investigación. Las concentraciones de plaguicidas organofosforados en sedimentos para el período de estiaje (2009) se encontraron en el intervalo de 0.31 ng/g a 8.90 ng/g, valores también más altos que los evaluados en época de lluvias (2008) que fueron de 0.31 ng/g a 6.22 ng/g. Mientras que las concentraciones de plaguicidas organoclorados, en época de lluvias (2008), se situaron en el intervalo de 0.05 ng/g hasta 14.93 ng/g y en época de estiaje (2009) fueron de 0.40 ng/g hasta 21.94 ng/g.

Es probable que las diferencias de concentración se deban a que en época de lluvias existen más descargas de agua a los canales y se presentan mayores disturbios por el desfogue de agua correspondiente al sistema de esclusas instalado en el área de estudio. Otro factor que puede influir en las variaciones de concentración encontradas, es el uso de los sedimentos del fondo de los canales, ya que son extraídos constantemente y reincorporados a los suelos de las chinampas.

Se puede concluir que la mayoría de los plaguicidas organoclorados fueron dispersados en el área meses o probablemente años atrás, debido a las menores proporciones detectadas de plaguicidas, como el DDT, Lindano o Heptacloro, y los valores más altos de plaguicidas (metabolitos) como el DDD y DDE o el Heptacloro epóxido. Se pudo concluir que el α -Endosulfán se ha utilizado recientemente en las chinampas, ya que no se encontraron sus compuestos de degradación.

El análisis clúster de los datos mostró que existen dos áreas bien diferenciadas, una al sureste agrupando a San Gregorio Atlapulco y San Luis Tlaxialtemalco y otra al suroeste que abarca Xochimilco-Centro y Caltongo, mientras que el análisis de componentes principales mostró una probable relación entre los compuestos DDT, DDE y DDD pero este análisis no mostró alguna otra relación significativa en ninguna de las temporadas muestreadas.

De acuerdo al análisis de Wilcoxon, el sistema de canales de Xochimilco esta funcionando como un sitio de sitio de retención (sumidero) de plaguicidas, que tienden a adsorberse en los sedimentos y se degradan lentamente, las concentraciones de plaguicidas OC encontradas en las dos temporadas muestreadas explican este fenómeno aunque algunas de las concentraciones de los OP también permiten confirmar este fenómeno.

Los plaguicidas detectados en los sedimentos del sistema de canales de Xochimilco mostraron probables riesgos con respecto a las concentraciones de plaguicidas OC, los cuales en su mayoría rebasaron los umbrales de efecto. Las concentraciones encontradas de OC pueden significar riesgos para las comunidades bénticas, además existe el riesgo, por su bioacumulación y biomagnificación, de causar daños en organismos de niveles tróficos más altos, por lo que se recomienda hacer un monitoreo más amplio abarcando a organismos clave del sistema acuático del área de estudio.

Las sinergias inherentes por la presencia de grupos de plaguicidas, como lo ejemplificado con datos de literatura, hacen fundamental una investigación más a fondo de estos efectos y los problemas asociados en el área de estudio.

BIBLIOGRAFÍA

A

- AACM, 2007. Agenda Ambiental de La Ciudad de México. Programa de Medio Ambiente 2007-2012. Secretaría del Medio Ambiente del Gobierno del Distrito Federa. México.
- Abbassy, M., Ibrahim, H., Abdel-Kader, H., 2003. Persistent organochlorine pollutants in the aquatic ecosystem of Lake Manzola, Egypt. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 70. 1158-1164.
- Abbas, H.H., Essmat, H.N., Nieven, S.A., Ahmed, E.E.K., Fayza, A.S., 2008. Environmental Hazards of Ethoprophos nematocide. *Egypt. J. Corny, Path. & Clinc. Path.* 21. 111-123
- Aboufaddl, K., De Potter, C., Prevost, M. y Sauve, S., 2010. Time-dependant integrity during storage of natural surface water samples for the trace analysis of pharmaceutical products, feminizing hormones and pesticides. *Chemistry Central Journal*, 4, 10.
- Abou-Arab, A.A.K.;Gomaa, M.N.E.;Badawy, A.;Naguib, K., 1995. Distribution of organochlorine pesticides in the Egyptian aquatic ecosystem, Elsevier, *Food Chemistry*. 54. 141-146.
- Abu-Samra, A., Morris, J.S., Koirtyohann, S.R., 1975. Wet Ashing of Some Biological Samples in a Microwave Oven. *Analytical Chemistry*. 47, 1475-1477.
- Adams, W.J., Kimerle, R.A., Barnett, J.W., 1992. Sediment Quality and Aquatic Life Assessments. *Environ. Sci. Technol.* 26. 1865-1875.
- Aga, D. S. y Thurman, E. M., 2001. Formation and transport of the sulfonic acid metabolites of alachlor and metolachlor in soil. *Environmental Science and Technology*. 35, 2455-2460.
- Aguilar A., Borrell A. 1991. Heterogeneous distribution of organochlorine contaminants in the blubber of baleen whales – implications for sampling procedures. *Marine Environmental Research* 31. 275-286.
- Aguirre, H. P. y Estévez, J., 1992. Estudio edafológico del Parque Natural de Xochimilco. Departamento de suelos y aguas del Parque Ecológico de Xochimilco. México. 175 p.
- Aiken, G.R., McKnight, D.M., Wershaw, R.L., (Ed.), 1985. Humic Substances in Soil, Sediment and Water-Geochemistry, Isolation and Characterization. Wiley, New York.
- Akhtar, N., Kayani, S. A., Ahmad M. M., y Shahab, M., 1996. Insecticide-induced changes in secretory activity of the thyroid gland in rats. *J. Appl. Toxicol.* 16, 397-400.
- Akkanen, J., Kukkonen, J.V., 2003. Measuring the bioavailability of two hydrophobic organic compounds in the presence of dissolved organic matter. *Environ Toxicol Chem.* 22. 518-24.
- Alam, M. K., Maughan, O.E., 1993. Acute toxicity of selected organophosphorus pesticides to *Cyprinus carpio* and *Barillus vagra*, *J. Environ. Sci. Health B* 28. 81-89.
- Alava, J. J., Ross, P. S., Ikonou, M. G., Cruz, M., Jimenez-Uzcátegui. G., Dubetz, C., Salazar, S., Costa, D. P., Villegas-Amtmann, S., Howorth, P., Gobas, F. A., 2011. DDT in endangered Galapagos sea lions (*Zalophus wollebaeki*). *Marine Pollution Bulletin.* 4. 660-71.
- Albaiges, J., Farran, A., Soler, M., Gallifa. A., Martin, P., 1987. Accumulation and distribution of biogenic and pollutant hydrocarbons western fishes. *Marine Environmental Research.* 22(1), 1-18.
- Albanis, T.A., Pomonis, P.J., Sdoukos, A.T., 1988^a. Describing movement of three pesticides in soil using a CSTR in series model. *Water Air Soil Pollut* 39:293-302.
- Albanis, T.A., Pomonis, P.J., Sdoukos, A.T., 1988^b. Movement of methyl parathion, lindane and atrazine through lysimeters in field conditions. *Toxicol Environ Chem* 17:35-45.
- Alcántara-Concepción, V., Heydrich, S.C., Gibson, R.W., Mazari-Hiriart, M., Ponce de Leon, C.A., 2009. Occurrence of organophosphorus pesticide (OPP) compounds from the Xochimilco Wetland Area, South of Mexico City. 3rd Wetland Pollutant Dynamics and Control WETPOL. Barcelona, Spain, 2009, pp. 20-24.
- Alegria, H.A., Bidleman, T.F., Shaw, T.J., 2000. Organochlorine pesticides in ambient air of Belize, Central America. *Environmental Science and Technology*. 34, 1953-1958.
- Allen-Gil S. M., Gubala C. P., Wilson R., Landers D. H., Wade T. L., Sericano J. L. y Curtis L. R., 1997. Organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls (PCBs) in sediments and biota from four US Arctic Lakes. *Arch Environ Contam Toxicol.* 33. 378-387.
- Ali, U., Syed, J.H., Malik, R.N., Katsoyiannis, A., Li, J., Zhang, G., Jones, K.C., 2014. Organochlorine pesticides (OCPs) in South Asian region: a review. *Sci. Total Environ.* 476-477, 705-717.

- Alongi, D., Boyle, S., Tirende, F., Payn, C., 1996. Composition and behavior of trace metals in postoxic sediments of the gulf of Papua, Papua New Guinea. *Estuarine Coastal Shelf Science*. 42. 197-212.
- Aly O. A. y Badaway, M. C., 1984. Organic pesticide residues in Bahr-EI-Bakar and Bahr Hadous drains. *Bull NRC. Egipto*. 7, 412-421.
- Amaraneni, S, R., 2005, Environmental International. Department of Applied Environmental Chemistry, College of Engineering, GITAM, Affiliated to Andhra University, Visakhapatman-530045.
- Amaraneni, S.R., 2006. Distribution of pesticides. PAHs and heavy metals in prawn ponds near Kolleru lake wetland, India. *Environ Int*. 32. 294-302
- Amato, M. and Ladd, J. N., 1992. Decomposition of ¹⁴C-labelled glucose and legume material in soils: Properties influencing the accumulation of organic residue C and microbial biomass C. *Soil Biol. Biochem*. 24:455-464.
- Ambali, S.F., Abbas, S.O., Shittu, M., Dzenda, T., Kawu, M.U., Salami, S.O., Ayo, J.O., 2009. Effects of gestational exposure to chlorpyrifos on implantation and neonatal mice. *J. Cell Anim. Biol*. 3. 50-57.
- Amitai, G., Moorad, D., Adani, R., y Doctor B. P., 1998. Inhibition of acetylcholinesterase and butyrylcholinesterase by chlorpyrifos-oxon. *Journal of Biochemical Pharmacology*. 56. 293-299.
- Adeshina, F., Todd, E.L., 1991. Application of biological data in cancer risk estimations of chlordane and heptachlor. *Regul. Toxicol. Pharmacol*. 14. 59-77.
- Analytical Methods Comitee (AMC), 1987. Recommendations for the definition, estimation and use of the detection limit. *Analyst, Analytical Methods Comitee*. 112. 199-204.
- Andreu, V. y Pico, Y., 2004. Determination of pesticides and their degradation products in soil: critical review and comparison of methods. *Trends in Analytical Chemistry*. 23. 10-11.
- Anderson, T.D, Lydy, M., 2002. Increased toxicity to invertebrates associated with a mixture of atrazine and organophosphate insecticides. *Environmental Toxicology and Chemistry*. 21. 1507–1514.
- Aneck-Hahn, N.H., Schulenburg, G.W., Bornman, M.S., Faria, s P. y de Jager C., 2007. Impaired semen quality associated with environmental DDT exposure in young men living in a malaria área in the Limpopo Province, Sudafrica. *Editor J Androl*. 28. 3. 423-34.
- Anon, 2001. PAN Pesticide Database – Aquatic Ecotoxicity Studies for Endosulfán. (Derived from USEPA AQUIRE Acute Summaries). Pesticide Action Network, Penang, Malaysia.
- Antonious, G.F. y Byers, M.E., 1997. Fate and movement of Endosulfán under field conditions. *Environ Toxicol Chem*, 16, 644–649.
- ANZECC, 2000. Australian and New Zealand Guidelines for Fresh and Marine Water Quality, vol. 2, Aquatic Ecosystems, National water quality management strategy, Australian and New Zealand Environment and Conservation Council and Agriculture and Resource Management Councils of Australia and New Zealand, Canberra, ACT, Australia.
- Arellano-Aguilar, O., Macías, García, C., 2009. Effects of methyl parathion exposure on development and reproduction in the viviparous fish *Girardinichthys multiradiatus*. *Environ Toxicol*. 24. 178-86.
- Arias-Estevez, M., Lopez-Periago, E., Martinez-Carballo, E., Simal-Gandara, J., Mejuto, J.C., Garcia-Rio, L., 2008. The mobility and degradation of pesticides in soils and the pollution of groundwater resources. *Agr Ecosyst Environ*. 123. 247–260
- Arienzo, M., Crisanto, T., Sánchez-Martín, M.J. Sánchez-Camazano, M., 1994. Effect of soil characteristics on adsorption and mobility of (¹⁴C) diazinon. *J. Agric. Food Chem.*, 42, 1803-1808.
- Armillas, Pedro. 1971. "Gardens on Swamps." *Science*. 174. 653-661.
- Arredondo-Figueroa, J.L. y Lozano-García, S.D., 1994. "Water quality and yields in a polyculture of nonnative cyprinids in Mexico", *Hydrobiology*. 4. 1-8.
- Arruda, J. A., Cringan, M. S., Layber, W. G. Bever, C., 1988. Pesticides en fish tissues and water from Tuttle Creek lake, Kansas. *Bull. Environ. Contam. Toxicol*. 41. 617-624.
- Ayres, R.U., Ayres, L.W., 2000. The life cycle of chlorine, Part IV: Accounting for persistent cyclic organochlorines. *J. Ind Ecol*. 4. 121-159.
- Aston, L.S. y Seiber, J.N., 1997. Fate of summertime airborne organophosphate pesticide residues in the Sierra Nevada mountains. *J. Environ Qual*. 26. 1483-1492.
- Atasoy, A. D.; Mermut, A. R.; Kumbur, H.; Ince, F.; Arslan, H.; Avcı, E. D., 2009. Sorption of alpha and beta hydrophobic Endosulfán in a Vertisol from southeast region of Turkey. *Chemosphere*. 74. 11. 1450-1456.
- ATSDR, 2009. Caso de estudio en medicina ambiental. Toxicidad de Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAPs). Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Curso WB 1519. EUA. Department of Health and Human Services. pp. 12-19.

- ATSDR, 2007. Toxicological Profile for Heptachlor and Heptachlor Epoxide. U.S. Department of Health and Human Services. Public Health Service. Agency for Toxic Substances and Disease Registry.
- ATSDR, 2005. Toxicological Profile for Alpha-, Beta-, Gamma-, and Delta-Hexachlorocyclohexane. U.S. Department of Health and Human Services. Public Health Service. Agency for Toxic Substances and Disease Registry.
- ATSDR, 2003. Toxicological Profile for Malathion. U.S. Department of Health and Human Services. Public Health Service. Agency for Toxic Substances and Disease Registry.
- ATSDR, 2002. Toxicological Profile for DDT, DDE, and DDD. U.S. Department of Health and Human Services. Public Health Service. Agency for Toxic Substances and Disease Registry.
- ATSDR, 2002^a. Toxicological Profile for Methoxychlor. U.S. Department of Health and Human Services. Public Health Service. Agency for Toxic Substances and Disease Registry.
- ATSDR, 2001. Toxicological Profile for Methyl Parathion. U.S. Department of Health and Human Services. Public Health Service. Agency for Toxic Substances and Disease Registry.
- ATSDR, 2000. Toxicological Profile for Endosulfán. U.S. Department of Health and Human Services. Public Health Service. Agency for Toxic Substances and Disease Registry.
- ATSDR, 1996. Toxicological Profile for Endrin. U.S. Department of Health and Human Services. Public Health Service. Agency for Toxic Substances and Disease Registry.
- ATSDR, 1993. Toxicological Profile for Heptachlor/Heptachlor Epoxide. Update TP-92/11 Agency for Toxic Substances and Disease Registry, US Public Health Service, Washington, DC.
- Audefroy, J., Aceves, F., 2006. Riesgos Ambientales y Urbanización en el Valle de México. *Revista de Arquitectura. El Cable*. 5. 61-70.
- Augustijn-Beckers, P.W.M., Hornsby, A.G. Wauchope, R.D., 1994. SCS/ARS/CES Pesticide properties database for environmental decision making. II. Additional Compounds. *Rev. Environ. Contam. Toxicol.* 137. 1-82.
- Aurigi, S., Focardi, S., Hulea, D. y Renzoni, A., 2000. Organochlorine contamination in bird's eggs from the Danube Delta. *Environmental Pollution* 109. 61–67.
- Avila, R.B.E., 2000. Composición actual de la ictiofauna del Lago de Xochimilco. Tesis de licenciatura en Biología. ENEP Iztacala. UNAM. México.
- Aydın, R. y Koprucu, K., 2005. Acute toxicity of diazinon on the common carp (*Cyprinus carpio* L.) embryos and larvae, *Pest. Biochem. Phys.* 82. 220–225.
- Ayotte, P., Giroux, S., Dewailly, E., Hernández M.A., Farias, P., Danis, R. y Villanueva C.D., 2001. DDT spraying for malaria control and reproductive function in Mexican men. *Epidemiology*. 12. 3. 366-7.
- Azeredo, A., Torres, J. P., de Freitas, Fonseca, M., Britto, J. L., Bastos, W. R., Azevedo, E., Silva, C. E., Cavalcanti, G., Meire, R. O., Sarcinelli, P. N., Claudio, L., Markowitz, S., Malm, O., 2008. DDT and its metabolites in breast milk from the Madeira River basin in the Amazon, Brazil. *Chemosphere*. 73. S246–S251.

B

- Baatrup, E., Junge, M., 2011. Antiandrogenic pesticides disrupt sexual characteristics in the adult male guppy (*Poecilia reticulata*). *Environmental Health Perspectives*. 109. 1063-1070.
- Banerjee, Abhijit V., 1999. Land Reforms: Prospects and Strategies, Conference Paper, Annual World Bank Conference on Development Economics, Washington D.C.; and MIT Department of Economics Working Paper No. 99-24.
- Bailey, H.C., DiGiorgio, C., Kroll, K., Miller, J.L., Hinton, D.E. y Starrett, G., 1996. Development of procedures for identifying pesticide toxicity in ambient waters: carbofuran, diazinon, chlorpyrifos. *Environ Toxicol Chem.* 15. 837–845.
- Barakat, A.O., Mostafa, A., Wade, T.L., Sweet, S.T., El Sayed, N.B., 2012. Assessment of persistent organochlorine pollutants in sediments from Lake Manzala, Egypt. *Mar Pollut Bull.* 64. 1713-1720.
- Barakat, A.O., Mostafa, A., Wade, T.L., Sweet, S.T., El Sayed, N.B., 2012. Spatial distribution and temporal trends of persistent organochlorine pollutants in sediments from Lake Maryut, Alexandria, Egypt. *Mar Pollut Bull.* 2. 395-404.
- Barakat, A.O., Khairy, M., Aukaily, I., 2013. Persistent organochlorine pesticide and PCB residues in surface sediments of Lake Qarun, a protected area of Egypt. *Chemosphere*. 90. 2467-76.

- Baldock, D., G., Beaufoy, G., Bennett, J. Clark, 1993. Nature Conservation and New Directions in the Common Agricultural Policy. Institute for European Environmental Policy, London.
- Baskaran, S., Bolan, N.S., Rahman A. y Tillman, R.W., 1996. Pesticide sorption by allophanic and non-allophanic soils of New Zealand. *New Zealand J Agric Res*, 39, 297–310.
- Barceló, D., 1993. Environmental Protection Agency and other methods for the determination of priority pesticides and their transformation products in water. *Journal of Chromatography*. 643. 117-143.
- Barceló D y Hennion MC, 1997. Trace determination of pesticides and their degradation products in water. Elsevier Science B.V., Amsterdam. 3.
- Barnett, J.W., 1983. Evaluation of the chronic toxicity and on-cogenic potential of ethoprophos in Fisher 344 rats. GSRI Project No. 413-858-41. Rhone-Poulenc, Inc. DPR 262-029, 962357.
- Barni, S., Boncompagni, E., Grosso, A., Bertone, V., Freitas, I., Fasola, M., Fenoglio, C., 2007. Evaluation of *Rana ssk esculenta* blood cell response to chemical stressors in the environment during the larval and adult phases. *Aquat. Toxicol.* 81. 45-54.
- Bartoli, S., Bonora, B., Colacci, A., Niero, A., Grilli S., 1991. DNA damaging activity of methyl paratión. *Research Communications in Chemical Pathology and Pharmacology*. 209–218.
- Barraco, M. y Diaz-Zorita, M., 2005. Momento de fertilización nitrogenada de cultivos de maíz en hapludoles típicos. *Cienc. Suelo*, 23. 197-203.
- Barrie, L.A., Gregor, D., Hargrave, B., Lake, R., Shearer, R., Tracey, B. y Bidleman, T., 1992. Arctic contaminants: sources, occurrence and pathways. *Sci. Total Environ.* 122. 1-74.
- Barriada-Pereira, M. Concha-Graña, E., González-Castro, M.J., Muniategui-Lorenzo, S., López-Mahía, P., Prada-Rodríguez, Fernández-Fernández, E., 2003. Microwave extraction versus Soxhlet extraction in the analysis of 21 organochlorine pesticides in plants. *Journal of Chromatography Act*, 1008. 115–122.
- Barriuso, E., Baer U., Calvet, R., 1992. Dissolved organicmatter and adsorption-desorption of dimefuron, atrazine, and carbetamide by soils. *J Environ Qual*, 21, 359–367.
- Barriada-Pereira, M., Gonzalez-Castro, M.J., Muniategui-Lorenzo, S., Lopez-Maha, P., Prada-Rodríguez, D. y Fernandez-Fernandez, E., 2004. Determination of 21 organochlorine pesticides in tree leaves using solid-phase extraction clean-up cartridges. *Journal of Chromatography A*, 1061, 133-139.
- Baş, H., Kalender, Y., 2011. Chlorpyrifos induced cardiotoxicity in rats and the protective role of quercetin and catechin. *GUJS*. 24. 387-395.
- Baskaran, S., Bolan, N.S., Rahman, A., Tillman, R.W., 1996. Pesticidesorption by allophanic and non-allophanic soils of New Zealand. *NZ J. Agric. Res.*, 39. 297–310
- Batley, G.E., 1997. ANZECC Interim Sediment Quality Guidelines. Commonwealth Scientific and Industrial Research Organisation (CSIRO), Centre for Advanced Analytical Chemistry, Investigation Report, CET/IR57, Australian and New Zealand Environment and Conservation Council, Sydney, Australia.
- Battaglin, W.S., Thurman, E.M., Kalkhoff, S.J. y Porter, S.D., 2003. Herbicides and Transformation Products in Surface Waters of the Midwestern United States. *J. of the American Water Resources Association (JAWRA)*. 39. 743-756.
- Baun, A., Eriksson, E., Ledin, A., Mikkelsen, P.S., 2006. A methodology for ranking and hazard identification of xenobiotic organic compounds in urban stormwater. *Sci Total Environ.* 370. 29-38.
- Bavcon, K. M., Trebse P, Zupancic-Kralj L, 2003. Investigations of the determination and transformations of diazinon and malathion under environmental conditions using gas chromatography coupled with a flame ionisation detector. *Chemosphere*. 50, 595-601.
- Bazant, J., 2001. Periferias Urbanas, Expansión urbana incontrolada de bajos ingresos y su impacto en el medio ambiente. Ed. Trillas, México, DF. pp. 268.
- Beaman, J. R., Finch, R., Gardner, H., Hoffmann, F., Rosencrance, A., Zelikoff, J.T., 1999. Mammalian immunoassays for predicting the toxicity of malathion in a laboratory fish model. *J. Toxicol. Environ. Health* 56, 523–542.
- Beaufoy, G., Baldock, D., Clark, J., 1994. The Nature of Farming: Low Intensity Farming Systems in Nine European Countries. Institute for European Environmental Policy, London.
- Behar, .T., 1993. Aproximación al análisis textual informatizado. *Anuario de Psicología, Facultat de Psicologia Universitat de Barcelona* 59, 61-78.
- Bennett, G.W., Ballee, D.L., Hall, R.C., Fahey, J.E., Butts, W.L. y Osmun, J.V., 1974. Persistence and distribution of chlordane and dieldrin applied as termiticides. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*. 11. 64-69.

- Bettinetti, R., Quadroni, S., Manca, M., Piscia, R., Volta, P., Guzzella, L., Roscioli, C., Galassi, S., 2012. Seasonal fluctuations of DDTs and PCBs in zooplankton and fish of Lake Maggiore (Northern Italy). *Chemosphere*. 88. 344-51.
- Berenzen, N., Lentzen-Godding, A., Probst, M., Schulz, H., Schulz, R. Liess, M., 2005. A comparison of predicted and measured levels of runoff-related pesticide concentrations in small lowland streams on a landscape level. *Chemosphere*. 58. 683-691
- Bernhoft, A., Wiig, O., Skaare, J. U., 1997. Organochlorines in polar bears (*Ursus maritimus*) at Svalbard. *Environmental Pollution*. 95. 159-175.
- Bernhoft, A., Skaare, J. U., Wiig, O., Derocher, A. E. y Larsen H. J. S., 2000. Possible immunotoxic effects of organochlorines in polar bears (*Ursus maritimus*) at Svalbard. *Journal of Toxicology and Environmental Health*. 59 (A). 561-574.
- Betancourt, A.M., Carr, R.L., 2004. The effect of chlorpyrifos and chlorpyrifos-oxon on brain cholinesterase, muscarinic receptor binding, and neurotrophin levels in rats following early postnatal exposure. *Toxicol. Sci*. 77. 63-71.
- Bhupander, K., Debapriya, M., 2012. Eco-Toxicological Risk Assessment of HCH, DDT and their Possible Sources by Isomeric Ratio Distribution in Sediments from Sundarban Mangrove Ecosystem in Bay of Bengal, India. *Journal of Environment and Earth Science*. 2. 2224-3216
- Bhupander, K., Meenu, M., Gargi, G., Richa, G., Satish KG., Dev, P., Sanjay, K., Chandra, S.S., 2012. Distribution and Ecotoxicological Risk Assessment of Kumar Persistent Organic Pollutants (POPs) In River Sediments from Delhi, India. *Advances in Life Science and Technology*. 1. 2224-7181.
- Bidleman, T. F. 1988. Atmospheric processes. *Environmental Science and Technology*. 22. 361-367.
- Bidleman, T.F., Janunten, L.M.M., Helm, P.A. Brorströmlunden, E., Juntto, S., 2002. Chlordane enantiomers and temporal trends of chlordane isomers in Arctic air. *Environmental Science and Technology*. 36. 539-544.
- Bidleman, T.F., Kylin, H., Jantunen, L.M., Helm, P.A. y Macdonald, R.W., 2007. Hexachlorocyclohexanes in the Canadian Archipelago. Spatial distribution and pathways of α , β , and γ HCHs in surface water. *Environmental Science and Technology*. 41. 2688-2695.
- Bidleman, T.F., Jantunen, L.M., Kurt-Karakus, P.B., Wong, F., 2012. Chiral persistent organic pollutants as tracers of atmospheric sources and fate: review and prospects for investigating climate change influences. *Atmospheric Pollution Research*. 3. 371-382
- Bigler, F., Forrer, H. R., Fried, P. M., 1992, Integrated crop protection and biological controls in cereals in Western Europe. In: *Biological control and integrated Crop Protection. Towards Environmentally-safer*. Pudoc Scientific Publishers, Wageningen. 95-116.
- Bjørgesaeter, A., Gray, J.S., 2008. Setting sediment quality guidelines: a simple yet effective method. *Mar Pollut Bull*. 57. 221-35.
- Bjørling-Poulsen, M., Andersen H. R., y Grandjean, P., 2008. Potential developmental neurotoxicity of pesticides used in Europe. *Environ. Health*. 7. 50
- Black, C. M., Millsap, D. S. y McCarthy J. F., 1991. Effects of acute temperature change on respiration and toxicant uptake by rainbow trout. *Salmo gairneri*. *Physiological Zoology*, 64, 145-168.
- Blair, A.M., Martin, T.D., Walker, A. y Welch, S.J., 1990. Measurement and prediction of isoproturon movement and persistence in three soils. *Crop Protection*. 9. 289-294.
- Blus, L. J., Staley, C. S., Henny, C. J., Pendleton, G. W., Craig, E. H. y Halford. D. K., 1989. Effects of Organophosphorus Insecticides on Sage Grouse in Southeastern Idaho. Editor J. Wildl. 53. 1139-1146.
- Boatman, N., Stoate, C., Gooch, R., Rio Carvalho, C., Borralha, R., de Snoo, G, Eden, P., 1999. The environment impact of arable crop production in the European Union. Practical option for improvement. Allerton Research and Education Trust, Reino Unido. Study contract B4-3040/98/00703/MAR/D!
- Bonales V.J., 2005. *Revista Mundo Siglo XXI*. Centro de Investigaciones, Económicas, Administrativas y Sociales (CIECAS). IPN.
- Boncompagni, E., Fenoglio, C., Vaccarone, R., Chiari, P., Milanesi, G., Fasola, M., Barni S.M., 2004. Toxicity of chromium and heptachlor epoxide on liver of *Rana kl. esculenta*: a morphological and histochemical study *Ital. J. Zool., Suppl.* 2. 163-167.
- Boone, M.D. y Bridges-Britton, C.M., 2006. Examining multiple sublethal contaminants on the gray treefrog (*Hyla versicolor*): effects of an insecticide, herbicide, and fertilizer. *Environ Toxicol Chem*. 25. 3261-3265.
- Boone, M.D. y Semlitsch, R.D., 2001. Interactions of an insecticide with larval density and predation in experimental amphibian communities. *Conserv Biol* 15:228-238.

- Borgå, K., Fisk, A.T., Hargrave, B., Hoekstra, P.F., Swackhamer, D., Muir, D.C.G. 2005. Bioaccumulation factors for PCBs revisited *Environ. Sci. Technol.* 39. 4523-4532.
- Borgå, K., Poltermann, M., Polder, A., Pavlova, O., Gulliksen, B., Gabrielsen, G.W., Skaare, J.U., 2002. Influence of diet and sea ice drift on organochlorine bioaccumulation in Arctic ice-associated amphipods. *Environmental Pollution*. 117. 47-60.
- Börjesson, E. y Torstensson, L., 2000. New method for determination of glyphosate and (aminomethyl) phosphonic acid in water and soil. *Journal of Chromatography A* 886, 207-216.
- Botello, A.V., Rueda-Quintana, L., Díaz-González, G., Toledo, A., 2000. Persistent organochlorine pesticides (POPs) in coastal lagoons of the subtropical Mexican Pacific. *Bull Environ Contam Toxicol.* 64. 390-397.
- Bouaid, A., Ramos, L., González, M. J., Fernández, P., Cámara, C., 2001. Solid-phase microextraction method for the determination of atrazine and four organophosphorus pesticides in soil samples by gas chromatography. *Journal of Chromatography A*. 939, (1-2) 13-21
- Bouaid, A., Martín-Esteban, A., Fernández, P. y Camara, C., 2000. Microwave-assisted extraction method for the determination of atrazine and four organophosphorus pesticides in oranges by gas chromatography (GC). *Journal of Analytical Chemistry*, 367, 291-294.
- Boyer, R., Grue, C.E., 1995. The need for water quality criteria for frogs. *Environ. Health Perspect.* 103. 352-357.
- Boyd, P.M. Baker, J.L., Mickelson, S.K., Ahmed, S.I., 2003. Pesticide transport with surface runoff and subsurface drainage through a vegetative filter strip. *Trans. Am. Soc. Agr. Eng.* 46. 675-684
- Bøwadt, S. y Johansson, B., 1998. Comparison of supercritical fluid extraction and Soxhlet extraction for the determination of polychlorinated biphenyls in environmental matrix standard reference materials. *Journal of Chromatography Act*, 816, 213-220.
- Braunbeck, T., Appelbaum, S., 1999. Ultrastructural alterations in the liver and intestine of carp *Cyprinus carpio* induced orally by ultra-low doses of endosulfán. *Dis. Aquat. Org.* 36. 183-200.
- Breslin, W.J., Liberacki, A.B., Dittenber, D.A., Quast, J.F., 1996. Evaluation of the developmental and reproductive toxicity of chlorpyrifos in the rat. *Fund. Appl. Toxicol.* 29. 119-130.
- Bringolf, R. B., Cope, W. G., Barnhart, C., Mosher, S., Lazaro, P. R., Shea, D., 2007. Acute and chronic toxicity of pesticide formulations (atrazine, chlorpyrifos, and permethrin) to glochidia and juveniles of *Lampsilis siliquoidea*. *Environmental Toxicology and Chemistry* 26. 2101-2107.
- Britson, C.A. y Threlkeld, S.T., 1998. Abundance, metamorphosis, developmental, and behavioral abnormalities in *Hyla chrysoscelis* tadpoles following exposure to three agrichemicals and methyl mercury in outdoor mesocosms. *Bull Environ Contam Toxicol.* 61. 154-161.
- Brodesser, J., Byron, D. H., Cannavan, A., Ferris, I. G., Gross-Helmert, K., Hendrichs, J., Maestroni, B. M., Unsworth, J., Vaagt G., Zapata, F., 2006. Pesticides in developing countries and the International Code of Conduct on the Distribution and the Use of Pesticides. FAO/IAEA Joint Program.
- Brown, D., 1986. Ethoprophos 52 week oral (capsule administration) toxicity study in the beagle., (Hazleton Laboratories Europe Ltd.), Report 4923-198/16. Rhone-Poulenc Agrochimie. DPR. 262-054. 048657.
- Brown, D.W., McCain, B.B., Horness, B.H., Sloan, C.A., Tilbury, K.L., Pierce, S.M., Burrows, D.G., Chan, S.-L., Landahl, J.T. y Krahn, M.M., 1998. Status, correlations and temporal trends of chemical contaminants in fish and sediment from selected sites on the Pacific coast of the USA. *Mar. Pollut. Bull.* 37. 67-85.
- Brown, J., Colling, A., Park, D., Phillips, J., Rothery, D., Wright, J., 1994. *Ocean Chemistry and Deep-Sea sediments*. The Open University/Pergamon, London. 133 p.
- Brumley, W.C., Latorre, E., Kelliher, V., Marcus, A., Knowles D.E., 1998. Determination of chlordane in soil by LC/GC/ECD and LC/GC/EC NIMS with comparison of ASE, SFE, and Soxhlet extraction. *Journal of Liquid Chromatography and Related Technologies*. 21. 1199-1216.
- Brunner, G., 2005. Supercritical fluids: technology and application to food processing. *Journal of Food Engineering*. 67. 21-33.
- Bryan, G.W., 1984. Pollution due to heavy metals and their compounds. *Marine ecology*, Ed. Otto Kinne, John Wiley & Sons, Nueva York. 5:3.
- Bryan, H., Lance, C. J., 1991. Compost trials on vegetables and tropical crops. *Biocycle*, 27:36-37, 3.
- Bucheli, T.D., Muller, S.R., Voegelin, A., Schwarzenbach, R.P., 1998. Bituminous roof sealing membranes as major sources of the herbicide (R,S)-mecoprop in roof runoff waters: potential contamination of groundwater and surface waters. *Environ. Sci. Technol.* 32:3465-3471.
- Buchman, M.F., 1999. NOAA Screening Quick Reference Tables. NOAA HAZMAT Report 99-1, Coastal Protection and Restoration Division, National Oceanic and Atmospheric Administration, Seattle, WA.

- Bucio, Y.R., 2010. La construcción de un modelo de intervención social basada en la educación ambiental comunitaria. Los casos de La Asunción y La Santísima, Xochimilco. Tesis de Maestría. Instituto Politécnico Nacional. Centro Interdisciplinario de Investigaciones y Estudios sobre Medio Ambiente y Desarrollo (CIIEMAD). México
- Burns, E., 2009. Repensar la cuenca. La gestión de ciclos del agua en el Valle de México. Universidad Autónoma Metropolitana, México.
- Burt, R. (Editor), 2004. Soil survey laboratory methods manual, soil survey investigations report no. 42, versión 4.0, November 2004. Natural Resources Conservation Service, United States Department of Agriculture, Washington, DC.

C

- Camel, V., 2001. Recent extraction techniques for solid matrices-supercritical fluid extraction, pressurized fluid extraction and microwave assisted extraction: their potential and pitfalls. *Analyst*, 126, 1182-1193.
- Camargo, J. A., Alonso, A., 2006. "Ecological and toxicological effects of inorganic nitrogen pollution in aquatic ecosystems: A global assessment". *Environment International*, 32: 831-849.
- Campana, M.A., Panzeri, A.M., Moreno, V.J., Dulout, F.N., 2003. Micronuclei induction in *Rana catesbeiana* tadpoles by the pyrethroid insecticide lambda-cyhalothrin. *Genet. Mol. Biol.* 26. 99-103.
- Canabal, B., Burela, G., Torres-Luna, P., 1991. La Ciudad y el Campo en el Distrito Federal. Rescate de Xochimilco. 1ra Ed. Universidad Autónoma Metropolitana-Xochimilco, México. 97-102.
- Canabal C.B., 1996. Experiencias. La chinampería actual en el Valle de México-Xochimilco. *Estudios Agrarios*. Dirección General de Estudios Agrarios. Revista Estudios Agrarios. Procuraduría Agraria. México. Octubre-Diciembre. 133-148.
- Canabal, C.B., Torres, P.A., Burela, G., 1995. Xochimilco una identidad creada. Universidad Autónoma Metropolitana-Xochimilco. México.
- Canabal, C.B., Torres-Lima, P.A., Burela, R.G., 1992. La ciudad y sus chinampas: el caso de Xochimilco. Colección Ensayos. Universidad Autónoma Metropolitana-Xochimilco. México.
- Canabal C.B., 1988. UNESCO, 2006. Xochimilco, Tláhuac, Milpa Alta. Resumen del plan integral y estructura de gestión del polígono de Xochimilco, Tláhuac y Milpa Alta, inscrito en la lista del Patrimonio Mundial de la UNESCO.
- Capriotti, A.L., Cavaliere, C., Giansanti, P., Gubbiotti, R., Samperi, R. y Laganà, A., 2010. Recent developments in matrix solid-phase dispersion extraction. *Journal of Chromatography A.*, 1217, 2521–2532
- Carey, C., Bryant, C.J., 1995. Possible interrelations among environmental toxicants, amphibian development, and decline of amphibian populations. *Environ. Health Perspect.* 4. 13-17.
- Carmack, E.C., K. Aagaard, J.H., Swift, R.W., Macdonald, F.A., McLaughlin, E.P., Jones, Perkin, J.N., Smith, K.M., Ellis, Kilius, L., 1997. Changes in temperature and tracer distributions within the Arctic Ocean: Results from the 1994 Arctic Ocean Section. *Deep-Sea Research II.* 44. 1487-1502.
- Carson, R.L., 1962. *Silent Spring*. Riverside Press. Cambridge, Mass, USA.
- Carvalho, F.P., Fowler, S.W., Villeneuve, J.P. y Horvat, M., 1997. Pesticide residues in the marine environment and analytical quality assurance of the results. *Proceedings of an International FAO/IAEA Symposium on the Environmental Behaviour of Crop Protection Chemicals*. IAEA, Vienna. 35-57.
- Carvalho, P., Montenegro-Guillen, S., Villeneuve, P., Cattini, C., 1999. Chlorinated hydrocarbons in coastal lagoons of the Pacific coast of Nicaragua. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 36. 132-139.
- Carvalho, F.P., Villeneuve, J.P., Cattini, C., Rendón, J., Mota de Oliveira, J., 2009. Pesticide and PCB residues in the aquatic ecosystems of Laguna de Terminos, a protected area of the coast of Campeche, Mexico. *Chemosphere.* 74. 988-95.
- Casida, J.E., Quistad, G.B., 2004. Organophosphate toxicology: safety aspects of nonacetylcholinesterase secondary targets. *Chem. Res. Toxicol.*, 17. 983-998.
- Castelo-Grande, T., Augusto, P., Barbosa, D., 2005. Removal of pesticides from soil by supercritical extraction-a preliminary study. *Chemical Engineering Journal.* 111. 167–171
- Castilho, J. A. A., Fensl, N., Guillen, S. M., Nascimento, F. S., 2000, Organochlorine and organophosphorus pesticides residues in the Atoya river basin, Chinandega, Nicaragua. *Environmental Pollution.* 110, 523-533.

- Castro, R., Natera, R., Durán, E., García-Barroso, C., 2008. Application of solid phase extraction techniques to analyse volatile compounds in wines and other enological products. *European Food Research and Technology*. 228. 1–18.
- CCME, 2002. Canadian sediment quality guidelines for the protection of aquatic life. Canadian Environmental Quality Guidelines. Canadian Council of Ministers of the Environment. Winnipeg. MB.
- Celik, I., Suzek, H., 2008. Subacute effects of methyl parathion on antioxidant defense systems and lipid peroxidation in rats. *Food Chem. Toxicol.* 46. 2796-2801.
- Çetin, N., Çetin, E., Eraslan, G., Bilgili, A., 2007. Chlorpyrifos induces cardiac dysfunction in rabbits. *Research in Veterinary Medicine*. 82. 405-408.
- CEMyD, 2006. Cuaderno estadístico delegacional, Xochimilco, Distrito Federal. Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática (INEGI), México.
- Cerejeira, M. J., Viana, P., Batista, S., Pereira, T., Silva, E., Valerio, M.J., Silva, A., Ferreira, M., Silva-Fernandes, A. M., 2003. Pesticides in Portuguese surface and ground waters. *Water Research*. 37, 1055-1063.
- Cervantes, J. F., Gómez, R., González, U. F., Maya, E., 2005. "Fragmentación del Paisaje por Asentamientos Irregulares en el Suelo de Conservación del Distrito Federal (Caso de la Delegación Xochimilco). CIEP-Facultad de Arquitectura. Metropoli,
- Cerviño, A., Alonso Fdez. de Landa, J.L., Landin, A., 1982. Estudio del sedimento de la desembocadura del río Lérez (Pontevedra) y delimitación del banco natural de moluscos que se asienta sobre él. *Oecologia aquatica*. 6. 65-83.
- Cerkezayabekir A. y Aktae T., 1997. The Histopathological effects of Endosulfán on the Mouse Thyroid Gland; *Turkish Journal of Biology*. 21: 439-444.
- CEQG, 2003. Summary of Existing Canadian Environmental Quality Guidelines. Canada.
- CGIAR, 2008. Pesticide Use in the Philippines, Assessing the Contribution of IRRI's Research to Reduced. Science Council Brief No 29, November 2008. Science Council Secretariat, FAO.
- Chapman, P.M., Allard, P.J., Vigers, G.A., 1999. Development of sediment quality values for Hong Kong special administrative region: a possible model for other jurisdictions. *Mar Pollut Bull.* 38. 161-169.
- Chapman, P.M. Cano, M., Fritz, A.T., Gaudet, C., Menzie, C.A., 1997. Sprenger, M., *et al.* Workgroup summary report on contaminated site cleanup decisions- C.G. Ingersoll, T. Dillon, G. Biddinger (Eds.), Ecological risk assessment of contaminated sediments, SETAC Press, Pensacola, Florida.
- Chapman, P.M., Ho, K.T., Munns Jr., W.R., Solomon, K., Weinstein, M.P., 2002. Issues in sediment toxicity and ecological risk assessment. *Mar Pollut Bull.* 44. 271–278.
- Chávez, Mónica, 1994. La ciudad de agua: Los aztecas. El agua en el México Antiguo. Editorial Salvat Ciencia y Cultura. México. 59-79.
- Chen, J. P., Pehkonen, S. O., Lau, C., 2004. Phorate and Terbufos adsorption onto four tropical soils.
- Cheng, H.H., 1990. Organic residues in soils: mechanisms of retention and extractability. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*. 39. 165–171
- Chefetz, B., Bilkis, Y., Polubesova, T., 2004. Sorption–desorption behaviour of triazine and phenylurea herbicides in Kishon river sediments. *Water Res.* 38. 4383–4394.
- Chen, Y.X., Chen, H. L., Xu, Y.T., Shen, M.W., 2004. Irreversible sorption of pentachlorophenol to sediments: experimental observations. *Environ Pollut.* 30. 31–37.
- Chernoff, E.A.G. y Stocum, D.L., 1995. Developmental aspects of spinal cord and limb regeneration. *Dev. Growth Differ.* 37. 133–147.
- Chester, T., Pinkston, J., Raynie, D., 1996. Supercritical fluid chromatography and extraction. *Analytical Chemistry*. 68. 487R–514R
- Chiang, H.C., Yen, J.H., Wang, Y.S., 1997. Sorption of herbicides butachlor, thiobencarb, and chlomethoxyfen in soils. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 58. 758-763.
- Chiou, C.T., Peters, L.J., Freed, V.H., 1979. A physical concept of soil-water equilibria for non-ionic organic compounds. *Science*. 206. 831-832.
- Chiou, C.T., 2002. Partition and adsorption of organic contaminants in environmental systems. John Wiley and Sons. Hoboken, New Jersey.
- Chiou, C.T., McGroddy, S.E., Kile, D.E., 1998. Partition Characteristics of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons on Soils and Sediments. *Environmental Science Technology*. Vol. 32(2):264-269.
- Chiou, C.T., Porter, P.E., Schemdding, D.W., 1983. Partition equilibria of nonionic organic compounds between soil organic matter and water. *Environ. Sci. Technol.* 17. 227–231.
- Christensen, B. T. 1992. Physical fractionation of soil and organic matter in primary particle size and density separates. *Adv. Soil. Sci.* 20. 1-89.

- Christin, M.S., Gendron, A.D., Brousseau, P., Menard, L., Marcogliese, D.J., Cyr, D., Ruby, S. y Fournier, M., 2003. Effects of agricultural pesticides on the immune system of *Rana pipiens* and on its resistance to parasitic infection. *Environ Toxicol Chem.* 22.1127-1133.
- Christin, M.S., Menard, L., Gendron, A.D., Ruby, S., Cyr, D., Marcogliese, D.J., Rollins-Smith, L. y Fournier, M., 2004. Effects of agricultural pesticides on the immune system of *Xenopus laevis* and *Rana pipiens*. *Aquat Toxicol.* 67. 33-43.
- Choi, W.W. y Chen, K.Y., 1976. Associations of chlorinated hydrocarbons with fine particles and humic substances in nearshore surficial substances, *Environ. Sci. Technology.* 10. 783-786.
- Chuang, L.F., Chuang, R.Y., 1998. Heptachlor and the mitogen-activated protein kinase module in human lymphocytes. *Toxicology.* 128. 17-23.
- CITES - Convention on International Trade in Endangered Species of Wild Fauna and Flora / Convención sobre Comercio Internacional de Especies Amenazadas, Flora y Fauna Silvestres, 2012. <http://www.cites.org> (01.01.2012).
- Clements, C., Ralph, S., Petras, M., 1997. Genotoxicity of select herbicides in *Rana catesbeiana* tadpoles using the alkaline single-cell gel DNA electrophoresis (Comet) assay *Environ. Mol. Mutag.* 29. 277-288.
- Cochran, R.C., Morris, S.R., Gee, J.F., Meinders, D.D., Frank, J.P. 1995. Ethoprophos risk characterization document. Medical Toxicology and Worker Health and Safety Branches, Department of Pesticide Regulation, California Environmental Protection Agency. *Contam. Toxicol.* 233-239.
- Cofepris, 2012. Plaguicidas. Comisión Federal para la Protección contra Riesgos Sanitarios. <http://bit.ly/Mmy8wE>
- Coimbra, A.M., Figueiredo-Fernandes, A., Reis-Henriques, M.A., 2007. Nile tilapia (*Oreochromis niloticus*), liver morphology, CYP1A activity and thyroid hormones after Endosulfán dietary exposure. *Pestic. Biochem. Physiol.* 89. 230-236.
- Colombo, J. C., Kahil, M. F., Horth, A. C., Catoggio, J. A., 1990. Distribution of pesticides and individual polychlorinated biphenyls in biotic and abiotic compartments of the río de la plata. *Argentina. Environmental Science and technology.* 24 (4), 498-505.
- Colosio, C., Moretto, A., 2008. Pesticides. K. Heggenhougen, S. Quah (Eds.), *International Encyclopedia of Public Health*, Elsevier, Amsterdam (2008), pp. 59-66
- Comisión Nacional del Agua (CNA), 2002, Determinación de la disponibilidad de agua en el Acuífero Chalco-Amecameca, Subdirección General Técnica, Subgerencia de Evaluación y Modelación Hidrogeológica, México, pág. 1.
- Comisión de Recursos Naturales y Desarrollo Rural, Secretaría del Medio Ambiente (CRNyDR), Gobierno del Distrito Federal, 2002.
- Comoretto, L., Arfib, B., Talva, R., Chauvelon, P., Pichaud, M., Chiron, S. y Höhener, P., 2008. Runoff of pesticides from rice fields in the Ile de Camargue (Rhône river delta, France): Field study and modeling. *Environmental Pollution, Series A*, 151, 486-493.
- Conagua, 2011. Inventario nacional de plantas municipales de potabilización y de tratamiento de aguas residuales en operación. Comisión Nacional del Agua. Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales. Méxco.
- Concha-Graña, E., Turnes-Carou, M.I., Muniategui-Lorenzo, S., López-Mahía, P., Fernández-Fernández, E. y Prada-Rodríguez, D., 2004. Development of pressurized liquid extraction and cleanup procedures for determination of organochlorine pesticides in soils. *Journal of Chromatography A*, 1047, 147-55.
- Concha-Graña, E., Fernández-González, V., Grueiro-Noche, G., Muniategui-Lorenzo, S., López-Mahía, P., Fernández-Fernández, E., Prada-Rodríguez, D., 2010. Development of an environmental friendly method for the analysis of organochlorine pesticides in sediments. *Chemosphere.* 79. 698-705.
- Connell, W. D., 1990. Bioaccumulation of Xenobiotic Compounds. CRC Press, Boca Raton, Florida.
- Consejo Nacional de Población (CONAPO), 1994. "La población de los municipios de México 1950-1990", D.F., México.
- Contreras, V., 2006. Análisis de la distribución potencial del *Ambystoma mexicanum* en los canales de la zona chinampera de Xochimilco. Tesis Licenciatura (Biologo)-UNAM, Facultad de Ciencias. Universidad Nacional Autónoma de México - Ciudad Universitaria. México, D.F. pp 49.
- Contreras, V., Martínez-Meyer, E., Valiente, E., Zambrano, L., 2009. Recent decline and potential distribution in the last remnant área of the microendemic Mexican axolotl (*Ambystoma mexicanum*). *Biological Conservation* 142. 2881-2885.
- Cooper, K., 1991. Effects of pesticides on wildlife. In *Handbook of Pesticide Toxicology*, vol. 1, General Principles, Eds. W. J. Hayes, Jr. and E. R. Laws Jr. pp. 463-496, Academic Press, Nueva York.

- Cooke, A.S., 1981. Tadpoles as indicators of harmful of pollution in the field. *Environ. Pollut. Ser. A.* 25. 123-133.
- Cooke, C.M., Shaw, G., Collins, C.D., 2004. Determination of solid-liquid partition coefficients (Kd) for the herbicides isoproturon and trifluralin in five UK agricultural soils. *Environ. Pollut.* 132. 541-552.
- Coquet, Y., 2002. Variation of pesticides sorption isotherm in soil at the catchment scale. *Pest. Manage. Sci.* 58. 69-78.
- Cornelissen, G., Gustafsson, Ö., Bucheli, T.D., Jonker, M.T.O., Koelmans, A., van Noort, P.C.M., 2005. Extensive sorption of organic compounds to black carbon, coal, and kerogen in sediments and soils: mechanisms and consequences for distribution, bioaccumulation, and biodegradation. *Environ. Sci. Technol.* 39. 6881-6895
- Cortes, D.R., Basu, I., Sweet, C.W., Brice, K.A. Hites, R.A., 1998. Temporal trend in gas phase concentrations of chlorinated pesticides measured at the shores of the Great lakes. *Environmental Science and Technology.* 32, 1920-1927.
- Cortes, D.R., Hoff, R.M., Brice, K.A. Hites, R.A., 1999. Evidence of current pesticide use form temporal and Claius-Clapeyron plots; a case study from integrated atmospheric deposition network. *Environmental Science and Technology.* 33, 2145-2150.
- Cortés, F.M.T., 2003. La Permanencia de los productores agrícolas en un espacio urbano: El caso de Milpa Alta y Xochimilco. Instituto de Investigaciones, Dr. José María Mora. México, DF. 109.
- Costa, L.G., Richter, R.J., Li, W.F., Cole, T., Guizzetti, M., Furlong, C.E., 2003. Paraoxonase (PON 1) as a biomarker of susceptibility for organophosphate toxicity. *Biomarkers.* 8. 1-12.
- Costa, L.G., Giordano, G., Guizzetti, M., Vitalone, A., 2008. Neurotoxicity of pesticides: a brief review. *Front Biosci.* 13. 1240-1249
- Costa, L.G., 2006. Current issues in organophosphate toxicology. *Clin. Chim. Acta.* 366. 1-13.
- Cotter, J., 2003. *Troubled Harvest: Agronomy and Revolution in Mexico, 1880-2002.* Westport, Conn: Praeger. Print. Contributions in Latin American Studies no. 22.
- Coupe, R., Reo, R.L. y Thompson, E.P., 2000. Occurrence of pesticides in rain and air in urban and agricultural áreas of Mississippi, April-September 1995. *Sci. Tot. Environ.* 248. 227-240.
- Covaci, A., de Boer, J., Ryan, J.J., Voorspoels, S., Schepens, P., 2002. Distribution of organobrominated and organochlorinated contaminants in Belgian human adipose tissue. *Environmental Research.* 88, 210-218.
- Cox, L., Hermosín, M.C., Celis, R., Cornejo, J., 1997. Sorption of two polar herbicides in soils and soil clays suspensions. *Water Res.* 31. 1309-1319.
- CPA, 2000. *Crop Protection Association Handbook.* Crop Protection Association. Peterborough
- Critto, A., Carlon, C., Marcomini, A., 2005. Screening ecological risk assessment for the benthic community in the Venice lagoon (Italy). *Environ Int.* 31. 1094-100.
- Cruickshank, G., 1998. Proyecto lago de Texcoco; rescate hidroecológico, memoria de la evolución del proyecto que mejora en forma importante las condiciones ambientales de la zona metropolitana de la ciudad de México. 2ª Ed. Comisión Nacional del Agua. México. pp 55-106.
- Cupit, M., Larsson, O., Meeus, C., Eduljee, G.H., Hutton, M., 2002. Assessment and management of risks arising from exposure to cadmium in fertilizers-II. *The Science of the Total Environment* 291. 189-206.

D

- Daam, M.A., Van den Brink, P.J., 2010. Implications of differences between temperate and tropical freshwater ecosystems for the ecological risk assessment of pesticides. *Ecotoxicology.* 19. 24-37
- Dabiri, M., Salimi, S., Ghassempour, A., Rassouli, A., Talebi, M., 2005. Optimization of microwave-assisted extraction for alizarin and purpurin in Rubiaceae plants and its comparison with conventional extraction methods. *Journal of Separation Science.* 28. 387-96.
- Dabrowska, H., Dabrowski, L., Biziuk, M., Gaca, J. y Namienik, J., 2003. Solid-phase extraction clean-up of soil and sediment extracts for the determination of various types of pollutants in a single run. *Journal of Chromatography A.*, 1003, 29-42.
- Dachs, J., Bayona, J.M., Fowler, S.W., Miquel, J.C., Albaige's, J., 1996. Vertical fluxes of polycyclic aromatic compounds and organochlorine compounds in the western Alboran Sea (south-western Mediterranean). *Mar. Chem.* 52. 75-86.

- Dai, G., Liu, X., Liang, G., Han, X., Shi, L., Cheng, D., Gong, W., 2011. Distribution of organochlorine pesticides (OCPs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) in surface water and sediments from Baiyangdian Lake in North China. *J. Environ Sci (China)*. 23.1640-9.
- Dam, K., Garcia, S. J., Seidler, F.J. y Slotkin, T.A., 1999. Neonatal chlorpyrifos exposure alters synaptic development and neuronal activity in cholinergic and catecholaminergic pathways, *Dev. Brain Res.* 116. 9–20.
- Darko, G., Akoto, O., Oppong, C., 2008 Persistent organochlorine pesticide residues in fish, sediments and water from Lake Bosomtwi, Ghana. *Chemosphere*. 72. 21-4.
- Davidson, C., Shaffer, H. B. y Jennings M. R., 2001. Declines of the California red-legged frog: climate, UV-B, habitat, and pesticides hypotheses, *Ecol. Appl.* 11, pp. 464–479.
- Davies, I.M., Mchenery y J.G., Rae, G. H., 1997. Environmental risk assessment from dissolved ivermectin to marine organisms. *Aquaculture* 158. 263–275.
- Davies, I.M., Gillibrand, P.A., Mchenery, J.G. y Rae., G.H., 1998. Environmental risk of ivermectin to sediment dwelling organisms. *Aquaculture* 163. 29–46.
- DDF, 1996. Situación hidráulica en Xochimilco, período 1955-1996. Gobierno del Distrito Federal, México.
- De Boer, J. y Wester, P., 1991. Chlorobiphenyls and organochlorine pesticides in various sub-Antarctic Organisms. *Marine Pollution Bulletin*. 22. 9. 441
- De Guise, S., Lagace, A., Beland, P., Girard, C., Higgins, R., 1995. Non-neoplastic lesions in beluga whales (*Delphinapterus leucas*) and other marine mammals from the St Lawrence Estuary. *J Comp Pathol*. 112. 257-271.
- De Jager, C., Farias, P., Barraza-Villarreal, A., Avila, M.H., Ayotte, P., Dewailly, E., Dombrowski, C., Rousseau, F., Sanchez. V.D., Bailey, J.L., 2006. Reduced seminal parameters associated with environmental DDT exposure and p,p'-DDE concentrations in men in Chiapas, Mexico: a cross-sectional study. *J Androl*. 27. 16–27.
- Dean, J.R., 1998. Extraction methods for environmental analysis. Firth edition, Wiley, Chichester (England).
- Dean, J.R., 2003. Methods for environmental trace analysis. Editorial John Wiley and Sons. Ltd, Chichester (England). 113 y 235.
- Dean, J.R., Xiong, G., 2000. Extraction of organic pollutants from environmental matrices: selection of extraction technique. *Trac-Trends in Analytical Chemistry*, 9. 553-564.
- Dearfield, K.L., McCarroll, N.E., Protzel, A., Stack, H.F., Jackson, M.A., Waters, M.D., 1999. A survey of EPA/OPP and open literature on selected pesticide chemicals. II. Mutagenicity and carcinogenicity of selected chloroacetanilides and related compounds. *Mutat. Res.* 443. 183-221.
- Deevy, E. 1973. Sulfur, nitrogen and carbon in the biosphere. En: G.M. Woodwell & E.V. Peacan (editores). *Carbon and the biosphere*.
- Delgado P.V.M., 2009. Patrimonio urbano y turismo cultural en la Ciudad de México: Las chinampas de Xochimilco y el Centro Histórico. *Andamios*. México. 6. 12
- DeWeese, L.R., Hermy, C.J., Floyd, R.L., Bobal, K.A. y Schultz, A.W., 1979. Response of Breeding Birds to Aerial Sprays of Trichlorfon (Dylox) and Carbaryl (Sevin-4-oU) in Montana Forests. *Wildlife Report* 224, U.S. Fish and Wildlife Service, Patuxent Wildlife Research Center, Laurel, Maryland.
- De Jager, C., Farias, P., Barraza-Villarreal, A., Avila, M. H., Ayotte, P., Dewailly, E., Dombrowski, C., Rousseau, F., Sanchez, V. D., Bailey, J. L., 2006. Reduced seminal parameters associated with environmental DDT exposure and p,p'-DDE concentrations in men in Chiapas, Mexico: a cross-sectional study. *J Androl*. 27. 1. 16-27.
- Delpy, F., Pagano, M., Blanchot, J., Carlotti, F., Thibault-Botha, D., 2012. Man-induced hydrological changes, metazooplankton communities and invasive species in the Berre Lagoon (Mediterranean Sea, France). *Mar Pollut Bull.* 64. 1921-32.
- Demir, F., Uzun, F.G., Durak, D., Kalender, Y., 2011. Subacute chlorpyrifos-induced oxidative stress in rat erythrocytes and the protective effects of catechin and quercetin. *Pestic. Biochem. Phys.* 99. 77-81.
- DeNoyelles, F., Dewey, S.L., Huggins, D.G., Kettle, W.D., 1994. Aquatic mesocosms in ecological effects testing: detecting direct and indirect effects of pesticides. En Eds Graney, R.L., Kennedy, J.H., Rodgers, J.H. Jr. *Aquatic mesocosm studies in ecological risk assessment*. Lewis, Boca Raton. 577-603.
- Devault, D.A., Merlina, G., Lim, P., Probst, J.L., Pinelli, E., 2007. Multi-residues analysis of pre-emergence herbicides in fluvial sediments: application to the mid-Garonne River. *Journal Environmental Monitor*. 9. 1009-17.

- Di Toro, D.M., McGrath, J.A., Hansen, D.J., 2000. Technical basis for narcotic chemicals and polycyclic aromatic hydrocarbon criteria. I. Water and tissue. *Environ. Toxicol. Chem.* 19. 1951-1970.
- Dickson, K.L., Giesy, J.P., Parrish, R. y Wolfe, L., 1994. Closing., remarks: summary and conclusions. In: Hamelink JL, Landrum PF, Bergman HL, Benson WH, editors. *Bioavailability: physical, chemical and biological interaction*. Boca Raton, FL: Lewis Publishers, 1994. 221-230.
- Dileanis, P.D., Bennett, K.P. y Domagalski, J.L., 2002. Occurrence and transport of diazinon in the Sacramento River, California, and selected tributaries during three winter storms, January–February 2000. *US Geological Survey Water Resources Investigations Report 02–4101*, Sacramento, CA.
- Dodson, S.I. y Hanazato, T., 1995. Commentary on effects of anthropogenic and natural organic-chemicals on development, swimming behavior, and reproduction of *Daphnia*, a key member of aquatic ecosystems. *Environ Health Perspect.* 103. 7–11.
- DOF, 1989. *Dirario Oficial*, 11-21-89. DECRETO por el que se expropia por causa de utilidad pública una superficie de terrenos de temporal de uso individual y de caminos de uso colectivo del ejido Xochimilco Delegación Xochimilco D. F. (Reg.-540) / DECRETO por el que se expropia por causa de utilidad pública una superficie de terrenos de temporal de uso individual y colectivo del ejido San Gregorio Atlapulco, Delegación Xochimilco, D. F. (Reg.-541)
- DOF, 2010. Norma Oficial Mexicana. NOM-059 SEMARNAT-2001. Protección Ambiental-Especies Nativas de México de Flora y Fauna Silvestres-Categorías de Riesgo y Especificaciones para su Inclusión, Exclusión o Cambio-Lista de Especies en Riesgo. *Diario Oficial de la Federación*, Mexico. 6 march, 2002.
- Domínguez, G., Reséndiz, J., 1995. Universidad Autónoma Metropolitana-Xochimilco, México. UNESCO, 2006. Xochimilco, Tláhuac, Milpa Alta. Resumen del plan integral y estructura de gestión del polígono de Xochimilco, Tláhuac y Milpa Alta, inscrito en la lista del Patrimonio Mundial de la UNESCO.
- Donga, J., Wanga, S., Shanga, K., 2010. Simulation of the long-term transfer and fate of DDT in Lanzhou, China. *Chemosphere.* 81. 529–535.
- Doong, R. A., Liao, P. L., 2001. Determination of organochlorine pesticides and their metabolites in soil samples using headspace solid-phase microextraction. *Journal of Chromatography A.* 918, 177-188.
- Doong, R.-A., Peng, C.-K., Sun, Y.-C., Liao, P.-L., 2002. Composition and distribution of organochlorine pesticide residues in surface sediments from the Wu-Shi River estuary, Taiwan. *Mar. Pollut. Bull.* 45. 246-253.
- Douthwaite, R.J., 1982. Changes in Pied Kingfisher (*Ceryle rudis*) feeding related to Endosulfán pollution from tsetse fly control operations in the Okavango delta, Botswana. *J. Appl Ecol.* 19. 133-141.
- Duke, L.D., Taggart, M., 2000. Uncertainty factors in screening ecological risk assessments. *Environmental Toxicology Chemistry*, 19. 1668-1680.
- Durand, G., Abad, J.L., Sanchez-Baeza, F., Messeguer, A. and Barcélo, D., 1994. Unequivocal identification of compounds formed in the photodegradation of fenitrothion in water/methanol and proposal of selected transformation pathways. *J. Agricul. Food Chem.* 42. 814-821.
- Dutta, H. M. y Arends, D., 2003. Effects of Endosulfán on brain acetylcholinesterase activity in juvenile bluegill sunfish, *Environ. Res.* 91. 157–162.

E

- EC y MENVI. 1992. Interim criteria for quality assessment of St. Lawrence River sediment. ISBN 0-662-19849-2. Environment Canada and Ministère de l'Environnement du Québec.
- Edwards, C.A. 1973. *Persistent pesticides in the environment*. 2nd ed. CRC Press, Cleveland, OH.
- Eggleton, T., Thomas, K.V., 2004. A review of factors affecting the release and bioavailability of contaminants during sediment disturbance events. *Environ. Int.* 30. 973-980.
- El Nemr, A., Khaled, A. y Sikaily, A. E., 2006. Distribution and statistical analysis of leachable and total heavy metals in the sediments of the Suez Gulf. *Environ. Monit. Assess.* 118. 89-112.
- El Nemr, A., Moneer, A.A., Khaled, A., El-Sikaily, A., 2012. Contamination and risk assessment of organochlorines in surface sediments of Egyptian Mediterranean coast. *The Egyptian Journal of Aquatic Research.* 38. 7-21.
- El-Dib MA, Badawy M.I. Organochlorine insecticide and PCB in water, sediment and fish from the Mediterranean Sea. *Bull Environ Contam Toxicol* 34,216-277.

- El-saeid, M.H., Al-Wabel, M.I., Abdel-Nasser, G., Al-Turki, A.M. y Al-Ghamdi, A.G., 2010. One-step extraction of multiresidue pesticides in soil by microwave-assisted extraction technique. *Journal of Applied Sciences*, 10, 1775-1780.
- Eljarrat, E., Barcelo, D., 2004. Sample handling and analysis of brominated flame retardants in soil and sludge samples. *Trac-Trends in Analytical Chemistry*, 23, 727-736.
- Enríquez-García, C., Nandini, S., Sarma, S.S.S., 2009. Seasonal dynamics of zooplankton in Lake Huetzalin, Xochimilco (Mexico City, Mexico). *Limnologica*, 39, 283-291.
- EEA, 2009. Manual de reconocimiento y manejo de los envenenamientos por pesticidas. Estación Experimental Agrícola. Oficina de Programas de Pesticidas de la Agencia para la Protección del Medio Ambiente de los EUA. pp 152-169.
- EFMA, 1997. The fertiliser industry of the European Union. The issues of today, the outlook for tomorrow. European Fertiliser Manufacturers Association. (EFMA) Brussels, Belgium.
- Eisler, R., 1996. Diazinon hazards to fish, wildlife, and invertebrates: a synoptic review, U.S. Fish and Wildlife Service, U.S. Dep. Int. Washington D.C. 85. 1-38.
- Enciso F., 2009. Régimen global de prohibición, actores criminalizados y la cultura del narcotráfico en México durante la década de 1970. *Foro internacional*. V. 49, No. 3 (197). 595-637.
- Ensastigue, L.J., Alvizo, G.C. y Aguirre, J. I., 1995. La calidad del agua del Parque Ecológico de Xochimilco, un estudio de variación estacional. *Memorias del Segundo Seminario Internacional de Investigadores de Xochimilco. PPEX AC. México, DF.* pp 128.
- EPA, 1996. Method 3540C. Soxhlet extraction. United States Environmental Protection Agency, SW-846. Manual. Washington, DC: Government Printing Office. 1-8 pp.
- Epstein, S.S., 1976. Carcinogenicity of heptachlor and chlordane. *Sci. Total Environ.* 6. 103.
- Eskilsson, C.S., Björklund, E., 2000. Analytical-scale microwave-assisted extraction. *Journal Chromatography Analytical*. 2000. 902. 227-50.
- Eurostat, 1998. Derived from data in crop protection. Half yearly statistic. European Union. Brussels.
- Evans, M.S., Noguchi, G.E. y Rice, C.P., 1991. The biomagnification of polychlorinated biphenyls, toxaphene, and DDT compounds in a Lake Michigan offshore food web. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*. 20. 87-93
- Evans, K.M., Gill, R.A., Robotham, P.W.J., 1990. The PAH and organic content of sediment particle size fractions. *Water, Air and Soil Pollution*. 51. 13-31.
- Ezcurra, E., 2008. De las chinampas a la megalópolis. El medio ambiente en la Cuenca de México. tercera reimpresión, Fondo de Cultura Económica, Cuarta reimpresión.
- Ezcurra, E., Mazari-Hiriart, M., Pisanty, I., y Aguilar, A. G., 2006. La Cuenca de México. Aspectos ambientales críticos y sustentabilidad. Fondo de Cultura Económica, México
- Ezcurra, E., 1992. Crecimiento y colapso en la cuenca de México. *Ciencias*, núm. 25, México.
- Ezcurra, E., y Mazari-Hiriart, M., 1996. Are megacities viable? A cautionary tale from Mexico City. *Environment* 38 : 6-15.
- Ezemonye, L.I.N., Ikpesu, T.O. y Ilechie, I., 2008. Distribution of Diazinon in Water, Sediment and Fish from Warri River, Niger Delta Nigeria. *Jordan Journal of Biological Sciences*. 1. 77-83.
- Ezkenazi, B., Bradman, A., Castorina, R., 1999. Exposures of children to organophosphates pesticides and their adverse health effects, *Environ Health Perspect* 107: 409-419.

F

- Fanjul, E., Bazterrica, M.C., Escapa, M., Grela, M.A., Iribarne, O., 2011. Impact of crab bioturbation on benthic flux and nitrogen dynamics of Southwest Atlantic intertidal marshes and mudflats. *Estuarine Coastal and Shelf Science*. 92. 629-638
- FAO, 1996. Food and Agricultural Organization. Guía para el análisis de riesgos por plagas. Secretaria de la Convención Internacional para la Protección de Plantas. Organización para la Agricultura y Alimentación. Organización de Naciones Unidas. Roma. pp. 6.
- FAO, 2005. Food and Agricultural Organization. Código Internacional de conducta en la distribución y uso de plaguicidas. Organización para la Agricultura y Alimentación. Organización de Naciones Unidas. Roma. pp. 6.
- FAO, 2011. Food and Agriculture Organization of the United Nations. FAOSTAT: <http://faostat.fao.org/>. 2011-05-17.
- Farag, A.T., Radwan, A.H., Sorour, F., El Okazy, A., El-Agamy, E., El-Sebae, A.E., 2010. Chlorpyrifos induced reproductive toxicity in male rats. *Reprod. Toxicol.* 29. 80-85.

- Faust, M., Altenburger, R., Backhaus, T., Blanck, H., Boedeker, W., Gramatica, P., Hamer, V., Scholze, M., Vighi, M., Grime, L.H., 2003. Joint algal toxicity of 16 dissimilarly acting chemicals is predictable by the concept of independent action. *Aquat Toxicol.* 63. 43-63.
- Faust, S.D. y Gomaa, H.M., 1972. Chemical hydrolysis of some organic phosphorus and carbamate pesticides in aquatic environments. *Environ. Lett.* 33. 171-201.
- Fava, L., Orru, M.A., Crobe, A., Caracciolo, A.B., Bottoni, P. y Funari, E. 2005. Pesticide metabolites as contaminants of groundwater resources: assessment of the leaching potential of Endosulfán sulfate, 2,6-dichlorobenzoic acid 3,4-dichloroaniline 2,4-dichlorophenol and 4-chloro-2-methylphenol. *Microchemistry Journal.* 79. 207-211.
- Favari, L., López, E., Martínez-Tabche, L., Díaz-Pardo, E., 2000. Effect of insecticides on plankton and fish of Ignacio Ramirez Reservoir (México): A biochemical and biomagnification study. *Ecotoxicology and Environmental Safety.* 51. 177-186.
- Fellers, G. M., McConnell, L. L., Pratt, D. y Datta, S., 2004. Pesticides in mountain yellow-legged frogs (*Rana muscosa*) from the Sierra Nevada mountains of California, USA, *Environ. Toxicol. Chem.* 23. pp. 2170-2177.
- Feng, K., Yu, B. Y., Ge, D. M., Wong, M. H., Wang, Z. C., Cao, Z. H. 2003. Organo-chlorine pesticide (DDT and HCH) residues in the Taihu Lake Region and its movement in soil-water system. I. Field survey of DDT and HCH residues in ecosystem of the region. *Chemosphere.* 50. 683-687.
- Feng, X., Simpson, A. and Simpson, M. 2006. Investigating the role of mineral-bound humic acid in phenanthrene sorption. *Environmental Science and Technology.* 40. 3260-3266.
- Fenoglio, C., Grosso, A., Boncompagni, E., Gandini, C., Milanese, G., Barni, S., 2009. Exposure to heptachlor: evaluation of the effects on the larval and adult epidermis of *Rana kl. esculenta*. *Aquat Toxicol.* 91. 151-60.
- Fenoglio, C., Boncompagni, E., Fasola, M., Gandini, C., Comizzoli, S., Milanese, G., Barni, S., 2005. Effects of environmental pollution on the liver parenchymal cells and Kupffer-melanomacrophagic cells of the frog *Rana esculenta*. *Ecotox. Environ. Saf.*, 60. 259-268.
- Fenoglio, C., Grosso, A., Boncompagni, E., Milanese, G., Gandini, C., Barni, S., 2006. Morphofunctional evidence of changes in principal and mitochondria-rich cells in the epidermis of the frog *Rana kl. esculenta* living in a polluted habitat. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 51. 690-702.
- Fernandes, M.C.; Cox, L.; Hermosin, M.C.; Corneo, J., 2003 Adsorption desorption of metalaxyl as affecting dissipation and leaching in soils: role of mineral and organic components. *Pest Manag. Sci.* 59. 545-552.
- Ferrando, M.D., Sancho, E., Andreu-Moliner, E., 1991. Comparative acute toxicities of selected pesticides to *Anguilla anguilla*, *J. Environ. Sci. Health B* 26. 491-498.
- Fidalgo-Used, N., Montes-Bayón, M., Blanco-González, E., Sanz-Medel, A., 2008. Enantioselective determination of the organochlorine pesticide bromocyclen in spiked fish tissue using solid-phase microextraction coupled to gas chromatography with ECD and ICP-MS detection. *Talanta.* 75. 710-716.
- Fisher, P., Bach, M, Frede H.-G., Burhenne, J. Spitteler, M., 1997. Pflanzenschutzmittel-Bilanzierung in einer Teichkläranlage .Korrespondenz Abwasser. 44, 676 - 679
- Fleeger, J.W., Carman, K.R., Nisbet, R.M., 2003. Indirect effects of contaminants in aquatic ecosystems. *Sci Total Environ.* 317. 207-233.
- Focardi, S., Leonzio, C. y Renzoni, A., 1980. Chlorinated hydro-carbons and trace metals in eggs of *Larus argentatus michahellis* Maumann and *Sterna albifrons* Pallas. In: Moroni, A., Ravera, O., Anelli, A (Eds.), *Ecologia. SITE, Parma, Italia.* 411-414.
- Ford, W. M., Hill, E. P., 1991. Organochlorine pesticides in soil sediments and aquatic animals in the upper Steele bayou watershed of Mississippi. *Arch Environ Contam Toxicol* 20, 161-167.
- Fox, W. M., Connor, L., Coplestone, D., Jhonson, M. S., Leah, R. T., 2001 The organochlorine contamination history of Mersey estuary, UK, revealed by analysis of sediments cores from salt marshes. *Contamination Toxicology*, 20 (2), 161-167.
- Förstner, U., 1993. Contaminated aquatic sediments and waste sites as toxic chemical time bomb. In *Environmental Contamination* (ed. J.P. Vernet), pp. 259-293. Elsevier, Amsterdam.

G

- Garratt, J.A., Capri, E., Trevisan, M., Errera, G., Wilkins, R.M., 2002. Parameterisation, evaluation and comparison of pesticide leaching models to data from a Bologna field site, Italy. *Pest Manag. Sci.*, 58. 3-20
- Ghadiri, H., Rose, C.W., 2001. Degradation of Endosulfán in a clay soil from cotton farms of western Queensland. *J Environ Manag.* 62. 155-169.
- Gaglani, F., Bocquene, G., 2000. Molecular biomarkers of exposure of marine organisms to organophosphorus pesticide and carbamates. In: Lagadic L, Caquet Th, Amiard J-C, Ramade F (Editores). *Use of Biomarkers for Environmental Quality Assessment*. USA: Science Publ, Inc. p 113-137.
- Gaillardon, P., Fauconnet, F., Jamet, P., Soulas, G. y Galvet, R., 1991. Study of diuron in soil solution by means of a novel simple technique using glass microfibre filters. *Weed Research.* 31. 357-366.
- Galassi S., Guzzella, L., Battezzato M. y Carrieri, A., 1994. Biomagnification of PCBs, p,p'-DDE, and HCB in the river Po ecosystem (Northern Italy). *Ecotox. Environ. Safety.* 29. 174-186.
- Ganzler K., Bali, J., Valko, K., 1986. A novel sample preparation method for chromatography. *J Chromatogr.* 371. 299—306.
- Gao, J.P., Maguhn, J., Spitzauer, P., Kettrup, A., 1998. Sorption of pesticides in the sediment of the Teufesweiher pond (southern Germany). II: competitive adsorption, desorption of aged residues and effect of dissolved organic carbon. *Water Res.* 32. 2089–2094.
- Gao, J., Zhou, H., Pan, G., Wang, J., Chen, B., 2013. Factors influencing the persistence of organochlorine pesticides in surface soil from the region around the Hongze Lake, China. *Sci Total Environ.* 443.7-13.
- García, E.R., 2000. Algunos trabajos en México sobre caracterización e inducción de supresividad de suelos a enfermedades de la raíz. En Quintero-Lizaola R, Reyna-Trujillo T, Corlay-Chee L, Ibáñez-Huerta, A., García-Calderón, N.E. (Eds.). *La Edafología y sus Perspectivas al Siglo XXI*. Universidad Nacional Autónoma de México-Colegio de Posgraduados-Universidad Autónoma Chapingo. México. pp. 306-317.
- García-Valcárcel, A.I., Tadeo, J.L., 2009. A combination of ultrasonic assisted extraction with LC-MS/MS for the determination of organophosphorus pesticides in sludge. *Anal Chim Acta.* 641. 117-23.
- García-Calderón, J.L., de la Lanza, G., 1995. La cuenca de México. Guadalupe de la Lanza y José Luis García Calderón (Eds). *Lagos y presas de México*. Centro de Ecología y Desarrollo. México.
- García, S.J., Abu-Qare, A.W., Meeker-O'Connell, A.J. Borton, M.B. Abou-Donia#Methyl parathion: a review of health effects#J. *Toxicol. Environ. Health B Crit. Rev.*, 6 (2003), pp. 185–210.
- Garrido-Frenich, A., Plaza-Bolaños, P. y Martínez-Vidal, J.L., 2006. Multiresidue analysis of organochlorine and organophosphorus pesticides in muscle of chicken, pork and lamb by gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 558, 42-52.
- Garzón Lozano, L.E., 2002. *Xochimilco hoy*. Editores Instituto Mora y Gobierno del Distrito Federal, Delegación Xochimilco. México. pp. 13
- Gauthier, T. D., Rudolf Seitz, W. y Grant C.L., 1987. "Effects of structural and compositional variations of dissolved humic materials on pyrene Koc values." *Environ. Sci. Technol.* 21. 243-248.
- GDF, 2006. Programa de Manejo del Área Natural Protegida bajo la categoría de zona sujeta a Conservación Ecológica denominada "Ejidos De Xochimilco Y San Gregorio Atlapulco". *Gaceta Oficial del Distrito Federal* 11 de enero de 2006. Administración Pública del Distrito Federal
- GDF, 2000. *Breviario 2000*. Gobierno de Distrito Federal, México. Dirección de Política Poblacional.
- Gebremariam, S.Y., Beutel, M.W., 2010. Effects of drain-fill cycling on chlorpyrifos mineralization in wetland sediment-water microcosms. *Chemosphere.* 78. 1337-1341.
- Gebremariam, S.Y., Beutel, M.W., Yonge, D.R., Flury, M., Harsh, J.B., 2012. Adsorption and desorption of chlorpyrifos to soils and sediments. *Rev Environ Contam Toxicol.* 215. 123-75.
- Gendron, A.D., Marcogliese, D.J., Barbeau, S., Christin, M.S., Brousseau, P., Ruby, S., Cyr, D. y Fournier, M., 2003. Exposure of leopard frogs to a pesticide mixture affects life history characteristics of the lung-worm *Rhabdias ranae*. *Oecologia.* 135. 469-476.
- George, J., Shukla, Y., 2011. Pesticides and cancer: insights into toxicoproteomic-based findings. *J Proteomics.* 74. 2713-22
- George, T.K., Waite, D., Liber, K., Sproull, J., 2002. Toxicity of a complex mixture of atmospherically transported pesticides to *Ceriodaphnia dubia*. *Environmental Monitoring and Assessment* 85. 309-326.

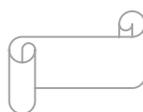
- Gerecke, A. C., Schärer, M., Singer, H. R., Müller, S. R., Schwarzenbach, R. P., Sägesser, M., Ochsenein, U., Popow, G., 2002. Sources of pesticides in surface waters in Switzerland: pesticide load through waste water treatment plants – current situation and reduction potential. *Chemosphere* 48, 307-315
- Gerstl, Z., 1991. Behaviour of organic agrochemicals in irrigated soils. En: Richardson, M.L. (Ed.). *Chemistry, Agriculture and the Environment*. The Royal Society of Chemistry. 332-369.
- Gevaio, B., Semple, K.T., Jones, K.C., 2000. Bound pesticide residues in soils: A review. *Environmental Pollution*, 108.3-14.
- Ghadiri, H., y Rose, C. W., 2001. Degradation of Endosulfán in a clay soil from cotton farms of Western Queensland. *Journal of Environmental Management*. 62, 155-169.
- Gilbert-López, B., García-Reyes, J.F., Molina-Díaz, A., 2009. Sample treatment and determination of pesticide residues in fatty vegetable matrices: a review. *Talanta*. 79. 109-28.
- Gilbertson, M., 1974. Pollutants in breeding herring gulls in the lower Great Lakes. *Canadian Field Naturalist*. 88. 273–280.
- Gilliom, R.J., Barbash, J.E., Crawford, C.G., Hamilton, P.A., Martin, J.D., Nakagaki, N., Nowell, L.H., Scott, J.C., Stackelberg, P.E., Thelin, G.P., Wolock D.M., 2006. The Quality of Our Nation's Waters – Pesticides in the Nation's Streams and Ground Water, 1992–2001, US Geological Survey Circular 1291, 172p.
- Gioia, R., Offenberg, J. H., Gigliotti, C. L., Totten, L. A. Du S., Eisenreich S. J., 2005. Atmospheric concentrations and deposition of organochlorine pesticides in the US Mid-Atlantic region. *Atmospheric Environment* 39, 2309-2322.
- Giri, A., Yadav, S.S., Giri, S., Sharma, G.D., 2012^a. Effect of predator stress and malathion on tadpoles of Indian skittering frog. *Aquat Toxicol*. 106-107. 157-63.
- Giri, N., Mentler, A., Sieghardt, M., Blum, W.E.H., Lesueur, C., 2012^b. A preliminary study of the content and distribution of pesticide residues in soil samples from the Kathmandu valley, Nepal. *Spanish journal of soil science*. 2. 20-41.
- Gisbert, J. A. y Villanueva, E., 1992. Intoxicaciones por plaguicidas. *Medicina Legal y Toxicología*. 4a ed., J.A. Gisbert Calabuig (Ed.), Masson-Salvat Medicina, Barcelona. p. 696.
- Gitahi, S.M., Gitahi, D.M., Harper, S.M., Muchiri, M.P., Tole, R.N. y Nganga, R.N., 2002. Organochlorine and organophosphorous pesticide concentrations in water, sediment, and selected organisms in Lake Naivasha (Kenya). *Hydrobiology*. 488. 123-128.
- Glover, C.N., Petri, D., Tollefsen, K.E., Jorum, N., Handy, R.D., Berntssen, M.H., 2007. Assessing the sensitivity of Atlantic salmon (*Salmo salar*) to dietary Endosulfán exposure using tissue biochemistry and histology. *Aquat. Toxicol*. 84. 346-355.
- Goel, A., Dani, V., Dhawan, D.K., 2006. Chlorpyrifos-induced alterations in the activities of carbohydrate metabolizing enzymes in rat liver: the role of zinc. *Toxicol. Lett*. 163. 235-241.
- GODF, 2005. Acuerdo por el que se crea la Comisión Interdependencial para la Conservación del Patrimonio Natural y Cultural de Milpa alta, Tlahuac y Xochimilco. *Gaceta Oficial del Distrito Federal Administración Pública del Distrito Federal*. Décima Quinta Época 31/01/2005: 13.
- Godoy, L., Legorreta, J., 1992. Xochimilco, participación popular en el Plan de rescate ecológico. *Habitat International Coalition*, México.
- Goedkoop, W., Peterson, M., 2003. The fate, distribution, and toxicity of lindane in tests with *Chironomus riparius* - Effects of bioturbation and sediment organic matter content. *Environmental Toxicology and Chemistry*. 22, 67-76.
- Goebel, H., S., Gorbach, W. Knauf, R. H. Rimpau and H. Huttenbach, 1982. Properties, effects, residues and analytics of the insecticide Endosulfán. *Residue Rev.*, 83. 1-174.
- Golfopoulos, S. K., Nikolaou, A. D., Kostopoulou, M. N., Xilourgidis, N. K., Vagi, M. C., Lekkas, D.T., 2003. Organochlorine pesticides in the surface waters of Northern Greece. *Chemosphere*. 50. 507-516.
- Gomes, J., Dawodu, A. H., Llyod, O., Revitt, D. M. y Anilal, S.V., 1999. Hepatic injury and disturbed amino acid metabolism in mice following prolonged exposure to organophosphorus pesticides, *Hum. Exp. Toxicol*. 18, pp. 33–37.
- Gomez-Gutierrez, A., Garmacho, E., Bayona, J.M., Albaigés J., 2007. Screening ecological risk assessment of persistent organic pollutants in Mediterranean sea sediments. *Environ. Int*. 33. 867–876.
- González-Márquez, L.C., Hansen, A.M., 2009. Adsorción y mineralización de atrazina y relación con parámetros de suelos del DR 063 Guasave, Sinaloa. *Rev. Mex. Cienc. Geol*. 26. 587-599.

- Gonzalez, K.J., Fernandez, M.A. y Hernandez, L.M., 1991. Levels of chlorinated insecticides, total PCBs and PCB congeners in Spanish gull eggs. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 20. 343–348.
- Gonzalez-Rendon, E.S., 2006. Evaluación in situ del efecto biológico de metales pesados en el ajolote *Ambystoma mexicanum*. Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Ciencias. México.
- Gordon, C.J., Padnos, B.K., 2000. Prolonged elevation in blood pressure in the unrestrained rat exposed to chlorpyrifos. *Toxicology*. 146. 1-13.
- Gramatica, P., Di Guardo, A., 2002. Screening of pesticides for environmental partitioning tendency. *Chemosphere*. 47. 947-56.
- Grathwohl, P., 1990. Influence of organic matter from soils and sediments from various origins on the sorption of some chlorinated aliphatic hydrocarbons: Implications on K correlations. *Environ. Sci. Technol.* 24. 1687-1693.
- Grier, James. W. 1982. Ban of DDT and subsequent recovery of reproduction in bald eagles. *Science*. 218.1232-1235.
- Grube, A., Donaldson, D., Kiely, T., Wu L., 2011. Industry Sales and Usage. 2006 - 2007 Market Estimates. USEPA. United States of North America
- Grue, C.E., 1982. Response of common grackles to dietary concentration of four organophosphate pesticides. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*. 11. 617-626.
- Grue, C.E., Hart, A.D.M., Mineau, P., 1991. Biological consequences of depressed brain cholinesterase activity in wildlife. In P. Mineau, ed. *Cholinesterase-inhibiting insecticides: Their impact on wildlife and the environment*. Elsevier Science Publishing Company Inc., New York, NY. 151-209.
- Guenzi W. D, Beard W. E., 1967. Anaerobic biodegradation of DDT to DDD in soil. *Science*. Nueva York, 156,1116–1117.
- Guilizzoni, P., Marchetto, A., Lami, G., Cameron, P., Appleby, N. L. Schnell, Ø., Schnell, A., Belis, C.A., Giorgis, A., Guzzi, L., 1996. The environmental history of a mountain lake (Lago Paione Superiore, Central Alps, Italy) for the last c. 100 years: a multidisciplinary, paleolimnological study. *Journal of Paleolimnology*. 15: 245-264.
- Gustafson, D.I. 1989. Groundwater ubiquity score: A simple method for assessing pesticide leachability. *Environ. Toxicol. Chem.* 8, 339-357.

H

- Hageman, K.J., Simonich, S.L., Campbell, D.H., Wilson, G.R. y Landers, D.H., 2006. Atmospheric deposition of current-use and historic-use pesticides in snow at national parks in the western United States. *Environ Sci Technol.* 40. 3174-3180.
- Hamilton, N.D. 1990. The role of law in promoting sustainable agriculture. *Journal of Sustainable Agriculture*, 1:111-122, 2.
- Hanazato, T., 2001. Pesticide effect on freshwater zooplankton: an ecological perspective. *Environmental Pollution*. 112. 1-10.
- Hall, R. J. y Clark, D. R., 1982. Responses of the Iguanid Lizard *Anolis carolinensis* to Four Organophosphorus Pesticides. *Environmental Pollution*. 28 (A). 45-52.
- Hall, R.J., Henry, P.F.P., 1992. Assessing effects of pesticides on amphibians and reptiles: status and needs. *J. Herpetol.* 2. 65-71.
- Halsal, C. J. Bailey, R., Stern, G. A. Barrie, L. A. Fellin, P., Muir, D. C. G., Rosenberg, B., 1988. Multi-Year observations of organohalogen pesticides in the Arctic atmosphere. *Environmental Pollution*. 102, 51-62.
- Hanazato, T., Yasuno, M., 1990. Influence of time of application of an insecticide on recovery patterns of a zooplankton community in experimental ponds. *Arch Environ Contam Toxicol* 19. 77–83.
- Hansen, A.M., Maya, P., 1997. Adsorption-desorption behaviors of Pb and Cd in Lake Chapala, Mexico. *Environmental International* 23 (4), 553e564.
- Hansen, M.E., Matsumura, F., 2001. Effects of heptachlor epoxide on components of various signal transduction pathways important in tumour promotion in mouse hepatoma cells. Determination of the most sensitive tumour promoter related effect induced by heptachlor epoxide. *Toxicology*. 160. 139-153.
- Hapeman, C.J., Mcconnell, L.L., Rice, C.P., Sadeghi, A.M., Schmidt, W.F., Mccarty, G.W., Starr, J.L., Rice, P.J., Angier, J.T. y Harman-Fetcho, J.A., 2003. Research on understanding agrochemical fate

- and transport to prevent and mitigate adverse environmental impacts. *Pest Management Science*. 59. 681-690.
- Haque, R., Kearney, P.C., Freed V.H., 1997. Dynamics of pesticides in aquatic environments. *Pesticides in aquatic environments*, Plenum Press, New York. 39-52.
 - Harding, G.C., 1986. Organochlorine dynamics between zooplankton and their environment, a reassessment. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 33. 167-191.
 - Hargrave, B.T., Phillips, G.A., Vass, W.P., Bruecker, P., Welch, H.E., Siferd, T.D., 2000. Seasonality in bioaccumulation of organochlorines in lower trophic level Arctic marine biota. *Environmental Science and Technology*. 34. 980-987.
 - Harris, C.A., 2002. The regulation of pesticides in Europe —Directive 91/414. *J. Environ. Monit.*, 4. 28-31
 - Hasset, J.J., Banwart, W.L., 1989. The sorption of nonpolar organics by soils and sediments. En: Shawhney, B. L. y Brown, K. (Eds.), *Reaction and movement of organic chemicals in soils*. 31-44.
 - Hassink, J., 1994. Effects of soil texture and grassland management on soil organic C and N and rates of C and N mineralization. *Soil Biol. Biochem.* 26. 1221-1231.
 - Hatzinger, P.B., Alexander, M., 1995. Effect of aging of chemicals on soil on their biodegradability and extractability. *Environmental Science and Technology*. 29. 537-545.
 - Havens, K.E., 1994. An experimental comparison of effects of two chemical stressors on a freshwater zooplankton assemblage. *Environ Pollut.* 84. 245-251.
 - Hayes, M.H.B., Swift, R.S., 1978. The chemistry of soil organic colloids, en: *The Chemistry of Soil Constituents*. Greenland y Hayes, Eds. Wiley, New York. 179-320.
 - Hayes, T.B., Case, P., Chui, S., Chung, D., Haefele, C., Haston, K., Lee, M., Mai, V.P., Marjuoa, Y., Parker, J. y Tsui, M., 2006. Pesticide mixtures, endocrine disruption, and amphibian declines: are we underestimating the impact?. *Environ Health Perspect.* 114. 40-50.
 - Haywood, P. T. y Karalliedde, R. D., 2000. Management of poisoning due to organophosphorus compounds. *Current Anaesthesia & Critical Care*. 11. 331-337.
 - Henao, S. y Corey, G., 1991. Plaguicidas inhibidores de las colinesterasas. *Serie Vigilancia* 11. Centro Panamericano de Ecología Humana y Salud. Metepec, México: ECO, OPS, OMS.
 - Hennion, M.C., 2000 Graphitized carbons for solid-phase extraction. *Journal Chromatogr Act.* 885. 73-95.
 - Herbert, P., Morias, S, Pai'ga, P., Alves, A., Santos, L., 2006. Analysis of PCBs in soils and sediments by microwave-assisted extraction, headspace-SPME and high resolution gas chromatography with ion-trap tandem mass spectrometry. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*. 86. 391-400.
 - Hernández, A. y Pla, A., 2003. Toxicidad de los Plaguicidas. Respuesta ante las intoxicaciones agudas por plaguicidas. Ed. Consejería de Salud. Junta de Andalucía. Almería. 7-27.
 - Hernández-Antonio, A., Hansen, A.M., 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.
 - Hernández, E.C.; Henderson, A.; Oliver, D.P., 2012. Effects of changing land use in the Pagsanjan-Lumban catchment on suspended sediment loads to Laguna de Bay, Philippines. *Agricultural Water Management*. 106. 8-16
 - Hernández, F., Serrano, R., Miralles, M. C., Font, N., 1996. Gas liquid chromatography and enzyme-linked immune sorbent assay in pesticide monitoring of surface water from the Western Mediterranean (Comunidad Valenciana, Spain). *Cromatographia* 42. 151-158.
 - Hernández I., Ilsa, 2005. Pesticidas organoclorados en el agua de los canales de Xochimilco. Tesis Licenciatura (Químico)-UNAM, Facultad de Química. México, 56 p.
 - Hernández, Q.M., Hernández, S.J., Rojo, C.J., Robles M.C., Vanegas P.C., Ponce-de León, H.C., 2013. Extracción asistida por microondas y limpieza en fase sólida como método de análisis para la determinación de plaguicidas organofosforados en *Ambystoma mexicanum*. *Rev. Int. Contam. Ambie.* 29. 189-200.
 - Hill, R.A., Chapman, P.M., Mann, G.S., Lawrence, G.S., 2000. Level of detail in ecological risk assessments. *Mar Pollut Bul.* 40. 471-477.
 - Hill, N. P., McIntyre, A. E., Perry, R., Lester, J. N., 1986, Behaviour of chloro-fenoxy herbicides during the activated treatment of municipal wastewater slugged *Water Res.* 20, 45-52
 - Hillbricht-Ilkowska, A., 1977. Trophic relations and energy flow in pelagic plankton. *Pol. Ecol. Stud.* 3. 3-98.
 - Ho, W.-H., Hsieh, S.-J., 2001. Solid phase microextraction associated with microwave assisted extraction of organochlorine pesticides in medicinal plants. *Analytica Chimica Acta.* 428. 111-120.



- Hoffman, R.S., Capel, P.D., Larson, S.J., 2000. Comparison of pesticides in eight US urban streams. *Environ. Toxicol. Chem.* 19. 2249–2258.
- Horwitz, W. y Albert, R., 2006. The Horwitz ratio (HorRat): A useful index of method performance with respect to precision. *Journal of AOAC International*, 894, 1095-1109.
- Holvoet, K.M.A., Seuntjens, P., Vanrolleghem, P.A., 2007. Monitoring and modeling pesticide fate in surface waters at the catchment scale. *Review. Ecol. Model.* 209. 53-64.
- Hong, Z., Yonglong, L., Dawson, R.W., Yahuan, S., Tieu, W., 2005. Classification and ordination of DDT and HCH in soil samples from the Guanting Reservoir, China. *Chemosphere.* 60. 762-769.
- Hwang, H., Green, P. y Young, T., 2006. Tidal salt marsh sediment in California, USA. Part. 1: Occurrence and sources of organic contaminants. *Chemosphere.*, 64, 1383-1392.
- Howe, G.E., Gillis, R. y Mowbray, R.C., 1998. Effect of chemical synergy and larval stage on the toxicity of atrazine and alachlor to amphibian larvae. *Environ Toxicol Chem* 17. 519-525.
- Hwang, H., Fisher, S.W., Kim, K., Landrum, P.F., 2004. Comparison of the toxicity using body residues of DDE and select PCB congeners to the midge, *Chironomus riparius*, in partial, life cycle tests. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology.* 46. 32-42
- Hu, L., Zhang, G., Zheng, B., Qin, Y., Lin, T., Guo, Z., 2009. Occurrence and distribution of organochlorine pesticides (OCPs) in surface sediments of the Bohai Sea, China. *Chemosphere.* 77.663-72.
- Huber, A., Bach, M., Frede, H. G., 2000. Pollution of surface waters with pesticides in Germany: modeling non-point source inputs. *Agriculture Ecosystems and Environment.* 80, 191-204.
- Huber, W., 1993. Ecotoxicological relevance of atrazine in aquatic systems. *Environ. Toxicol. Chem.* 12. 1865-1881.
- Hui, L.L., Hedley A.J., Kypke, K., Cowling, B.J., Nelson, E.A.S., Wong, T.W., van Leeuwen, F.X.R., Malisch, R., 2008. DDT levels in human milk in Hong Kong, 2001-02. *Chemosphere.* 73. 50–55.
- Hung, C.C., Gong G.C., Chen, H.Y., Hsieh H.L., Santschi P.S, Wade T.L., Sericano J.L., 2007 Relationships between pesticides and organic fractions in sediments of the Danshui River estuary and adjacent coastal areas, Taiwan. *Environmental Pollution.* 148. 546-554.
- Hung, H., Halsall, C. J., Blanchard, P., Li, H. H., Fellin, P., Stern, G., Rosenberg, B., 2002. Temporal trend of organochlorine pesticides in the Canadian Arctic atmosphere. *Environmental Science and Technology.* 29, 792-801.

I

- IARC, 1979. Heptachlor and heptachlor epoxide. En *International Agency for Research on Cancer, Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemical to Humans. Some Halogenated Hydrocarbons*, Vol. 20. World Health Organization, Lyon, France.
- IARC, 2001. *Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans.* Lyon, France. 79. 411-492.
- Iglesia, H.A., Delgado, C.P., 2000. Plaguicidas: Neurotoxicidad y vigilancia de la salud. *Prevención, tabajo y salud.* 8: 4-14.
- Lafragua, C.J. Gutiérrez, L.A. Aguilar, G.A , Aparicio, MF.J. Mejía, Z.R., Sánchez, D.LF., 2003. Balance hídrico en la Cuenca de México. Informe final. Instituto Mexicano de Tecnología del Agua. Semarnat.
- INECOL-GDF, 2003. Gobierno del Distrito Federal. Programa Rector de Manejo del Área Natural Protegida en la categoría de zona sujeta a conservación ecológica denominada “Ejidos de Xochimilco y San Gregorio Atlapulco Programa Rector de Manejo del Área Natural Protegida en la categoría de zona sujeta a conservación ecológica denominada “Ejidos de Xochimilco y San Gregorio Atlapulco
- Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática (INEGI), 2000. Distrito Federal, XII Censo General de Población y Vivienda, resultados definitivos; tabulados básicos
- Instituto Nacional de Estadística y Geografía. INEGI, 2010. Censo de Población y Vivienda 2010. Xochimilco, Distrito Federal
- INE, 2011. DIAGNÓSTICO DE LA SITUACIÓN DEL ENDOSULFÁN EN MÉXICO. Instituto Nacional de Ecología. Dirección General de Investigación sobre la Contaminación Urbana y Regional
- INEGI, 2012. Perspectiva estadística del Distrito Federal, Instituto Nacional de Geografía Estadística e Informática, México.
- INEGI-GDF, 2010, Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática y Gobierno del Distrito Federal. Información por Entidad. Población 2010.

- INEGI, 2006, Mapa Digital de México, Delegación Xochimilco. Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática. México.
- INEGI¹, 2006. II Censo de Población y Vivienda 2005, Distrito Federal. Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática. México.
- INEGI, 2005. II Censo de Población y Vivienda 2005, Instituto Nacional de Estadística Geografía e Informática, México.
- INEGI, 2004. Cuaderno estadístico delegacional, Xochimilco. Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática. Distrito Federal, México.
- INEGI¹, 2004. Cuadernos Estadísticos Municipales y Delegacionales (CEMyD), 2004. Delegación Xochimilco. Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática. México.
- INEGI, 2001. XII Censo General de Población y Vivienda 2000, Distrito Federal. Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática. México.
- INEGI, 1996. Censo de Población y Vivienda 1995, Distrito Federal. Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática. México.
- IPCS, 1986, International Programme on Chemical Safety, Environmental health criteria 63, Organophosphorus insecticides: a general introduction. OMS, Genova.
- IPCS. 2006. The WHO Recommended Classification of Pesticides by Hazard and Guidelines to Classification, 2004. International Programme on Chemical Safety. pp 9.
- IPCS, 1998. Data sheets on pesticides No. 701988. Ethoprophos. International Programme on Chemical Safety (IPCS), World Health Organization. Food and Agriculture Organization. Food and Agriculture Organization. WHO/VBC/DS/88.70.
- IPCS, 1993. Environmental health criteria No. 145: methyl parathion. International Programme on Chemical Safety, IPCS/ World Health Organization, Geneva
- Iwata, H., Tanabe, S., Sakal, N., Tatsukawa, R., 1993. Distribution of persistent organochlorines in the oceanic air and surface seawater and the role of ocean on their global transport and fate. *Environmental Science and Technology*. 27. 1080–1098.
- Iwata, H., Tanabe, S., Ueda, K., Tatsukawa, R., 1995. Persistent organochlorine residues in air, water, sediments, and soils from the lake Baikal region, Russia *Environ. Sci. Technol.* 29. 792–801.
- Izazola, H., 2001. Agua y sustentabilidad en la Ciudad de México. *Estudios Demográficos y Urbanos*. 47. 285-320.

J

- JAC, 1995. The Joint Academies Committee on the Mexico City Water Supply. *Water Science and Technology Borrada*. Mexico City's Water Supply: Improving the Outlook for Sustainability. Commission on Geosciences, Environment, and Resources, National Research Council, Academia de la Investigación Científica, Academia Nacional de Ingeniería A.C. National Academy Press. Washington D.C.
- Jamil, K.M., 2012. Analytes Extraction and Quantification for Organochlorine Pollutant Residues in Water and Sediments of River Elbe. *International Conference on Future Environment and Energy IPCBEE*. 28. 230.
- Janda, V., Bartle, K.D., Clifford, A.A., 1993. Supercritical fluid extraction in environmental analysis. *J. Chromatogr.*, 642. 283-299.
- Janunten, L.M., Bidleman, T.F., Harner, T., Parkhurst, H.J., 2000. Toxaphene, chlordane and other organochlorine pesticides in Alabama air. *Environmental Science and Technology*. 34, 5097-5105.
- Jantunen, L.M.M., Bidleman, T.F., Strachan, W.M.J., Muir, D.C.G., 2000 Hexachlorocyclohexanes (HCHs) in Workshop on Persistent Organic Pollutants (POPs) in the Arctic: Human Health and Environmental Concerns, Abstract 46. Rovaniemi, 2000. University of the Arctic. 1–3.
- Jassie, L., Revesz, R., Kierstead, T., Hasty, E., Matz, S., 1997. Microwave-assisted solvent extraction. In *Microwave-Enhanced Chemistry. Fundamentals, Sample Preparation, and Applications*. Kingston H.M., Haswell S.J. (Eds). American Chemical Society: Washington, DC; 569-609.
- Jeannot, R., Dagnac, T., 2006. Organophosphorus compounds in water, soils, waste, and air. En *Chromatographic analysis of the environment*; Nollet, L.M.L. Ed.; CRC Press. 841-888.
- Jeffries, D.J., 1973. The effects of organochlorine insecticides and their metabolites on breeding birds. *Journal of Reproduction and Fertility, Supplement*. 19. 337-352.
- Jenkinson, D.S., 1988. Soil organic matter and its dynamics. In: Wild, A. (Ed.). *Russel's soil conditions and plant growth*. 11th ed. Longman. New York, USA. 564-607.

- Jeong, S.H. , Kim, B.Y., Kang, H.G., Ku H.O., y Cho, J.H., 2006. Effect of chlorpyrifos-methyl on steroid and thyroid hormones in rat F0- and F1-generations. 220. 189–202.
- Jiang, Y., Wang, X., Jia, Y., Wang, F., Wu, M., Sheng, G., Fu, J., 2009. Occurrence, distribution and possible sources of organochlorine pesticides in agricultural soil of Shanghai, China. *Journal of Hazardous Materials* 170, 989–997.
- Jianhang Lu, Laosheng Wu, Julie Newman, Ben Faber, Donald J. Merhaut, y Jianying Gan, 2006. Sorption and Degradation of Pesticides in Nursery Recycling Ponds. *J. Environ. Qual.* 35. 1795-1802.
- Jirachaiyabhas, V., Visuthimajarn, P., Hore, P., Robson, M.G., 2004. Organophosphate pesticide exposures of traditional and integrated pest management farmers from working air conditions: a case study in Thailand. *Int. J. Occup. Environ. Health.* 10. 289–295.
- Jimenez, B. D., Cirimo, C. P., McCarthy, J. F., 1987. Effects of feeding and temperature on uptake, , elimination and metabolism of benzo(a)pyrene in the bluegill sunfish. (*Iepomis macrochirus*). *Aquatic Toxicology*, 10, 41-57.
- Jiménez Osornio J. J. M., 1990. Componentes esenciales de la tecnología chinampera. Presente, pasado y futuro de las chinampas. Rojas. R.T., Coord. Centro de Investigaciones y Estudios Superiores en Antropología Social, México, DF, pág. 19-43.
- Jiménez Osornio J.J.M., 1991. Ecological basis of weed Management in the Chinampa Agroecosystem. Ph D. Dissertation, University of California, Riverside, pág. 136.
- Jiries A.G., Nasir, F.M. y Beese, F., 2002. Pesticide and heavy metals residue in wastewater, soil and plants in waste disposal site near Al-Lajoun Valley, Karak/ Jordan. *Water Air Soil Pollut.* 133. 97-107.
- Johnson, G. W., Vaupel, S., Kegel, F. R., y Cadet M., 1995. Crop and provide social benefits. *California Agriculture*, 49:10-16, 1.
- Jones, R.J. y Norris, F.R., 1998. Factors affecting degradation of Aldicarb and Ethoprop. *Journal of Nematology.* 30. 45-55.
- Jones, D.S., Suter, G.W., Hull, R.N., 1997. Toxicological Benchmarks for Screening Potential Contaminants of Concern for Effects on Sediment-Associated Biota: 1997. ES/ER.ITM-95/R4. Oak Ridge. TN.
- Joshi, S.C., Mathur, R., Gulati, N., 2007. Testicular toxicity of chlorpyrifos (an organophosphate pesticide) in albino rat *Toxicol. Ind. Health.* 23. 439-444.
- Juarez, A., Guzman, J.A., 1984. Chronic effect of five organochlorine insecticides on larvae of *Bufo arenarum* (H). *Commun. Biol.* 2. 411-415.

K

- Kalender, Y., Kaya, S., Durak, D., Uzun, F.G., Demir, F., 2012. Protective effects of catechin and quercetin on antioxidant status, lipid peroxidation and testis-histoarchitecture induced by chlorpyrifos in male rats. *Environ. Toxicol. Pathol.* 33. 141-148.
- Kaiser, T.O. , Dunham, J., 1972. The absorption of chlorinated hydrocarbon insecticides by frog skin. *Proc. Iowa Acad. Sci.* 79. 101-104.
- Kallenborn, R., 2006. Persistent organic pollutants (POPS) as environmental risk factors in remote high-altitude ecosystems. *Ecotoxicology and Environmental Safety.* 63. 100-107.
- Kalyoncu, L., Agca, I. y Aktumsek, A., 2009. Some organochlorine pesticide residues in fish species in Konya, Turkey *Chemosphere.* 74. 885-889.
- Kamrin, M.A., 1997. Organophosphates. En *Pesticide Profiles: Toxicity, Environmental Impact, and Fate.* CRC Press. 135-238.
- Kaneko, J.J., Harvey, T.W., Michael, L.B., 1997. *Clinical Biochemistry of Domestic Animals.* Edición 5th. Academic Press, Inc. San Diego, London. Boston, New York.
- Kang, J.H., Son, M.H., Hur, S.D., Hong, S., Motoyama, H., Fukui, K., Chang, Y.S., 2012. Deposition of organochlorine pesticides into the surface snow of East Antarctica. *Sci Total Environ.* 433. 290-295.
- Kannan, K., Tanabe, S., Taksukawa, T., 1995. Geographical distribution and accumulation features of organochlorine residues in fish in tropical Asia and Oceania. *Environ. Sci. Technol.* 29. 2673-2683.
- Kansanen, P.H., Jaakkola, T., 1985. Assessment of pollution history from recent sediments in Lake Vanajavesi, Southern Finland. Selection of representative profiles, their dating and chemostratigraphy. *Ann. Zool. Fennici.* 22. 13-55.
- Karabin, A., 1985. Pelagic zooplankton (Rotatoria + Crustacea) variation in the process of Lake Eutrophication. I. Structural and quantitative features. *Ekol. Pol.* 33. 567-616.

- Karalliedde, L., Eddleston, M., Murray V., 2001. The global picture of organophosphate insecticide poisoning. Karalliedde, L., Feldman, S., Henry, J., Marrs T. (Eds.). *Organophosphates and Health*, Imperial College Press, London. 431–471.
- Karim, A.A., Haridi, A.A., el Rayah E.A., 1985. The environmental impacts of four insecticides on non target organisms in the Gezira Irrigation Scheme canals of Sudan. *J. Trop. Medic. Hyg.* 88:161-8.
- Karickhoff, S.W., 1980. Sorption kinetics of hydrophobic pollutants in natural sediments. In *Contaminants and Sediments, Volume 2*, Baker, R.A. Ed., Ann Arbor Science Publishers, Inc., Ann Arbor, MI. pp 193-205.
- Karickhoff, S.W., 1981. Semi-empirical estimation of sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments and soils. *Chemosphere.* 10. 833–846.
- Karpouzias, D.G., Walker, A., Froud-Williams, R.J. y Drennan, D.S.H., 1999. Evidence for the enhanced biodegradation of ethoprophos and carbofuran in soils from Greece and the UK. *Pesticide Science* 55, 301-311.
- Kathpal, T.S., Singh, A., Dhankhar, J.S., Singh, G., 1997. Fate of Endosulfán in cotton soil under sub-tropical conditions of northern India. *Pestic Sci.* 50. 21-27.
- Kawata, K., Asada, T., Oikawa, K., Tanabe, A., 2005. Multiresidue determination of pesticides in sediment by ultrasonically assisted extraction and gas chromatography/mass spectrometry. *Journal AOAC International.* 88. 1440-51.
- Kennedy, I., Ahmad, N., Chapman, J., Beasley, H., Hobbs, J., Simpson B., Woods, N., 1998. *Quality Assurance in Pesticide Sampling and Analysis*. Helen Beasley, .LWRRDC. Occasional Paper No 14/98. Land and Water Resources Research and Development Corporation.
- Kelsey, J.W., Alexander, M., 1997. Declining bioavailability and inappropriate estimation of risk of persistent compounds. *Environmental Toxicology and Chemistry.* 16. 582–585.
- Kelsey, J.W., Kottler, B.D., Alexander, M., 1997. Selective chemical extractants to predict bioavailability of soil-aged organic chemicals. *Environmental Science and Technology*, 31. 214–217
- Khan, M.A.Q., 1977. *Pesticides in Aquatic Environment*, New York, Plenum Press.
- Khan, Z., Troquet, J., Vachelard, C., 2005. Sample preparation and analytical techniques for the determination of polyaromatic hydrocarbons in soils. *International Journal Environmental Science Technology.* 2. 275-286.
- Khokhar, J.Y., Tyndale, R.F., 2012. Rat brain CYP2B-enzymatic activation of chlorpyrifos to the oxon mediates cholinergic neurotoxicity. *Toxicol. Sci.* 126. 325-335.
- Kidd, H., James, D.R., 1991. *The Agrochemicals Handbook*. 3rd ed. Royal Society of Chemistry Information Services, Cambridge, UK.
- Kim, J.H., Smith, A., 2001. Distribution of organochlorine pesticides in soils from South Korea, *Chemosphere.* 43. 137–140.
- King, J.W., 1990. *Analytical Supercritical Fluid Extraction*. En Lee, M.L. and Markides, K.E. (eds.). *Analytical Supercritical Fluid Chromatography and Extraction*. Chromatography Conferences, Inc., Provo, UT, 313-362.
- Kodešová R, Kočárek M, Kodeš V, Drábek O, Kozák J, Hejtmánková K., 2011. Pesticide adsorption in relation to soil properties and soil type distribution in regional scale. *J Hazard Mater.* 186. 540-50.
- Koinecke, A., Kreuzig, R., Bahadir, M., 1997. Effects of modifiers, adsorbents and eluents in supercritical fluid extraction of selected pesticides in soil. *Journal of Chromatography Act.* 786. 155–161.
- Koleva, N.G., Schneider, U.A., 2010. The impact of climate change on aquatic risk from agricultural pesticides in the US. *International Journal of Environmental Studies* 67. 677-704.
- Kolpin, D.W., Barbash, J. E., Gilliom, R. J., 1998. Occurrence of pesticides in shallow groundwater. *Environmental Contamination and Toxicology.* 35, 385-390.
- Kolpin, D.K., Schnoebelen, D.J. y Thurman, E.M. 2004. Degradates provide insight to spatial and temporal trends of herbicides in ground water. *Ground Water.* 42. 601-608.
- Konstantinou, I.K., Hela, D.G. y Albanis, T., 2006. The status of pesticide pollution in surface waters (rivers and lakes) of Greece. Part I. Review on occurrence and levels. *Environmental Pollution Series A.* 141. 555-570.
- Koskinen, W.C., Harper, S.S., 1990. The retention process: mechanisms. En: Cheng, H.H. (Ed.), *Pesticides in the soil environment: Processes, Impacts, and Modeling*. Soil Science Society of America, Inc. Madison, Wisconsin. 51-78.
- Kreisselmeier, A. y Durbeck, H.W., 1997. Determination of alkylphenols, alkylphenoethoxylates and linear alkylbenzenesulfonates in sediments by accelerated solvent extraction and supercritical fluid extraction. *Journal of Chromatography A.*, 775. 187-196

- Kreuger, J., 1998. Pesticides in stream water within an agricultural catchment in southern Swede, 1990-1996. *The Science of the Total Environment*. 216. 227-251.
- Kreuzig, R., Koinecke, A., Bahadir, M., 2000. Use of supercritical fluid extraction in the analysis of pesticides in soil. *Journal of Biochemical and Biophysical Methods*. 43. 403-409.
- Krishnamurthy, R.V., Bhattacharya, S.K., Kusumgar, S., 1986. Palaeoclimatic changes deduced from $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ and C/N ratios of Karewa lake sediments, India. *Nature*. 323. 150-152.
- Ku Y, Chang J.L. and Cheng S.C., 1998. Effect of solution pH on the hydrolysis and photolysis of diazinon in aqueous solution. *Water Air Soil Poll.* 108.445–456.
- Kubiak, R., Bürkle, L., Cousins, I., Hourdakis, A., Jarvis, T., Jene, B., Koch, W., Kreuger, J. Maier, W-M., Millet, M., Reinert, W., Sweeney, P., Tournayre, J-C., Van den Berg, F., 2008. Pesticides in air: considerations for exposure assessment. Focus Working Group On Pesticides in Air. European Commission Health & Consumer Protection Directorate-General. Technical Paper. pp 12-20.
- Kubiak, R., Fuhr, F., Mittelstaedt, W., 1990. Comparative studies on the formation of bound residues in soil in outdoor and laboratory experiments. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*. 39. 47–57
- Kucklick, J.R., Baker, J.E., 1998. Organochlorines in Lake Superior's Food Web. *Environmental Science and Technology*. 34, 4490-4495.
- Kucuksezgin, F., Tolga Gonul, L., 2012. Distribution and ecological risk of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in surficial sediments from the Eastern Aegean. *Marine Pollution Bulletin*. Mar Pollut Bull. 64. 2549-55.
- Kumar, M., Philip, L., 2006. Adsorption and desorption characteristics of hydrophobic pesticide Endosulfán in four Indian soils. *Chemosphere*, 62. 1064–1077.
- Kukkonen, J., 1991. Effects of pH and natural humic substances on the accumulation of organic pollutants in two freshwater invertebrates. In *Humic substances in the aquatic and terrestrial environment*. Spinger-Verlag, Berlin Heidelberg New York. 33. 413-422.
- Kwok, K.W., Batley, G.E., Wenning, R.J., Zhu, L., Vangheluwe, M., Lee, S., 2013. Sediment quality guidelines: challenges and opportunities for improving sediment management. *Environ Sci Pollut Res Int.* [publicado electrónicamente].
- Kwok, K.W.H., Leung, K.M.Y., Chu, V.K.H., Lam, P.K.S., Morrirt, D., Maltby, L., Brock, T.C.M., Van den Brink, P.J., Warne, M.S.T.J., Crane, M., 2007. Comparison of tropical and temperate freshwater species sensitivities to chemicals: implications for deriving safe extrapolation factors. *Integr Environ Assess Manage* 3. 49-67.

L

- Laabs^a, V., Amelung, W., Fent, G., Zech, W., Kubiak, R., 2002. Fate of ^{14}C -labeled soybean and corn pesticides in tropical soils of Brazil under laboratory conditions. *J Agric Food Chem*. 50. 4619-4627.
- Laabs^b, V., Amelung, W., Pinto, A.A., Wantzen, M., da Silva, C.J., Zech, W., 2002. Pesticides in surface water, sediment, and rainfall of the northeastern Pantanal basin, Brazil. *J Environ Qual*. 31. 1636-1648.
- Lacorte, S., Lartigue, S.B., Carrigues, P. y Barcelo D., 1995. Degradation of organophosphorous pesticides and their transformation products in estuarine waters. *Environ. Sci. Technol.* 29. 431-438.
- Laetz, C.A., Baldwin, D.H., Collier, T.K., Hebert, V., Stark, J.D. y Scholz, N.L., 2009. The synergistic toxicity of pesticide mixtures: Implications for risk assessment and the conservation of endangered pacific salmon. *Environmental Health Perspectives*. 117. 348-353.
- Lair, D.A., Sawhney, B.L., 2002. Reactions of pesticides with soil minerals. J.B. Dixon, D.G. Schulze (Eds.), *Soil Mineralogy with Environmental Applications*, SSSA Inc., Madison, USA. 765–793
- Lajmanovich, R.C., Cabagna, M., Peltzer, P.M., Stringhini, G.A., Attademo A.M., 2005. Micronucleus induction in erythrocytes of the Hyla pulchella tadpoles (Amphibia: Hylidae) exposed to insecticide Endosulfán. *Mutat. Res.* 587. 67-72.
- Lal, B., Sarang, M.K., Kumar, P., 2013. Malathion exposure induces the endocrine disruption and growth retardation in the catfish, *Clarias batrachus* (Linn.). *Gen Comp Endocrinol*. 181. 139-45.
- Lambertini, M. y Leonzio, C., 1986. Pollutant levels and their effects on Mediterranean seabirds. Mediterranean marine avifauna. In: Mon-bailliu, X. (Ed.), *NATO ASI Series Vol. G12*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg. 359–378.
- Lampert, W., 2006. Daphnia: model herbivore, predator and prey. *Polish. J. Ecol.* 4. 607–620.

- Landrum, P.F., Fisher, S.W., 1998. Influence of lipids on the bioaccumulation and trophic transfer of organic contaminants in aquatic organisms In *Lipids in freshwater ecosystems*, Springer-Verlag, New York. 203-234.
- Larson, B. A. y Frisvold, G. B., 1996. Fertilizers to support agricultural development in Sub-Saharan Africa: what is needed and why. *Food Policy* 21. 509-525.
- Lahvis, G.P., Wells, R.S., Kuehl, D.W., Stewart, J.L., Rhinehart, H.L., Via, C.S., 1995. Decreased lymphocyte responses in free-ranging bottlenose dolphins (*Tursiops truncatus*) are associated with increased concentrations of PCBs and DDT in peripheral blood *Environ Health Perspect*, 103 (Suppl. 4) (1995), pp. 67–72
- Lawrence, M.A.M., Davies, N.A., Edwards, P.A., Taylor, M.G., Simkiss, K., 2000. Can adsorption isotherms predict sediment bioavailability?. *Chemosphere*. 41. 1091-1100.
- Lebart, L., Salem, A, 1989. *Analyse statistique des données textuelles*. Paris: Dunod.
- Ledirac, N., Antherieu, S., Dupuy d'Uby, A., Caron, J.C., Rahmani, R., 2005. Effects of organochlorine insecticides on MAP kinase pathways in human HaCaT keratinocytes: key role of reactive oxygen species. *Toxicol. Sci.* 86. 444-452.
- Lee, D.Y., Farmer, W.J., 1989. Dissolved organic matter interaction with napropamide and four other nonionic pesticides. *J. Environ. Qual.* 18. 468-474.
- Lee, D.Y., Farmer, W.J., Aochi, Y., 1990. Sorption of napropamide on clay and soil in the presence of dissolved organic matter. *J. Environ. Qual.* 19. 567-573.
- Lee, J.S., Tanabe, S., Umnio, H., Tatsukawa, R., Loughlin, T. R., Calkins, D. C., 1997, Organochlorine residues in deep-sea organisms from Suruga Bay, Japan. *Marine Pollution Bulletin*. 32. 535.
- Legorreta, J., 1997. Agua de lluvia, la llave del futuro en el Valle de México. *La Jornada ecológica*. 1-12.
- Lehotay, S., 1997. Supercritical fluid extraction of pesticides in foods. *Journal of Chromatography Act.* 785. 289-312.
- Leistra, M. y Smelt, J.H., 1981. Movement and conversion of ethoprophos in soil in winter: 2. Computer simulation. *Soil Sci.* 131. 296-302.
- Leena, Singh; Choudhary, S.K.; Singh, P.K., 2012. Pesticide concentration in water and sediment of River Ganga at selected sites in middle Ganga plain. *International Journal of Environmental Sciences*. 3. 260-274.
- LeNoir, J.S., McConnell, L.L., Fellers, G.M., Cahill, T.M., Seiber, J.N., 1999. Summertime transport of current-use pesticides from California's Central Valley to the Sierra Nevada mountain range, USA. *Environ Toxicol Chem.* 18. 2715-2722.
- León-González, M.E., Pérez-Arribas, L.V., 2000. Chemically modified polymeric sorbents for sample preconcentration. *Journal Chromatogr Act.* 902. 3-16.
- Leonard A. W., Hyna. R. V., Leigh. K. A., Le. J., Beckett. R, 2001. Fate and toxicity of Endosulfán in Naomi River water and bottom sediments. *J. Environ. Qual.* 30. 750-9. 3.
- Leppänen, M., 1995. The role of feeding behaviour in bioaccumulation of organic chemicals in benthic organisms. *Ann. Zool. Fennici.* 32. 247-255.
- Li, Y.-F. y Macdonald, R.W., 2005. Sources and pathways of selected organochlorine pesticides to the arctic and the effect of pathway divergence on HCH trends in biota: a review. *Science of The Total Environment*. 342. 87-106.
- Li, Y.-F., Macdonald, R.W., Ma, J.M., Hung, H., Venkatesh, S., 2004. Historical α -HCH budget in the Arctic Ocean: the Arctic mass balance model (AMBBM). *Science of the Total Environment*. 324. 115-139.
- Li, H., Wei, Y., Lydy, M.J., You, J., 2014. Inter-compartmental transport of organophosphate and pyrethroid pesticides in South China: Implications for a regional risk assessment. *Environ Pollut.* . 190. 19-26.
- Li, H.Z., Mehler, W.T., Lydy, M.J., You, J., 2011. Occurrence and distribution of sediment-associated insecticides in urban waterways in the Pearl River Delta, China. *Chemosphere* 82. 1373-1379.
- Li X.D., Mai, B.X., Zhang, G., Sheng, G.Y., Fu, J.M., Pan, S.M., Wai, O.W.H. y Li, Y.S., 2001. Distribution of organochlorine pesticides in a sediment profile of the Pearl River Estuary. *B Environ Contam Tox.* 67. 871-880.
- Li, Y.-F., Macdonald, R.W., Jantunen, L.M.M., Harner, T., Bidleman, T.F., Strachan W.M.J., 2002. The transport of β -hexachlorocyclohexane to the western Arctic Ocean: a contrast to α -HCH. *Science of the Total Environment*. 291. 229–246.
- Li, Y., Zhang, Q., Ji, D., Wang, T., Wang, Y., Wang, P., Ding, L., Jiang, G., 2009. Levels and vertical distributions of PCBs, PBDEs, and OCPs in the atmospheric boundary layer: observation from the Beijing 325-m meteorological tower. *Environ. Sci. Technol.* 43. 1030-1035.

- Libes, S., 1992. An introduction to marine biogeochemistry. John Wiley & Sons Inc. New York. 289 pp.
- Liess, M., Schulz, R., Liess, M.H.D., Rother, B., Kreuzig., 1999. Determination of insecticide contamination in agricultural headwater streams. *Water Research*. 33. 239-247.
- Lin, T., Hu, L., Shi, X., Li, Y., Guo, Z., Zhang, G., 2012. Distribution and sources of organochlorine pesticides in sediments of the coastal East China Sea. *Mar Pollut Bull*. 64. 1549-55.
- Linde, C.D., 1994. Physico-Chemical Properties and Environmental Fate of Pesticides, Environmental Hazards Assessment Program, California, USA.
- Linders, J.B.H.J., Jansma, J.W., Mensink, B.J.W.G., Oterman, K., 1994. Pesticides: Benefaction or Pandora's Box? A synopsis of the environmental aspects of 243 pesticides. The Netherlands: Nat Inst of Public Health and Environment Prot Rep No. 679101014.
- Lingemanh, H., Hoekstra-Oussorens, J.F., 1997. Particle-loaded membranes for sample concentration and/or clean up in bioanalysis. *J. Chromatogr. A*. 689. 221.
- Liu, M., Li, C., Zheng, M., Wang, L., Li, S., Ba, T., Su, G., Gao, L. y Zhang, L., 2008^a. Distribution of DDT in a Typical DDT waste contaminated site. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, DOI 10.1007/s00128-008-9362-4.
- Liu, J., Chakraborti, T. y Pope, C., 2002. In vitro effects of organophosphorus anticholinesterases on muscarinic receptor-mediated inhibition of acetylcholine release in rat striatum. *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 178. 102-108.
- Liu, P., Song, X., Yuan, W., Wen, W., Wu, X., Li, J. y Chen, X., 2006. Effects of cypermethrin and methyl parathion mixtures on hormone levels and immune functions in Wistar rats. *Arch. Toxicol.* 80. 449-457.
- Liu, R., Zhou, J. L. y Wilding, A., 2004. Microwave-assisted extraction followed by gas chromatography-mass spectrometry for the determination of endocrine disrupting chemicals in river sediments. *Journal of Chromatography A*. 1038. 19-26.
- Liu, Z.H., Jiang, L.H., Li, X.L., Hårdter, R., Zhang, W.J., Zhang, Y.L., Zheng, D.F., 2008^b. Effect of N and K fertilizers on yield and quality of greenhouse vegetable crops. *Pedosphere*. 18. 496-502
- Liu, Z.J., Liu, Z.B., 1999. The Status of the world agrochemicals. *Chemical Technology Market*. 22. 14-17.
- Long, E.R., Field, L.J., MacDonald, D.D., 1998. Predicting toxicity in marine sediments with numerical sediment quality guidelines. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 17. 714-727.
- Long, E.R., Macdonald, D., Smith, S.L., Calder, F.D., 1995. Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments. *Environ Managm.* 19. 81-97.
- Long, E.R., Morgan, L.G., 1990. Potential for biological effects of sediment-sorbed contaminants tested in the national status and trends program. NOAA Technical Memorandum NOS OMA 52, National Oceanic and Atmospheric Administration, Seattle, Washington.
- Long, J.L.A., House, W.A., Parker, A., Rae, J.E., 1998. Micro-organic compounds associated with sediments in the Humber rivers. *The science of the Total Environment*, 229-253.
- Long, E.R., Field, L.J., MacDonald, D.D., 1998. Predicting toxicity in marine sediments with numeral sediment quality guidelines. *Environmental Toxicology Chemistry*. 17. 714-727.
- Long, E.R., MacDonald, D.D., Smith, S.L., Calder, F.D., 1995. Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuary sediments. *Environmental Management*. 19. 81-97.
- Lopez-Avila, V., Bauer, K., Milanes, J., Beckert, W.F., 1993. Evaluation of soxtec extraction procedure for extracting organic compounds from soil and sediments. *Journal of Association of Official Analytical Chemists*. 76. 864-880.
- Lopez-Avila, V., Benedicto, J. y Bauer, K.M., 1998. Stability of organochlorine and organophosphorus pesticides when extracted from solid matrixes with microwave energy. *Assoc. Official Anal.Chemist.* 81. 1224-1232.
- Lopez-Blanco, M.C., Reboreda-Rodriguez, B. Cancho-Grande, B. Simal-Gándara, J., 2002. Optimization of solid-phase extraction and solid-phase microextraction for the determination of α and β -Endosulfán in water by Gas Chromatography-electron-capture detection. *J. Chromatogr. A*, 976. 293-299
- López B.E., 2011. Brevísima historia de la prohibición de las drogas en México. *Diario La Jornada*. México. D.F.
- López, G.F. 1988. Sistema agrícola de chinampas: Perspectiva agroecológica. Universidad Autónoma Chapingo. Chapingo. 1-111. UNESCO, 2006. Xochimilco, Tláhuac, Milpa Alta. Resumen del plan integral y estructura de gestión del polígono de Xochimilco, Tláhuac y Milpa Alta, inscrito en la lista del Patrimonio Mundial de la UNESCO.

- López-Montilla, J.C., Pandey, S., Shah, D.O., Crisalle, O.D., 2005. Removal of non-ionic organic pollutants from water via liquid-liquid extraction. *Water Research*. 39. 1907–1913.
- López, R., Legorreta, J. y Santos, Ruiz., 1991. Rescate de Xochimilco. Coord. Beatriz Canabal Cristiani. Universidad Autónoma Metropolitana-Xochimilco, México. pag.57-62.
- Losada, H., Martínez, H., Vieyra, J., Pealing, R., Zavala, R. y Cortés, J., 1992. Urban agriculture in the metropolitan zone of Mexico City: changes over time in urban, suburban and peri-urban areas. *Environment and Urbanization*. 10:2.
- Lotse, E.G., Graetz, D.A., Chesters, G., Lee, G.B. y Newland, L.W., 1968. *Environ. Sci. Technol.* 2. 353-357.
- Lotufo, G.R., Landrum, P.F., Gedeon, M.L., Tigue, E.A., Herche, L.R., 2000. Comparative toxicity and toxicokinetics of DDT and its major metabolites in freshwater amphipods *Environmental Toxicology and Chemistry*. 19. 368-379.
- Lou, X., Janssen, J.G.M., Cramers, C.A.M.G., 1997. Parameters affecting the accelerated solvent extraction of polymeric samples. *Analytical Chemistry*, 69. 1598-1603.
- Lu, J.H., Wu, L.S., Newman, J., Faber, B., Merhaut, D.J. y Gan, J.Y., 2006. Sorption and degradation of pesticides in nursery recycling ponds. *J Environ Qual*. 35:1795–1802.
- Lu, X., Tao, S., Hu, H., Dawson, R.W., 2000. Estimation of bioconcentration factors of nonionic organic compounds in fish by molecular connectivity indices and polarity correction factors. *Chemosphere*. 41. 1675-1688.
- Luthin, J. N., 1957. Drainage of agricultural lands. Am. Soc. Agron, Madison, USA.

M

- Ma, T. y Chambers, J.E., 1994. Kinetic parameters of desulfuration and dearylation of parathion and chlorpyrifos by rat liver microsomes. *Food Chem. Toxicol. Int. J. Br. Ind. Biol. Res. Assoc.* 32. 763–767.
- Ma, T., Chambers, J.E., 1995. A kinetic analysis of hepatic microsomal activation of parathion and chlorpyrifos in control and phenobarbital-treated rats. *J. Biochem. Toxicol.* 10. 63–68.
- Ma, X., Ran, Y., Gong, J., Chen, D., 2010. Sequential accelerated solvent extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons with different solvents: performance and implication. *Journal Environmental Quality*. 39. 2072-9.
- Macalady, D.L. y Wolfe, N.L., 1993. New perspectives on the hydrolytic degradation of the organophosphorothioate insecticide chlorpyrifos. *J. Agric. Food Chem.* 31. 1139–1147.
- MacDonald, D.D., C.G. Ingersoll, and T.A. Berger. 2000. Development and evaluation of consensus-based sediment quality guidelines for freshwater ecosystems. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 39. 20–31.
- Macdonal, R.W., Barrie, L.A., Bidleman, T.F., Diamond, M.L., Gregor, D.J., Semkin, R.G., Strachan, W.M., Li, Y.F., Wania, F., Alaee, M., Alexeeva, L.B., Backus, S.M., Bailey, R., Bewers, J.M., Gobeil, C., Halsall, C.J., Harner, T., Hoff, J.T., Jantunen, L.M., Lockhart, W.L., Mackay, D., Muir, D.C., Pudykiewicz, J., Reimer, K.J., Smith, J.N., Stern, G.A., 2000. SourceInstitute of Ocean Sciences, Department of Fisheries and Oceans, Sidney, BC, Canada. Contaminants in the Canadian Arctic: 5 years of progress in understanding sources, occurrence and pathways. *Sci Total Environ*. 254. 93-234.
- Mansour, S.A., Mossa, A.H., 2010. Oxidative damage, biochemical and histopathological alterations in rats exposed to chlorpyrifos and the antioxidant role of zinc *Pestic. Biochem. Phys.* 96. 14-23.
- McCarty, L.S., Mackay, D., Smith, A.D., Ozburn, G.W., Dixon, D.G., 1992. Residue-based interpretation of toxicity and bioconcentration QSARs from aquatic bioassays: neutral narcotic organics. *Environ. Toxicol. Chem.* 11. 917-930.
- Mague, T.H. 1977. Ecological aspects of dinitrogen fixation by blue-green algae. In Hardy R.W.F. y A.H. Gibson (eds.), *A Treatise on Dinitrogen Fixation*. John Wiley, New York. 85-140.
- Maguire R.J., Tkacz R.J., 1993. Occurrence of pesticides in the Yamaska River, Quebec. *Arch Environ Contam Toxicol* 25, 220-226.
- Malik, A., Singh, P., Ojha, P., 2007. Residues of organochlorine pesticides in fish from the Gomti river, India. *Bull. Environ. Toxicol.*, 78, 335-340.
- Maltby, L., Blake, N., Brock, T.C.M., Van den Brink, P.J., 2005. Insecticida species sensitivity distributions: importance of test species selection and relevance to aquatic ecosystems. *Environ Toxicol Chem* 24. 379-388

- Mance, G., 1987. Pollution threat of heavy metals en aquatic environments. Pollution Monitoring series. Elsevier, Londres.
- Majors, R.E., 1998. Sample preparation perspectives. New approaches to sample preparation. LC-GC International. 8. 128-133.
- Marcus, M.D., Covington, S., Liu, B., Smith, N.R., 2010. Use of existing water, sediment, and tissue data to screen ecological risks to the endangered Rio Grande silvery minnow. *Sci Total Environ.* 409. 83-94.
- Marcoux, A., 1998. Population Change. Natural Resources -Environment Linkages in East and Central Africa. Population programmeme Service (SDWP). FAO Women and Population Division.
- Martinez-Tabche, L., Galar, M.M., Olvera, H.E., Chehue, R.A., Lopez, E.L., Gomez-Olivan, L., Sierra, O.T., 2002. Toxic effect and bioavailability of malathion spiked in natural sediments from the Ignacio Ramirez dam on the snail *Stagnicola* sp. *Ecotoxicol Environ Safety* 52:232-237.
- Matveeva, L. K., 1991. Planktonic rotifers as indicators of trophy. *Bjull. Mosk. Obšč. Isp. Prir., Otd.*
- Matsumura, F. y Boush, G.M., 1968. Degradation of insecticides by a soil fungus, *Trichoderma viride*. *J. Econ. Entomol.* 61. 610-612.
- Matus, F.J., 1994. The distribution of soil organic matter of various aggregate size classes in arable soils. I. Relationships between clay content of aggregates of a sand and a clay soil and carbon mineralization, nitrogen mineralization and microbial biomass carbon. Doctoral Thesis. The Netherlands. Agricultural University of Wageningen. 79-98.
- Mackay, D., Wan Ying, S., Kuo-Ching, M., Sum C.L., 2006. Handbook of Physical-Chemical Properties and Environmental Fate for Organic Chemicals. Second Edition. CRC Press.
- Mazari, M. y Alberro, J., 1990. Hundimiento de la Ciudad de México en J. Kumate y M. Mazari (eds.). Problemas de la Cuenca de México, El Colegio Nacional, México, pp. 83-114.
- McLaughlin, A., Mineau, P., 1995. The impact of agricultural practices on biodiversity. *Agriculture, Ecosystems and Environment Journal*, 55. 201-212.
- McLean, J.E.; Sims, R.C.; Doucette, W.J.; Caupp, C.R.; Grenney, W.J., 1988. Evaluation of mobility of pesticides in soil using U.S. EPA Methodology. *J Environ Engin.* 114. 689-703.
- McConnell, L.L., LeNoir, J.S., Datta, S. y Seiber, J.N., 1998. Wet deposition of current-use pesticides in the Sierra Nevada mountain range, California, USA. *Environ Toxicol Chem.* 17. 1908-1916.
- McSorley, R., M. Ozores-Hampton, P. A. Stansly, Conner, J.M., 1999. Nematode management, soil fertility, and yield in organic vegetable production. *Nematropica*, 29: 205-213.
- MECC, 2008. Detailed Ecological Risk Assessment (DERA) in British Columbia, Technical Guidance Science Advisory Board 2008. Ministry of Environment. Science Advisory Board For Contaminated Sites in British Columbia.
- Melo, L.F., Collins, C.H. y Jardim, I.C., 2005. High-Performance Liquid Chromatographic Determination of Pesticides in Tomatoes Using Laboratory-Made NH₂ and C18 Solid-Phase Extraction Materials. *Journal of Chromatography A.* 1073. 75-81.
- Mena, T.F., Pfennig, S., Arias, A.M.; Márquez-Couturie, G.S.A., Protti Q.C.M., 2012. Acute toxicity and cholinesterase inhibition of the nematicide ethoprophos in larvae of gar *Atractosteus tropicus* (*Semionotiformes: Lepisosteidae*). *Rev Biol Trop.* 60. 361-368
- Merrington, L., Winder, R., Parkinson, Redman M., 2002. Agricultural Pollution. Environmental Problems and Práctical Solutions. Environmental Science and Engineering. EUA. 158-187.
- Mersie, W., Seybold, C.A., Mcnamee, C., Lawson, M.A., 2003. Abating Endosulfán from runoff using vegetative filter strips: the importance of plant species and flow rate. *Agric. Ecosyst. Environ.*, 97. 215-223
- Metcalf, R.L., 1995. Organic insecticides, their chemistry and mode of action. New York. Ed. Wiley-Interscience.
- Meyers, P.A., 1997. Organic geochemical proxies of paleoceanographic, paleolimnologic and paleoclimatic proceses. *Org. Geochem.* 27. 213-250.
- Meyers, P.A., Ishiwatari, R., 1995. Organic matter accumulation records in lake sediments. en: Lerman, A., Imboden, D., Gat, J. (Eds.), *Physics and Chemistry of Lakes*. Springer, Berlin. 279-328.
- Meyers, P.A., Teranes, J.L., 2001. Sediment organic matter. en: Last, W.M., Smol, J.P. (Eds.), *Tracking Environmental Changes Using Lake Sediment. Physical and geochemical methods*, vol. 2. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands. 239-270.
- Michielin, E.M.Z., Bresciani, L.F.V., Danielski, L., Yunes, R.A., Ferreira, S.R.S., 2005. Composition profile of horsetail (*Equisetum giganteum* L.) oleoresin: comparing SFE and organic solvents extraction. *Journal of Supercritical Fluids.* 33. 131-138.
- Mileson, B.E., Chambers, J.E., Chen, W.L., Dettbarn, W., Ehrich, M., Eldefrawi, A.T., Gaylor, D.W., Hamernik, K., Hodgson, E., Karczmar, A.G., Padilla, S., Pope, C.N., Richardson, R.J., Saunders, D.R.

- y Sheets, L.P., Sultatos, L.G., Wallace, K.B., 1998. Common mechanism of toxicity: a case study of organophosphorus pesticides. *Toxicol. Sci.* 41. 8–20.
- Miller, G. T., 2004. *Sustaining the Earth*. Thompson Learning, Inc. Pacific Grove, California, EUA. 6a edición. pp. 211-216.
 - Miller, J., 1991. Basic statistical methods for analytical chemistry Part 2: Calibration and regression methods. A review. *Analyst.* 116. 3-14.
 - Miller, M. A., Kassulke, N. M, Walkowski, M. D., 1993 Organochlorine concentrations in Laurentian Great Lakes Salmonines - implications for fisheries management. *Arch Environ Contam Toxicol* 25, 212-219
 - Miliadis, G., 1994. Determination of pesticide residues in natural waters of Greece by solid phase extraction and gas chromatography. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 52. 25-30.
 - Millikan, R. L., 1990. Effects of fenitrothion on the arthropod food of tree-foraging forest songbirds. *Canadian Journal of Zoology.* 68. 2235-2242.
 - Min-Sun, K., Woo, T., Heesoo, P., Junheon, Y., Kyunghye, C. y Jongki, H., 2008. Determination of organochlorine pesticides in sediment using graphitized carbon black solid-phase extraction and gas chromatography/mass spectrometry. *Journal of Chromatography A.* 1208. 25-33.
 - Mishra, K, Sharma, RC, Kumar, S., 2013. Contamination profile of DDT and HCH in surface sediments and their spatial distribution from North-East India. *Ecotoxicology and Environmental Safety.* 95. 113-22.
 - Mohanty-Hejmadi, P., Dutta, S.K., 1981. Effects of some pesticides on the development of the Indian bull frog *Rana tigrina*. *Environ. Pollut., Ser. A*, 24: 145-161.
 - Montgomery, J.H., 1997. *Agrochemicals desk reference*. 2a ed. Lewis Publishers, Boca Raton. Nueva York. 656 pp.
 - Montie, E.W., Letcher, R.J., Reddy, C.M., Moore, M.J., Rubinstein, B., Hahn, M.E., 2010. Brominated flame retardants and organochlorine contaminants in winter flounder, harp and hooded seals, and North Atlantic right whales from the Northwest Atlantic Ocean. *Mar Pollut Bull.* 60. 1160-9.
 - Monirith, I., Ueno, D., Takahashi, S., Nakata, H., Sudaryanto, A., Subramanian, A., Karuppiah, S., Ismail, A., Muchtar, M., Zheng, J., Richardson, B.J., Prudente, M., Hue, N.D., Tana, T.S., Tkalin, A.V., Tanabe, S., 2003. Asia-Pacific mussel watch: monitoring contamination of persistent organochlorine compounds in coastal waters of Asian countries. *Mar. Pollut. Bull.* 46. 281-300
 - Moore, M.T., Denton, D.L., Cooper, C.M., Wrynski, J., Miller, J.L., Reece, K., Crane, D., Robins, P., 2008. Mitigation Assessment of Vegetated Drainage Ditches for Collecting Irrigation Runoff in California. *J. Environ. Qual.* 37. 486–493.
 - Moore, M.T., Cooper, C.M., Smith Jr., S., Cullum, R.F., Knight, S.M., Locke, M.A. y Bennett, E.R. 2007. Diazinon mitigation in constructed wetlands: influence of vegetation. *Water, Air, and Soil Pollution.* 184. 313-321.
 - Moore, M.T., Kröger, R., Cooper, C.M., Cullum, R.F., Smith, S., Locke, M.A., 2009. Diazinon reduction and partitioning between water, sediment and vegetation in stormwater runoff mitigation through rice fields. *Pest Manag Sci.* 65. 1182–1188.
 - Morgan L.H., Bandelier, A., 2003. *México antiguo*. Conaculta - Instituto Nacional de Antropología e Historia. Siglo XXI Editores. México.
 - Mossner, S., Spraker, T.R., Becker, P.R., Ballschmiter, K., 1992. Ratios of enantiomers of alpha-HCH and determination of alpha-HCH, beta-HCH, and gamma-HCH isomers in brain and other tissues of neonatal northern fur seals (*Callorhinus Ursinus*). *Chemosphere.* 24. 1171-1180.
 - Móznér, Z., Tabi, A., Csutora, M., 2012. Modifying the yield factor based on more efficient use of fertilizer - The environmental impacts of intensive and extensive agricultural practices. *Ecological Indicators.* 16. 58-66
 - Mudgall, C.F. y Patil, H.S., 1987. Toxic effects of dimethoate and methyl parathion on glycogen reserves of male and female *Rana*. *J. Environ. Biol.* 8. 237-244.
 - Muir, D.C.G., Wagemann, R., Hargrave, B.T., Thomas, D.J., Peakall D.B. y Norstrom, R.J., 1992. Arctic marine ecosystem contamination. *Sci. Total Environ.* 122. 75-134.
 - Muir, D., Braune, B., DeMarch, B., Norstrom, R., Wageman, R., Lockhart, L., Hargraved, B., Bright, D., Addison, R., Payne, J., y Reimer, K., 1999. Spatial and temporal trends and effects of contaminants in the Canadian Arctic marine ecosystem: a review. *Sci Total Environ.* 230. 83-144.
 - Mukherjee, I. y Gopal, M. 1996. Chromatographic techniques in the analysis of organochlorine pesticide residues. *Review. Journal of Chromatography A.* 754. 33-42.
 - Mullié, W. y Keith, J. O., 1993. The effects of aerially applied fenitrothion and chlorpyrifos on birds in the savannah of northern Senegal. *Journal of Applied Ecology*, 30, 536–550.

- Müller, J. F., Duquesne, S., Jack, N.G., Shaw, G. R., Krishnamohan, F., Manonmani, K., Hodge, M., Eaglesham G. K., 2000. Pesticides in sediments from Queensland irrigation channels and drains. *Marine Pollution Bulletin*. 41, 7-12.
- Muneoka, K., Bryant, S.V., y Gardiner, D.M., 1989. Growth control in limb regeneration. In: Armstrong, J.B., Malacinsky, G.M. (Eds.), *Developmental Biology of the Axolotl*. Oxford University Press, NY, USA. 143–156.
- Munn, M.D., Gilliom, R.J., Moran, P.W. y Nowell, L.H., 2006. Pesticide toxicity index for freshwater aquatic organisms. 2nd edición. US Geological Survey scientific investigations report. 2006-5148.
- Muralidharan, S., Dhananjayan, V. y Jayanthi, P., 2009. Organochlorine pesticides in commercial marine fishes of Coimbatore, India and their suitability for human consumption. *Environmental Research*. 109. 15-21.
- Musa, S., Gichuki, J.W., Raburu, P.O., Aura, C.M., 2011. Organochlorine and organophosphorus pesticide residues in water and sediment from Yala/Nzoia River within Lake Victoria Basin, Kenya. *Journal of Ecology and the Natural Environment*. 3. 392-399.
- Mutavdzic, D., Horvat, A.J., Babic, S., Kastelan-Macan, M., 2005. SPE-microwave-assisted extraction coupled system for the extraction of pesticides from water samples. *J. Sep. Sci.* 28. 1485-1492.
- Mutch E., Williams, F. M., 2006. Diazinon, chlorpyrifos and parathion are metabolised by multiple cytochromes P450 in human liver. *Toxicology*. 224: 22-32.

N

- Naddy, R.B., Johnson, K.A., Klaine, S.J., 2000. Response of *Daphnia magna* to pulsed exposures of chlorpyrifos. *Environ. Toxicol. Chem.* 19. 423–431.
- Nagami, H., 1997. Dieldrin and chlordane residue in agriculture fields. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 59, 383–388.
- Nagayets, O., 2005. Small Farms: Current Status and Key Trends.. Information Brief Prepared for the Future of Small Farms, Research Workshop, Wye College, June 26-29, 2005. International Food Policy Research Institute, 2020. Visión Initiative and Overseas Development Institute (ODI).
- Nakata, H., Hirakawa, Y., Kawazoe, M., Nakabob, T., Arizonoc, K., Abea, S., Kitano, T., Shimadad, H., Watanabee, I., Li, W.H., Ding, X.C., 2005. Concentrations and compositions of organochlorine contaminants in sediments, soils, crustaceans, fishes and birds collected from Lake Tai, Hangzhou Bay and Shanghai city region. *China Environ. Pollut.* 133. 415-429.
- Namieśnik, J., Zygmunt B., 2002. Selected concentration techniques for gas chromatographic analysis of environmental samples. *Chromatographia*. 56. S9.
- Nandong, X., Xiaobai, X. y Zuliang, J. 2006. Screening 31 endocrine-disrupting pesticides in water and surface sediment samples from Beijing Guanting reservoir. *Chemosphere*. 61. 1594-1606.
- Naeni, M.H., Yamini, Y., Rezaee, M., 2011. Combination of supercritical fluid extraction with dispersive liquid-liquid microextraction for extraction of organophosphorus pesticides from soil and marine sediment samples. *Journal Of Supercritical Fluids*. 57. 219-226.
- Nawab, A., Aleem, A., Mallik, A., 2003. Determination of organochlorine pesticides in agricultural soil with special reference to γ -HCH degradation by *Pseudomonas* strains. *Bioresource Technology*, 88, 1, 41-46.
- Nawaz, S. y Kirk, K., 1995. Temperature effects on bioconcentration of DDE by *Daphnia*. *Freshwater Biology*, 34, 173-178.
- Neas, E. D., Collins, M. J. 1988. Microwave heating: Theoretical concepts and equipment design. Introduction to microwave sample preparation. H. M. Kingston, L. B. Jassie (Eds). American Chemical Society Professional. Washington, D.C. 7-32.
- Neher, D. 1992. Ecological sustainability in agricultural systems: Definition and measurement. *Journal of Sustainable Agriculture*, 2:51-61, 3.
- Neira, O.F., 2003. Participación Laboral y Autonomía Femenina el caso de la actividad productiva familiar del invernadero en el pueblo de San Luis Tlaxialtemalco en Xochimilco. *El Colegio de México*. México, DF. 94-95.
- Ney, R. 1990. Fate and Transport of Organic Chemicals in the Environment. Government Institutes, Maryland. E.U.A. 302 p.
- Nhan, D. D. Am, N. M., Hoi, N. C., Van, D. L. Carvalho, F. P., Villeneuve, J. -P., Cattini, C., 1998. Organochlorine pesticides and PCBs in the Red River delta, North Vietnam. *Marine Environmental Bulletin*, 36, (9), 742-749.

- Nitschke L., Wilk, A., Schüssler, W., Metzner, G., Lind, G., 1999, Biodegradation in Laboratory Activated Sludge Plants and Aquatic Toxicity of Herbicides. *Chemosphere*. 39. 2313-23123.
- NOAA, 2004. National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA). "Screening Quick Reference Tables" (SQuiRTs). NOAA/ARD. Seattle, Washington E.U.A.
- Noble, A., 1993. Partition coefficients (n-octanol-water) for pesticides. *J. of Chromatography A*, 642 3-14.
- Nollet, L.M.L., 2011. Analysis of Endocrine Disrupting Compounds in Food. Blackwell Publishing Ltd. Chapter 6, 199-219
- Nollet, L.M.L., 2000. Handbook of Water Analysis Food Science and Technology. Springer, UK. 920.
- Nomen, R., Sempere, J., Chávez, F., de López, N.A., Rovira, M.D., 2012. Measurement of pollution levels of organochlorine and organophosphorus pesticides in water, soil, sediment, and shrimp to identify possible impacts on shrimp production at Jiquilisco Bay. *Environ Sci Pollut Res Int*. 19. 3547-55.
- Nørgaard, K.B. y Cedergreen, N., 2010. Pesticide cocktails can interact synergistically on aquatic crustaceans. *Environmental Science and Pollution Research*. 17. 957-967.
- Nkedi-Kizza, P., Rao, P.S.C., Johnson, J.W. 1983. Adsorption of diuron and 2, 4, 5-T on soil particle-size separates. *J. Environ. Qual*. 12:195-197.
- Nye, H.L., Cameron, J.A., Chernoff, E.A., Stocum, D.L., 2003. Extending the table of stages of normal development of the axolotl: limb development. *Dev. Dyn*. 226. 555–560.

O

- Oehme, M., Haugen, J.-E., Schlabach, M., 1996. Seasonal changes and relations between levels of organochlorines in Arctic ambient air: first results of an all-year-round monitoring program at Ny-Ålesund, Svalbard, Norway. *Environmental Science and Technology*. 30. 2294–2304.
- Olea, N., Molina, M. J., García-Martin, M. y Olea-Serrano, M. F. 1996. Modern agricultural practices: The human price. En: *Endocrine disruption and Reproductive effects in Wildlife and Humans* (eds. Soto, A.M., Sonnenschein, C. y Colborn, T.), pp. 455-474. *Comments in Toxicology*.
- Okoumassoun, L.E., Averill-Bates, D., Marion, M., Denizeau, F., 2003. Possible mechanisms underlying the mitogenic action of heptachlor in rat hepatocytes. *Toxicol. Appl. Pharmacol*. 193. 356-369.
- Olivero-Verbel, J., Guerrero-Castilla, A., Ramos, N.R., 2011. Biochemical effects induced by the hexachlorocyclohexanes. *Rev Environ Contam Toxicol*. 212. 1-28.
- Olvera-Hernandez, E., Martínez-Tabche, L., Martínez-Jeronimo, F., 2004. Bioavailability and effects of malathion in artificial sediments on *Simocephalus vetulus* (Cladocera, Daphniidae). *Bull Environ Contam Toxicol*. 73.197-204.
- OPPTS, 2004. Kiely, T., Donaldson D. y Grube, A. Pesticides Industry Sales and Usage. 2000 and 2001 Market Estimates. Biological and Economic Analysis Division Office of Pesticide Programs Office of Prevention, Pesticides, and Toxic Substances U.S. Environmental Protection Agency Washington. pp. 33.
- OPPTS, 2011. Kiely, T., Donaldson D. y Grube, A. Pesticides Industry Sales and Usage. 2006 and 2011 Market Estimates. Biological and Economic Analysis Division Office of Pesticide Programs Office of Prevention, Pesticides, and Toxic Substances U.S. Environmental Protection Agency Washington. pp.33.
- Orpin A.R., Ridd P.V., 2012. Exposure of inshore corals to suspended sediments due to wave-resuspension and river plumes in the central Great Barrier Reef: A reappraisal. *Continental Shelf Research*. 47. 55
- Ortiz, M.F., Fernández, I., Castillo, A., Ortiz, M.J., Bulle, G.A., 1987. *Tierra Profanada: Historia ambiental de México*. Ciudad de México: Instituto Nacional de Antropología e Historia y Secretaría de Desarrollo Urbano y Ecología, 1987.
- Outerbridge, Thomas. "The Disappearing Chinampas of Xochimilco." *The Ecologist*. 17 76-83, 2.
- Ozcan, S., Tor, A., Aydın, M.E., 2009, Application of miniaturised ultrasonic extraction to the analysis of organochlorine pesticides in soil. *Analytica Chimica Acta*, 640, 52- 57.

P

- Pagga, U., 1997. Testing biodegradability with standardized methods. *Chemosphere*. 35. 2953–2972.
- Pare, J.R.J., Belanger, J.M.R., Stafford, S.S., 1994. Microwave-assisted process (MAP); a new tool for the analytical laboratory. *Trends Anal Chem*. 13. 176-184.
- Parsons, Jeffrey R., 1991. Implicaciones políticas de la agricultura en las chinampas prehispánicas del Valle de México. *Tierra y política en el Valle de México*. Ed. H. R. Harvey. Impreso en la Universidad de Nuevo México. Albuquerque, EUA.
- Parrón, T., Hernández, A. F., Pla, A. y Villanueva, E. 1996. Clinical and biochemical changes in greenhouse sprayers chronically exposed to pesticides. *Hum. Exp. Toxicol*, 15: 957-963, 12.
- Park D., Hempleman, S. C., Propper, C. R., 2001. Endosulfán exposure disrupts Pheromonal system in the red spotted Newt- A Mechanism for subtle effects of environmental chemicals. *Environmental Health Perspectives* 109: 669-673.
- Pastor, A., Vázquez, E., Ciscar, R. y De la Guardia, M., 1997. Efficiency of the microwave-assisted extraction of hydrocarbons and pesticides from sediments, *Anal. Chim. Acta*. 344: 241-249.
- Partida-Gutiérrez DI, Villaescusa JA, Macías-Zamora JV, Castellón FF. 2003. Persistent organic pollutants in sediment corers from the southern region of the Bight of the Californias. *Cienc. Mar*. 29. 521-534.
- Patil, K.C. y Matsumura, F., Boush, G.M., 1972. Metabolic transformation of DDT, dieldrin, aldrin and endrin by marine microorganisms. *Environ. Sci. Technol*. 6. 629-632.
- Patrolecco, L., Ademollo, N., Capri, S., Pagnotta, R., Polesello, S., 2010. Occurrence of priority hazardous PAHs in water, suspended particulate matter, sediment and common eels (*Anguilla anguilla*) in the urban stretch of the River Tiber (Italy). *Chemosphere*. 81. 1386-1392
- Pauli, B., Perrault, J.A., Money, S.L., 2000. RATL: A database of reptile and Amphibian Toxicology Literature. Technical report series No. 357. Canadian Wildlife Service, Headquarters, Hull, Quebec, Canada.
- PDDU, 2005. Programa Delegacional de Desarrollo Urbano para la Delegación del Distrito Federal en Xochimilco. Decreto que contiene el programa delegacional de desarrollo urbano para la Delegación del Distrito Federal en Xochimilco - 2005. Sistema de Información de la Secretaría de Desarrollo Social del Distrito Federal.
- Peakall, D. B.; Miller, D. S.; Kinter, W. B., 1975. Prolonged eggshell thinning caused by DDE in the duck. *Nature*. 254. 5499. 421.
- Pearce, P. A. y Peakall, D. B., 1977. The impact of fenitrothion on bird populations in New Brunswick. Proceedings of a Symposium on Fenitrothion, Ottawa, National Research Council of Canada. pp 299-305.
- Peltola, R., 2008. Bioavailability aspects of hydrophobic contaminant degradation in soils. Department of Applied Chemistry and Microbiology Division of Microbiology Faculty of Agriculture and Forestry and Department of Ecological and Environmental Sciences Faculty of Biosciences University of Helsinki. Finlandia.
- Pérez C.E., Perevochtchikova M. y Ávila F.V.S, 2011. Suelo de conservación del Distrito Federal. Hacia una gestión y manejo sustentable?. Ed. Miguel Ángel Porrúa. Instituto Politécnico Nacional, México, D.F.
- Perez-Ruzafa, A., Navarro, S., Barba, A., Marcos, C., Cámara, M. A., Salas, F., Gutiérrez J. M., 2000. Presence of pesticides throughout Trophic Compartments of the Food Web in the Mar Menor Lagoon (SE Spain). *Marine Pollution Bulletin*, vol. 40, No 2, pp. 140-151.
- Persaud, D.R., R. Jaagumagi, and A. Hayton. 1993. Guidelines for the protection and management of aquatic sediments in Ontario. Standards Development Branch. Ontario Ministry of Environment and Energy. Toronto, Canada.
- Petit, V., Cabridenc, R., Swannell, R.P.J., Sokhi, R.S., 1995. Review of strategies for modelling the environmental fate of pesticides discharged into riverine systems. *Environ. Int*. 21 (2), 167–176.
- Petri, D., Glover, C.N., Ylving, S., Kolas, K., Fremmersvik, G., Waagbo, R., Berntssen, M.H., 2006. Sensitivity of Atlantic salmon (*Salmo salar*) to dietary Endosulfán as assessed by haematology, blood biochemistry, and growth parameters. *Aquat. Toxicol*. 80. 207-216.
- PGDUDF, 2003. DECRETO POR EL QUE SE APRUEBA EL PROGRAMA GENERAL DE DESARROLLO URBANO DEL DISTRITO FEDERAL. Gaceta Oficial del Distrito Federal el 31 de diciembre de 2003.
- PHG, 1999. Heptachlor and Heptachlor Epoxide in drinking water. *Public Health Goal*. 1-51.
- Philips, D. J. H., 1980, *Quantitative Aquatic Biological Indicators*, London Applied Science Publishers. Londres.

- Phillips, P.J., Ator, S.W., Nystrom, E.A., 2007. Temporal changes in surface-water insecticide concentrations after the phaseout of diazinon and chlorpyrifos. *Environ. Sci. Technol.* 41. 4246-4251.
- Pimentel, D., 1971. *Ecological Effects of Pesticides on Non-Target Species*. Executive Office of the President's Office of Science and Technology. U.S. Government Printing Office, Washington, DC. pp. 220.
- Pimentel, D., 1993. Habitat factors in new pest invasions. Kim, K.C., McPheron, B.A. (Eds.), *Evolution of Insect Pests - Patterns of Variation*. Ed. John Wiley and Sons, Nueva York, pp. 165– 181.
- Pimentel, D., 1995. Amounts of pesticides reaching the target pests: environmental impacts and ethics, *J. Agric. Environ. Ethics* 8, 17–29.
- Pimentel, D., 1997. *Techniques for Reducing Pesticides: Environmental and Economic Benefits*. John Wiley and Sons, Chichester, UK.
- Pimentel, D., Levitan, L. C., 1986. Pesticides: Amounts Applied and Amounts Reaching Pests. *Bioscience*. 36:86-91.
- Pimentel D., 2009. Pesticides and pest control. In: *Integrated Pest Management, Innovation-Development. Process*. P Rajinder y Dhawan A. Eds. Springer. 83-87.
- PIREs, 2006. U.S. Pesticide Industry Report Executive Summary. KRSNetwork. Second Annual U.S. Pesticide Industry Report.
- Plan Rector de Producción y Conservación, Micro-Región Chinampera. 2003. Fideicomiso De Riesgo Compartido, Programa Nacional de Microcuencas, Comisión de Recursos Naturales y Desarrollo Rural. SAGARPA, Gobierno del DF y Delegación Xochimilco.
- Planas, C., Caixach, J., Santos, F. J., Rivera, J., 1997. Occurrence of pesticides in Spanish surface waters. Analysis by high-resolution gas chromatography coupled to mass spectrometry. *Chemosphere* 34, 2393-2406.
- Pehkonen, S. O., Zhang, Q., 2002. The degradation of organophosphorus pesticides in natural waters: a critical review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. 32. 1. 17–72.
- Pogaènik L. y Franko M., 1999. Determination of organophosphate and carbamate pesticides in spiked samples of tap water and fruit juices by a biosensor with photothermal detection. *Biosensors & Bioelectronics*. 14. 569-578.
- Poole, F.C., 2003. New trends in solid-phase extraction. *Trends Anal. Chem.* 22. 362.
- Poole, F.C., Gunatilleka, A.D., Sethuraman, R., 2000. Contributions of theory to method development in solid-phase extraction. *J. Chromatogr A*. 885.17-39.
- Portig, J., Stein, K., Vohland, H.W., 1989. Preferential distribution of a-HCH into cerebral white matter. *Xenobiotica*. 19. 123-130.
- Poulsen, A.H., Kawaguchi, S., Leppänen, M.T., Kukkonen, J.V.K., Bengtson Nash, S.M., 2011. Altered developmental timing in early life stages of Antarctic krill (*Euphausia superba*) exposed to p, p' -DDE. *Science of The Total Environment*. 409. 5268-5276.
- Poulsen, A.H., Kawaguchi, S., King, C.K., King, R.A., Bengtson Nash, S.M., 2012^a. Behavioural sensitivity of a key Southern Ocean species (Antarctic krill, *Euphausia superba*) to p, p' -DDE exposure. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 75. 163-170.
- Poulsen, A.H., Kawaguchi, S., Kukkonen, J.V.K., Leppänen, M.T., Bengtson Nash, S.M., 2012^b. Aqueous uptake and sublethal toxicity of p, p' -DDE in non-feeding larval stages of Antarctic krill (*Euphausia Superba*). *Environmental Pollution*. 160. 185-191.
- Pozo, K., Perra, G., Menchi, V., Urrutia, R., Parra, O., Rudolph, A., Focardi, S., 2011. Levels and spatial distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sediments from Lenga Estuary, central Chile. *Mar Pollut Bull.* 62. 1572-6.
- Prieto, G.F., Cortés, A.S.Y., Gaytan, O.J.C., Ceruelo, H.A., Vazquez, A.P., 2012. Pesticides: classification, uses and toxicity. Measures of exposure and genotoxic risks. *Journal of Research in Environmental Science and Toxicology*. 1. 279-293
- Prasad, A.K., Pant, N., Srivastava, S.C., Kumar, R., Srivastava, S.P., 1995. Effect of dermal application of hexachlorocyclohexane (HCH) on male reproductive system of rat. *Hum Exp Toxicol.* 14. 484-8.
- Procuraduría Ambiental y del Ordenamiento Territorial del Distrito Federal (PAOT), 2012. Tendencias y propuestas sobre el hundimiento de la zona del ANP "Ejidos de Xochimilco y San Gregorio Atlapulco" "TALLER SEMINARIO: TEMAS AMBIENTALES". Consultores en Gestión Política y Planificación Ambiental S.C. (GPPA).
- Pruell, R.J., Taplin, B.K., McGovern, D.G., McKinney, R. and Norton, S.B., 2000. Organic contaminant distributions in sediments, polychaetes (*Nereis virens*) and American lobster (*Homarus americanus*) from a laboratory food chain experiment. *Marine Environmental Research* 49. 19-36.

- Prutzman, C. Anne. 1988. "The Chinampas of the Valley of Mexico." Thesis for Master of Science in Wildland Resource Science. University of California at Berkeley.
- Purdue, M.P., Hoppin, J.A., Blair, A., Dosemeci, M., Alavanja. M.C., 2007. Occupational exposure to organochlorine insecticides and cancer incidence in the Agricultural Health Study. *Int J Cancer*. 120. 642-649.
- Purdue, M.P., Engel, L.S., Langseth, J., Needham, L.L., Andersen, S., Barr, D.B., Blair, A., Rothman, N., McGlynn, K.A., 2009. Prediagnostic serum concentrations of organochlorine compounds and risk of testicular germ cell tumors. *Environ Health Perspect*. 117. 1514-1519.

Q

- Qu, C. S., Chen, W., Bi, J., Huang, L., Li, F.Y., 2011. Ecological risk assessment of pesticide residues in Taihu Lake wetland, China. *Ecological Modelling*. 222. 287-292.
- Quensen, J.F. III, Tiedje, J.M., Jain, M.K., Mueller, S.A., 2001. Factors controlling the rate of DDE dechlorination to DDMU in Palos Verdes margin sediments under anaerobic conditions. *Environ. Sci. Technol*. 35. 286-291.
- Quiroz, Flores, A. y Miranda, Arce, M. G., 1990. La calidad del agua y las plantas vasculares acuáticas. Presente, pasado y futuro de las Chinampas, Rojas, R.T., Coord. Centro de Investigaciones y Estudios Superiores en Antropología Social, México, DF, pág. 81-85.R

R

- Raaschou-Nielsen, O., Pavuk, M., Leblanc, A., Dumas, P., Philippe, Weber, J., Olsen, A., Tjonneland, A., Overvad K, Olsen, J.H., 2005. Adipose organochlorine concentrations and risk of breast cancer among postmenopausal Danish women. *Cancer Epidemiol Biomarkers Prev*. 14. 67-74.
- Racke, K. D., 1992. Organophosphates, Chemistry, Fate, and Effects. J.E. Chambers, Eds P. E. Levi. Academic Press, San Diego, EUA. p. 47.
- Racke, K.D., 1993. Environmental fate of chlorpyrifos. *Rev. Environ. Contam. Toxicol*. 131. 1–150.
- Radojevic, M. y Bashkin, V. N., 1999. *Practical Environmental Analysis*. Royal Society of Chemistry, Cambridge, New York.
- RAMSAR, 2004. Ramsar Information Sheet: Sistema Lacustre Ejidos de Xochimilco y San Gregorio Atlapulco. MEXICO Ramsar Site 1363 (WI Site 4MX050). A directory of wetlands of international importance. Designation date: 02-02-2012.
- Rand, M. (Ed.), 1995. *Fundamentals of Aquatic Toxicology*. Taylor & Francis , pp.493-521, 2nd Edition, New York.
- Rand, G. M., Wells P. G. y McCarty L. S., 1995. Introduction to Aquatic Toxicology. In *Fundamentals of Aquatic Toxicology*. Ed. G. M. Rand, pag. 3–66. Taylor y Francis, Washington, EUA.
- Rao, D.M.R. y Murthy, A.S. 1980. Persistence of Endosulfán in soils. *J. Agric. Food Chem*. 28. 1099–1101.
- Rathore, H.S. y Nollet, L.M.L. (eds), 2012. *Pesticides : evaluation of environmental pollution*. Boca Raton, FL : CRC Press.
- Rasmussen, J. B., Rowan, D. J., Lean, D. R. S y Carey, J. H., 1990. Food Chain structure in Ontario lakes determines PCB levels in lake trout (*Salvelinus namaycush*) and other pelagic fish. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*. 47. 2030-2038.
- Rasmussen, J.J., Wiberg-Larsen, P., Baatrup-Pedersen, A., Monberg, R.J., Kronvang, B., 2011. Impacts of pesticides and natural stressors on leaf litter decomposition in agricultural streams. *Sci Total Environ*. 416. 148-55.
- Ravelo-Pérez LM, Hernández-Borges J, Rodríguez-Delgado MA. 2008. Multi-walled carbon nanotubes as efficient solid-phase extraction materials of organophosphorus pesticides from apple, grape, orange and pineapple fruit juices. *Journal Chromatogr Act*. 1211. 33-42.
- Rawa-Adkonis, M., Wolska, L., 2003. Modern techniques of extraction of organic analytes from environmental matrices. *Crit. Rev. Anal. Chem*. 33. 199.
- Rawlins, B.G., Ferguson, A.J., Chilton, P.J., Arthurton, R.S., and Grees, J.G., 1998 Review of agricultural pollution in the Caribbean with particular emphasis on small island developing states. *Marine Pollution Bulletin* 36(9): 658-668.

- Redfield, A., B. Ketchum & F. Richards. 1963. The influence of organism on the composition of sea water. In: M. Hill (ed.). *The Sea*. Interscience, New York, pp. 26-76.
- Reeuwijk, V. 2002. (Editor). *Procedures for Soil Analysis*. 6th edition. Technical Paper / International Soil Reference and Information Centre, Wageningen, The Netherlands.
- Regueiro, J., Llompart, M., Garcie-Jares, C., Garcia-Monteagudo, J.C., 2008. Ultrasoundassisted emulsification-microextraction of emergent contaminants and pesticides in environmental waters. *Journal of Chromatography A*. 1190, 1-2, 27-38.
- Rekha, Naik, S.N., Prasad, R., 2006. Pesticide residue in organic and conventional food–risk analysis, *Chem. Health Safety* 13. 12–19.
- Relyea, R.A., 2004. The growth and survival of five amphibian species exposed to combinations of pesticides. *Environ Toxicol Chem.* 23. 1737-1742.
- Relyea, R.A., 2005. The impact of insecticides and herbicides on the biodiversity and productivity of aquatic communities. *Ecol Appl.* 15. 618-627.
- Relyea, R.A., Hoverman, J.T., 2006. Assessing the ecology in ecotoxicology: a review and synthesis in freshwater systems. *Ecol Lett.* 9. 1157-1171.
- Rajendran, R.B., Imagawa, T., Tao, H., Ramesh, R., 2005. Distribution of PCBs, HCHs and DDTs and their eco toxicological implication in Bay of Bengal, India, *Environmental international*. 31. 503-512.
- Reuber, M.D., 1987. Carcinogenicity of heptachlor and heptachlor epoxide. *J. Environ. Path. Toxicol. Oncol.* 7. 8-114.
- Reverchon, E., De Marco, I., 2006. Supercritical fluid extraction and fractionation of natural matter. *Journal of Supercritical Fluids*. 38. 146–166.
- Rhead, M. M., Perkins, J. M., 1984. An evaluation of the relative importance of food and water as sources of p,p'-DDT to the goldfish, *Carassius auratus* (L.). *Water Res.* 18, 719-725.
- Richardson, M., 1998. Pesticides friend or foe? *Water Science and Technology*. 37. 1925.
- Ridal, J.J., Mazumder, A. y Lean, D.R.S., 2001. Effects of nutrient loading and planktivory on the accumulation of organochlorine pesticides in aquatic food chains. *Environ Toxicol Chem.* 20. 1312-1319.
- Ridgway, K., Lalljie, S.P., Smith, R.M., 2007. Sample preparation techniques for the determination of trace residues and contaminants in foods. *Journal of Chromatography Act.* 1153. 36–53.
- Rissato, S., Galhiane, M., 2005. Multiresidue analysis of pesticides in soil by supercritical fluid extraction/gas chromatography with electron-capture detection and confirmation by gas chromatography–mass spectrometry. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 53. 62-69
- Roberts, D.M., Karunarathna, A., Buckley, N.A., Manuweera, G., Sheriff, M.H.R., Eddleston, M., 2003. Influence of pesticide regulation on acute poisoning deaths in Sri Lanka. *Bull World Health Organ.* 8. 789-798.
- Robles-Mendoza, C., García-Basilio, C., Cram-Heydrich, S., Hernández-Quiroz, M., Vanegas-Pérez, C., 2009. Organophosphorus pesticides effect on early stages of the axolotl *Ambystoma mexicanum* (Amphibia: Caudata). *Chemosphere.* 74: 703-710.
- Robles-Mendoza, C., Zúñiga-Lagunes, S.R., Ponce de León-Hill, C.A., Hernández-Soto, J., Vanegas-Pérez, C., 2010. Esterases activity in the axolotl *Ambystoma mexicanum* exposed to chlorpyrifos and its implication to motor activity. *Aquat Toxicol.* 105. 728-34
- Rohr, J.R., Elskus, A.A., Shepherd, B.S., Crowley, P.H., McCarthy, T.M., Nied-zwiecki, J.H., Sager, T., Sih, A., Palmer, B.D., 2003. Lethal and sublethal effects of atrazine, carbaryl, Endosulfán and octylphenol on the streamside salamander (*Ambystoma barbouri*). *Environ Toxicol Chem.* 22. 2385-2392.
- Romeo F. Quijano, 2000. Risk Assessment in a third world reality: An Endosulfán case History. *International Journal of Occupational and Environment Health.* 6:4.
- Rojas-Oropeza, M., Fernández, F.J., Dendooven, L., Cabirol, N., 2011. Effect of methyl parathion on nitrous oxide production: a laboratory study. *J Environ Manage.* 95. Suppl. S25-30.
- Rojas, R.T., 1991^a. *Cambios ecológicos y agrícolas en las chinampas de Xochimilco-Chalco. Tierra y política en el Valle de México*. Ed. H. R. Harvey. Impreso por Universidad de Nuevo México. Albuquerque, EUA.
- Rojas, R.T., 1991. *Pedro Armillas: Vida y obra*. México. Editor Rojas, R.T., CIESAS-INAH. Colección Historias. México. 434 pp.
- Rojas, R.T., 1995. *Presente, pasado y futuro de las chinampas*. Centro de Investigaciones y Estudios Superiores en Antropología Social y Patronato del Parque Ecológico de Xochimilco. México. 325 pp, p. 24.
- Rojas R.T., Sanders, W.T., 1983. *Historia de la agricultura época prehispánica siglo XVI*, Colección Biblioteca INAH, Ciudad de Mexico. Mexico. pp 129. p 230.

- Roque, A., Abad, S., Betancourt-Lozano, M., de la Parra, L.M., Baird, D., Guerra-Flores, A.L., Gomez-Gil, B., 2005. Evaluation of the susceptibility of the cultured shrimp *Litopenaeus vannamei* to vibriosis when orally exposed to the insecticide methyl parathion. *Chemosphere*. 60. 126-34.
- Torrents, A., Jayasundra, S., 1997. The sorption of nonionic pesticides on to clays and the influence of natural organic carbon. *Chemosphere*. 35. 1549-1565.
- Rose, C.L., McKay, W.A., Ambidge, P.F., 1994. PCDD and PCDF levels in river systems in England and Wales, UK. *Chemosphere*. 29. 1279-92.
- Rosset, P.M., 1999. The Multiple Functions and Benefits of Small Farm Agriculture in the Context of Global Trade Negotiations. Policy brief prepared for FAO/Netherlands Conference on Agriculture and Land, 12-17 September, 1999, Maastricht, Netherlands.
- Roubal, W.T., Stranahan, S.F., Malins, D.C., 1978. The accumulation of low molecular weight aromatic hydrocarbons of crude oil by coho salmon (*Oncorhynchus kisutch*) and starry flounder (*Platichthys stellatus*). *Archive Environ Contam Toxicol* 7:237-244.
- Rought, S.E., Yau, P.M., Guo, X.W., Chuang, L.F., Doi, R.H., Chuang, R.Y., 2000. Modulation of CPP32 activity and induction of apoptosis in Human CEM X 174 lymphocytes by heptachlor, a chlorinated hydrocarbon insecticide. *J. Biochem. Mol. Toxicol.* 14. 42-50
- Rubin, C., Esteban, E., Kieszak, S., Hill Jr., R.H., Dunlop, B., Yacovac, R. Trotter, J., Boylan, K., Tomaszewski, T., Pearce, K., 2002. Assessment of human exposure and human health effects after indoor application of methyl parathion in Lorain County, Ohio, 1995-1996. *Environ. Health Perspect.* 110. 1047-1051.
- Ruckart, P.Z., Kakolewski, K., Bove, F.J., Kaye, W.E., 2004. Long-term neurobehavioral health effects of methyl parathion exposure in children in Mississippi and Ohio. *Environ Health Perspect.* 112. 46-51.
- Rueda, L., 1997. Evaluación de plaguicidas organoclorados en sedimentos y organismos de los sistemas lagunares Chanuto-Panzacola y carretas-Pereyra, Chiapas, México. Tesis de Maestría. México: Universidad Nacional Autónoma de México. 88 p.
- Ruiz-Fernández, A.C., Páez-Osuna, F., Urrutia-Fucugauchi, J., Preda, M., 2005. 210Pb geochronology of sediment accumulation rates in Mexico City Metropolitan Zone as recorded at Espejo de los Lirios lake sediments. 61. 31-48.
- Rullkötter, J. 2000. Organic matter: the driving force for early diagenesis. In: H.D. Schulz & M. Zabel (ed.). *Marine geochemistry*. Springer-Verlag, Berlin, pp. 129-172.
- Ruus, A., Skaare, J.U., Ingebrigtsen, K., 2001. Disposition and depuration of lindane (γ -HCH) and polychlorinated biphenyl-110 (2, 3, 39, 49, 6-pentachlorobiphenyl) in cod (*Gadus morhua*) and bullrout (*Myoxocephalus scorpius*) after single oral exposure. *Environ. Toxicol. Chem.* 20. 2377-2382.

S

- Saarnak, N., 2003. Flood Recession Agriculture in the Senegal River Valley, *Danish Journal of Geography*, Volume 103(1), pp. 99-113.
- Sabik, H., Jeannot, R., 2000. Stability of organophosphorus insecticides on graphitized carbon black extraction cartridges used for large volumes of surface water. *J Chromatogr Act.* 879. 73-82.
- SACM, 2005. Informe anual de trabajo. Gobierno de Distrito Federal. México. Sistema de Aguas de la Ciudad de México.
- Sánchez-Camazano, M., González-Pozuelo, J.M., Sánchez-Martín, M.J., Crisanto, T., 1994. Adsorption and mobility of acephate in soils. *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 28, 61-69.
- Sánchez-Martín, M.J., Andrades, M.S., Sánchez-Camazano, M., 2000. Soil properties influencing the adsorption and mobility of penconazole in vineyard soils. *Soil Sci.*, 165. 951-960.
- Sarkar, S.K., Bhattacharya, B.D., Bhattacharya, A., Chatterjee, M., Alam, A., Satpathy, K.K., Jonathan, M.P., 2008. Occurrence, distribution and possible sources of organochlorine pesticide residues in tropical coastal environment of India: an overview. *Environ Int.* 34. 1062-71.
- Salazar-Arredondo, E., Solis-Heredia, M. de Jesus, Rojas-Garcia, E., Hernandez-Ochoa, I., Quintanilla-Vega, B., 2008. Sperm chromatin alteration and DNA damage by methyl-parathion, chlorpyrifos and diazinon and their oxon metabolites in human spermatozoa. *Reprod. Toxicol.* 25. 455-460.
- Sanders, H.O., Huckins, J., Johnson, B.T., Skaar, D., 1981. Biological effects of kepone and mirex in freshwater invertebrates. *Arch. Environ. Contam. & Toxicol.*, 10, 531-9.

- Sanders, William T., 1976. "The Agricultural History of the Basin of Mexico", en *El Valle de México, Estudios en Ecología y Sociedad Prehispánica*, Eric R. Wolf, compilador, School of American Research, pp. 101-160.
- Santamaría, M., 1912. *Las Chinampas del Distrito Federal*. En *La Agricultura Chinampera: Compilación Histórica*, compilador Rojas R.R., 43-76. Mexico, D.F. Universidad Autónoma Chapingo. Reimpresión de *Las Chinampas del Distrito Federal*. Informe rendido al Señor Director General de Agricultura por el agrónomo Miguel Santamaría. 1912. México, D.F.: Secretaría de Fomento.
- SANCO/3131/2007. 2007. Method validation and quality control procedures for pesticide residues analysis in food and feed. Brussels: European Commission, DG-SANCO.
- Santos, Z.E., Vázquez, C.G.M., Castro, M.J.M., Moya, V.L.A., Salazar, R.S.C., 2004. Evaluación del programa limpieza de canales: aplicado en el canal nacional de Xochimilco. Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Xochimilco. TID. Conocimiento y Sociedad
- Sapozhnikova, Y., Bawardi, O., Schlenk, D., 2004. Pesticides and PCBs in sediments and fish from the Salton Sea, California, USA. *Chemosphere*. 55. 797-809.
- Sarma, S.K., Saikia, M., 2010. Utilization of wetland resources by the rural people of Nagaon district, Assam Indian. *J. Traditional Knowl.* 9. 145–15.
- Sassman, S.A., L. S. Lee, M. Bischoff, and R. F. Turco. 2003. Assessing N,N'-Dibutylurea formation in soils after application of n-butylisocyanate and Benlate fungicides, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52:747-754.
- Savinov, V., Muir, D. C., Svetochev, V., Svetocheva, O., Belikov, S., Boltunov, A., Alekseeva, L., Reiersen, L. O., Savinova, T., 2011. Persistent organic pollutants in ringed seals from the Russian Arctic. *Science of the Total Environment* 409. 2734–2745
- Sharpe, Z., 2007. *Principles of isotope geochemistry*. Ed. Prentice Hall. EUA.
- Sheldon, R.W., Prakash, A. y Sutcliffe, Jr. W.H., 1972. The size distribution of particles in the ocean. *Limnology Oceanographic*. 17. 327-340.
- Schimmel, S.C., Patrick Jr., J.M., Forester, J., 1976. Heptachlor: toxicity to and uptake by several estuarine organisms. *J. Toxicol. Environ. Health*. 1. 955-965.
- Schnoor, J.L., 1992. Chemical fate and transport in the environment', In: *Fate of Pesticides & Chemicals in the Environment*. Schnoor J.L. (Ed). J. Wiley & Sons Inc., USA.
- Schreinemachers, P., Tipraqsa, P., 2012. Agricultural pesticides and land use intensification in high, middle and low income countries. *Food Policy*. 37. 616-626
- Schulz, R., 2001^a. Comparison of spray drift- and runoff-related input of azinphos-methyl and Endosulfán from fruit orchards into the Lourens River, South Africa. *Chemosphere* 45. 543–551.
- Schulz, R., 2001^b. Rainfall-induced sediment and pesticide input from orchards into the Lourens River, Western Cape, South Africa: Importance of a single event. *Water Res.* 35. 1869–1876.
- Schilling, Elizabeth. 1938. Los "jardines flotantes" de Xochimilco. En: *La Agricultura Chinampera: Compilación Histórica*, compilador Rojas R.R., 1983. México, D.F., Universidad Autónoma Chapingo. 77-110. From the document original of 1938. Die "schwimmenden Gärten" von Xochimilco. *Schriften des Geographischen Institutes der Universität Kiel*. IX (3).
- Schimmel, S.C., Garnas, R.L., Patrick, J.M., y Moore, J.C., 1983. Acute toxicity, bioconcentration, and persistence of AC 222, 705, benthio carb, chlorpyrifos, fenvalerate, methyl parathion, and permethrin in the estuarine environment. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 31. 104-113.
- Schnitzer, M., 1978. Humic substances chemistry and reactions, en: *Soil Organic Matter*, Schnitzer y Khan, Eds. Elsevier, Amsterdam. 1-64.
- Schultz, R., Theire, G., Dabrowski, J.M., 2002. A combined microcosm and field approach to evaluate the aquatic toxicity of azinphosmethyl to stream communities. *Environmental Toxicology and Chemistry*. 21. 2172-2178.
- Schulz, R., 2004. Field studies on exposure, effects, and risk mitigation of aquatic non-point-source insecticide pollution. A review. *Journal of Environmental Quality*. 33. 419-448
- Schwarzenbach, R.P., Gschwend, D.M., Imboden, D.M., 1993. *Environmental Organic Chemistry*. Wiley Interscience, New York.
- Scollon, E. J., Carr, J., A., Cobb, G. P., 2004. The effect of flight, fasting and p,p'-DDT on thyroid hormones and corticosterone in Gambel's white-crowned sparrow, *Zonotrichia leucophrys gambelli*. *Comp. Biochem. Physiol. C Toxicol. Pharmacol.* 137. 179–189.
- Scott T.G. y Eschmeyer, P.H., 1980. *Fisheries and wildlife research 1979: Activities in the fiscal year 1979*. U.S. Fish and Wildlife Service, Denver CO. 202 pp.
- Scott, D.A. y Carbonell, M., 1986. *A Directory of Neotropical Wetlands*. IUCN/IWRB, Cambridge/Slimbridge. 357–384.

- Secretaría de Agricultura, Ganadería, Desarrollo Rural, Pesca y Alimentación (SAGARPA), 2005. Servicio de Información Estadística Agroalimentaria y Pesquera. Anuario Estadístico de la producción agrícola. México.
- Secretaría de Agricultura, Ganadería, Desarrollo Rural, Pesca y Alimentación (SAGARPA), 2004. Anuario Estadístico de la Producción Agrícola. Servicio de Información y Estadística Agroalimentaria y Pesquera, México.
- Senesi, N., Loffredo, E., 1999. The chemistry of soil organic matter, en: Soil Physical Chemistry, 2nd Edición. Editorial CRC Press. Boca Raton, Florida, USA. 239-370.
- Senesi, N., E. Loffredo, V. D'orazio, G. Brunetti, T. M. Miano y P. La Cava. 2001. Adsorption of pesticides by humic acids from organic amendments and soils. En: Hayes, M. H. B., Malcolm, R. L., Clapp, C. E., Senesi, N., Bloom, P. R. y Jardine, P. M. (Eds.), Humic substances and chemical contaminants. Soil Science Society of America. Madison, Winsconsin. 129-153.
- Serrano, R., Hernández, F., Peña, J. B., Dosdá, V., Canales, J., 1995. Toxicity and bioconcentration of selected organophosphorus pesticides in *Mytilus galloprovincialis* and *Venus gallina*. Arch Environ Contam Toxicol 29. 284-290
- Readman, J.W., Kwong, L.L.W., Mee, L.D., Bartocci, J., Nilve, G., Rodriguez-Solano, J.A., Gonzalez-Farias, F., 1992. Persistent organophosphorus pesticides in tropical marine environments. Mar Pollut Bull. 24. 398-402.
- Shariff, R.M., 2011. Thermodynamic Adsorption-desorption of Metolachlor and 2,4-D on Agricultural Soils. International Journal of Chemistry. 3. 134-146.
- Shariff, R.M., Kafia, S.M., 2011. Thermodynamic Adsorption of Herbicides on eight Agricultural Soils". International Journal of Scientific & Engineering Research. 2. 238-245.
- Shen, L., Wania, F., Ying, D.L., Teixeira, C., Muir, D.C.G., Bidleman, T.F., 2005. Atmospheric distribution and long-range transport behaviour of organochlorine pesticides in North America. Environ Sci Technol. 39. 409-420.
- Singh, P. B., Singh, V. y Nayak, P.K., 2008. Pesticide residues and reproductive dysfunction in different vertebrates from north India, Food Chem. Toxicol. 46, pp. 2533–2539.
- SIAP, 2013. Servicio de Información Agroalimentaria y Pesquera, Secretaria de Agricultura y Ganadería, Desarrollo Rural, Pesca y Alimentación. México (<http://www.siap.gob.mx/>).
- Singh, N.C., Dasgupta, T.P. Roberts, E.V., Mansingh, A., 1991. Dynamics of pesticides in tropical conditions. 1. Kinetic studies of volatilization, hydrolysis, and photolysis of dieldrin and α - and β -endosulfan J Agric Food Chem. 39. 575-579.
- Singh, K., Malik, A., Mohan, D. y Takroo, R. 2005. Distribution of persistent organochlorine pesticide residues in Gotmi river, India. Bull. Environ. Contam. Toxicol., 74, 146-154.
- Singh, R., Saxena, Y., 1989. Adsorption–desorption behaviour of selected pesticides in some Western Australian soils. Aust. J. Soil Res. 28. 227-243.
- Sijm, D.T.H.M., Seinen, W., Opperhuizen, A., 1992. Life-cycle biomagnification study in fish. Environ. Sci. Technol. 26. 2162-2174
- Skevas, T., Oude Lansink, A.G.J.M., Stefanou, S.E., 2012. Designing the emerging EU pesticide policy: A literature review. Wageningen Journal of Life Science.
- Slotkin, T.A., 2005. Developmental neurotoxicity of organophosphates: a case study of chlorpyrifos. R.C. Gupta (Ed.), Toxicity of Organophosphate and Carbamate Pesticides, Elsevier Academic Press, San Diego. 293-314.
- Smalling, K.L., Aelion, C.M., 2004. Distribution of atrazine into three chemical fractions: impact of sediment depth and organic carbon content. Environ. Toxicol. Chem. 23. 1164–1171.
- Smalling, K.L., Kuivila, K.M., 2008, Multi-residue method for the analysis of 85 current-use and legacy pesticides in bed and suspended sediments, J. Chromatography A, 1210. 8-18.
- Smelt, J.H., Leistra, M., Voerman, S., 1997. Movement and rate of decomposition of ethoprophos in soil columns under field conditions. Pestic. Sci. 8. 147-151.
- Smith, E.G., Gordon, C.J., 2005. The effects of chlorpyrifos on blood pressure and temperature regulation in spontaneously hypertensive rats. Basic & Clinical Pharmacology & Toxicology 96. 503-511.
- Smith, S., 1984. Acute oral LD50 study in rats with MO-CAP® 5G. Rhone-Poulenc Inc., Toxigenics, Inc. DPR. 262-086. 90388.
- Smith, S.L., D.D. MacDonald, K.A. Keenleyside, C.G. Ingersoll, and J. Field. 1996. A preliminary evaluation of sediment quality assessment values for freshwater ecosystems. Journal of Great Lakes Research 22:624-638.

- Solís, C., Sandoval, J., Pérez-Vega, H., Mazari-Hiriart, M., 2006. Irrigation water quality in southern Mexico City based on bacterial and heavy metal analyses. Nuclear instruments & methods in physics research. Section B, Beam interactions with materials and atoms. 249. 592-595.
- Song, X., Violin, J.D., Seidler F. J., y Slotkin, T.A., 1998. Modelling the developmental neurotoxicity of chlorpyrifos in vitro: macromolecule synthesis in PC12 cells, Toxicol. Appl. Pharmacol. 151, pp. 182–191.
- Spacie, A., McCathy, L., Rand, M., 1995. Bioaccumulation and bioavailability in multiphase systems. In:
 - Stephan-Otto, E., 2003. Second International Conference on Xochimilco, Ecological Park of Xochimilco, UAM Xochimilco, Mexico City, Mexico.
 - Stephan-Otto, E., 2005. Xochimilco hoy: una realidad insustentable, FCPyS, UNAM. 1ª edición, 111 pp.
- Stevenson, F.J., 1972. Organic matter reactions involving herbicides in soil. J. Environ. Qual. 1. 333-343.
- Stevenson, F.J., 1994. Humus chemistry: Genesis, Composition, Reactions. Editorial Wiley, New York, 1-443.
- Stephenson, G.A., Solomon, K.R. 1993. Los Plaguicidas y el Ambiente. Departamento de Biología Ambiental, Universidad de Guelph, Guelph, Ontario, Canada.
- Strebe, T.A., Talbert, R.E., 2001. Sorption and mobility of flumetsulam in several soils. Weed Sci. 49. 806-813.
- Sistema de Información de Desarrollo Social, Gobierno del Distrito Federal. Perfil Sociodemográfico del Pueblo de San Luís Tlaxialtemalco (PerSSLT), 2000. Unidad Territorial: 13-043-1. Programa Integrado Territorial para el Desarrollo Social, 2001-2003. Jefatura de Gobierno del Distrito Federal, Coordinación de Planeación del Desarrollo Territorial. México.
- Sistema de Información de Desarrollo Social, Gobierno del Distrito Federal. Perfil Sociodemográfico del Pueblo de San Gregorio Atlapulco (PerSSGA), 2000. Unidad Territorial: 13-053-1. Programa Integrado Territorial para el Desarrollo Social, 2001-2003. Jefatura de Gobierno del Distrito Federal, Coordinación de Planeación del Desarrollo Territorial. México.
- Sistema de Información de Desarrollo Social, Gobierno del Distrito Federal. Perfil Sociodemográfico del Barrio de Caltongo (PerSBC), 2000. Unidad Territorial: 13-006-1. Programa Integrado Territorial para el Desarrollo Social, 2001-2003. Jefatura de Gobierno del Distrito Federal, Coordinación de Planeación del Desarrollo Territorial. México.
- Sinclair, C. J., Boxall, A.B.A., 2003. Assessing the ecotoxicity of pesticide transformation products. Environmental Science and Technology. 37: 4617-4625
- Sjim, T. H. M. D., Part, P. y Opperhuizen, A., 1993. The influence of temperature on uptake rate constant of hydrophobic compounds determined by the isolated perfused gills of rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*). Aquatic Toxicology, 25, 1-14.
- Smith, J.A., Jaffe, P.R., Chiou, C.T., 1990. Effect of 10 quaternary ammonium cations on tetrachloromethane sorption to clay from water. Environ. Sci. Technol. 24. 1167–1172.
- Smith Jr., S., Lizotte, R.E., Moore, M.T., 2007. Toxicity Assessment of Diazinon in a Constructed Wetland Using *Hyalella azteca*. Bull. Environ. Contam. Toxicol. 79. 58-61.
- Smith, T.M. y Stratton, G.W. 1986. Effects of synthetic pyrethroid insecticides on non-target organisms. Res. Rev.. 97. 93–120.
- Smith, J. A., Harte, P. T. y Hardy, M. A., 1987, Trace-metal and organochlorine residues in sediments of the upper Rockaway River, New Jersey: Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology. v. 39, 465-473.
- Solé, M., Porte, C., Barcelo, D., Albaiges, J., 2000. Bivalves Residue Analysis for the Assessment of Coastal Pollution in the Ebro Delta (NW Mediterranean). Marine Pollution Bulletin. 9. pp. 746–753.
- Soto-Galera, E., Mazari-Hiriart, M., y Bojórquez-Tapia, L. A., 2000. Entidades de la Zona Metropolitana de la Ciudad de México propensas a la contaminación del agua subterránea. Investigaciones Geográficas. Boletín del Instituto de Geografía, UNAM. 43: 60-75.
- Sparling, D. W., Fellers, G. M., Mc Connell, 2001. Pesticides and Amphibian Population Declines in California USA; Environ. Toxicol. Chem. 20: 1591-1595.
- Sparks, D., 2003. Environmental Soil Chemistry. Elsevier, Amsterdam, The Netherlands. p. 3
- Spark, K.M., Swift, R.S., 2002. Effect of soil composition and dissolved organic matter on pesticides sorption. Sci. Total Environ. 298. 147-161.
- Sparling. D.W., y Fellers, G., 2007. Comparative toxicity of chlorpyrifos, diazinon, malathion and their oxon derivatives to larval *Rana boylei*. Environ. Pollut. 147. 535-539.

- Strandberg, B., van Bavel, B., Bergqvist, P.-A., Broman, D., Ishaq, R., Näf, C., Pettersen, H. y Rappe, C., 1998. Occurrence, sedimentation, and spatial variations of organochlorine contaminants in settling particulate matter and sediments in the northern part of the Baltic Sea. *Environ. Sci. Technol.* 32. 1754-1759.
- Sultatos, L.G., 1987. The role of the liver in mediating the acute toxicity of the pesticide methyl parathion in the mouse. *Drug Metab. Dispos. Biol. Fate Chem.* 15. 613-617.
- Sultatos, L.G., Minor, L.D. y Murphy, S.D., 1985. Metabolic activation of phosphorothioate pesticides: role of the liver. *J. Pharmacol. Exp. Ther.* 232. 624-628.
- Sun F., Wong, S.S., Li, C.G. y Chen, S.N., 2005. A preliminary assessment of consumer's exposure to pesticide residues in fisheries products. *Chemosphere.* 62. 674-680
- Surdyk, N., Dubus, I.G., Crouzet, C., Gautier, A., Flehoc, C., 2006. Estimation de la mobilité dans les sols de molécules ioniques à caractère faible: application à l'évaluation des risques environnementaux dans le cadre de l'homologation de produits phytosanitaires. 54.
- Susanne, S., Gert, B., 2011. Humic acid model substances with pronounced redox functionality for the study of environmentally relevant interaction processes of metal ions in the presence of humic acid. *Geoderma.* 162.132.
- Srivastava, S., Narvi, S.S., Prasad, S.C., 2008. Organochlorine and organophosphates in bovine milk samples in Allahabad region. *Int J Environ Res.* 2. 165-8.
- Swanson, S.K., Bahr, J.M., Schwar, M.T., Potter, K.W., 2001. Two way cluster analysis of geochemical data to constrain spring waters. *Chemical geology*, 179: 73 – 91.
- Swoboda, A. R. y Thomas, G. W., 1968. Movement of parathion in soil columns. *J. Agr. Food Chem.* 16, 923.
- Szeto, S. Y., Price, P. M., 1991. Persistence of pesticide residues in mineral and organic soils in the Fraser valley of British Columbia, *J. Agric. Food Chem.* 39 (1991) 1679-1684.

T

- Tanabe, S., Kannan, N., Subramanian, A., Watanabe, S. y Tatsukawa, R., 1987. Highly toxic coplanar PCBs: occurrence, source, persistency and toxic implications to wildlife and humans. *Environmental Pollution* 47,147-163.
- Tanabe, S., Senthilkumar, K., Kannan, K., Subramanian, A., 1998. Accumulation features of polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in resident and migratory birds from south India. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 34. 387-397.
- Tang, X., Zhu, B., Katou, H., 2012. A review of rapid transport of pesticides from sloping farmland to surface waters: processes and mitigation strategies. *J Environ Sci (China)*. 24. 351-61.
- Tardiff R.G. (Ed.), 1992. *Ecological Effects of Pesticides on Non-target Species in Terrestrial Ecosystems*. In: *Scope (Sci.Committee on Problems of the Environ.)*, Methods to Assess Adverse Effects of Pesticides on Non-target Organisms, John Wiley and Sons Ltd., Chichester, England 171-190.
- Tavares, T., Beretta, M., Costa, M., 1999. Ratio of DDT/DDE in the All Saints Bay, Brazil and its use in environmental management. *Chemosphere.* 38. 1445-1452.
- Taylor, J.K., 1987. *Quality Assurance of Chemical Measurements*, Chelsea, MI, USA, Lewis Publisher.
- TenBrook, P.L., Palumbo, A.J., Fojut, T.L., Tjeerdema, R.S., Hann, P., Karkoski, J., 2009. Methodology for derivation of pesticide water quality criteria for the protection of aquatic life in the Sacramento and San Joaquin River Basins. Phase II: methodology development and derivation of chlorpyrifos criteria. Report prepared for the Central Valley Regional Water Quality Control Board, Rancho Cordova, CA.
- Teran, M. T. y Sierra, M., 1987. Organochlorine insecticides in trout *Salmo trutta fario* L. taken from four rivers in Leon. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* 71 (1987) 445-449.
- Terrones, M.E., 2004. A la orilla del agua: Política, urbanización y medio ambiente. Historia de Xochimilco en el siglo XX. Gobierno del D.F. Delegación Xochimilco, Instituto Mora. México, D.F. 97-149.
- Thompson, M., Ellison, S. R. and Wood, R., 2002. Harmonized Guidelines for Single-Laboratory Validation of Methods of Analysis (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 74, 835-855.

- Tiedeken, J.A., Ramsdell, J.S., 2010. Zebrafish seizure model identifies p, p' -DDE as the dominant contaminant of fetal California sea lions that accounts for synergistic activity with domoic acid. *Environmental Health Perspectives*. 118. 545-551.
- Toft, G., Flyvbjerg, A., y Bonde, J. P., 2006. Thyroid function in Danish greenhouse workers. *Environ. Health*. 5. 32
- Tomlin (Editor), C.D.S., 1997. *The Pesticide Manual*, (11th ed.), British Crop Protection Council, Surrey, UK.
- Tor, A., Aydin, M.E. y Ozcan, S., 2006. Ultrasonic solvent extraction of organochlorine pesticides from soil. *Analytica Chimica Acta*- 559. 173-180.
- Town and Regional Planning Department (TRPD), (2003). *Environmental Local Planning (ELP) Project Sabah*. 3rd Floor, Block B, Wisma Tun Fuad Stephens, Karamunsing 88646 Kota Kinabalu, Sabah.
- Train, R. E., 1970. *Quality Criteria for Water*. Castle House Publications Ltd, Londres.
- Tripathi, S., Srivastav, A.K., 2010. Liver profile of rats after long-term ingestion of different doses of chlorpyrifos. *Pestic. Biochem. Phys.* 97. 60-65.
- Tu, C.M., Miles, J.R.W. y Harris, C.R., 1968. Soil microbial degradation of aldrin. *Life Sci.* 7. 311-322.
- Tuncel, S.G., Oztas, N.B., Erduran, M.S., 2008. Air and groundwater pollution in an agricultural region of the Turkish Mediterranean coast. *Journal Air Waste Manag Assoc.* 58. 1240-1249.
- Tyson, R.V., 1995. *Sedimentary Organic Matter: Organic facies and palynofacies*. Ed. Chapman and Hall, London.

U

- UCDAVIS, 2010. *Water Quality Criteria Report for Diazinon. Phase III: Application of the pesticide water quality criteria methodology*. Department of Environmental Toxicology University of California, Davis. 2010. EUA.
- Umlauf G. y Bierl R., 1987. Distribution of organic micropollutants in different size fractions of sediment and suspended solid particles of the River Rotmain. *Z. Wass. Abwasserforsch.* 20, 203-209.
- UNEP, 1991. *Assessment of the State of Pollution of the Mediterranean Sea by Organophosphorous Compounds*. United Nations Environment Programme, Atenas. M.A.P., Technical Reports Series 58.
- UNEP, 2003. *Regionally based assessment of persistent toxic chemicals*. Global Report. United Nations Environment Programme. Chemical Division, pag 137
- UNEP, 2005. *Methyl parathion : supporting documentation from the European Community*. United Nations Environment Programme. Food and Agriculture Organization of the United Nations. United Nations. Annex III of the Rotterdam Convention. UNEP/FAO/RC/CRC.1/19/Add.4.
- Universidad de Hertfordshire, 2012. *Footprint*. Base de datos de las propiedades de plaguicidas. <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/footprint/es.20/11/2012>.
- UNESCO, 2006. *Xochimilco. Un proceso de gestión participativa*. Organización de Naciones Unidas para la Educación, la Ciencia y la Cultura. Naciones Unidas- Gobierno del Distrito Federal. México. / Xochimilco, Tláhuac, Milpa Alta. Resumen del plan integral y estructura de gestión del polígono de Xochimilco, Tláhuac y Milpa Alta, inscrito en la lista del Patrimonio Mundial de la UNESCO.
- USBC, 2001. *Statistical Abstract of the United States, 2001*. Washington, DC: U.S. Bureau of the Census, U.S. Government Printing Office.
- USEPA, 1995. *QA/QC Guidance for Sampling and Analysis of Sediments, Water and Tissue for Dredged Material Evaluations*. Chemical Evaluations. Office of Water Office of Science and Technology Standards and Applied Science Division. U.S.Environmental Protection Agency.
- USEPA, 1998. *Final Report of Endocrine Disruptor Screening and Testing Advisor Committee (EDSTAC)*. Endocrine Disruptor Screening Program. Environmental Protection Agency of United States.
- USEPA, 1998¹. *Guidelines for ecological risk assessment*. US Environmental Protection Agency. Washington, DC. EPA/630/R-95/002F.
- USEPA, 1999. *Interim Re-registration Eligibility Decision for Ethoprop, CASE 0106*. , U.S. Environmental Protection Agency, Office of Prevention, Pesticides and Toxic Substances, Washington, D.C.
- USEPA, 2000. *Human Health Risk Assessment: Chlorpyrifos*. June 15-16. Attachment 30.
- USEPA, 2002. *Interim reregistration eligibility decision (IREDD) for chlorpyrifos*. US Environmental Protection Agency, 2002. EPA 738-R-01-007.

- USEPA, 1995. QA/QC Guidance for Sampling and Analysis of Sediments, Water and Tissue for Dredged Material Evaluations. Chemical Evaluations. Office of Water Office of Science and Technology Standards and Applied Science Division. U.S. Environmental Protection Agency.
- USEPA, 2006. Reregistration Eligibility Decision (RED) Diazinon; EPA 738-R-04-006. U.S. Environmental Protection Agency, Office of Prevention, Pesticides and Toxic Substances, Office of Pesticide Programs, U.S. Government Printing Office: Washington, DC, 2006.
- USEPA, 2007. Standard Method 3546, Microwave Extraction. Test Methods for Evaluating Solid Waste, Physical/Chemical Methods (SW-846).
- USEPAA, 2007. Risks of Diazinon Use to the Federally Listed Endangered Barton Springs Salamander (*Eurycea sosorum*); U.S. Environmental Protection Agency, Office of Prevention, Pesticides and Toxic Substances, Office of Pesticide Programs, U.S. Government Printing Office, Washington, DC, 2007.
- U.S. Geological Survey, 1999. The quality of our Nation's waters-Nutrients and pesticides: U.S. Geological Survey Circular 1225, pag. 82.
- USGS, 2007. Pesticides in Stream Sediment and Aquatic Biota. Current Understanding of Distribution and Major Influences. Pesticide National Synthesis Project. National Water-Quality Assessment (NAWQA) Program. U.S. Geological Survey. EUA.

V

- Van Den Brink P.J., Hartgers, E.M., Glystra, R., Bransen, F. y Brock, T.C.M., 2002. Effects of a mixture of two insecticides in freshwater microcosms. II. Responses of plankton and ecological risk assessment. *Ecotoxicology*. 11. 181–197.
- Van der Oost, R., Beyer, J., Vermeulen, N.P.E., 2003. Fish bioaccumulation and biomarkers in environmental risk assessment: a review. *Environ. Toxicol.* 13. 57–149.
- Van Wijngaarden, R.P.A., Cuppen, J.G.M., Arts, G.H.P., Crum, S.J.H., van den Hoorn, M.W., van den Brink, P.J. y Brock, T.C.M., 2004. Aquatic risk assessment of a realistic exposure to pesticides used in bulb crops: a microcosm study. *Environ Toxicol Chem.* 23. 1479-1498.
- Vásquez-Sánchez, E., 1995. Modelo conceptual hidrológico y características hidráulicas del acuífero en explotación en la parte meridional de la Cuenca de México. Tesis de maestría. Instituto de Geofísica, UNAM, México D.F.
- Vasquez, V.R., Curren, J., Lau, S.L., Stenstrom, M.K., Suffet, I.H., 2011. A field studies and modeling approach to develop organochlorine pesticide and PCB total maximum daily load calculations: case study for Echo Park Lake, Los Angeles, CA. *Sci Total Environ.* 409. 4010-4015.
- Varó, I., Serrano, R., Navarro, J. C., López, F. J., Amat, F., 1998. Acute Lethal Toxicity of the Organophosphorus Pesticide. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 61. 778-785.
- Venkatesan, M.I., de Leon, R.P., van Geen, A., Luoma, S.N., 1999. Chlorinated hydrocarbon pesticides and polychlorinated biphenyls in sediment cores from San Francisco Bay. *Mar. Chem.* 64. 85-87.
- Vermeer, K. y Reynolds, L.M., 1970. Organochlorine residues in aquatic birds in the Canadian Prairie Provinces. *Canadian Field Naturalist.* 84. 117–130.
- Verreault, J., Norstrom, R. J., Ramsay, M. A., Mulvihill, M. Letcher, R. J., 2006. Composition of chlorinated hydrocarbon contaminants among major adipose tissue depots of polar bears (*Ursus maritimus*) from the Canadian high Arctic. *Sci. Total Environ.* 370: 580-587.
- Villalonga, G.A., 2007. El imperialismo hidráulico de los aztecas. *Tecnología del agua*. Ejemplar 288. 8-13.
- Vrba, J., Romijn, E., 1986. Impact of agricultural activities on groundwater. In Castany, G., Groba, E., Romijn, E. (Eds.) *International Contributions to Hydrology*. Vol. 5. International Association of Hydrogeologists, Heise Publishing Company, Hanover, FRG. Wang, H.F. and Anderson, M.P. 1982. *Introduction to Groundwater Modeling. Finite Difference and Finite Element Methods*. W.H. Freeman, San Francisco, California. Chemistry. 2nd ed. New York: Wiley Interscience.

W

- Wan, M.T., Kuo, J.-N., Buday, C., Schroeder, G. Van Aggelen, G., Pasternak, J., 2005. Toxicity of α - and β -Endosulfán and their fórmulated and degradation products to *Daphnia magna*, *Hyalella azteca*, *Oncorhynchus mykiss*, *Oncorhynchus kisutch*, and biological implications in streams. *Environ Toxicol Chem.* 24. 1146-1154.
- Wang, D.G., Alaei, M., Byer, J., Liu, Y.J., Tian, C.G., 2011. Fugacity approach to evaluate the sediment-water diffusion of polycyclic aromatic hydrocarbons. *J Environ Monit.* 13. 1589-96.
- Wang, C., Chen, F., Zhang, Q., 2009. Chronic toxicity and cytotoxicity of synthetic pyrethroid insecticide cis-bifenthrin. *Journal of environmental Science.* 21. 1710-1715.
- Wang, P., Keller, A.A., 2008. Soil particle-size dependent partitioning behavior of pesticides within water-soil-cationic surfactant systems. *Water Res.* 42. 3781-8.
- Wang, S., Shi, N., Ji, Z., Pinna, G., 2002. Effects of pyrethroids on the concentrations of thyroid hormones in the rat serum and brain. *Zhonghua Lao Dong Wei Shen Zhi Ye Bing Za Zhi.* ; 20. 173-6.
- Wania, F. 2003. Assessing the potential of persistent organic chemicals for long-range transport and accumulation in Polar regions. *Environmental Science and Technology.* 37. 1344-1351.
- Walker, A., 1987. Evaluation of a simulation model for prediction of herbicide movement and persistence in soil. *Weed Research.* 27. 143-152.
- Walker, C.H., 2003. Neurotoxic pesticides and behavioural effects upon birds. *Ecotoxicology.* 12. 307-316.
- Walker, C.H., 1990. Persistent pollutants in fish-eating sea birds, bioaccumulation, metabolism and effects. *Aquatic Toxicology.* 17. 293-324.
- Walker, K., Vallerio, D. y Lewis, R., 1999. Factors influencing the distribution of lindane and other hexachlorocyclohexanes in the environment. *Environ. Sci. Technol.* 33. 4373-4378.
- Warren, N., Allan, I.J., Carter, J.E., House, W.A., Parker, A., 2003. Pesticides and other micro-organic contaminants in freshwater sedimentary environments - A review. *Appl. Geochem.* 18. 159-194.
- Wasswa, J., Kiremire, B., Nkedi-Kizza, P., Mbabazi, J. y Ssebugere, P., 2011. Organochlorine pesticide residues in sediments from the Uganda side of Lake Victoria. *Chemosphere.* 82. 130-136.
- Watanabe, S., Watanabe, S. and Ito, K., 1984. *J. Pesticide Science* 8, 47-53.
- Wania, F. y Mackay, D., 1993. Global fractionation and cold condensation of low volatility organochlorine compounds in polar regions. *Ambio.* 22. 10-18.
- Ware, W. G., 1983. Pesticides, Theory and Application. Chapter 4. W. H. Freeman and Co., San Francisco, CA.
- Waters, M.D., Simmon, V.F., Mitchell, A.D., Jorgensen, T.A. y Valencia, R., 1980. An overview of short term tests for the mutagenic potential of pesticides. *J. Environ. Sci. Health.* 15. 867-906.
- Ware, D.M., Clifford, C., 1970. Interaction of pesticides with aquatic microorganisms and plankton. *Res. Rev.* 3. 15-45.
- Wauchope, R.D., Yeh, S., Linders, J.B.H.J., Kloskowski, R., Tanaka, K., Rubin, B., Katayama, A., Kordel, W., Gerstl, Z., Lane, M. y Unsworth, J.B., 2002. Pesticide soil sorption parameters: theory, measurement, uses, limitations and reliability. *Pest Management Science.* 58. 419-445.
- Weber, J., Halsall, C.J., Muir, D., Teixeira, C., Small, J.; Solomon, K., Hermanson, M., Hung, H. y Bidleman, T., 2009. Endosulfán, a global pesticide: A review of its fate in the environment and occurrence in the Arctic. *Science of the Total Environment.* 408. 2966-2984.
- Wedemeyer, G., 1967. Dechlorination of DDT by *Aerobacter aerogenes*. *Science.* 152-647.
- Weinberg, J., 1998. Overview of POPs and need for a POPs treaty. Public forum on persistent organic pollutants - the international POPs elimination network.
- Welhouse G.J., Bleam, W.F., 1992. NMR spectroscopic investigation of hydrogen bonding in atrazine. *Environ Sci Technol.* 26. 959-964.
- Wendt-Rasch, L., van den Brink, P.J., Crum, S.J.H. y Woin, P., 2004. The effects of a pesticide mixture on aquatic ecosystems differing in trophic status: responses of the macrophyte *Myriophyllum spicatum* and the periphytic algal community. *Ecotoxicol Environ Saf.* 57. 383-398.
- Weseloh, D.V., Hamr, P., Bishop, C.A., Norstrom, R.J., 1995. Organochlorine contaminant levels in waterbird species from Hamilton Harbour, Lake Ontario: an IJC área of concern. *Journal of Great Lakes Research.* 21. 121-137.
- West, Robert C. y Pedro Armillas, 1950. Las Chinampas de México: Poesía y Realidad de los Jardines Flotantes, Cuadernos Americanos, núm. 50 pp. 165-182.

- Werner, L.A., Deanovic, Hinton, D.E., Henderson, J.D., de Oliveira, G.H., Wilson, B.W., Kreuger, W., Wallender, W.W., Oliver M.N. y Zalom, F.G., 2002. Toxicity of stormwater runoff after dormant spray application of diazinon and esfenvalerate (Asana) in a French prune orchard, Glenn County, California, USA. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 68. 29–36.
- Whittle, D.M., Fitzsimons, J.D., 1983. The influence of the Niagara River on contaminants burdens of Lake Ontario biota. *J. Great Lakes Res.* 9. 295-302.
- WHO, 2009. The WHO recommended classification of pesticides by hazard and guidelines to classification. World Health Organization. Stuttgart, Alemania. 78 pp.
- WHO, 2006. Concise International Chemical Assessment Document 70. Heptachlor. World Health Organization, Geneva, Switzerland.
- WHO, 2002. Specifications and Evaluations for Public Health Pesticides. Chlorpyrifos. O,O-diethyl O-3,5,6-trichloro-2-pyridyl phosphorothioat. World Health Organization. Chlorpyrifos Evaluation Report 221/2002.
- WHO, 1999. Pesticide residues in food, Toxicological evaluation. World Health Organization-Food and Agriculture Organization of the United Nations. Ethoprophos. INCHEM, IPCS.
- Wiberg, K., Letcher, R.J., Sandau, C.D., Norstrom, R.J., Tysklind, M., Bidleman, T.F., 2000. The enantioselective bioaccumulation of chiral chlordane and α -HCH contaminants in the polar bear food chain *Environ. Sci. Technol.* 34. 2668-2674.
- Widenfalk, A., 2005. Interactions between Pesticides and Microorganisms in Freshwater Sediments. Toxic Effects and Implications for Bioavailability. Faculty of Natural Resources and Agricultural Sciences. Department of Environmental Assessment Uppsala. Doctoral thesis Swedish University of Agricultural Sciences. Uppsala. Sweden. 38 pag.
- Willett, K.L., Ulrich, E.M., Hites, R.A., 1998. Differential toxicity and environmental fates of hexachlorocyclohexane isomers. *Environ. Sci. Technol.* 32. 2197-2207.
- Willey, J. B., Krone, P. H., 2001. Effect of Endosulfán and nonyl phenol on the primordial germ cell population in prenatal zebrafish embryos. *Aquat. Toxicol.* 54(1-2); 113-123.
- Wong, F., Jantunen, L.M., Pucko, M., Papakyriakou, T., Staebler, R.M., Stern, G.A., Bidleman, T.F., 2011. Air–water exchange of anthropogenic and natural organohalogenes on International Polar Year (IPY) expeditions in the Canadian Arctic. *Environmental Science and Technology.* 45. 876-881.
- World Wide Fund, Stockholm Convention “New POPs”: screening additional POPs candidates, April 2005, 38 pp.
- Worrall, F. y Besien, T., 2005. The vulnerability of groundwater to pesticide contamination estimated directly from observations of presence or absence in wells. *Journal of Hydrolog.* 303. 92-107.
- Worthing, C.R., 1987. The pesticide manual, Lovensham Press, Great Britain. 355.
- Witter, J.V., Robinson, D.E., Mansingh, A., Dalip, K.M., 1999. Insecticide contamination of Jamaican environment. V. Island-wide rapid survey of residues in surface and ground water. *Environ Monitor Assess.* in press.
- Wu, X.M., Li, M., Long, Y.H., Liu, R.X., Yu, Y.L., Fang, H., Li, S.N., 2011. Effects of adsorption on degradation and bioavailability of metolachlor in soil. *Journal of Soil Science and Plant Nutrition.* 11. 83-97.
- Wurl, O., Obbard, J.P., 2004. A review of pollutants in the seasurface microlayer (SML): a unique habitat for marine organisms. *Mar. Poll. Bull.* 48. 1016-1030.

Y

- Yang, J., Zhang, W., Shen, Y., Feng, W. y Wang, X., 2007. Monitoring of organochlorine pesticides using PFU systems in Yunnan lakes and rivers, China. *Chemosphere.* 66. 219-225.
- Yarita, T., 2001. Extraction Behavior of Accelerated Solvent Extraction of DDT Metabolite from Fish Matrix. *Anal Sci.* 17. 1913.
- Ying, G.G.; Williams, B., 2000. Laboratory study on the interaction between herbicides and sediments in water systems. *Environmental Pollution.* 107. 399-405.
- Yu, J., Wu, C., Xin, G.J., 2004. Development of new solid-phase microextraction fibers by sol–gel technology for the determination of organophosphorus pesticide multiresidues in food. *J. Chromatogr. A.* 1036. 101-2004.
- Yu, Y.L., Wu, X.M., Li, S.N., Fang, H., Zhan, H.Y., Yu, J.Q., 2006. An exploration of the relationship between adsorption and bioavailability of pesticides in soil to earthworm. *Environ. Pollut.* 141. 428-433.

- Yunuén, C.L., Vinicio, M.Z., Miguel Angel, H.D., Wee Kwong, L.L., Sanchez-Cabeza, J.A., 2011. Historical trends of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in three dated sediment cores from Mexico. *Environ Pollut.* 2011. 159. 487-94.

Z

- Zabik, J.M. y Seiber, J.N., 1993. Atmospheric transport of organophosphate pesticides from California Central Valley to the Sierra Nevada mountains. *J. Environ Qual.* 22. 80–90.
- Zacharia, J.T., 2011. Identity, Physical and Chemical. Properties of Pesticides. In: *Pesticides in the Modern World - Pesticides Use and Management.* Margarita Stoytcheva (Ed). InTech. 1-18.
- Zaidi, S. A., Bhatnagar, V. K., Gandhi, S. J., Shah, M. P., Kulkarni P. K. Y Saiyed, H. N., 2000. Assessment of thyroid function in pesticide fórmulators. *Hum. Exp. Toxicol.* 19. 497–501.
- Zalizniak, L., Nugegoda, D., 2006. Effect of sublethal concentrations of chlorpyrifos on three successive generations of *Daphnia carinata*. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 64. 207–214.
- Zambrano, L., 2005. Diagnóstico Integrado “Proyecto para la identificación participativa de un plan de rehabilitación integral del patrimonio cultural de Xochimilco”, Gobierno del Distrito Federal en Xochimilco-UNESCO. pag 19-22.
- Zambrano, L., Vega, E., Herrera, L.G., Prado E. y Reynoso, V.H., 2007. A population matrix model and population viability analysis to predict the fate of endangered species in highly managed water systems. *Anim. Conserv.* 10. 297–303.
- Zeng, E.Y., Venkatesan, M.I., 1999. Dispersion of sediment DDTs in the coastal ocean off southern California. *Sci. Total Environ.* 229. 195-208.
- Zhang^c, L., Bidleman, T., Perry, M.J., Lohmann, R., 2012. Fate of chiral and achiral organochlorine pesticides in the North Atlantic bloom experiment. *Environmental Science and Technology.* 46. 8106-8114.
- Zhang, N., Yang, Y., Tao, S., Liu, Y., Shi, K.L., 2011. Sequestration of organochlorine pesticides in soils of distinct organic carbon content, *Environ. Pollut.* 159. 700–705.
- Zhang^a, Z.L., Hong, H.S., Zhou, J.L., Yu, G., Chen, W.Q., Wang, X.H., 2002. Transport and fate of organochlorine pesticides in the River Wuchuan, Southeast China. *J Environ Monitor.* 4. 435–441.
- Zhang^b, Z.L., Hong, H.S., Zhou, J.L., Yu, G., 2002. Occurrence and behaviour of organophosphorus insecticides in the River Wuchuan, southeast China. *J Environ Monit.* 4. 498-504.
- Zhao, Z.H., Zhang, L., Wu, J.L., Fan, C.X., 2009. Distribution and bioaccumulation of organochlorine pesticides in surface sediments and benthic organisms from Taihu Lake, China. *Chemosphere.* 77. 1191-1198
- Zhao, L., Hou, H., Zhou, Y., Xue, N., Li, H., Li, F., 2010. Distribution and ecological risk of polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in surficial sediments from Haihe River and Haihe Estuary Área, China. *Chemosphere.* 78. 1285-93.
- Zhou, S., Duan, C., Michelle, W.H., Yang, F., Wang, X., 2011. Individual and combined toxic effects of cypermethrin and chlorpyrifos on earthworm. *Journal Environmental Sci. (China).* 23. 676-80.
- Zhu, L., Chen, B., Shen, X., 2000. Sorption of phenol, p-nitrophenol and aniline to dual-cation organobentonites from water. *Environ. Sci. Technol.* 34. 468-475.
- Zimmermann, G., Dietrich, D.R., Schmid, P., Schlatter, C., 1997. Congener specific bioaccumulation of PCBs in different water bird species. *Chemosphere* 34. 1379-1388.
- Zulin, Z., Huasheng, H., Xinhong, W., Jianqing, L., Weiqi, C., Li, X. 2002. Determination and load of organophosphorus and organochlorine pesticides at water from Jiulong River Estuary, China. *Mar Pollut Bull.* 45. 397-402.
- Zuofeng, L., 1987. Characteristics of organic geochemistry sediments in the northern part of the South Huanghai Sea. *Chinese Journal of Oceanology and Limnology.* 5. 59-66.
- Żwir-Ferenc, A., Biziuk, M., 2006. Solid Phase Extraction Technique – Trends, Opportunities and Applications. *Polish J. of Environ. Stud* 15. 677-690.

Anexo I. Temáticas de las entrevistas semi-estructuradas.

El guión para las entrevistas se realizó en cuatro grandes categorías. Tema 1- cultivos y plagas, información general de cultivos y siembras, tiempos de cosecha, ciclos de cultivo, otros; Tema 2- tecnologías de cultivo, se busca información acerca de las formas de cultivo de acuerdo a los productos que cada zona está ofreciendo a la sociedad y su vinculación con el uso de agroquímicos; Tema 3- problemáticas de la zona, información sobre la percepción de los agricultores con respecto al deterioro de las zonas agrícolas; Tema 4- etapas en el tiempo que han impactado en la vida agrícola, ubicar las etapas que han cambiado en hábitat en las chinampas y que han modificado los hábitos y costumbres agrícolas.

Guión de entrevistas semiestructuradas

Edad:

Lugar de Origen:

Localidad/paraje/chinampa:

Tema 1: Cultivos y plagas

- ¿Que cultivos se siembran durante el año en su chinampa y en la zona?
- ¿Que cultivos se sembraban con anterioridad?
- ¿Cuales son las diferencias con los cultivos actuales?
- ¿Por que se presento el cambio de cultivos?

- Uso de abonos (tipos de abonos y tiempos de agregación)
 - ¿Cada cuanto tiempo se agregan los insecticidas en su chinampas y en que cantidades?
 - ¿Qué abonos se utilizaban hace años en el área?

- Uso de fertilizantes
 - Nombre de fertilizantes
 - Tiempos de agregación
 - Los fertilizantes se vierten en forma líquida, sólida, en granulo, en polvo, etc.
 - Como vierten los fertilizantes (con mochilas aspersoras, mangueras, con la mano, etc.)
 - ¿Cada cuanto tiempo se agregan los fertilizantes en su chinampas y en que cantidades?
 - ¿Qué fertilizantes usaban antes que ya no utilizan?
 - ¿Que fertilizantes utilizaban hace 20 o 30 años?

- Tipos de plagas que atacan los cultivos
 - Distintos insecticidas utilizados para las plagas.
 - Los insecticidas se vierten en forma líquida, sólida, en granulo, en polvo, etc.
 - ¿Cómo vierten los insecticidas (con mochilas aspersoras, mangueras, con la mano, etc.)?
 - ¿Qué insecticidas usaban antes que ya no utilizan?
 - ¿Qué insecticidas utilizaban hace 20 o 30 años?
 - ¿Cada cuanto tiempo se agregan los insecticidas en su chinampas y en que cantidades?

Tema 2: Tecnologías de cultivo.

- Describir la forma en que se cultiva en el área
- ¿Cómo se Prepara de la tierra?
- ¿Se usa de chapines?
- ¿Las plántulas se compran o siembran?
- ¿Siembra en el suelo de la chinampa o por medio de bolsas o macetas?
- ¿Cuáles son los tiempos de nacimiento y crecimiento de las flores o plantas?
- ¿Cuántos ciclos de cultivo identifica al año?
- ¿Cuál es la fecha de mayor producción?

Tema 3: Problemáticas de la zona.

- ¿Cómo era la vida en las chinampas antes de su deterioro?
- ¿Qué ha ocurrido con la gente que ya no se dedica a la vida agrícola?
- ¿Identifica que los cambios en la naturaleza también provocaron que la gente se dedicara a otras actividades?
- ¿Se criaban animales en las chinampas y que tipo de animales?
- Describir como era el cultivo anteriormente (¿chapines?)

Tema 4: Etapas en el tiempo.

- ¿Por qué existe un cambio en la forma de cultivo en el área?
- ¿Qué evento o eventos identifica que provocaron el deterioro de las condiciones de siembra y el ambiente de las chinampas y en que años?
- ¿Etapas o fechas que identifican con los eventos de cambio en la vida o entorno agrícola?
- ¿Qué sitios naturales identificaban al área (manantiales, sitios comunes de los chinamperos, árboles, otros)?
- ¿Qué organismos acuáticos (ranas, peces, acociles, etc.) existían en el lago?
- ¿Qué plantas existían?

Anexo II. Historia de Xochimilco.

Reseña prehispánica-hispana de Xochimilco

Entre los 1,700 y 1,100 a.C. se registraron los primeros asentamientos humanos (grandes) al norte la cuenca de México, pero en el año 500 d.C. se tiene registro de camellones artificiales agrícolas en las tierras colindantes a los manantiales cercanos a la zona urbana de Teotihuacan (Sanders, 1976). Para el año 100 d.C., Teotihuacan, tenía cerca de 30,000 habitantes y en el año 650, la población alcanzó más de 100,000 (Parsons, 1991), en el siglo 700 d.C. la población había descendido a menos de 10,000. El sistema lacustre en el fondo de la cuenca se fue rodeando lentamente de un cúmulo de pequeños poblados. El desarrollo de nuevas técnicas agrícolas, basadas en la inundación del subsuelo y en la construcción de canales, permitió un impresionante aumento en las densidades poblacionales. Y fue hasta el año 1,325 cuando los aztecas llegaron a la isleta de Tenochtitlán y se estima que para finales del siglo XV, la población de la cuenca llegaba al millón y medio de habitantes distribuidos en 100 poblados y una superficie total cercana a 1000 ha. (Ezcurra, 2008). Los aztecas lograron adaptarse al medio lacustre valiéndose de la construcción de obras hidráulicas que incluyeron acueductos, diques, islotes, canales y el sistema agrícola de chinampas, uno de los más productivos que se hayan desarrollado (Izazola, 2001).

A finales de la era prehispánica (1500 d.C.) la sub-cuenca de Xochimilco-Chalco pudo haber producido un excedente equivalente a 19,890 toneladas de maíz al año. Siendo que los requerimientos alimenticios de Tenochtitlan se encontraban entre 30,000 y 40,000 toneladas de maíz, para una población estimada entre 150,000 y 200,000 habitantes (Parsons, 1991), se puede inferir el gran aporte alimenticio que la zona sur de la cuenca de México brindaba a Tenochtitlan.

Armillas (1971) estimó que en el siglo XVI, la sub-cuenca de Xochimilco-Chalco abarcaba más de 120 km de pantanos, de las cuales 90 km estaban formados por desperdicios naturales y eran adecuadas para la producción agrícola, ya que aproximadamente el 25% estaban ocupadas por canales y estanques. Armillas (1971) también estimó la producción del sistema agrícola en la sub-cuenca, encontrando que llegó a alimentar a un mínimo de 100,000 personas.

Al llegar los españoles a la cuenca de México se presentaron grandes cambios, como la introducción de caballos y ganado, así como cambios en los métodos de transporte y agricultura. El primer canal de drenaje construido por los españoles tenía 15 km de longitud y para el año de 1608 fue ampliado hasta la cuenca del río Tula, que conecta la cuenca del valle de México con el Océano Atlántico (Lara, 1988). Dos siglos después, el virreinato español, se encargó de construir un canal profundo a cielo abierto conocido como el "Tajo de Nochistongo", estas obras de drenaje continuaron hasta principios del siglo XX, donde las zonas lacustres de la cuenca de México se fueron reduciendo, sobre todo en la parte norte del sistema hídrico, con la conexión y desalojo del agua proveniente del Lago de Texcoco (Ezcurra, 2008).

Del año 1905 al 1908 se construyó el acueducto que transportaba agua de los manantiales de Nativitas, Santa Cruz y la Noria en Xochimilco a la Ciudad de México, concentrándola en tanques en el Molino del Rey, a 26 km de distancia y suprimiendo el uso de agua proveniente de Chapultepec, el Desierto de los Leones y el río Hondo, que para entonces presentaban contaminación. Esta obra disminuyó el agua que recargaba el Lago de Xochimilco (Legorreta, 1997) y provocó, entre los chinamperos, un sentimiento de despojo y duda acerca de la continuidad de sus formas tradicionales de vida. En esta época Xochimilco proveía entre el 62% y 71% del agua utilizada en la Ciudad de México (Terrones, 2004).

En el Valle de México se cultivaban tres productos básicos, base de la economía campesina. El maíz que fue sembrado universalmente en todos los pueblos y fue el alimento básico. El segundo fue el frijol, que fue sembrado en gran cantidad de pueblos. Por último, el pulque extraído del maguey. Las chinampas de Xochimilco fueron grandes productoras de maíz, así como de jitomate, ejotes, calabaza y flores. Los productos de las chinampas siguieron transportándose a la ciudad de México por medio de trajineras (canoas) hasta el embarcadero de Jamaica, donde se comercializaban en el mercado de la Merced (Santamaría, 1912). Tanto maíz, frijol, amaranto, magueyes y nopales eran cultivados abundantemente en los cerros y llanuras lacustres de las sub-cuenca Xochimilco-Chalco, hasta las primeras dos décadas del siglo XX (Ortiz et al., 1986; Ezcurra et al., 2006)

Bajo el régimen de Porfirio Díaz, casi todas las tierras planas del Valle de México se encontraban en manos de los hacendados. Los pequeños agricultores exigieron su derecho sobre la tierra y después de la revolución, para 1917, se les adjudicaron tierras comunales (ejidos). Esto provocó un cambio en el paisaje de los pueblos, las tierras recuperadas eran viejos altepetlalli⁵ que habían sido vendidos muy baratos a las haciendas y que ahora regresaban a la posesión del pueblo. A Xochimilco se le devolvió su antigua ciénega con un total de 819 ha, divididas en 2,229 parcelas de 3,600 m² cada una, repartidas gratuitamente a los jefes de familia para su cultivo (Schilling, 1938).

Para el año de 1927 se construyeron más pozos artesianos con bombas de mayor capacidad ubicados en los manantiales de San Luis Tlaxialtemalco, resolviendo las demandas de agua en la ciudad, con un caudal de 2.5 m³/s para abastecer a una población de un millón de habitantes, lo que representaba un promedio de 216 L por habitante al día. Una década después, la ciudad enfrentaba de nuevo escasez de agua y se procedió a la perforación de 18 pozos profundos, de entre 100 y 200 m. Esta solución, sin embargo, generó un efecto no deseado, con el hundimiento del terreno, provocado por la sobreexplotación de las aguas subterráneas (Izazola, 2001).

Historia Reciente

La reconstrucción histórica de los hechos narrados en esta sección fue realizada con la ayuda de los testimonios y narraciones de los chinamperos entrevistados, después de las descripciones proporcionadas, se realizó una investigación bibliográfica para corroborar la información y presentarla con mayor precisión. La historia reciente plasmada en esta sección comienza en el año 1950 y termina en el año 2012, es importante mencionar que los hechos narrados son una reconstrucción basada en la información referida por los chinamperos, por lo que no trata de hacerse una investigación exhaustiva de lo ocurrido en el área de estudio pero si se trata de reflejar toda la información e inquietudes expresadas por los agricultores en las entrevistas realizadas en las chinampas del sistema de canales de Xochimilco.

Para el año 1950, Armillas, afirma que las chinampas de Xochimilco producen la mayor parte de las verduras frescas que consume la población de la capital, esto a pesar de que el canal de la Viga había sido transformado en avenida en el transcurso de la década de los treinta y el transporte de los productos de Xochimilco a la ciudad se efectuaba por medio de camiones. Si bien, la Ciudad de México se fue transformando, el lago de Xochimilco se encontraba levemente impactado y las perturbaciones ambientales presentadas en la Cuenca, como los desagües, tala de bosques, crecimiento urbano, disminución del área natural, no tenían una repercusión importante en la conformación del hábitat de la zona chinampera y ejidal de Xochimilco. Desde fines de los años cincuenta, la planta de tratamiento "cerro de la estrella", en la delegación Iztapalapa, inició operaciones para suministrar aguas tratadas a la zona chinampera en Xochimilco, cuando los manantiales que alimentaban a los canales de la zona, se habían desecado (Burns, 2009). Después de la introducción de las aguas negras en los canales de Xochimilco, una gran variedad de vegetales y hortalizas tuvieron que ser retiradas o suplantadas por otras.

A lo largo de la década de los 1950 se hicieron esfuerzos por modernizar el tranvía de la Ciudad de México rumbo a Xochimilco, reestructurando el sistema de trenes eléctricos con nuevas unidades conocidas como "PCC" con velocidades de 30 km/h. Cabe señalar que paulatinamente se cerraron canales que comunicaban a Xochimilco con la Ciudad de México. Y como vía de comunicación alterna se construyó la avenida de "La Noria", que a su vez, provocó la pérdida de canales y áreas agrícolas, comenzando una desecación acelerada de la zona lacustre al sureste del sistema de canales (Terrones, 2004). El conflicto por las tierras se ahondó para comuneros y ejidatarios, debido a que personas e inmobiliarias ocupaban y fraccionaban en forma ilegal espacios agrícolas, sin que el gobierno lo impidiera y en la mayoría de los casos decidiendo expropiar para posteriormente urbanizar. En toda la Ciudad de

⁵ Altepetlalli o tierras de los pueblos, eran las que poseía el común de cada ciudad o lugar, las cuales estaban divididas en tantas partes cuantas eran los barrios de la población y cada barrio poseía su parte con entera exclusión e independencia de los demás (Lewis et al., 2003)

México, como lo reportó el Instituto Nacional de Vivienda, el 30% del área se encontraba en conflictos por la tenencia de la tierra (Terrones, 2004).

A finales de la misma década (1950), los canales chinamperos estaban casi totalmente azolvados e intransitables para la navegación, lo que amenazaba la producción chinampera, era una situación límite provocada por el saqueo indiscriminado de los manantiales Xochimilcas, por lo que en 1959 comenzó la inyección de aguas negras tratadas provenientes de la planta de Aculco, Coyoacán (Terrones, 2004). Los chinamperos entrevistados refieren la época anterior a esta situación límite, como un espacio rico en vegetación, de una hermosura incomparable y con una gran calidad en el agua que circulaba por lo canales, incluso el agua era consumida directamente del canal por medio de ramas huecas que servían como una especie de popote. La situación de las chinampas era muy distinta, con chinampas sembradas con maíz criollo principalmente y algunos cultivos alternos como el jitomate o la calabaza, además cuentan de la existencia de árboles frutales y la plantación de flores, tales como el alcatraz, que eran cortadas y llevadas por tranvía a la Ciudad de México.

Una situación muy presente en la memoria de los habitantes de Xochimilco, muy en particular los chinamperos del pueblo de San Gregorio Atlapulco, es el conflicto de tierras que se fue gestando en el año de 1963, cuando un grupo de personas ajenas a la comunidad de San Gregorio, como lo refieren los mismos habitantes del pueblo, invadieron una área cercana al embarcadero de San Juan Moyotepec (alrededor de 400 mil metros cuadrados), alegando que el gobierno se las cedió. Esta situación provocó gran malestar entre los habitantes del pueblo, que veían interrumpidas sus actividades agrícolas además de encontrarse despojados de un área importante de transición para el transporte de mercancías. Derivando, el 6 de enero de 1964, en un enfrentamiento que llevó a los chinamperos a desalojar con escopetas, rifles, pistolas y machetes a los invasores, después de destruir e incendiar más de 200 casas y provocando la muerte de tres dirigentes, más 30 campesinos resultaron heridos y 2 personas fueron sentenciadas por homicidio.

En 1967 dentro la Ciudad de México se iniciaron las obras del drenaje profundo para desaguar los efluentes de la Capital, comenzando un proceso acelerado de urbanización de las zonas cercanas al sistema de canales de Xochimilco, que fue también impulsado por la celebración de los juegos olímpicos de 1968. En la parte sur se construyeron la Villa Olímpica, ampliación del Viaducto Tlalpan, el Ramo Sureste del Anillo Periférico, la vía comunicante del Anillo Periférico con la Unidad Deportiva Xochimilco llegando hasta Cuemanco, la avenida entre San Jerónimo y el estacionamiento del Estadio Universitario, Calzada de Acoxpa; Avenida del Pedregal; y la Ampliación de la Avenida Insurgentes Sur (SIA, 2006), influyendo en el desarrollo urbanístico posterior de la zona sur de la Ciudad de México, y provocando un mejor acceso a las colindancias del área chinampera de Xochimilco, con un flujo y contraflujo poblacional a la Ciudad. Asimismo el bombeo de agua destruyó “en parte los cultivos de las chinampas, mientras las necesidades de la ciudad aumentaban con la población (aprox. 6 millones de habitantes), de esta manera los cultivos tradicionales de legumbres perdieron gran parte de su importancia”. El enorme mercado de consumo de la capital requirió de la importación de este tipo de productos agrícolas de otras regiones (Terrones, 2004).

Para la década de 1970 comenzó la venta de suelos agrícolas, siendo adquiridos por migrantes provenientes de otras entidades federativas, quienes se asentaron sin alineación, acceso a drenaje servicios de alumbrado, agua potable o drenaje. A partir del desarrollo de las zonas residenciales habitacionales como Jardines de Sur, Bosques Residencial del Sur y Villa Coapa, creció la compra de terrenos que se volvió anárquica e incontrolable con apertura de prolongación división del Norte y así inicia una difícil urbanización del área agrícola con destrucción forestal y desaparición de canales (Canabal et al., 1992).

Xochimilco quedó totalmente integrado a la red urbana en la década de los 1970 y su desarrollo urbano fue heterogéneo, ya que en algunos lugares persistió una mezcla anárquica en los usos de suelo y en algunos otros, como San Gregorio Atlapulco, San Luis Tlaxialtemalco y Tulyehualco, persisten mayores superficies agrícolas (Canabal et al., 1991). Dentro de esta década (1970) se hicieron evidentes los estragos de la extracción de agua en Xochimilco, las obras hidráulicas y caudales se incrementaron y la extracción por parte del gobierno se intensificó, incrementando de 1.3 m³/s de comienzos de 1950 a 4.4

m³/s en 1960, posteriormente se realizaron obras de extracción en Chalco aumentando el caudal conducido a la Ciudad de México en 2 m³/s. También se rehabilitaron 279 pozos, se abrieron 16 nuevos y la recarga de los canales de Xochimilco se realizó con aguas tratadas de la planta de Cerro de La Estrella, construyéndose pozos que conformaron el sistema sur de pozos profundos (Terrones, 2004). En este proceso, cuentan sus pobladores, la mayoría de los manantiales y ojos de agua de la región habían sido abatidos e inclusive empezó a haber problemas de abasto de agua, tanto para uso agrícola como para labores domésticas, lo que los llevo a cuestionar su papel en esas tierras. Uno de los manantiales emblemáticos fue el que se encontraba en la localidad de San Luis Tlaxialtemalco, el manantial de Acuexcomac, que aun es recordado por los agricultores como uno de los más grandes y que la “modernidad de la Ciudad de México se llevo”, cuentan que se hizo un problema la provisión de agua, sobretodo en los pueblos más alejados, como San Gregorio Atlapulco y San Luis Tlaxialtemalco, donde “había días que no tenían agua” y buscaban en los pozo que ellos conocían, pero “el agua potable y limpia ya no se podía encontrar”.

En la siguiente década, el 19 de septiembre de 1985, se presentó un sismo de 8.1 Richter que provocó, en la Ciudad de México, grandes pérdidas humanas y materiales, (entre 6,000 y 12,000 muertes y daños materiales por más de mil millones de dólares profundizados por la degradación de los subsuelos profundos y la destrucción de los mantos freáticos (Audefroy y Aceves, 2006). En la zona de San Gregorio Atlapulco, después del sismo, se produjo una fractura cercana al ejido y el “puente de Urrutia” (canal Apatlaco), provocando la desaparición de canales, flora y fauna acuática de la zona sureste de Xochimilco; en Tulyehualco, San Gregorio Atlapulco y Santa Cruz Acalpixca (agricultores de SGA y SLT). Los efectos adversos se profundizaron con hundimientos regionales importantes dentro de los ejidos de Xochimilco y San Gregorio Atlapulco en los años subsecuentes, causando un asentamiento sur-norte de la zona chinampera y generando zonas de inundación en el área lacustre norte, así como la disminución del nivel de agua de los canales de la parte sur, dificultando o incluso impidiendo el riego tradicional. Con el sismo de 1985 comenzó un proceso de urbanización acelerada en la Delegación Xochimilco, debido al desánimo de la población en el Centro de la Ciudad de México por seguir conviviendo con los riesgos y recuerdos de esos trágicos sucesos, impulsándolos a migrar hacia colonias periféricas de la Ciudad de México (Delgadillo, 2009), que también repercutieron en un aumento de la población en al sur de la ciudad, solo en Xochimilco, la población se incrementó, con respecto a la década anterior, de 39.5% a 46.4% (INEGI, 2011 y PGDJF, 2003).

Para finales de la década de 1980, las presiones que la ciudad ejercía en la urbanización de Xochimilco se convirtieron en una amenaza para las zonas agrícolas tradicionales. Exacerbado por la modificación al artículo 27 constitucional, que legítima la venta de tierras que pertenecen a las comunidades ejidales, lo cual se considera el último vestigio del cinturón verde que contiene la expansión urbana de la Ciudad de México en la zona sureste.

El gobierno federal, propuso dirigir un “rescate ecológico” con la prohibición de construcciones en áreas ecológicas sensibles como intento para detener la urbanización (Losada et al., 1992), pero los asentamientos irregulares siguieron en Tepepan, San Lucas, Xochimaca, San Mateo Xalpa, Santiago Tepalcatlalpan y Tulyehualco impidiendo su uso agrario. Para 1982 ya existían 29 colonias en la Delegación Xochimilco (Canabal et al., 1992).

Existen 6 ejidos registrados ante la Secretaria de la Reforma Agraria, que mantienen todavía una gran parte de la tierra que originalmente se les doto para uso agrícola, ya que la pérdida, en conjunto, no rebasa el 10%. Algunos grupos ejidales expresan su interés por defender sus tierras, mientras autoridades participan en la venta fraudulenta de terrenos de propiedad social, a pesar de lo cual persisten alrededor de 800 ha ejidales y unas 2000 ha comunales. Para 1984 los problemas persistían y la lucha sigue presentándose, entre los grupos que pretenden la urbanización de las áreas y pugnan por su regularización y los agricultores que persiguen preservar sus tierras, su modos de vida y su medio de trabajo, buscando el reconocimiento y titulación de sus bienes comunales, existiendo registrados ante la Secretaria de recursos Agrarios 2,993 ejidatarios y 404 comuneros. Para esta época, Xochimilco aun produce maíz que se cultiva en 96% de la superficie agrícola, los poblados productores de maíz más importantes son la cabecera de Xochimilco (22.4%), San Gregorio (13.9%) y Tulyecualco (13.8%), que en suma representan el 50.1% del Total (Canabal et al., 1992).

En diciembre de 1986 Xochimilco, Tlahuac y Milpa Alta son declarados como Zona de Monumentos Históricos, la declaratoria contempla un área de 89.65 km² que se consideran de gran valor histórico. El 11 de diciembre de 1987, la Organización de las Naciones Unidas para la Educación, la Ciencia y la Cultura (UNESCO), inscribió en la lista de Patrimonio Mundial, Cultural y Natural, a Xochimilco y Tlahuac, por “ser la manifestación de un intercambio de influencias considerable durante el período prehispánico y colonial en las actividades agrícolas, destacando la creación de sementeras para la siembra de flores en la cuenca de México, el desarrollo de la arquitectura colonial y el diseño paisajístico de chinampas y ahuejotes”. Las poligonales de protección contemplan un aproximado de 7,534.17 ha considerando, entre otros, la zona chinampera y agrícola de temporal de Xochimilco y San Gregorio Atlapulco, San Luis Tlaxialtemalco, Tláhuac y Mixquic (UNESCO, 2006).

Para 1989, las autoridades del Distrito Federal, presentan un Plan Maestro del Rescate Ecológico de Xochimilco y gestionan un decreto expropiatorio para un total de 780 ha de tierras ejidales de Xochimilco y San Gregorio Atlapulco (DOF, 1989). Este plan promueve un proyecto urbano-turístico y pretende apropiarse de las tierras ejidales, la Ciénega Grande y Ciénega Chica, excluyendo a las comunidades originarias de las decisiones y de los posibles beneficios. “El plan propone utilizar los ejidos de Xochimilco y San Gregorio para la realización de una serie de obras. Se pretende transformar 169 ha de los ejidos de Xochimilco y 40 de San Gregorio en tierras chinampera, lo que da 209 ha o 2.09 km²”. El plan contemplaba un lago turístico de 360 ha, un club de yates, un club de golf y un museo, concesionados a la iniciativa privada.

La Asamblea de Representantes del Distrito Federal (ARDF) determinó que, aparte de su indemnización correspondiente, “se indemnizara por los daños ecológicos sufridos, así como por la pérdida de las cosechas durante 10 años” con un monto de 46,800,00 y 30,000,000 para cada agricultor afectado en Xochimilco y San Gregorio Atlapulco, respectivamente (Canabal et al., 1991), a la postre se otorgaron 35,000,000 para el grupo que vendió en SGA y 55,000,000 para los que se opusieron, considerando solo los daños a su producción agrícola.

Ante este proyecto, los ejidatarios de San Gregorio Atlapulco se organizaron para defender sus tierras, formaron el Frente Emiliano Zapata para la Defensa del Ejido y propusieron un Plan Ejidal alternativo para el rescate ecológico de Xochimilco, impulsando una propuesta hidrológica y agrícola sin necesidad de llevar a cabo las expropiaciones pretendidas. Aunque el Frente Emiliano Zapata se opuso al proyecto, existieron dos grupos más que pugnaron por la venta de terrenos, los ejidatarios de Xochimilco decidieron vender sus tierras por los \$46,800,000 y un terreno de 120 m² en lo que se denominó “Barrio 18”, a un costado de Cuemanco. El Frente Emiliano Zapata y los grupos solidarios de ciudadanos e investigadores afines, al cabo de tres años de lucha lograron la inclusión de sus propuestas y que el 80% de las tierras fuesen destinadas a usos agropecuarios. (Godoy y Legorreta, 1992, Canabal et al., 1991). Derivado de este conflicto se construye el Parque Ecológico de Xochimilco, Mercado de Flores y Hortalizas de Cuemanco y el Barrio 18, aunado a la ampliación de periférico y el drenado de amplias zonas lacustres para conectar los asentamientos de Chalco con la ciudad e impulsando una mayor densidad de población en las zonas aledañas a Cuemanco-Periférico.

La lucha que los agricultores emprendieron contra el proyecto gubernamental y en defensa de su territorio tuvo un reconocimiento oficial, el 7 y 11 de mayo de 1992, cuando se publicó en el Diario Oficial de la Federación el Decreto Presidencial por el que se establece como Zona Prioritaria de Preservación y Conservación del Equilibrio Ecológico y se declara como Área Natural Protegida, bajo la categoría de Zona Sujeta a Conservación Ecológica, la zona conocida con el nombre de “Ejidos de Xochimilco y San Gregorio Atlapulco”, con una superficie de 2,657 hectáreas, también se creó el distrito de riego, en parte de los ejidos expropiados de Xochimilco, que ahora están en co-propiedad, entre el Gobierno del Distrito Federal y los ex ejidatarios de Xochimilco, al nor-poniente del sistema de canales (GODF, 2005)

Las delegaciones Magdalena Contreras, Tlalpan, Tláhuac y Xochimilco, fueron las que recibieron mayor población, pasando de 385,060 en 1970 a 1 millón 157 mil 619 en 1990 (PGDUDF, 2003). En el período de 1930-1950 Xochimilco había crecido de 2.6 a 4.6 (Garzón, 2002). Si analizamos la tendencia del período comprendido entre 1960-2000, encontramos un aumento en la población residente en la

Delegación Xochimilco con respecto a total de habitantes en el Distrito Federal, que fue de 1.5 % en 1960 a 4.3% en el 2000 (ver cuadro II.I).

Hoy en día los cuerpos de agua naturales, prácticamente han desaparecido, lo que queda es una pequeña sección del Lago de Texcoco, que es en esencia un reservorio artificialmente construido (Lago Nabor Carrillo), así como algunos de los antiguos canales chinamperos de Xochimilco, Chalco, San Luis Tlaxialtemalco y una presa de Zumpango (Ezcurra et al., 2006).

En la actualidad, la Ciudad de México presenta un hundimiento <10 cm al año y en la sub-cuenca Chalco–Xochimilco llegan a 7 metros, a un tasa de 48 cm al año (PGDUDF, 2003). El sistema de pozos de Xochimilco y Chalco aporta un volumen de agua potable a la Zona Metropolitana de Valle de México de 12.2 m³/s. El 10% de la población de Xochimilco carece de agua potable y alcantarillado (Terrones, 2004), además presenta problemas de congestión vehicular por sobrepoblación, con escasas e insuficientes vialidades, así como frecuentes nudos viales (PGDUF, 2003).

Cuadro II.I. Comportamiento poblacional en el Distrito Federal y Xochimilco

Población censal y densidad, 1950-2010							
[Habitantes]							
	1950	1960	1970	1980	1990	2000	2010
Distrito Federal	3,050,442	4,870,876	6,874,165	8,831,079	8,235,744	8,605,239	8,851,080
Xochimilco	47,082	70,381	116,493	217,481	271,151	369,787	415,007
Densidad de población							
[Habitantes/km ²]							
Distrito Federal	2,035	3,249	4,586	5,891	5,494	5,737	5,960
Xochimilco	350	523	866	1,616	2,015	3,107	3,402

Fuente: CONAPO, 1994; INEGI, 1996; INEGI¹, 2004; INEGI¹, 2006; INEGI, 2011

La actividad agrícola ha venido descendiendo en los ejidos y chinampas de Xochimilco, la población, en 1990 la población económicamente activa (PEA) era de 148,535 personas, de las cuales 146,236 (98.45%) estaban ocupadas y 2,299 (1.55%) desocupadas. En ese año el sector terciario representaba el 69.5% de la PEA delegacional ocupada, sector que para el año 2000 concentraba el 72.8%. De manera inversa, los sectores primario (agrícola) y secundario disminuyeron su participación en el mismo período, al pasar de 4.0% y 23.3% a 3.1% y 21.0% respectivamente (INEGI, 2000). Esto permite entender como las actividades agropecuarias no representan una alternativa económicamente viable para la mayoría de la Población Xochimilca y la oportunidad de buscar un trabajo dentro de la gran capital ahora esta más presente con las vías de acceso y los nuevos transportes.

En el cuadro II.I se observa como la década de los 1970 es de gran auge poblacional y migración, con un aumento en la población de la demarcación que va de 39.5 % a 46.4%, provocado por las obras y vialidades que se realizaron en la Ciudad de México con motivo de los juegos olímpicos de 1968, con la construcción de la prolongación del periférico y la apertura de la avenida Prolongación División del Norte, el aumento de fraccionamientos y/o asentamientos irregulares en el área de Tepepan y Villa Coapa, así como, el proceso de migración de las zonas centrales de la ciudad, debidas al sismos de 1985. Aunque la delegación Xochimilco sigue creciendo, en términos poblacionales, por encima de lo observado a nivel del Distrito Federal (Garzón, 2002; INEGI, 2011; PGDUF, 2003; Canabal et al., 1992).

Para el año 2000 la mayoría de los habitantes de Xochimilco eran jóvenes. La población de entre 0 y 19 años representó el 38.96% del total de la población y el intervalo de jóvenes de 20 a 34 años era del 27.92%, los adultos de entre 35 y 59 años de edad correspondían solo al 25.19% del total y los adultos mayores representan el 6.22% de los habitantes de la demarcación (INEGI, 2000)

Una decada mas adelante, decada 2010, la población total de la Delegación Xochimilco fue de 415,007 habitantes, de los cuales 49.5 % son hombres y 50.5 mujeres. La población de entre 15 y 29 años representó el 27 % del total de la población y el porcentaje de la poblacion por encima de los 60 años fue de 9.1 %. La edad promedio de la población en la entidad fue de 28 años, la población en hogares familiares fue de 393,244, mientras que la población en hogares no familiares fue de 8,333. EL tamaño promedio de los hogares es de 4 y los hogares con jefatura masculina llegaron a 73,737 contra los

ANEXO II

hogares con jefatura femenina que fueron de 27,387, por último el total de viviendas particulares habitadas llegó a 102,750 (INEGI, 2011)

Las principales vías de acceso a la delegación la constituyen la avenida División del Norte y la calzada México-Xochimilco, existiendo transporte público consistente en autobuses urbanos, peseros, taxis y Transporte Eléctrico (Tren Ligero); este último tiene estaciones localizadas en Tepepan, La Noria, Huichapan y Xochimilco. Por otra parte, en la delegación se tienen diversos problemas viales por la estrechez de calles y la deficiente pavimentación, que se agravan en el centro de Xochimilco.

Cuadro II.II. Asentamientos humanos irregulares (PAOT, 2012).

Delegación	Producción Rural Agroindustria	Rescate Ecológico	Preservación Ecológica	Número	Viviendas	Superficie (Ha)	Antigüedad promedio
Álvaro Obregón	0	7	7	14	1,451	34.44	10
Cuajimalpa de Morelos	0	22	38	60	5,499	247.67	15
Gustavo a. Madero	0	5	11	16	949	28.57	11
Iztapalapa	0	9	29	38	1,139	29.78	9
Magdalena Contreras	3	7	6	16	1,055	39.29	12
Milpa alta	80	25	9	114	4,790	300.31	8
Tlahuac	52	13	26	91	6,589	404.18	6
Tlalpan	50	44	97	191	11,654	964.48	12
Xochimilco	119	56	120	295	17,577	720.05	8
Total	304	188	343	835	50,703	2,768.79	10

Las chinampas y de reserva ecológica, siguen en constante riesgo y conflicto, debido a las presiones urbanas, que provocan pérdidas en el hábitat natural y en las áreas agrícolas. La delegación cuenta con 12,824 ha, con 10,210 ha de suelo de conservación y un poco más de 2,400 ha de uso urbano. Los asentamientos irregulares aumentaron en 51% desde 1997. Para 2012, se registraron más de 300 asentamientos irregulares donde habitan más de 26 mil familias, mismas que representan el 46.56 de la población de la delegación Xochimilco. El 63.2% de los asentamientos irregulares se encuentran en la zona de la montaña (6 % en el perímetro de Pueblos Rurales); otro 25 % se encuentran dentro del polígono de los Programas Parciales del Sur (PPS); y el 11.6 % de asentamientos se ubica en las chinampas dentro del perímetro del Área Natural Protegida (Cervantes et al., 2005; PAOT, 2012).

El manejo político clientelar de los asentamientos irregulares, ha alcanzado un límite, afecta y pone en riesgo no sólo la estabilidad de la naturaleza, sino inclusive la estabilidad de la población total de la Delegación, debido a que los recursos de la misma, no alcanzan para satisfacer las necesidades, tanto de la población urbana como rural y mucho menos de los pobladores irregulares. De no tomarse una estrategia que ordene y termine con el crecimiento de los asentamientos irregulares, Xochimilco tendrá un paisaje gris, lleno de asentamientos caóticos con todas las carencias de servicios, equipamiento y sin naturaleza. La sustentabilidad social no tendrá ninguna suficiencia y, terminará por caer a los niveles más bajos de calidad de vida (Cervantes et al., 2005).

**Historia de cambios y conflictos en Xochimilco. Tierra, agua, población y agricultura.
(Investigación de campo y documental)**

Fecha	Hechos	Consecuencia	Referencia
1901-914	Construcción del acueducto en Xochimilco (Noria) a la colonia condesa y a cuatro tanques del "Molino del Rey" a 26 km de distancia, al centro de la Ciudad de México (CM).	- Extracción parcial de agua del Lago	Terrones, 2004.
1917	Después de la Revolución Mexicana se devolvió la antigua ciénega con un total de 819 ha y fue repartida igualitariamente entre los Xochimilcas.	- Apropiación social de tierras en los ejidos.	Schilling, 1938.
1930	En la CM comenzó un déficit de agua y se decidió perforar 18 pozos profundos, de entre 100 y 200 m. Con la posterior consecuencia del hundimiento del terreno y sobreexplotación de las aguas subterráneas.	- Extracción parcial de agua en Xochimilco	Izazola, 2001.
1950	En Xochimilco se sigue produciendo la mayor parte de las verduras que consume la CM pero las trajineras se suplieron por vehículos y trenes eléctricos así como los canales por avenidas. La pérdida de canales aisló a Xochimilco-Chalco de la CM. La zona chinampera se mantiene intacta.	- Pérdida de canales y tradicional transporte. - Cambio de cultivos	Armillas, 1950; López et al. 1991; Terrones, 2004.
1959	Situación límite por extracción excesiva de agua de manantiales y pozos de Xochimilco-Chalco e introducción de aguas negras al Lago para su recarga con pérdida parcial de riqueza natural. Se produce un cambio paulatino de cultivos y estrategias agrícolas debido a las nuevas condiciones del hábitat pero persiste la tradición agrícola del área.	- Extracción cuasi-total de aguas naturales del Lago. - Contaminación de Lago con aguas negras. - Perturbación del hábitat lacustre - Pérdida o disminución de especies. - Cambios en prácticas agrícolas - Cambios de cultivos.	Terrones, 2004.
1960-1970	Pérdida de zonas chinamperas al sur del Lago de Xochimilco, invasiones, fraccionamientos habitacionales ilegales y conflictos por tenencia de tierras (ej. La Noria, San Gregorio Atlapulco). Con motivo de los Juegos Olímpicos de adecuan vías de comunicación y se transforman entornos naturales del Lago, con la construcción de la pista de Cuernavaca, ensanchamiento de canales (ej. Apatlaco), construcción de ampliación del Viaducto Tlalpan, Ramo Sureste del Anillo Periférico, conexión del Anillo Periférico con la Unidad Deportiva Xochimilco. Existe un aumento sensible de la población que pasa de 47,082 a 70,381 habitantes, lo que representó un 33% de aumento en esta década.	- Pérdida de prácticas agrícolas tradicionales (en algunas áreas). - Cambio en cultivos. - Disminución de tierras rurales. - Aumento de zonas urbanas. - Aumento de actividades económicas secundarias y terciarias. - Nuevas vías de comunicación. - Aumento de la población.	Legorreta, 1997; Terrones, 2004; INEGI, 2007; PGDUF, 2003.
1970-1980	La urbanización de las chinampas comenzó con caóticos asentamientos irregulares. Zonas habitacionales que se establecen en sitios cercanos al anillo periférico. Los asentamientos avanzaron en toda la demarcación con una mezcla heterogénea de sitios urbanos y rurales. Provocando una lucha constante entre la preservación de zonas agrícolas contra las áreas urbanas. La recarga del Lago se realiza con aguas tratadas (planta de tratamiento cerro de la estrella), para 1977 se construyeron los pozos que constituyen del sistema sur de pozos profundos. Se presenta una explosión demográfica importante con un aumento de 33.10% a 39.58% en la población y llegando a 116,493 habitantes en la delegación.	- Aumento de zonas urbanas. - Disminución de zonas rurales. - Recarga del canal con aguas tratadas y en el uso agrícola. - Pérdida de prácticas agrícolas - Pérdida de la siembra tradicional de maíz. - Mayor aumento de la población.	Canabal, et al., 1992; Canabal et al., 1991; Terrones, 2004; INEGI, 2007; PGDUF, 2003.

ANEXO II

Fecha	Hechos	Consecuencia	Referencia
1980-1990	<p>El sismo de 1985 provoca grandes estragos en la CM, así como, grietas, pérdida de agua y fauna dentro del Lago de Xochimilco (Tulyehualco, San Gregorio Atlapulco y Santa Cruz Acalpíxca fueron las más afectadas). A mediano plazo de incremento la migración hacia Xochimilco; la población aumento de 39.5% a 46.4% con respecto a la década anterior. En 1986 se declara a Xochimilco, Tlahuac y Milpa Alta como Área de monumentos históricos y un año después, la UNESCO inscribe a Xochimilco y Tlahuac en la lista de Patrimonio Mundial por sus características culturales y naturales. A finales de la década, la presión urbana se acrecienta en todo el “cinturón” verde de la CM, con el cambio del artículo 27 constitucional que permite cambiar áreas ejidales y comunales en zonas de propiedad privada. Para 1989, las autoridades del D.F. presentan el Plan Maestro del Rescate Ecológico de Xochimilco y gestionan un decreto expropiatorio para un total de 780 ha de tierras ejidales de Xochimilco y San Gregorio Atlapulco lo cual desencadena una lucha social para el restablecimiento de tierras comunales. La población aumento de 39.5% a 46.4% ubicándose en 217,481 habitantes.</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Pérdida de áreas rurales. - Pérdida o disminución de especies. - Desecación de canales. - Aumento de áreas urbanas - Crecimiento poblacional - Esfuerzos gubernamentales para frenar pérdida de zona naturales-agrícolas. 	<p>PGDUDF, 2003; INEGI, 2007; Canabal, et al., 1992; Losada et al., 1992; UNESCO, 2006.</p>
1990-2000	<p>Los dueños originarios de los ejidos de Xochimilco aceptan indemnizaciones y obtienen parcelas, que en un principio se utilizarían para uso agrícola aunque derivaron en área habitacional (Barrio 18). Se crea el parque ecológico, la zona turística de Cuemanco, mercado de flores y una zona agrícola de propiedad conjunta entre ejidatarios y GDF. Los agricultores de San Gregorio Atlapulco opusieron mayor resistencia y llegaron a un acuerdo hasta 1992, con la inclusión del 80% de las tierras para uso agropecuario. En esta década el sector terciario representó el 69.5% de la PEA delegacional situando la ocupación agrícola en niveles ínfimos (4%). En esta década el aumento poblacional significativo poco más 19.8% reportando 271,151 habitantes.</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Aumento de la población. - Pérdida de zonas agrícolas. - Cambio de actividades económicas a actividades terciarias. - Aumento de actividades turísticas. 	<p>Godoy y Legorreta, 1992; Canabal, et al. 1991; GODF, 2005; INEGI, 2007; PGDUF, 2003.</p>
2000-2008	<p>Para 2004, se registraron más de 300 asentamientos irregulares con aproximadamente 25,898 familias, 46.56% de la población de Xochimilco. La población Total para el año 2000 llegó a 369,787. El 63.2% de éstos se encuentran en zona de montaña (6 % en el perímetro de Pueblos Rurales); 25 % dentro del polígono de los Programas Parciales del Sur (PPS); 11.6 % de asentamientos se ubica en la zona de chinampas dentro del Área Natural Protegida. El sector terciario concentró 72.8% de la economía. De manera inversa, los sectores primario (agrícola) y secundario disminuyeron su participación en el mismo período, de 4.0% y 23.3% a 3.1% y 21.0% respectivamente para el año 2000. Se presenta una nueva situación límite que pone en riesgo el equilibrio ambiental con constantes pérdidas de áreas rurales. La zona urbana también presenta problemas debido al aumento poblacional y carencia de servicios. La tasa de crecimiento proyectada (<10%) disminuye pero se ubica aun por encima de aumento en el Distrito Federal (<0.01%).</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Déficit de actividades primarias y aumento de actividades terciarias - Asentamientos humanos irregulares (ANP) - Presión en zonas agrícolas (ANP) y naturales de Xochimilco. 	<p>INEGI, 2000; Cervantes et al., 2005; INEGI, 2007; PGDUF, 2003.</p>

Anexo III. Analisis Fisicoquímico de sedimentos. Temporada, llluvias 2008.

Clave	%CO	%N Total	Textura (Datos detallados)							pH
			arena gruesa	arena media	arena fina	limo grueso	limo medio	limo fino	arcilla	
			%	%	%	%	%	%	%	
X1	13	0.9	1.6	0.0	0.4	13.9	19.9	24.9	39.3	6.7
X2	1,9	0.8	0.1	0.9	7.9	7.4	22.8	22.0	38.9	6.9
X3	12,1	0.8	0.1	0.6	11.4	25.4	30.4	22.2	9.9	6.5
X4	6,8	0.4	0.0	0.8	5.3	45.3	23.0	9.6	16.0	7.7
X5	11,9	0.3	0.0	1.3	23.7	25.0	22.8	25.7	1.4	6.4
X6	9,4	0.3	5.5	0.1	0.9	14.2	33.5	20.0	25.8	6.8
X7	14,2	0.3	0.2	2.2	21.0	11.9	41.6	19.8	3.3	6.1
X8	2,2	0.9	0.1	0.7	17.2	23.3	23.0	26.1	9.6	7.6
X9	13,8	0.8	0.3	2.5	14.0	21.7	27.4	28.7	5.5	6.5
X10	2,9	0.8	0.3	1.8	6.7	11.4	33.3	25.0	21.6	6.9
S1	15,2	2.6	0.5	5.7	18.3	31.3	20.0	10.8	13.5	6.9
S2	14,8	2.5	0.7	12.1	33.7	2.6	8.2	22.3	20.4	6.9
S3	5,7	0.9	1.5	2.5	13.0	23.4	1.3	33.8	24.6	6.7
S4	16,2	0.7	1.1	14.6	11.0	26.7	7.0	15.0	24.5	7.1
S5	14,9	1.0	1.1	5.0	16.3	16.4	6.4	25.7	29.1	7.0
S6	4,7	1.0	0.3	1.7	9.7	18.1	5.8	25.7	38.7	6.9
S7	4,7	0.4	0.6	1.3	14.6	25.9	19.0	16.4	22.2	7.7
S8	4,9	0.3	0.0	0.5	21.5	30.8	15.7	11.1	20.3	6.9
S9	19	0.8	10.2	36.6	20.4	13.7	9.9	3.1	6.1	6.9
S10	4,5	0.9	0.4	9.2	19.6	27.6	21.4	5.3	16.5	6.8
S11	2,9	12.2	0.1	2.8	15.4	20.8	21.0	11.1	28.9	7.5

Anexo III. Analisis Fisicoquímico de sedimentos. Temporada, estiaje 2009.

Clave	%CO	%N Total	Textura (Datos detallados)							pH
			arena gruesa	arena media	arena fina	limo grueso	limo medio	limo fino	arcilla	
			%	%	%	%	%	%	%	
X1	13,8	1.1	0.1	1.8	2.0	1.9	21.3	30.5	42.4	6.5
X2	12,7	1.1	0.0	3.3	8.6	7.4	17.9	25.4	37.3	6.9
X3	2,8	0.9	0.5	1.9	16.5	30.3	25.6	15.7	9.5	6.3
X4	6,9	0.4	0.0	0.5	8.6	14.8	32.0	29.8	14.4	7.8
X5	15,2	0.4	5.7	5.3	10.9	37.1	5.3	33.4	2.3	6.2
X6	8,4	1.3	0.1	0.4	6.2	9.5	28.7	27.5	27.6	6.8
X7	14,5	0.8	1.5	2.8	21.3	1.5	24.3	45.0	3.7	6.1
X8	3,4	0.8	0.4	3.8	10.8	40.8	19.2	11.4	13.6	7.4
X9	14,8	0.8	0.1	2.8	12.6	18.8	40.5	15.6	9.6	6.3
X10	6,9	1.0	0.1	0.8	7.9	14.5	29.0	22.3	25.5	6.1
S1	15,2	0.1	22.7	0.4	0.0	1.6	58.9	3.7	12.7	7.1
S2	15,9	2.6	1.1	16.3	29.8	30.1	1.4	0.2	21.1	6.9
S3	6,2	1.2	2.2	4.1	10.7	31.3	8.2	17.4	26.2	6.6
S4	5,3	0.4	2.9	11.5	14.7	19.7	14.8	14.9	21.5	7.2
S5	4,5	1.1	4.0	6.0	14.3	14.4	6.2	28.1	27.0	7.2
S6	6,8	1.2	0.5	1.9	7.7	10.5	12.4	27.1	40.0	6.9
S7	4,1	0.8	0.3	1.4	16.1	19.0	22.0	16.9	24.4	7.4
S8	3,7	0.9	0.9	6.3	16.4	20.5	18.5	16.2	21.2	7.1
S9	19,4	1.6	3.1	24.8	28.6	13.2	11.8	6.5	12.0	6.9
S10	4,5	1.1	0.4	5.8	20.0	27.2	16.2	10.8	19.5	6.9
S11	3,3	1.1	0.2	2.0	9.9	25.6	5.8	27.5	29.0	7.5

**Anexo IV. Concentraciones de plaguicidas organofosforados en sedimentos del sistema de canales de Xochimilco.
Temporada de lluvias, 2008.**

Clave	Sitio de muestreo	Profos	Diazinon	M-Paration	Malation	Clorpirifos
		ng/g	ng/g	ng/g	ng/g	ng/g
X1	Intermedio-Apatlaco	< 0.26	< 0.24	0.48	3.24	< 0.32
X2	Apatlaco-Urrutia	< 0.26	< 0.24	< 0.33	0.67	< 0.32
X3	Laguna de La Asunción	0.80	0.52	1.36	< 0.59	< 0.32
X4	Canal Tlicuilli	0.44	0.31	< 0.33	0.74	< 0.32
X5	Canal Tezhuilotl	2.20	1.10	0.58	0.88	< 0.32
X6	Canal Ampampilco	0.41	0.39	< 0.33	< 0.59	< 0.32
X7	Canal La Virgen	< 0.26	0.28	< 0.33	< 0.59	< 0.32
X8	Canal La Draga	< 0.26	< 0.24	< 0.33	0.71	< 0.32
X9	Canal Aclicolco	< 0.26	1.04	< 0.33	0.83	< 0.32
X10	Canal de Caltongo	0.46	< 0.24	0.52	< 0.59	< 0.32
S1	CORENA	< 0.26	0.33	< 0.33	< 0.59	< 0.32
S2	Exclusa-Acuexcomac	< 0.26	< 0.24	< 0.33	< 0.59	0.57
S3	Frontera-ejido de SLT	0.43	< 0.24	< 0.33	0.79	< 0.32
S4	Emb. Las flores	< 0.26	< 0.24	< 0.33	< 0.59	< 0.32
S5	Chinampas-SLT	6.22	2.28	1.39	1.37	< 0.32
S6	La Costalera	< 0.26	0.42	< 0.33	< 0.59	< 0.32
S7	Paraje del Acuario	< 0.26	< 0.24	< 0.33	< 0.59	< 0.32
S8	Frontera con SLT	< 0.26	0.61	0.83	< 0.59	< 0.32
S9	Canal Tlaquilpa	< 0.26	0.52	2.36	< 0.59	< 0.32
S10	Emb. Atenco	< 0.26	< 0.24	1.12	< 0.59	< 0.32
S11	Noroeste-SGA.	< 0.26	< 0.24	< 0.33	< 0.59	1.49

**Anexo IV. Concentraciones de plaguicidas organofosforados en sedimentos del sistema de canales de Xochimilco.
Temporada de estiaje, 2009.**

Clave	Sitio de muestreo	Profos	Diazinon	M-Paration	Malation	Clorpirifos
		ng/g	ng/g	ng/g	ng/g	ng/g
X1	Intermedio-Apatlaco	0.41	< 0.24	< 0.33	4.50	< 0.32
X2	Apatlaco-Urrutia	0.32	< 0.24	< 0.33	0.70	< 0.32
X3	Laguna de La Asunción	0.90	3.50	4.02	< 0.59	< 0.32
X4	Canal Tlicuilli	0.60	0.46	< 0.33	1.04	< 0.32
X5	Canal Tezhuilotl	8.10	< 0.24	< 0.33	< 0.59	1.82
X6	Canal Ampampilco	0.70	< 0.24	< 0.33	< 0.59	< 0.32
X7	Canal La Virgen	0.29	< 0.24	< 0.33	< 0.59	< 0.32
X8	Canal La Draga	0.35	< 0.24	< 0.33	1.24	< 0.32
X9	Canal Acicolco	< 0.26	< 0.24	< 0.33	< 0.59	< 0.32
X10	Canal de Caltongo	0.83	< 0.24	< 0.33	< 0.59	< 0.32
S1	CORENA	< 0.26	< 0.24	2.51	1.33	< 0.32
S2	Exclusa-Acuexcomac	8.90	< 0.24	3.68	8.72	< 0.32
S3	Frontera-ejido de SLT	0.42	< 0.24	< 0.33	0.68	< 0.32
S4	Emb. Las Flores	1.50	< 0.24	< 0.33	< 0.59	< 0.32
S5	Chinampas-SLT	7.50	< 0.24	1.63	1.87	< 0.32
S6	La Costalera	< 0.26	< 0.24	3.89	< 0.59	< 0.32
S7	Paraje del Acuario	< 0.26	< 0.24	< 0.33	< 0.59	3.78
S8	Frontera con SLT	< 0.26	1.91	1.48	0.89	< 0.32
S9	Canal Tlaquilpa	< 0.26	2.03	7.07	1.39	< 0.32
S10	Emb. Atenco	< 0.26	< 0.24	1.09	< 0.59	< 0.32
S11	Noroeste-SGA.	< 0.26	< 0.24	< 0.33	< 0.59	2.11

**Anexo V. Concentraciones de plaguicidas organoclorados en sedimentos del sistema de canales de Xochimilco.
Temporada de lluvias, 2008.**

Clave	Sitio de muestreo	α -BHC	β -BHC	δ -BHC	Lindano	Heptacloro	Aldrin	HCE	α -Endosulfán	Dieldrín	4,4'-DDE	4,4'-DDD	4,4'-DDT
		ng/g	ng/g	ng/g	ng/g	ng/g	ng/g	ng/g	ng/g	ng/g	ng/g	ng/g	ng/g
X1	Intermedio-Apatlaco	< 0.10	3.0	< 0.08	< 0.31	< 0.15	3.7	4.3	8.7	< 0.35	13.4	< 0.14	< 0.13
X2	Apatlaco-Urrutia	< 0.10	< 0.05	0.7	< 0.31	< 0.15	< 0.36	< 0.39	< 0.39	< 0.35	< 0.30	< 0.14	< 0.13
X3	Laguna de La Asunción	< 0.10	< 0.05	< 0.08	< 0.31	< 0.15	< 0.36	< 0.39	< 0.39	< 0.35	13.9	1.4	1.1
X4	Canal Tlicuilli	< 0.10	< 0.05	< 0.08	< 0.31	< 0.15	< 0.36	< 0.39	< 0.39	< 0.35	1.5	0.8	< 0.13
X5	Canal Tezhuilotl	< 0.10	< 0.05	< 0.08	< 0.31	7.7	< 0.36	3.1	< 0.39	1.2	8.0	1.2	0.7
X6	Canal Ampampilco	< 0.10	< 0.05	< 0.08	< 0.31	< 0.15	0.9	4.3	< 0.39	2.9	< 0.30	< 0.14	< 0.13
X7	Canal La Virgen	< 0.10	< 0.05	< 0.08	< 0.31	< 0.15	4	< 0.39	< 0.39	< 0.35	12.1	1.7	0.6
X8	Canal La Draga	< 0.10	< 0.05	< 0.08	< 0.31	< 0.15	< 0.36	< 0.39	< 0.39	< 0.35	10.7	2.4	0.6
X9	Canal Aclicolco	11.6	< 0.05	< 0.08	< 0.31	< 0.15	< 0.36	< 0.39	2.8	13.3	< 0.30	< 0.14	< 0.13
X10	Canal de Caltongo	< 0.10	< 0.05	< 0.08	< 0.31	< 0.15	< 0.36	< 0.39	2.5	0.6	< 0.30	< 0.14	< 0.13
S1	CORENA	10.9	0.7	< 0.08	7.7	< 0.15	< 0.36	2.6	< 0.39	< 0.35	5.9	1.3	0.4
S2	Exclusa-Acuexcomac	< 0.10	< 0.05	4.7	< 0.31	4.9	< 0.36	< 0.39	< 0.39	< 0.35	< 0.30	< 0.14	< 0.13
S3	Frontera-ejido de SLT	4.1	< 0.05	< 0.08	< 0.31	< 0.15	< 0.36	< 0.39	< 0.39	< 0.35	< 0.30	< 0.14	< 0.13
S4	Emb. Las flores	10.2	< 0.05	< 0.08	< 0.31	< 0.15	< 0.36	< 0.39	< 0.39	< 0.35	< 0.30	< 0.14	0.5
S5	Chinampas-SLT	< 0.10	< 0.05	14.9	< 0.31	< 0.15	1.1	13.4	< 0.39	< 0.35	< 0.30	< 0.14	< 0.13
S6	La Costalera	< 0.10	< 0.05	< 0.08	< 0.31	< 0.15	1.9	5.1	10.6	< 0.35	< 0.30	< 0.14	< 0.13
S7	Paraje del Acuario	< 0.10	< 0.05	< 0.08	< 0.31	< 0.15	< 0.36	< 0.39	5.4	< 0.35	< 0.30	< 0.14	0.2
S8	Frontera con SLT	< 0.10	< 0.05	< 0.08	< 0.31	4.5	< 0.36	3.7	< 0.39	< 0.35	< 0.30	< 0.14	< 0.13
S9	Canal Tlaquilpa	7.3	< 0.05	< 0.08	< 0.31	< 0.15	< 0.36	6.3	7.0	< 0.35	< 0.30	< 0.14	< 0.13
S10	Emb. Atenco	< 0.10	< 0.05	< 0.08	< 0.31	< 0.15	< 0.36	5.9	9.0	< 0.35	< 0.30	< 0.14	< 0.13
S11	Noroeste-SGA.	< 0.10	< 0.05	< 0.08	< 0.31	< 0.15	< 0.36	< 0.39	< 0.39	< 0.35	< 0.30	< 0.14	< 0.13

Compuestos que no reportaron: Endrín, β -Endosulfán, Endrín Aldehído, Endosulfan Sufato, Endrín Cetona, Methoxychlor

**Anexo V. Concentraciones de plaguicidas organoclorados en sedimentos del sistema de canales de Xochimilco.
Temporada de estiaje, 2009.**

Clave	Sitio de muestreo	α -BHC	β -BHC	δ -BHC	Lindano	Heptacloro	Aldrin	HCE	α -Endosulfán	Dieldrin	4,4'-DDE	4,4'-DDD	4,4'-DDT
		ng/g	ng/g	ng/g	ng/g	ng/g	ng/g	ng/g	ng/g	ng/g	ng/g	ng/g	ng/g
X1	Intermedio-Apatlaco	< 0.10	3.70	< 0.08	< 0.31	< 0.15	6.70	5.50	8.90	< 0.35	14.90	< 0.14	< 0.13
X2	Apatlaco-Urrutia	< 0.10	< 0.05	0.40	1.00	< 0.15	< 0.36	< 0.39	< 0.39	< 0.35	< 0.30	< 0.14	< 0.13
X3	Laguna de La Asunción	< 0.10	< 0.05	< 0.08	< 0.31	< 0.15	< 0.36	< 0.39	< 0.39	< 0.35	13.20	1.90	1.00
X4	Canal Tlicuilli	< 0.10	< 0.05	< 0.08	< 0.31	< 0.15	< 0.36	< 0.39	< 0.39	< 0.35	1.60	0.90	< 0.13
X5	Canal Tezhuilotl	< 0.10	< 0.05	< 0.08	< 0.31	9.80	< 0.36	3.70	0.80	1.10	8.40	1.70	0.70
X6	Canal Ampampilco	< 0.10	< 0.05	< 0.08	< 0.31	< 0.15	1.10	4.00	< 0.39	2.70	< 0.30	< 0.14	< 0.13
X7	Canal La Virgen	< 0.10	< 0.05	< 0.08	< 0.31	< 0.15	4.10	< 0.39	< 0.39	< 0.35	13.40	2.90	0.70
X8	Canal La Draga	< 0.10	< 0.05	< 0.08	< 0.31	< 0.15	< 0.36	< 0.39	< 0.39	< 0.35	11.10	2.70	0.70
X9	Canal Aclicolco	13.80	< 0.05	< 0.08	< 0.31	< 0.15	< 0.36	< 0.39	3.00	13.90	< 0.30	< 0.14	< 0.13
X10	Canal de Caltongo	0.70	< 0.05	< 0.08	< 0.31	< 0.15	< 0.36	< 0.39	2.80	0.80	< 0.30	< 0.14	< 0.13
S1	CORENA	14.60	0.90	< 0.08	8.20	< 0.15	< 0.36	< 0.39	< 0.39	< 0.35	5.80	1.40	0.80
S2	Exclusa-Acuexcomac	< 0.10	1.10	5.20	< 0.31	5.30	< 0.36	< 0.39	< 0.39	< 0.35	< 0.30	< 0.14	< 0.13
S3	Frontera-ejido de SLT	4.00	< 0.05	< 0.08	< 0.31	< 0.15	< 0.36	< 0.39	< 0.39	< 0.35	< 0.30	< 0.14	< 0.13
S4	Emb. Las flores	21.10	< 0.05	< 0.08	< 0.31	< 0.15	< 0.36	< 0.39	< 0.39	< 0.35	< 0.30	< 0.14	0.80
S5	Chinampas-SLT	< 0.10	< 0.05	15.00	< 0.31	< 0.15	1.60	13.80	< 0.39	< 0.35	< 0.30	< 0.14	< 0.13
S6	La Costalera	< 0.10	< 0.05	< 0.08	< 0.31	< 0.15	2.20	5.20	11.60	< 0.35	< 0.30	< 0.14	< 0.13
S7	Paraje del Acuario	< 0.10	< 0.05	< 0.08	< 0.31	4.70	< 0.36	< 0.39	6.10	< 0.35	< 0.30	< 0.14	< 0.13
S8	Frontera con SLT	< 0.10	< 0.05	< 0.08	< 0.31	4.60	< 0.36	4.00	< 0.39	< 0.35	< 0.30	< 0.14	< 0.13
S9	Canal Tlaquilpa	7.60	< 0.05	< 0.08	< 0.31	< 0.15	< 0.36	7.80	7.60	< 0.35	< 0.30	< 0.14	< 0.13
S10	Emb. Atenco	< 0.10	< 0.05	< 0.08	< 0.31	< 0.15	< 0.36	6.20	9.30	< 0.35	< 0.30	< 0.14	< 0.13
S11	Noroeste-SGA.	< 0.10	< 0.05	< 0.08	< 0.31	< 0.15	< 0.36	< 0.39	< 0.39	< 0.35	< 0.30	< 0.14	< 0.13

Compuestos que no reportaron concentraciones: Endrín, β -Endosulfán, Endrín Aldehído, Endosulfan Sufato, Endrín Cetona, Methoxychlor

Occurrence of organophosphorus pesticide (OPP) compounds from the Xochimilco wetland area, south of Mexico City.

Victor Alcántara Concepción^a, Silke Cram Heydrich^b, Richard William Gibson^c,
Marisa Mazari-Hiriart^d, Claudia A. Ponce de León^e

^aGeology Institute, UNAM*(091236513@escolar.unam.com)

^bGeography Institute-Department of Physical Geography, UNAM*(silre@servidor.unam.mx)

^cGeography Institute-LAFQA, UNAM*(richardwgibson@yahoo.co.uk),

^dEcology Institute Laboratory of Ecology Chemistry, UNAM *

^eFaculty of Sciences-UNAAMB, UNAM*.

* Universidad Nacional Autónoma de México, University City, México City, Delegación Coyoacán, 04510, D.F., México.

INTRODUCTION

Since 1957, the canals began to be recharged with untreated sewage and treated wastewater. Currently it works as land for fishing and agricultural production of vegetables and flowers; the products are distributed in Mexico City and others near places (SAGARPA, 2004; INEGI, 2004; Zambrano, 2005). Those activities have contributed to the contamination by pesticides and fertilizers the Xochimilco's canals (Gerecke et al, 2002; UNEP, 2003). Pesticides currently used throughout the U.S. and Europe have presence of pesticides in soils, surface and ground water supplies (Hopkins et al. 2000; Holland, 2004). The effects of agrochemicals are described by Sanborn et al (2004) with an assessment of chronic human health effect. Rolland and Patrick (2000) provide a summary of human and wildlife health threats from environmental chemicals. Our aim was to assess the concentrations pesticides organophosphorus in a Mexico City periurban agricultural area during the period from June to August of 2008, rainy season.

METHODS

Materials and Methods: Reference OPP (100 mg of 5 individual components: Chlorpyrifos, Parathion-methyl, Diazinon, Ethoprophos, Malathion -PESTANAL®, analytical standard), Triphenylphosphate as internal standard (500 µg/mL in methyl tert-butyl ether) of Supelco and Tributylphosphate as surrogate (10 µg/mL in hexane) of Supelco. A working standard of organophosphorus pesticides (OP) was prepared of the individual components to mixing dilutions (1000 ng/ml) in ethyl acetate. All solvents were used for sample processing and analyses were of HPLC grade. **Sampling and sample treatment:** A longitudinal study in Xochimilco wetland area was conducted, and 21 sites were selected, including irrigation water canals, effluents of treatment plants and canals between of "chinampas". Sample collection took place during rainy seasons (2008). Surface sediment samples were collected with the "Ekman Bottom Grab sampler" in top 5 cm surface layer, the samples were stored in pre-ashed glass bottles and preserved at -4 °C. The sediments were stored at 60 °C until their extraction. **Sample extraction for organic pollutants:** Sediment samples were extracted by assisted-microwave (Liu et al, 2004; Bouaid et al, 2000). Subsamples (approximately 5 g. wet weight) were mixed with anhydrous Na₂SO₄, Cu granules, surrogate and 30 mL ethyl acetate (Zhang (1) et al, 2002; Zhang (2) et al, 2002). Were extracted by assisted-microwave (CEM / MARS-X), the conditions of extraction are 15 min., 1200 Watts, < 200 PSI. The extracts were evaporated by rotavapor and redissolved to solution of ethyl acetate: Hexane (25:75). The concentrated extracts were purified by a silica gel cartridge (LC-Si of 500 mg with volume 3 mL, Supelco Supelclean). The cartridge was then conditioned first with 5 ml of ethyl acetate and after with 5 mL of hexane and the solution was discarded. All the extracts were concentrated by gentle N₂ blow-down to about 100 mL. This procedure presents good recovery; therefore we obtained about 95 to 101%. **Sample analyses:** A Hewlett-Packard (HP) 6890 plus GC, with a NPD, an autosampler and Chemstation software, were used to determine of OPP in sample extracts. The capillary column used for the analyses was an HP-5MS (30 m x 0.32 mm id x 0.25 mm film thickness of 5%-Phenyl-methylpolysiloxane) and injection mode split-splitless. The oven temperature for analyses was programmed from 120 °C (initial time, 1 min) to 200 °C at a rate of 5 °C/min (held at 1 minute), 200 °C to 205 °C at a rate of 2 °C/min (held at 2 minute), 205 °C to 300 °C at a rate of 12 °C/min, and held at 260 °C for 5 min. Before analysis, relevant standards were run to check the column performance, peak height and resolution. With each set of samples to be analysed, a solvent blank, a procedural blank.

RESULTS AND DISCUSSION

The total OPP concentration in sediment, the highest concentration was found at S5 with 6.222 ng/g, probably related with physicochemical parameters (pH and organic matter content of the sediment) and the agricultural activities on this sampling station. In San Luis Tlaxialtemalco (S1 to S5) there are crops of flowers from greenhouses and an extensive use of pesticides. The OPP concentration has from 0.211 to 6.222 ng/g, with a mean concentration of 0.925 ng/g. The levels of individual OPP, Ethoprophos (not detected to 6.222 ng/g), reported the highest concentration in San Luis Tlaxialtemalco (SLT) zone, with a mean concentration of 1.566 ng/g; Diazinon (not detected to 2.323 ng/g), detected the highest concentration in San Luis Tlaxialtemalco (SLT) zone and mean concentration of 0.699 ng/g; Methyl Parathion (not detected to 2.393 ng/g), the highest concentration was detected in sampling station where there are irrigation water canals, effluents of treatment plant (Cerro de la Estrella) and wastewater from households, the mean concentration is 0.932 ng/g; Malathion (not detected to 3.246 ng/g), the highest concentration is related to canal that have greenhouses and crops flowers, the mean concentration of 0.850 ng/g; Finally, Chlorpyrifos (not detected to 1.563 ng/g), presented a few sites of concentrations of this pesticide, and the highest concentration was determined in a canal at the end of chinampas of San Gregorio Atlapulco in where there were crops of vegetables.

CONCLUSIONS

This study has contributed with a comprehensive dataset on the levels of common OPP in sediment in the Xochimilco's wetland in the rainy season, but it is needed to complete with the study in dry season. Is a very important job in a representative agricultural area in Xochimilco, where there are not previous studies. These findings point to the urgent need to establish a reliable monitoring programme for OPP, so that any concentration in excess can be detected and appropriate action taken.

ACKNOWLEDGEMENTS

We would like to especially express thanks to PAPIIT, UNAM (Project: Diagnóstico ambiental de la contaminación por plaguicidas en Xochimilco)

REFERENCES

- Sanborn, M. Cole, D. Kerr, K. Vakil, C. Sanin, L.H. Bassil, K. (2004) *Systematic Review of Pesticide Human Health Effects: Pesticides Literature Review*. The Ontario College of Family Physicians Toronto, Canada. 186p.
- Hopkins, E.H. Hippe, D.J. Frick, E.A. Buell, G.R. (2000). *Organophosphorus pesticide occurrence and distribution in surface and ground water of the United States, 1992-97*. USGS Open-file Report 00-187.
- Holland, J.M. (2004) The environmental consequences of adopting conservation tillage in Europe: reviewing the evidence. *Agriculture, Ecosystems and Environment* 103:1–25
- Rolland, R.M and Patrick, J. (2000) *Health threats from environmental chemicals in New England: A summary of the literature*. Center for Conservation Medicine, Tufts University School of Veterinary Medicine, North Grafton, Massachusetts.
- UNEP (2003) *Regionally based assessment of persistent toxic chemicals. Global Report*. United Nations Environment Programme. Chemical Division.
- Gerecke, A.C. Schäfer, M. Singer, H.R. Müller, S.R. Schwarzenbach, R.P. Sägesser, M. Ochsenbein, U. Popow, G. (2002) *Sources of pesticides in surface waters in Switzerland: pesticide load through waste water treatment plants – current situation and reduction potential*.
- SAGARPA. (2004) Secretaría de Agricultura, Ganadería, Desarrollo Rural, Pesca y Alimentación. *Anuario Estadístico de la Producción Agrícola*. Servicio de Información y Estadística Agroalimentaria y Pesquera, México.
- INEGI. (2004) Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática. *Cuaderno estadístico delegacional*, Xochimilco, Distrito Federal, México.
- Zambrano, L. (2005) *Diagnóstico Integrado "Proyecto para la identificación participativa de un plan de rehabilitación integral del patrimonio cultural de Xochimilco"*, Gobierno del Distrito Federal en Xochimilco-UNESCO. pp.19-22.
- Liu, R. Zhou, J. L. Wilding, A. (2004) *Microwave-assisted extraction followed by gas chromatography-mass spectrometry for the determination of endocrine disrupting chemicals in river sediments*. *Journal of Chromatography A*. 1038, 19-26.
- Bouaid, A. Martín-Esteban, A. Fernández, P. Cámara C. (2000) *Microwave-assisted extraction method for the determination of atrazine and four organophosphorus pesticides in oranges by gas chromatography (GC)*. *Journal of Analytical Chemistry*. 367. 291-294.
- Zhang (1), Z.L. Hong, H.S. Zhou J. L Yua G. (2002) *Occurrence and behaviour of organophosphorus insecticides in the River Wuchuan, southeast China*. 27th May 2002, *J. Environ. Monit.*, 2002, 4, 498–504
- Zhang (2), Z.L. Hong, H.S. Wang, X.H. Lin, J.Q. Chen, W.Q. Xu, L. (2002) *Determination and load of organophosphorus and organochlorine pesticides at water from Jiulong River Estuary, China*. *Marine Pollution Bulletin*, 45(1-12), 397-402

CONCENTRACIONES DE PLAGUICIDAS EN EL LAGO DE XOCHIMILCO (CIUDAD DE MÉXICO) Y DESARROLLO DE MÉTODO DE EXTRACCIÓN ASISTIDA POR MICROONDAS

Víctor Alcántara Concepción^a, Silke Cram Heydrich^b, Richard William Gibson^c, Marisa Mazari-Hiriart^d, Claudia A. Ponce de León^e

^aInst. de Geología* (091236513@escolar.unam.com), ^bInst. de Geografía-Depto. de Geografía Física* (silre@servidor.unam.mx), ^cInst. de Geografía-LAFQA* (richardwgibson@yahoo.co.uk), ^dInst. de Ecología, Lab. de Ecología Química*, ^eFacultad de Ciencias-UNAAMB*

* UNAM, Ciudad de México, Delegación Coyoacán, 04510. Distrito Federal, México.

Oral (X), Impactos de plaguicidas sobre el ambiente /Palabras clave: *sedimento, plaguicidas, microondas*

Introducción. Para el año 1957, el lago fue recargado con aguas negras y tratadas, es un sitio de pesca y agricultura de hortalizas y flores que se distribuyen en la Cd. de México y sitios cercanos (SAGARPA, 2004, INEGI, 2004, Zambrano, 2005). Estas actividades contribuyen a la incorporación de plaguicidas en el hábitat natural (Gerecke et al, 2002, UNEP, 2003). El uso de plaguicidas en U.S.A. y Europa ha provocado su acumulación y presencia en aguas superficiales, mantos freáticos y suelos (Hopkins et al. 2000; Holland, 2004). Los efectos de los agroquímicos son diversos, se ha encontrado evidencia de daños a la salud por exposición crónica (Sanborn et al., 2004). Rolland y Patrick (2000) recopilaron los efectos a la salud en humanos y animales. Por último, si bien la USEPA (Environmental Protection Agency, USA) tiene muy reconocidos métodos de extracción y análisis, es bien sabido que muchos métodos fueron desarrollados hace más de 20 años y cuentan con procedimientos elaborados.

Objetivo Evaluar concentraciones de plaguicidas Organoclorados y organofosforados en la zona chinampera de SGA y SLT. Así como desarrollar una técnica confiable y sencilla para su análisis.

Metodología. a) Se realizó una extracción de plaguicidas Organoclorados (OCP) y organofosforados (OPP) que tuvo diferencias fundamentales con el método propuesto por Zhang (1) et al, 2002 y Zhang (2) et al, 2002, la primera es el uso de microondas (Liu et al, 2004; Bouaid et al, 2000) y, aunque se utilizaron cartuchos de Extracción en Fase Sólida, (SPE: LC-Si de 500 mg con volumen de 6 mL, Supleco-Superclean), se encontró como mezcla idónea el Acetato de Etilo: Hexano (25:75). b) Se realizó una validación del método utilizando lo propuesto por la Unión Europea (N° SANCO/2007/3131; Green, 1999) con sedimento de dos sitios distintos en el Lago de Xochimilco, uno más con matriz sílica-arena (previamente tratada y libre de sustancias orgánicas) y tres niveles de adición de los plaguicidas entre 25 ng/mL hasta 150 ng/mL. Se realizó el análisis del blanco del método, blanco de las matrices estudiadas y blanco de disolventes. Se adquirieron estándares de referencia y todos los disolventes utilizados fueron HPLC. Se muestrearon 7 sitios en 2 áreas chinamperas en Xochimilco con draga Ekman llevando muestras refrigeradas a -4°C, en lab. se preservaron a -6°C hasta su análisis.

Resultados y discusión.

Validación: Las recuperaciones encontradas para la validación del método de extracción asistida por microondas y limpieza por SPE fueron de 80%-102 % con una desv. relativa menor a 20% que cumple con lo establecido con la Unión Europea (<100 ppm).

Concentraciones: Para los 7 sitios evaluados fueron los OPP se encuentran en el intervalo de 0.3248 ng/g-3.0655 ng/g y los OCP tienen conc. en el intervalo de 0.792 ng/g-37.0194 ng/g. En general los OCP tienen conc. más altas en comparación a los OPP, esto puede deberse a las diferencias en tiempos de vida media. Los OCP han sido ampliamente utilizados en los últimos 50 años y son más persistentes, su persistencia disminuye en el orden siguiente DDT>dieldrin>lindado (BHC)>heptacloro>aldrin con vidas medias de 4 a 11 años. Los plaguicidas organofosforados tienen tiempos de vida media de 5 meses ó menos, siendo de baja persistencia a comparación (Rawlins et al., 1998). Kuhr et al., 1972, estudio el DDT durante 24 años y encontró que su degradación se produjo después de muchos años, determinando concentraciones aun del 50% después de 6 años y del 67% en 12 años, lo que permite la posibilidad de encontrarlos concentraciones relativamente altas después muchos años de haber sido liberados en el ambiente, explicando las diferencias en concentraciones entre estas dos familias de plaguicidas. En comparación con los datos de la norma canadiense podemos ver que los OCP como el heptacloro (8.68 ng/g vs la conc.de referencia de 0.6 ng/g), DDT (37.02 ng/g vs 6.15 ng/g) y la suma de HCH (30.32 ng/g vs 0.94 ng/g) sobrepasan los límites permisibles para la protección de vida en aguas dulces.

Conclusiones. 1) Se evaluaron los plaguicidas planteados en Xochimilco con datos para OCP por encima de los límites canadienses y el consecuente riesgo para la vida en el hábitat natural; 2) El método de extracción y análisis de plaguicidas conjuntos de OPP y OCP es confiable enmarcándose como una propuesta nueva, más rápida y menos elaborada.

Agradecimientos. Especiales agradecimientos para el PAPIIT, UNAM (Proyecto: Diagnóstico ambiental de la contaminación por plaguicidas en Xochimilco).

Alcántara-Concepción, et al., 2009. Concentraciones de plaguicidas en el Lago de Xochimilco (Ciudad de México) y desarrollo de método de extracción asistida por microondas. 2do Simposio Nacional: La situación de los plaguicidas en México: impactos y perspectivas.

Bibliografía.

- Sanborn, M. Cole, D. Kerr, K. Vakil, C. Sanin, L.H. Bassil, K. (2004). *Systematic Review of Pesticide Human Health Effects: Pesticides Literature Review*. The Ontario College of Family Physicians Toronto, Canada. 186p.
- Hopkins, E.H. Hippe, D.J. Frick, E.A. Buell, G.R. (2000). Organophosphorus pesticide occurrence and distribution in surface and ground water of the United States, 1992-97. *USGS Open-file Report 00-187*.
- Holland, J.M. (2004) The environmental consequences of adopting conservation tillage in Europe: reviewing the evidence. *Agriculture, Ecosystems and Environment* 103:1–25
- Roland, R.M and Patrick, J. (2000). Health threats from environmental chemicals in New England: A summary of the literature. *Center for Conservation Medicine, Tufts University School of Veterinary Medicine, North Grafton, Massachusetts*.
- UNEP, 2003. Regionally based assessment of persistent toxic chemicals. *Global Report. United Nations Environment Programme. Chemical Division*.
- Gerecke, A.C. Schärer, M. Singer, H.R. Müller, S.R. Schwarzenbach, R.P. Sägesser, M. Ochsenein, U. Popow, G. (2002). *Sources of pesticides in surface waters in Switzerland: pesticide load through waste water treatment plants – current situation and reduction potential*.
- SAGARPA. (2004). *Anuario Estadístico de la Producción Agrícola. Servicio de Información y Estadística Agroalimentaria y Pesquera, México*.
- INEGI. (2004) *INEGI. Cuaderno estadístico delegacional, Xochimilco, Distrito Federal, México*.
- Zambrano, L. (2005) *Diagnóstico Integrado "Proyecto para la identificación participativa de un plan de rehabilitación integral del patrimonio cultural de Xochimilco", Gobierno del Distrito Federal en Xochimilco-UNESCO*. pp.19-22.
- (1) Zulin Zhang, Huashong Hong, John L. Zhou, Gang Yu, Weiqi Chen y Xinghong Wang, 2002. *Transport and fate of organochlorine pesticides in the River Wuchuan, Southeast China*. First published as an Advance Article on the web 5th April 2002, *J. Environ. Monit.*, 2002, 4, 435–441.
- (2) Z. L. Zhang, H. S. Hong, J. L. Zhou and G. Yua, 2002. *Occurrence and behaviour of organophosphorus insecticides in the River Wuchuan, southeast China*. First published as an Advance Article on the web 27th May 2002, *J. Environ. Monit.*,
- Liu, R. Zhou, J. L. Wilding, A. (2004) *Microwave-assisted extraction followed by gas chromatography-mass spectrometry for the determination of endocrine disrupting chemicals in river sediments*. *Journal of Chromatography A*. 1038, 19-26.
- Bouaid, A. Martín-Esteban, A. Fernández, P. Cámara C. (2000) *Microwave-assisted extraction method for the determination of atrazine and four organophosphorus pesticides in oranges by gas chromatography (GC)*. *Journal of Analytical Chemistry*. 367. 291-294.
- Green, M. *A practical guide to analytical method validation*. *Analytical Chemistry*. 1996; 68: 305A-309A.
- Rawlins, B.G., Ferguson, A.J., Chilton, P.J., Arthurton, R.S., and Grees, J.G., 1998 *Review of agricultural pollution in the Caribbean with particular emphasis on small island developing states*. *Marine Pollution Bulletin* 36(9): 658-668.
- Kuhr, R. J., A. C. Davis, and E. F. Taschenberg: *DDT residues in a vineyard soil after 24 years of exposure*. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 8, 329 (1972)

RESIDUES AND TRACE ELEMENTS**Method Development and Validation for the Simultaneous Determination of Organochlorine and Organophosphorus Pesticides in a Complex Sediment Matrix**VICTOR ALCÁNTARA-CONCEPCIÓN AND SILKE CRAM¹

Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Geografía, Ciudad Universitaria, 04510, D.F., Mexico

RICHARD GIBSON

Queen's University Belfast, Institute of Agri-Food & Land Use, David Keir Building, Stranmillis Rd, Belfast BT9, United Kingdom

CLAUDIA PONCE DE LEÓN

Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Ciencias, Ciudad Universitaria, 04510, D.F., Mexico

MARISA MAZARI-HIRIART

Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Ecología, Ciudad Universitaria, 04510, D.F., Mexico

The Xochimilco area in the southeastern part of Mexico City has a variety of socioeconomic activities, such as periurban agriculture, which is of great importance in the Mexico City metropolitan area. Pesticides are used extensively, some being legal, mostly chlorpyrifos and malathion, and some illegal, mostly DDT. Sediments are a common sink for pesticides in aquatic systems near agricultural areas, and Xochimilco sediments have a complex composition with high contents of organic matter and clay that are ideal adsorption sites for organochlorine (OC) and organophosphorus (OP) pesticides. Therefore, it is important to have a quick, affordable, and reliable method to determine these pesticides. Conventional methods for the determination of OC and OP pesticides are long, laborious, and costly owing to the high volume of solvents and adsorbents. The present study developed and validated a method for determining 18 OC and five OP pesticides in sediments with high organic and clay contents. In contrast with other methods described in the literature, this method allows isolation of the 23 pesticides with a 12 min microwave-assisted extraction (MAE) and one-step cleanup of pesticides. The method developed is a simpler, time-saving procedure that uses only 3.5 g of dry sediment. The use of MAE eliminates excessive handling and the possible loss of analytes. It was shown that the use of LC-Si cartridges with hexane–ethyl acetate (75+25, v/v) in the cleanup procedure recovered all pesticides with rates between 70 and 120%. The validation parameters demonstrated good performance of the method, with intermediate precision ranging from 7.3 to 17.0%, HorRat indexes all below 0.5, and tests of accuracy with the 23 pesticides at three concentration levels demonstrating recoveries ranging from 74 to 114% and RSDs from 3.3 to 12.7%.

Modern agricultural techniques have increased food production but have also generated inorganic and organic toxic residues from the conditioning, fertilization, and pest control of crops. These substances have affected surrounding fields and water bodies through runoff, infiltration, wash down, deposition, tile drain flow, leaching, or surface water overspray (1–3). Important components of these residues are the organochlorine (OC) and organophosphorus (OP) pesticides; they have been detected in soil and aquatic systems (4–7) and are partly responsible for biodiversity loss and deterioration of habitats in aquatic systems (8–10).

An important study case is Xochimilco in the southeastern part of Mexico City. The Xochimilco wetland, consisting of a canal network and the surrounding ex-lacustrine area, supports a variety of socioeconomic activities, such as periurban agriculture that includes the traditional “chinampas” and greenhouses as well as tourism and urban activities. All of these have a direct impact on the canals. In particular, periurban agriculture in Xochimilco is of great importance to the Mexico City metropolitan area, where extensive pest control is carried out with legal pesticides, mainly chlorpyrifos and malathion (10), or with illegal pesticides, mainly DDT [1,1'-(2,2,2-trichloro-1,1-ethandiyl)bis(4-chlorbenzol)]. The presence of OC pesticides is also attributable to their extensive use in earlier years before they were banned.

Sediments are a common sink for pesticides in aquatic systems near agricultural plots. Xochimilco sediments have a complex composition with fine-grained sands, about 50% volcanic ash, textures ranging from silty clay to silty clay loam that retain a high amount of moisture, and high organic matter content (around 30%). With clay values near to 40% and loam values above 40% (11), these are ideal adsorption sites for OC and OP pesticides (12, 13). The canals are host to several endemic and endangered species, and more than 120 bird species have been recorded.

Nowadays, modern methods for the determination of contaminants have been proposed to solve time and solvent consumption problems as an alternative to traditional methods; they must be able to produce analytically accurate results and be economically efficient for routine analysis (14). The isolation of pesticides from environmental samples is often difficult and time-consuming. It has been estimated that the sample preparation step in most determinations consumes

Received May 5, 2012. Accepted by AK August 9, 2012.

¹ Corresponding author's e-mail: silkecram@igg.unam.mx

DOI: 10.5740/jaoacint.12-190

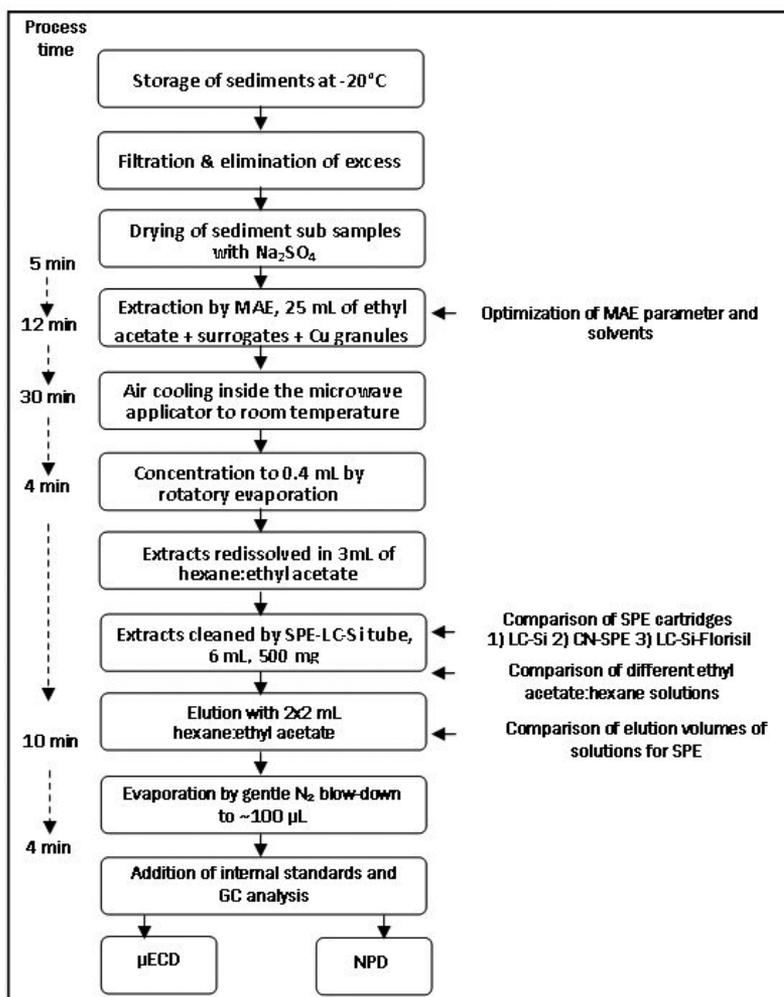


Figure 1. Flow diagram for the analysis of OC and OP pesticides in sediment samples.

approximately 60–70% of the total time required for the analysis. The preference for each technique used for the extraction of pesticides from soil or sediment samples mainly depends on factors such as solvent and time consumption and ease of operation. The conventional methods used for sample preparation with our analytes of interest are long, laborious, and costly due to the high volume of solvents and adsorbents used. For example, Gitahi and coworkers (15) and Zhang and collaborators (16, 17) reported extraction times exceeding 12 h. The method described by Nandong et al. (18) is laborious and has several extraction steps that can lead to analyte loss. The method used by Min-Sun et al. (19) uses ENVITM-Carb SPE cartridges that avoid excessive manipulation of the sample, but this method has only been proven for OC pesticides. Li and coworkers (20) used a simple extraction-cleanup method with an ultrasound-assisted microwave extraction method, but only 13 OP and pyrethroid pesticides were extracted. Kawata and coworkers (21) used ultrasonic extraction for 85 pesticides but did not include OCs. Their method was somewhat laborious, as was the method proposed by Smalling and Kuivila (22). Therefore, there is considerable interest in obtaining a faster, cheaper, yet reliable method of analysis for the most common pesticides used and monitored in developing countries; the focus is on the development of a technique that allows analysis

of OP and OC pesticide residues with fewer extraction and cleanup steps.

The extractability of organic pollutants from sediments depends on the physicochemical characteristics of the substances like hydrophobicity and lipid solubility as well as the nature of the sediment. One of the problems of OC and OP pesticide residue extraction and cleanup at the same time is the wide range of polarities and physicochemical properties of these compounds, making sample preparation the key stage in the analysis of environmental samples. A variety of extraction techniques have been proposed, such as ultrasound-assisted extraction, microwave-assisted extraction (MAE), supercritical fluid extraction (SFE), and accelerated solvent extraction-SFE (23–27). In particular, El-Saeid and coworkers (28) used a one-step MAE for the analysis of OC and OP pesticides; however, only 12 pesticides were analyzed. Also, there are techniques based on alternative extraction procedures, such as headspace solid-phase microextraction (SPME; 7), pressurized hot water extraction followed by SPME (29) and SFE (30), but these are specialized techniques tested only for certain families of compounds. MAE has the advantages of low time requirements, less organic solvent consumption, and the ability to run simultaneous samples (31). On the other hand, several cleanup procedures have been studied, and SPE has been the technique of choice for the isolation and

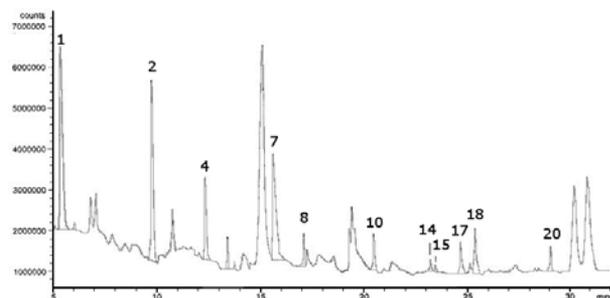


Figure 2. Chromatogram of OC pesticides in sediment samples: (1) nitrobenzene as surrogate; (2) TCMX as internal standard; (4) δ -BHC; (7) heptachlor; (8) aldrin; (10) α -endosulfan; (14) β -endosulfan; (15) 4,4'-DDD; (17) endosulfan sulfate; and (18) 4,4'-DDT; and (20) MxChlor.

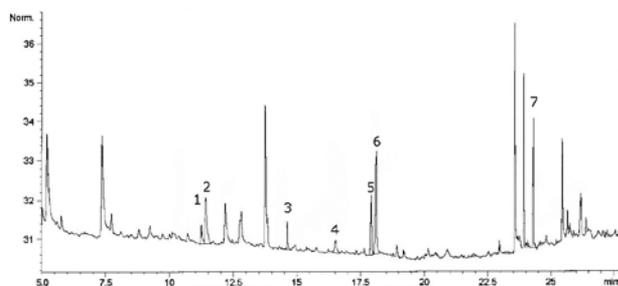


Figure 3. Chromatogram of OP pesticides in sediment samples: (1) prophos; (2) TBP as surrogate; (3) diazinon; (4) parathion-methyl; (5) malathion; (6) chlorpyrifos; and (7) TPP as internal standard.

preconcentration of organic pollutants (including pesticides) in environmental samples. SPE has the advantage of small solvent volumes, possible automatization, reduced cost, and low volume of eluted residues (32).

Hence, the aim of this study was to develop a simple, low-cost, single-laboratory-validated method for the simultaneous determination of residues of 23 pesticide using MAE and one-step SPE for a complex sediment matrix.

Experimental

Reagents and Standards

(a) *Solvents and adsorbents.*—Various solvents and stationary phases were assessed for the pesticide extraction and purification. The solvents were dichloromethane, ethyl acetate, hexane and acetone, all HPLC grade (CHROMASOLV; Sigma-Aldrich, St. Louis, MO). SPEs used commercial cartridges Supelclean LC-Si, ENVI-Carb with 500 mg bed, and LC-Si/Florasil, suitable for pesticide residue analysis (obtained from Sigma) and were conditioned before use with 5 mL of both ethyl acetate and hexane (mixed). Other chemicals used were granulated copper (Aldrich, $\geq 99.8\%$) and Na_2SO_4 (Fluka, Sigma-Aldrich) ACS reagent, anhydrous, $\geq 99.0\%$). The anhydrous sodium sulfate was heated at 600°C in a furnace for 12 h and stored in a glass desiccator before use.

A standard solution with a mixture of 18 OC pesticides was used (Supelco, Bellefonte, PA; EPA TCL Pesticides Mix): these were α -BHC; β -BHC; δ -BHC; lindane; aldrin; dieldrin; endrin; endrin aldehyde (EndrinAld); endrin ketone (EndrinKet); heptachlor; heptachlor exo-epoxide; α -endosulfan; β -endosulfan; endosulfan sulfate (EndosulfanSO₄); 4,4'-DDE; 4,4'-DDD; 4,4'-DDT; and methoxychlor (MxChlor) at an individual concentration of $2000\ \mu\text{g}/\text{mL}$ in hexane–toluene (1+1, v/v). The internal standard used for the OC pesticides was 2,4,5,6-tetrachloro-*m*-xylene (TCMX) solution ($200\ \mu\text{g}/\text{mL}$ in methanol, ampule of 1 mL; Supelco) and as a surrogate, 1 g of 1-bromo-2-nitrobenzene (nitrobenzene) in solid form, $\geq 99\%$ purity (Chem Service, West Chester, PA). The five OP pesticide standards were acquired individually: 100 mg of ethoprophos (prophos), malathion, and parathion–methyl; and 250 mg chlorpyrifos and diazinon (PESTANAL), analytical standard (Fluka). A triphenylphosphate solution was acquired as an internal standard ($500\ \mu\text{g}/\text{mL}$ in methyl *tert*-butyl ether), and a solution of tributylphosphate was used as surrogate ($10\ \mu\text{g}/\text{mL}$ in hexane), both from Supelco.

(b) *Stock analytical and calibration standards.*—A working standard of OC pesticides (EPA TCL Pesticides Mix) was diluted and mixed with hexane, then further diluted in ethyl acetate–hexane (25:75) to prepare calibration solutions for GC analyses in the range of 3.00–500.00 $\mu\text{g}/\text{L}$.

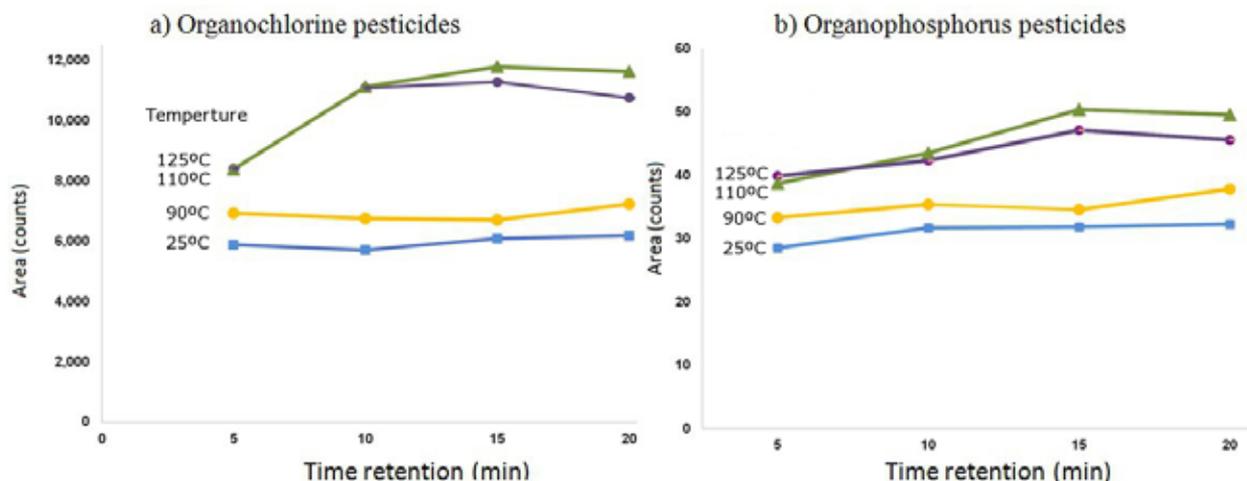


Figure 4. Effect of temperature and time on MAE.

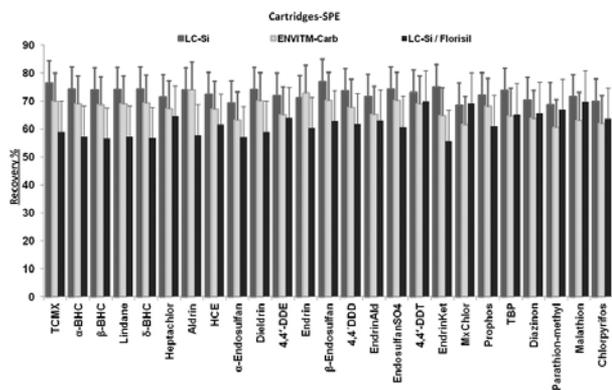


Figure 5. Sorption effect of analytes in different SPE matrices in cleanup of samples. Error bars display the expanded uncertainty (with coverage factor of 2), mean of four replicates.

The OP pesticides standard solution was prepared from the individual components (prophos, malathion parathion-methyl, chlorpyrifos, and diazinon) in a mixed solution of 1000 $\mu\text{g/L}$ in acetone. This was further diluted and mixed with ethyl acetate to prepare calibration solutions for GC analyses in the range of 3.00–500.00 $\mu\text{g/L}$.

The standard mixtures of the pesticides used in the method development and recovery experiments were prepared from stock solutions in hexane for OPs and acetone for OCs, with a concentration of 200 $\mu\text{g/L}$. These were then diluted to three concentrations: 25, 50, and 150 $\mu\text{g/kg}$. All dilutions were weighed to the appropriate dilution with automatic pipets and glass volumetric flasks (A class) and stored in dark vials in a refrigerator at -20°C .

Because there are no standard reference materials for OP pesticide in sediments and the standard reference materials for OC in sediments do not have high organic carbon content, spiked sediment samples were prepared by adding 30 μL of the OC and OP pesticide solution with a concentration of 1 $\mu\text{g/L}$ to 1 g of dry sediment and incorporated into the sediment by mixing the combination in an agate mortar. The solvent was slowly evaporated at room temperature for approximately 36 h. The fortified samples were stored at temperatures less than 5°C until the extraction procedure.

Apparatus

The pesticides were extracted with a MARS-X MAE system (CEM Corp., Matthews, NC). Each extraction batch consisted of 14 GreenChem™ vessels. Excess solvent was evaporated in a rotary evaporator, LABOROTA 4011 (Heidolph, Schwabach, Germany) with motor lift, heating bath, and safety-coated cold-trap condenser.

The SPE cartridges were used in a vacuum manifold CHROMABOND® (Macherey-Nagel, Bethlehem, PA) with handling accessories for SPE columns and cartridges.

OC pesticides were determined with a Hewlett-Packard (HP) 5890 Series II gas chromatograph (Avondale, PA), with an electron capture detector (ECD), autosampler, Chemstation software, and a VF5-MS column capillary (30 m \times 0.25 mm id \times 0.25 μm film thickness of 5% phenyl–95% dimethyl) with the split-splitless injection mode.

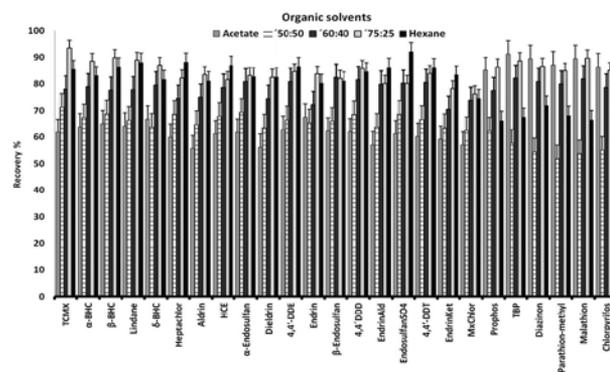


Figure 6. Effect of the different hexane–ethyl acetate eluent proportions for the cleanup of samples. Error bars display the expanded uncertainty (with coverage factor of 2), mean of four replicates.

OP pesticides were determined with an Agilent Technologies 6890 plus gas chromatograph with a nitrogen–phosphorus detector (NPD) and autosampler, Chemstation software, and HP-5MS capillary column (30 m \times 0.32 mm id \times 0.25 mm film thickness of 5% phenyl-methylpolysiloxane) with the split-splitless injection mode.

The HP 5890 with μECD for the analysis of the OC pesticides had an oven temperature program with an initial temperature of 110°C , increased by $20^\circ\text{C}/\text{min}$ to 190°C , and held at this temperature for 1 min. Then the temperature was raised to 243°C at $2^\circ\text{C}/\text{min}$, held at this temperature for 1 min, raised to 300°C at $30^\circ\text{C}/\text{min}$, and held at this temperature for 1 min. The temperature program for the GC Agilent 6890 with NPD for the OP pesticides had an initial temperature of 120°C , increased by $5^\circ\text{C}/\text{min}$ to 200°C , and held at this temperature for 1 min. Then the temperature was raised to 205°C at $2^\circ\text{C}/\text{min}$, held at this temperature for 2 min, raised to 300°C at $12^\circ\text{C}/\text{min}$, and held at this temperature for 5 min. Peak confirmation of analyzed sediment samples was done in a GC/MS HP G1800C GCD Series II utilizing same chromatographic conditions as mentioned above.

Method Validation

The method was validated by the single-laboratory method validation process (33). Performance was assessed by applicability, selectivity, ruggedness, linearity, LOD, LOQ, repeatability–intermediate precision, and accuracy, although some of these parameters were assessed during the method development.

The method was also tested on four sediment samples taken from two sites in the Xochimilco canals (San Luis Tlaxiátemalco and San Gregorio Atlapulco), with each sample analyzed in triplicate. Immediately after their collection, samples were frozen for not more than 24 h (34) before extraction.

The QA procedures included three replicate samplings, extractions, and analyses for all the samples. Extraction of the sediment samples also incorporated studies with spiked samples to determine the recovery rate of the method used and to name each compound through its elution time and the standard addition method.

Table 1. Calibration curve parameters, sensitivity limits, and linear range for pesticides

Compound	Retention time, min	Slope	LOD, µg/kg	LOQ, µg/kg	Linear range, µg/L	RSD, %
TCMX	9.91	0.0012	0.38	1.2	8–500	2.6
α-BHC	11.28	0.0010	0.3	1.0	6–500	1.7
β-BHC	12.19	0.0006	0.1	0.5	5–500	1.4
Lindane	12.50	0.0009	0.9	3.1	16–500	3.9
δ-BHC	13.35	0.0003	0.2	0.8	6–500	2.3
Heptachlor	15.46	0.0007	0.5	1.5	8–500	1.8
Aldrin	17.01	0.0011	1.1	3.6	16–500	2.0
HCE	18.75	0.0011	1.2	3.9	16–500	1.6
α-Endosulfan	20.43	0.0009	1.2	3.9	16–500	2.0
Dieldrin	21.34	0.0009	1.1	3.5	16–500	1.5
4,4'-DDE	21.63	0.0010	0.9	3.0	16–500	1.8
Endrin	22.67	0.0005	0.9	3.0	15–500	3.1
β-Endosulfan	23.11	0.0005	1.3	4.5	18–500	2.3
4,4'-DDD	23.32	0.0005	0.4	1.4	8–500	3.6
EndrinAld	24.02	0.0007	0.5	1.6	8–500	1.8
EndosulfanSO ₄	24.71	0.0002	0.4	1.2	5–500	3.2
4,4'-DDT	25.33	0.0007	0.4	1.3	8–500	3.0
EndrinKet	28.21	0.0005	1.1	3.6	18–500	2.1
MxChlor	29.05	0.0002	0.5	1.5	8–500	2.8
Prophos	11.07	0.0117	0.8	2.6	4–500	3.6
TBP	11.22	0.0105	1.6	5.3	8–500	2.8
Diazinon	14.22	0.0091	0.7	2.4	4–500	3.1
Parathion-methyl	16.15	0.0070	1.0	3.3	6–500	3.5
Malathion	17.57	0.0100	1.8	5.9	9–500	2.5
Chlorpyrifos	17.75	0.0072	1.0	3.2	5–300	2.8

Results and Discussion

Method Development

Sample preparation.—Samples were not heat-dried, since this could decompose or evaporate some of the pesticides. Instead, sample preparation started with extraction of excess water by vacuum filtration, followed by homogenization and further drying with 20 g of Na₂SO₄ for every 5 g of sediment. The flow diagram of the method is shown in Figure 1.

Applicability.—The method was developed to analyze freshwater sediments, in particular from the Xochimilco canal system, where the sediments have high organic matter contents (12–33%) and a variety of particle sizes, ranging from sandy to sandy clay loam (clay contents ranging from 5 to 30%). These high contents of organic matter and clay make the isolation of pesticides difficult owing to high affinity of the pesticides to the organic matter and the sorption/desorption processes that occur with the clay (34) and the matrix effects. Sediment samples were chosen from areas with allegedly high pesticide concentration based on a field exploratory analysis.

Selectivity.—The temperature programs of the gas chromatographs described in the *Experimental* section ensured a resolution of 1 or more [$R_s = (t_{R2} - t_{R1})/0.5(W_2 + W_1)$] where t_{R2} is the retention time of peak two, t_{R1} is the retention time for peak one, and W is the width of the peak at its baseline for peaks two and one, respectively, between peaks for all pesticides, internal standards, and surrogates. The chromatograms obtained for each family of pesticides in the sediments are shown in Figures 2 and 3. For QC purposes, every 12 injections, blanks and standards were injected.

Extraction and cleanup.—Several factors were evaluated during extraction and cleanup. Each factor was evaluated three times by univariate procedures since there were only a few factors in each step. The conditions evaluated in the MAE were temperature and extraction time; for the cleanup procedure, the factors were type of cartridge, solvent mixture, and solvent volume.

In the extraction step, the dried sediments in the extraction vessels of the MAE instrument were microwave-extracted with 25 mL of the solvent (16, 35). The conditions were as described in the literature using a stabilization period of less than 10 min and maximum energies and pressures of 1200 W and 200 psi, respectively (1 psi = 6894.76 Pa; 36–38). Copper grains were used to substantially reduce sulfur interference (39, 40), although they do take a toll on the Teflon vessels. The extraction and cleanup steps were further optimized as discussed below.

Extraction temperature and time.—The energy supplied by the MAE instrument during the extraction procedure can result in degradation or conversion of the pesticides. Earlier studies (37, 41, 42) used temperatures ranging from 50 to 145°C, with extraction times ranging from 5 to 20 min. On the other hand, U.S. Environmental Protection Agency Method 3546 (36) uses temperatures between 100 and 115°C for extracting water-insoluble or slightly water-soluble organic compounds from soils, clays, sediments, sludge, and solid wastes. Therefore, one-at-a-time experiments were designed to evaluate four temperatures (25, 90, 110, and 125°C) at four extraction times (5, 10, 15, and 20 min) for the OC and the OP pesticides. Because trends were similar for each of the OC and OP pesticides, the graph (Figure 4) is the average peak area for the OC and OP pesticides, respectively, versus time at different temperatures. For both OC and OP pesticides at the two lower temperatures (25 and 90°C), there was little change in the peak area with time; plainly, there was little effect upon the extraction of the pesticides at this temperatures if left for longer periods of time. On the other hand, when temperature was raised (110 and 125°C), the peak area changed dramatically for the OC pesticides in the first 5 min; for the OP pesticides, extraction improved after 10 min. For both OC and OP pesticides, the optimum extraction time was 15 min; at 20 min, the peak areas decreased slightly. With regard to extraction temperature, the peak area is slightly greater at 125°C than at 110°C for both OC and OP pesticides. It was concluded that optimum MAE was at 125°C for 15 min.

Cleanup with SPE cartridges.—Three different adsorbents were evaluated for the SPE procedure for the cleanup of the MAE extracts. The selection was made according to earlier studies with OC and OP pesticides separately: LC-Si SPE 500 mg, 6 mL (16, 17, 42); ENVI-Carb 500 mg, 6 mL, (19, 42, 43); and LC-Si/Florisil SPE 500/500 mg, 6 mL (15, 18). All cleanup experiments were done with a negative pressure

Table 2. PRSD and HorRat index

Analyte	Ca ^a	n	RSD, % W-D ^b	RSD, % B-D ^c	SD, % W-D	SD, % B-D	SD total	RSD total, %	PRSD, %	HorRat index
TCMX	52.4	12	7.4	10.6	3.9	5.5	6.4	12.1	24.72	0.49
α-BHC	48.1	12	7.9	11.7	3.8	5.6	5.9	12.2	25.04	0.49
β-BHC	54.1	12	4.0	6.5	2.2	3.5	4.0	7.3	24.61	0.30
Lindane	48.6	12	4.1	8.1	2.0	3.9	4.3	8.8	25.00	0.35
δ-BHC	48.5	12	3.0	7.7	1.5	3.7	4.6	9.6	25.02	0.38
Heptachlor	52.7	12	5.8	7.3	3.1	3.8	4.3	8.1	24.71	0.33
Aldrin	51.3	12	6.4	10.0	3.3	5.1	5.7	11.0	24.80	0.45
HCE	52.3	12	6.0	8.7	3.1	4.6	5.4	10.3	24.73	0.41
α-Endosulfan	50.3	12	4.8	6.7	2.4	3.4	5.1	10.1	24.87	0.41
Dieldrin	48.5	12	5.0	8.7	2.4	4.2	4.6	9.5	25.01	0.38
4,4'-DDE	51.2	12	5.4	9.4	2.8	4.8	5.3	10.3	24.81	0.41
Endrin	50.3	12	6.1	10.1	3.1	5.1	6.1	12.1	24.87	0.48
β-Endosulfan	50.1	12	6.0	9.6	3.0	4.8	5.3	10.5	24.89	0.42
4,4'DDD	50.5	12	6.2	10.8	3.1	5.5	5.9	11.6	24.86	0.47
EndrinAld	50.7	12	7.2	9.8	3.6	5.0	5.8	11.5	24.85	0.46
EndosulfanSO4	50.2	12	5.7	10.2	2.8	5.1	5.5	10.9	24.88	0.44
4,4'-DDT	49.7	12	12.6	15.0	6.3	7.5	8.5	17.0	24.92	0.68
EndrinKet	52.2	12	2.5	4.9	1.3	2.5	4.7	9.0	24.74	0.36
MxChlor	49.7	12	4.9	8.4	2.4	4.2	5.9	11.8	24.92	0.47
Prophos	48.8	12	4.7	8.5	2.3	4.1	4.5	9.2	24.99	0.37
TBP	49.9	12	5.4	9.6	2.7	4.8	5.5	10.9	24.90	0.44
Diazinon	47.7	12	3.5	9.1	1.7	4.4	4.9	10.3	25.07	0.41
Parathion-methyl	50.1	12	6.7	7.2	3.4	3.6	5.3	10.5	24.89	0.42
Malathion	48.6	12	5.2	7.6	2.5	3.7	4.6	9.6	25.00	0.38
Chlorpyrifos	49.9	12	4.0	8.1	2.0	4.0	5.1	10.3	24.91	0.41

^a Ca = Concentration in ng/g.

^b W-D = Within-day.

^c B-D = Between-day.

manifold using ethyl acetate–hexane (20+80, v/v) for elution (42, 43). The eluted fraction was roto-evaporated almost to dryness and decanted with hexane–ethyl acetate (25 + 75, v/v), 2×2 mL to vials. This extract was further evaporated with a nitrogen stream to a volume of 0.1 mL, and the internal standards were added.

Three commercial cartridges suitable for the cleanup procedure were used: ENVI-Carb; LC-Si; and LC-Si/Florisil. The ENVI-Carb cartridge is used for a variety of substances, the LC-Si cartridge has more affinity for the pesticides studied, and the LC-Si/Florisil cartridge is widely used in the cleanup of environmental samples (44). The LC-Si/Florisil cartridge gave the lowest rates of pesticide recovery (Figure 5), with an average of 63.5%; with the OC pesticides, it also showed the lowest recovery rates (60.7%). The average recovery rate with the ENVI-Carb was 65.4%, although there was a wide range among pesticides, from 73.9% for aldrin to 60.5% for parathion-methyl. The LC-Si cartridge showed the best performance with an average recovery rate of 72.09% and less variation among the pesticides, from 71.1% for endrin to 76.9% for β-endosulfan. Therefore, it was decided to use the LC-Si cartridge for the cleanup procedure.

Selection of elution solvent.—For the elution of OC and OP pesticides in the SPE process, several solvents have been suggested, varying from pure hexane to a mixture of hexane and ethyl acetate (17, 28, 42, 43). Five combinations were tested for the co-elution of the OC and OP pesticides: pure hexane; pure ethyl acetate; and three mixtures of hexane–ethyl acetate (75+25/60+40/50+50, v/v). Recoveries (Figure 6) for OC pesticides were the lowest with pure ethyl acetate, although this solvent gave good recoveries for the OP pesticides, ranging from 85 to 90%. On the other hand, pure hexane gave better recoveries for the OC pesticides, ranging from 80 to 92%, but low recoveries for the OP pesticides (64 to 71%). Because the objective was to find an eluent that could co-elute OC and OP pesticides with acceptable recoveries, pure solvents were rejected as an option. From the mixtures studied, the worst eluent for both OC and OP pesticides was hexane–ethyl acetate (50+50, v/v), varying from 52% for parathion-methyl to 71% for TCMX. The 60+40 (v/v) mixture presented variable recoveries for both OC and OP pesticides. Hexane–ethyl acetate (75+25, v/v) gave the best recoveries for most of the pesticides, ranging from 74% for MxChlor to 93% for TCMX, with an average of 85%. Although this eluent did not result in at least

Table 3. Analyte recoveries of spikes at three levels in sediments from two canal sites in Xochimilco

Analyte	Sediment 1			Sediment 2		
	150 ^a	50	25	150	50	25
TCMX	101(8.1) ^b	97(9.7)	95(11.8)	114(4.1)	108(6.0)	102(8.1)
3 α -BHC	96(7.2)	92(11.6)	89(10.9)	113(4.3)	105(8.2)	97(9.3)
β -BHC	103(10.8)	87(6.8)	81(10.7)	108(6.2)	97(8.1)	89(10.7)
Lindane	104(8.8)	92(9.1)	87(11.1)	107(4.8)	99(4.8)	98(7.8)
δ -BHC	87(10.1)	81(8.3)	78(11.8)	96(5.9)	95(4.9)	91(6.9)
Heptachlor	88(9.9)	81(7.8)	76(6.7)	81(5.7)	79(5.8)	78(7.9)
Aldrin	84(7.1)	77(8.9)	83(7.9)	88(7.3)	85(4.0)	86(5.8)
HCE	81(8.2)	79(6.8)	81(7.8)	94(4.1)	78(6.9)	74(10.9)
α -Endosulfan	83(8.7)	86(5.7)	77(11.2)	93(5.3)	89(5.9)	87(6.9)
Dieldrin	85(8.1)	81(8.8)	78(8.9)	94(4.4)	91(7.9)	88(8.8)
4,4'-DDE	81(7.3)	77(9.2)	79(6.2)	106(8.7)	97(8.8)	95(10.1)
Endrin	88(10.7)	85(9.0)	80(11.3)	86(7.1)	81(7.7)	79(11.1)
β -Endosulfan	80(11.8)	78(10.2)	79(8.8)	93(7.1)	86(5.9)	84(11.0)
4,4'-DDD	84(5.3)	80(11.3)	78(9.3)	97(6.8)	95(4.8)	91(6.2)
EndrinAld	79(10.1)	76(10.1)	74(11.9)	83(4.7)	78(3.9)	75(7.8)
EndosulfanSO ₄	85(11.7)	83(9.7)	78(12.7)	83(5.7)	80(3.9)	79(7.3)
4,4'-DDT	94(5.8)	91(11.8)	87(10.6)	90(5.9)	87(7.8)	89(7.2)
EndrinKet	89(7.2)	83(4.9)	85(8.9)	82(5.8)	78(4.7)	79(6.3)
MxChlor	86(10.1)	82(8.8)	79(10.9)	82(6.2)	81(3.3)	76(5.4)
Prophos	89(12.7)	83(9.1)	69(11.9)	83(5.9)	79(6.2)	76(9.0)
TBP	96(10.2)	89(10.2)	85(10.8)	99(6.8)	95(9.3)	91(6.9)
Diazinon	98(9.2)	92(8.8)	84(11.0)	98(5.7)	91(5.0)	88(7.2)
Parathion-methyl	95(7.9)	80(6.7)	86(9.0)	87(6.2)	84(8.1)	79(10.8)
Malathion	84 (9.9)	76 (7.9)	78 (10.1)	101 (6.3)	93 (6.8)	94 (10.2)
Chlorpyrifos	98 (8.2)	94 (7.8)	89 (9.2)	92 (4.1)	87 (4.7)	85 (6.9)

^a 150, 50, 25 μ g/L spike levels.

^b Recovery, % (RSD in %), $n = 3$.

80% recovery for all the pesticides, the results showed it was a good compromise to recover all the pesticides with just one eluent.

Optimization of eluent volume.—In order to evaluate the minimum volume required to elute all the pesticides, a volume of 10 mL was used, fractionated into four consecutive volumes: 3, 2, 2, and 3 mL. Each fraction was evaluated separately for the recovery of the pesticides. The first fraction eluted an average of more than 50% of the pesticides; together with the second fraction, an 83% average of all pesticides was recovered. The third fraction added only about 1% more, and the fourth less than 0.5%. In consequence, it was decided to elute the pesticides with the first three fractions combined into two steps (3 and 4 mL).

Matrix Effects

During the course of the cleanup process in the method development, it was observed that some pesticides had less matrix effects than others. For example, DDT and DDE had lowest matrix effects for the OCs, while malathion had the

lowest matrix effects for OPs in their determination by GC. Conversely, endosulfans had a slight tendency to increase their response when the matrix components were not efficiently removed. Matrix-induced responses in the GC can occur by blocking active sites, e.g., free silanol and metals, in the inlet by the matrix components, thus allowing more analytes to enter the column and resulting in increased peak area. In contrast, decreased peak area can be due to the sorption of the analytes to nonvolatile components of the matrix in the vaporizer chamber of the GC instrument (45).

In our case, the high content of clay in the studied samples made extraction of the pesticides difficult, but the microwave conditions compared to other extraction techniques ensured quantitative extraction of the pesticides. Meanwhile, the high content of carbon and sulfur and the variety of components (e.g., cholesterol derivatives, hydrocarbons with long aliphatic chains, derivatives of dienes, etc.) present in the sediments had complex effects on the determination of the pesticides that were difficult to pinpoint. Nonetheless, the more efficiently the sample is cleaned up, together with periodic cleaning of the GC instrument, the less the occurrence of unpredictable effects as demonstrated in this method development.

Table 4. Concentration of pesticides in sediments from the Xochimilco canals system

Pesticide	San Luis Tlaxialtemalco				San Gregorio Atlapulco			
	La "Costalera"		Embarcadero Flores		Callejón Tlaquilpa		Embarcadero Atenco	
	N: 19.15729; W: 99.02332		N: 19.15573; W: 99.02221		N: 19.15363; W: 99.03265		N: 19.15374; W: 99.03344	
	µg/kg	RSD, %						
α-BHC	<LOQ	—	<LOQ	—	1.4	8.0	<LOD	—
β-BHC	1.5	8.2	<LOD	—	9.9	6.2	0.7	9.2
Lindane	<LOD	—	0.5	10.7	17.3	8.9	<LOD	—
δ-BHC	2.1	6.8	1.7	11.1	2.2	8.7	0.9	5.8
Heptachlor	4.2	6.3	<LOQ	—	<LOQ	—	<LOD	—
Aldrin	5.7	8.1	<LOD	—	<LOD	—	<LOD	—
HCE	<LOD	—	<LOD	—	<LOD	—	<LOD	—
α-Endosulfan	2.8	6.9	<LOD	—	3.1	6.2	<LOD	—
4,4'-DDE	<LOD	—	<LOD	—	<LOD	—	<LOD	—
Dieldrin	2.6	7.8	<LOD	—	6	9.1	<LOD	—
Endrin	<LOQ	—	<LOQ	—	<LOQ	—	<LOQ	—
β-Endosulfan	<LOD	—	<LOD	—	<LOD	—	<LOD	—
4,4'DDD	<LOD	—	3.7	3.9	<LOD	—	<LOD	—
EndrinAld	0.2	8.1	0.3	8.8	1.6	8.3	0.7	10.9
EndosulfanSO4	<LOD	—	1.7	10.2	10.1	5.8	1.4	7.1
4,4'-DDT	7.7	8.9	3.6	4.1	<LOD	—	1	5.2
EndrinKet	<LOD	—	<LOD	—	<LOD	—	<LOD	—
MxChlor	<LOD	—	<LOD	—	<LOD	—	—	—
Prophos	<LOD	—	<LOD	—	<LOQ	—	<LOQ	—
Diazinon	<LOD	—	6.0	9.1	4.0	9.9	0.5	9.9
Parathion-methyl	<LOD	—	<LOD	—	<LOQ	—	<LOQ	—
Malathion	<LOD	—	<LOD	—	<LOD	—	<LOQ	—
Chlorpyrifos	<LOD	—	6.0	8.9	2.5	9.1	6.0	3.0

Method Validation

Linearity.—Calibration curves were constructed with 12 points (3, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 100, 200, 300, 400, and 500 µg/L) for each pesticide, using the corresponding internal standard to correct for any injection variations. Each calibration point was injected six times on different days. In order to use the most common approach to construct a linear plot, the weighted linear least-squares method, the three necessary assumptions (44) were verified. First, the calibration curve standards were made gravimetrically to ensure that the error in the preparation of the standard was lower than the error in the signal of the measuring instrument. Second, the variances were shown by an *F*-test to be homogeneous throughout the points in the calibration curves. Third, it was assumed that the *y*-direction errors were normally distributed. Once the calibration curves had been constructed, slopes, *y*-intercepts, correlation coefficients, and RSDs for each concentration curve were determined, as well as the average retention times for the pesticides (Table 1). All correlation coefficients were greater than 0.998, and all RSDs were less than 3.8%, demonstrating the good quality of the calibration curves.

Method LOD and LOQ.—The LOD was calculated as the

minimum detectable concentration of the method with a 99% confidence. Experimentally, the LOD was acquired by seven-fold extraction of the smallest (3 µg/L) standard mixture added (46) of each pesticide through the whole procedure (47), making sure that the RSD for each pesticide was not higher than 33%. The LOD was calculated as $LOD = 3 \times RSD \times \text{mean concentration}$, with blank subtraction when necessary (48). The LOQ was calculated in a similar way, $LOQ = 10 \times RSD \times \text{concentration}$, or $LOQ = 3.3 \times LOD$. The LOD and LOQ for each pesticide, as well as the linear ranges of the calibration curves (Table 2), are similar to or better than those reported by El-Saeid and coworkers (28), Tor and coworkers (49), and Kawata and coworkers (21).

Repeatability-intermediate precision.—Twelve replicates of 50 µg/kg of each OC and OP pesticide added to sediment samples from Xochimilco were evaluated over a 5 day period. This allowed SDs to be calculated within days and between days, i.e., the precision and the intermediate precision. Also, the predicted RSD (PRSD) and HorRat index were calculated (Table 2). The precision and intermediate precision for all pesticides were within acceptable limits; the precision for the pesticides varied from 3 to 12.6% for β-BHC and 4,4'-DDT, respectively, and intermediate precision varied from 4.9% for EndrinKet to 15% for 4,4'-DDT. It can be seen that the values

for the intermediate precision were higher than those for the precision, as expected, since more variables are included in the intermediate precision that can contribute to errors in the determination.

Nevertheless, to further prove a good repeatability of the method, the Horwitz relationship or HorRat index was used as has been suggested for single-laboratory validations (50). For this, the PRSD was calculated as $2C^{-0.15}$, where C was the original concentration (approximately 50 µg/kg) for each pesticide. The HorRat index was calculated as $\text{HorRat} = \text{RSD}/\text{PRSD}$. The HorRat indexes for the pesticides varied from 0.33 for heptachlor to 0.49 for TCMX and α -BHC, not exceeding the 0.5 value considered to be the maximum allowed (50) except for 4,4'-DDT, which had a value of 0.68. The precision and the intermediate precision for 4,4'-DDT were consistently higher than for the other pesticides; this precision was comparable to that obtained by Smalling and Kuivila (22), thus suggesting a method problem rather than human error. Because it was just this pesticide with a value slightly higher than 0.5, the overall precision of the method was still considered adequate.

Accuracy.—To evaluate the accuracy of the method, each pesticide was added to two different sediment samples from the Xochimilco area at three concentrations: 25, 50, and 150 µg/kg. The recovery rates of the pesticides ranged from 74 to 114%, with RSDs from 3.3 to 12.7% (Table 3). Guidelines for acceptable data in multiresidue analysis of environmental samples are 70–120% for recovery rate and $\leq 20\%$ for RSD (48).

Analysis of the Sediment Samples

The method thus developed and validated was applied to the simultaneous analysis of OC and OP pesticides in real sediment samples collected from the canal system of Xochimilco. Method blanks were first analyzed to confirm that no peaks appeared at any of the 23 pesticide retention times. In addition, blanks were run every five injections, and samples with medium concentration standard addition and with internal standard were analyzed at the end of each batch to check peak retention times. Also, relative retention times of the pesticides with respect to internal standards were calculated, and a standard addition sample was analyzed by GC/MS to ensure the correct identification of the compounds.

The pesticides occurred at 0.3 to 17.3 µg/kg dry weight, and RSDs ranged from 3.0 to 12.2% (Table 4). Because the RSDs were below 20% in all cases, the reliability and precision of the results were confirmed.

With regard to the high values of DDT found in the present study, it is important to highlight that in Mesoamerica, DDT was not officially banned until 2000, and Mexico and Nicaragua were the last nations to apply the insecticide in crops and for the control of malaria (51, 52). Other studies (53–55) have also shown the quotient DDT/DDE >1 in some Mexican sites, indicating that DDT had been used in the last 5 years (56). Therefore, higher values of DDT with respect to DDE in the area are not surprising.

Conclusions

The method developed and applied for determining 18 OC and five OP pesticides in sediments with high organic and clay contents was successfully validated. In contrast with other methods described in the literature, this method allows isolation

of the 23 pesticides with MAE and one cleanup step. The method developed here is a simpler and time-saving procedure that uses only 3.5 g of dry sediment, while wet sediment samples are vacuum-filtered and mixed with anhydrous Na₂SO₄ to obtain the dry sediments. The use of MAE eliminates excessive handling and the possible loss of analyte. It was proven that 25 mL of ethyl acetate could extract both OC and OP pesticides, and the use of LC-Si cartridges with hexane–ethyl acetate (75+25, v/v) in the cleanup procedure recovered all pesticides, with rates between 70 and 120%. The validation parameters of the method demonstrated good performance, with intermediate precisions ranging from 7.3 to 17.0% RSD and HorRat indexes below 0.5. Accuracy tests with the 23 pesticides at three concentrations demonstrated recoveries ranging from 74 to 114%, with RSDs from 3.3 to 12.7%. The method thus developed and validated was applied to the analysis of OC and OP in real sediment samples. The results showed occurrence of these pesticides in a range of 0.3 to 17.3 ng/g dry weight and RSDs ranging from 3.0 to 12.2%.

References

- (1) Konstantinou, I.K., Hela, D.G., & Albanis, T. (2006) *Environ. Pollut. A* **141**, 555–570. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2005.07.024>
- (2) Yang, J., Zhang, W., Shen, Y., Feng, W., & Wang, X. (2007) *Chemosphere* **66**, 219–225. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.05.055>
- (3) Comoretto, L., Arfib, B., Talva, R., Chauvelon, P., Pichaud, M., Chiron, S., & Höhener, P. (2008) *Environ. Pollut. A* **151**, 486–493. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2007.04.021>
- (4) Worrall, F., & Besien, T. (2005) *J. Hydrol.* **303**, 92–107. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhydrol.2004.08.019>
- (5) Fava, L., Orru, M.A., Crobe, A., Caracciolo, A.B., Bottoni, P., & Funari, E. (2005) *Microchem. J.* **79**, 207–211. <http://dx.doi.org/10.1016/j.microc.2004.10.009>
- (6) Kolpin, D.K., Schnoebelen, D.J., & Thurman, E.M. (2004) *Ground Water* **42**, 601–608. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1745-6584.2004.tb02628.x>
- (7) Carvalho, F.P., Fowler, S.W., Villeneuve, J.P., & Horvat, M. (1997) in *Proceedings of an International FAO/IAEA Symposium on the Environmental Behaviour of Crop Protection Chemicals*. IAEA, Vienna, Austria, pp 35–57
- (8) Zhao, Z.L.Z., Wu, J., & Fan, C. (2009) *Chemosphere* **77**, 1191–1198. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.09.022>
- (9) Wasswa, J., Kiremire, B., Nkedi-Kizza, P., Mbabazi, J., & Ssebugere, P. (2011) *Chemosphere* **82**, 130–136. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.09.010>
- (10) Robles-Mendoza, C., García-Basilio, C., Cram-Heydrich, S., Hernández-Quiroz, M., & Vanegas-Pérez, C. (2009) *Chemosphere* **74**, 703–710. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.09.087>
- (11) Gonzalez-Rendon, E.S. (2006) *Evaluación in situ del efecto biológico de metales pesados en el ajolote *Ambystoma mexicanum**, Thesis published in Faculty of Science, National Autonomous University of Mexico, Mexico City, Mexico
- (12) Zhang, N., Yang, Y., Tao, S., Liu, Y., & Shi, K.L. (2011) *Environ. Pollut. A* **159**, 700–705. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2010.12.011>
- (13) Hung, C.C., Gong, G.C., Chen, H.Y., Hsieh, H.L., Santschi, P.H., Wade, T.L., & Sericano, J.L. (2007) *Environ. Pollut. A* **148**, 546–554. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2006.11.036>
- (14) Mukherjee, I., & Gopal, M. (1996) *J. Chromatogr. A* **754**, 33–42. [http://dx.doi.org/10.1016/S0021-9673\(96\)00426-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0021-9673(96)00426-8)
- (15) Gitahi, S.M., Gitahi, D.M., Harper, S.M., Muchiri, M.P., Tole,

- R.N., & Nganga, R.N. (2002) *Hydrobiologia* **488**, 123–128. <http://dx.doi.org/10.1023/A:1023386732731>
- (16) Zhang, Z.L., Hong, H.S., Zhou, J.L., Maskaoui, K., Yu, G., Chen, W.Q., & Wang, X.H. (2002) *J. Environ. Monit.* **4**, 435–441. <http://dx.doi.org/10.1039/b111204j>
- (17) Zhang, Z.L., Hong, H.S., Zhou, J.L., & Yua, G. (2002) *J. Environ. Monit.* **4**, 498–504. <http://dx.doi.org/10.1039/b203852h>
- (18) Nandong, X., Xiaobai, X., & Zuliang, J. (2006) *Chemosphere* **61**, 1594–1606
- (19) Min-Sun, K., Woo, T., Heesoo, P., Junheon, Y., Kyunghee, C., & Jongki, H. (2008) *J. Chromatogr. A* **1208**, 25–33. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chroma.2008.08.067>
- (20) Li, H., Wei, Y., You, J., & Lydy, M.J. (2010) *Talanta* **83**, 171–177. <http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2010.09.002>
- (21) Kawata, K., Asada, T., Oikawa, K., & Tanabe, A. (2005) *J. AOAC Int.* **88**, 1440–1451
- (22) Smalling, K.L., & Kuivila, K.M. (2008) *J. Chromatogr. A* **1210**, 8–18. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chroma.2008.09.023>
- (23) Eljarrat, E., & Barcelo, D. (2004) *Trends Anal. Chem.* **23**, 727–736
- (24) Fidalgo-Used, N., Blanco-Gonzalez, E., & Sanz-Medel, A. (2007) *Anal. Chim. Acta* **590**, 1–16. <http://dx.doi.org/10.1016/j.aca.2007.03.004>
- (25) Eskilsson, C.S., & Bjorklund, E. (2000) *J. Chromatogr. A* **902**, 227–250. [http://dx.doi.org/10.1016/S0021-9673\(00\)00921-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0021-9673(00)00921-3)
- (26) Dean, J.R., & Xiong, G. (2000) *Trends Anal. Chem.* **9**, 553–564
- (27) Camel, V. (2001) *Analyst* **126**, 1182–1193. <http://dx.doi.org/10.1039/b008243k>
- (28) El-Saeid, M.H., Al-Wabel, M.I., Abdel-Nasser, G., Al-Turki, A.M., & Al-Ghamdi, A.G. (2010) *J. Appl. Sci.* **10**, 1775–1780. <http://dx.doi.org/10.3923/jas.2010.1775.1780>
- (29) Concha-Graña, E., Fernández-González, V., Grueiro-Noche, G., Muniategui-Lorenzo, S., López-Mahía, P., Fernández-Fernández, E., & Prada-Rodríguez, D. (2010) *Chemosphere* **79**, 698–705. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.02.052>
- (30) Naeeni, M.H., Yamini, Y., & Rezaee, M. (2011) *J. Supercrit. Fluid.* **57**, 219–226. <http://dx.doi.org/10.1016/j.supflu.2011.03.005>
- (31) Sánchez-Rodríguez, A., Sosa-Ferrera, Z., & Santana-Rodríguez, J.J. (2011) *Chemosphere* **82**, 96–102. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.09.064>
- (32) Melo, L.F., Collins, C.H., & Jardim, I.C. (2005) *J. Chromatogr. A* **1073**, 75–81. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chroma.2004.09.043>
- (33) Thompson, M., Ellison, S.R., & Wood, R. (2002) *Pure Appl. Chem.* **74**, 835–855. <http://dx.doi.org/10.1351/pac200274050835>
- (34) Aboulfadl, K., De Potter, C., Prevost, M., & Sauvé, S. (2010) *Chem. Central J.* **4**, 10. <http://dx.doi.org/10.1186/1752-153X-4-10>
- (35) Garrido-Frenich, A., Plaza-Bolaños, P., & Martínez-Vidal, J.L. (2006) *Anal. Chim. Acta* **558**, 42–52. <http://dx.doi.org/10.1016/j.aca.2005.11.012>
- (36) USEPA-Method-3546 (2007) *Microwave Extraction, Test Methods for Evaluating Solid Waste, Physical/Chemical Methods (SW-846)* Emergency Response Team, Edison, NJ
- (37) Liu, R., Zhou, J.L., & Wilding, A. (2004) *J. Chromatogr. A* **1038**, 19–26. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chroma.2004.03.030>
- (38) Bouaid, A., Martín-Esteban, A., Fernández, P., & Cámara, C. (2000) *J. Anal. Chem.* **367**, 291–294. <http://dx.doi.org/10.1007/s002160000363>
- (39) Kreisselmeier, A., & Dürbeck, H.W. (1997) *J. Chromatogr. A* **775**, 187–196. [http://dx.doi.org/10.1016/S0021-9673\(97\)00279-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0021-9673(97)00279-3)
- (40) Bøwadt, S., & Johansson, B. (1998) *J. Chromatogr. A* **816**, 213–220. [http://dx.doi.org/10.1016/S0021-9673\(98\)00528-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0021-9673(98)00528-7)
- (41) Lopez-Avila, V., Benedicto, J., & Bauer, K.M. (1998) *J. AOAC Int.* **81**, 1224–1232
- (42) Barriada-Pereira, M., Gonzalez-Castro, M.J., Muniategui-Lorenzo, S., Lopez-Maha, P., Prada-Rodríguez, D., & Fernandez-Fernandez, E. (2004) *J. Chromatogr. A* **1061**, 133–139. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chroma.2004.10.081>
- (43) Concha-Graña, E., Turnes-Carou, M.I., Muniategui-Lorenzo, S., López-Mahía, P., Fernández-Fernández, E., & Prada-Rodríguez, D. (2004) *J. Chromatogr. A* **1047**, 147–155. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chroma.2004.06.114>
- (44) Miller, J. (1991) *Analyst* **116**, 3–14. <http://dx.doi.org/10.1007/s00244-010-9506-5>
- (45) Wang, D., You, J., & Lydy, M.J. (2010) *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* **59**, 382–392. <http://dx.doi.org/10.1039/an9911600003>
- (46) Taylor, J.K. (1987) *Quality Assurance of Chemical Measurements*, Lewis Publishers, Chelsea, MI
- (47) Analytical Methods Committee of the Royal Society of Chemistry of London (1987) *Analyst* **112**, 199–204. <http://dx.doi.org/10.1039/an9871200199>
- (48) SANCO/3131/2007 (2007) *Method Validation and Quality Control Procedures for Pesticide Residues Analysis in Food and Feed*, European Commission, DG-SANCO, Brussels, Belgium
- (49) Tor, A., Aydin, M.E., & Ozcan, S. (2006) *Anal. Chim. Acta* **559**, 173–180. <http://dx.doi.org/10.1016/j.aca.2005.11.078>
- (50) Horwitz, W., & Albert, R. (2006) *J. AOAC Int.* **894**, 1095–1109
- (51) Castillo, L.E., de la Cruz, E., & Ruepert, C. (1997) *Environ. Toxicol. Chem.* **16**, 41–51. <http://dx.doi.org/10.1002/etc.5620160104>
- (52) ISAT (2002) *Diagnóstico situacional del uso de DDT y el control de la malaria*, Informe regional para México y Centroamérica, Instituto de Salud Ambiente y Trabajo (Ed.), Mexico City, Mexico
- (53) Pérez-Maldonado, I.N., Trejo, A., Ruepert, C., Jovel Rdel, C., Méndez, M.P., Ferrari, M., Saballos-Sobalvarro, E., Alexander, C., Yáñez-Estrada, L., Lopez, D., Henao, S., Pinto, E.R., & Díaz-Barriga, F. (2010) *Chemosphere* **78**, 1244–1249. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.12.040>
- (54) Waliszewski, S.M., Carvajal, O., Infanzon, R.M., Trujillo, P., Aguirre, A.A., & Maxwell, M. (2004) *J. Agric. Food Chem.* **52**, 7045–7050. <http://dx.doi.org/10.1021/jf040250p>
- (55) Martínez-Salinas, R.I., Díaz-Barriga, F., Batres-Esquivel, L.E., & Pérez-Maldonado, I.N. (2011) *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* **86**, 33–37. <http://dx.doi.org/10.1007/s00128-010-0174-y>
- (56) Tavares, T.M., Beretta, M., & Costa, M.C. (1999) *Chemosphere* **38**, 1445–1452. [http://dx.doi.org/10.1016/S0045-6535\(98\)00546-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0045-6535(98)00546-3)