



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

Determinación de la presencia de plaguicidas organoclorados y organofosforados en agua y sedimento del río Cuitzmala, Jalisco

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

Biólogo

P R E S E N T A:

Alejandra Sac Bel Monsiváis Molina



DIRECTOR DE TESIS:

Dra. Marisa Mazari Hiriart

2012



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

AGRADECIMIENTOS

A mis padres, por respaldar tantos años de estudio y confiar en mis decisiones, por enseñarme de de sus aciertos y de sus errores.

A mis hermanos, por su compañía desde casa, por nuestros encuentros y desencuentros.

A mi figo, Mario, por llenarme de energía y de ánimos cuando me hicieron y me hacen falta, por su fe infalible en mí y en todo lo que hago, por mostrarme que poner el alma en nuestros sueños da sabrosos frutos.

A Víctor, Nallely, José y Areli, por ser compañeros de tantos viajes, por recorrer juntos nuestro hermoso país.

A Ale, Xcittalli y mis demás amigos de la facultad, por acompañarme en este periodo de mi vida.

A Juan Carlos, por ser amigo de años y darme tantas alegrías.

A Rebe, Fany y las demás gimnastitas, por compartir conmigo la experiencia de pertenecer a un equipo deportivo, ¡cuántas alegrías y frustraciones hubo en el camino! Y después de eso, por convertirse en amigas.

Una dedicatoria especial a ti, Érika, amiga luchona y admirable; tus sueños y esfuerzos quedaron truncos injustamente, pero yo quiero compartirte, en donde quiera que estés, la satisfacción de llegar a esta meta, te mando un abrazo y un beso infinitos.

A la doctora Marisa Mazari Hiriart, por todos sus apoyos durante la realización de esta tesis.

A los proyectos "Desarrollo interdisciplinario de modelos conceptuales y herramientas metodológicas para el estudio de los servicios ecosistémicos" (CONACyT) y "Patógenos zoonóticos como indicadores de salud ambiental en un gradiente altitudinal y perturbación de una zona tropical en Jalisco, México" (PAPIIT), por dar el sustento económico a este estudio.

Al doctor Víctor Alcántara Concepción, por compartir conmigo su trabajo de doctorado.

A la Unidad de Análisis Ambiental de la Facultad de Ciencias, por permitirme usar las instalaciones y los equipos necesarios para el análisis de las muestras.

Al maestro en ciencias Sebastián Ricardo Zúñiga Lagunes y a la doctora Cecilia Robles Mendoza, por sus valiosas aportaciones al trabajo escrito.

Al maestro Francisco Rojo Callejas, por su ayuda en el análisis de resultados y por su solidaridad ciega.

A la UNAM, por darme mucho más que una formación académica y permitirme ser una puma plena.

RESUMEN

Este estudio analizó los niveles y la distribución espacio-temporal de dieciséis plaguicidas organoclorados y cuatro organofosforados en el río Cuitzmala, situado en la costa de Jalisco, México. Para ello se analizaron muestras de agua y de sedimentos superficiales durante el ciclo anual secas-lluvias del año 2010. La extracción de los plaguicidas en agua se realizó mediante la Extracción en Fase Sólida, mientras que en sedimento se utilizó la Extracción Asistida por Microondas. El análisis cualitativo y cuantitativo de los analitos se realizó con Cromatografía de Gases.

La concentración de los plaguicidas en la zona de estudio está determinada, de manera general, por la temporalidad: la suma de todos los compuestos en cada sitio fue mayor en la temporada de secas que en lluvias, tanto en agua (de 0 ng/L a 239.89 ng/L en secas y de 6.74 ng/L a 92.23 ng/L lluvias) como en sedimento (de 0 ng/g a 588 ng/g en secas y de 0 ng/g a 235 ng/g en lluvias). En agua se presentó la mayor diversidad de compuestos durante la época de lluvias, mientras que en sedimento se registró un mayor número de compuestos en secas (16 plaguicidas en ambos casos).

Fue notorio que los humedales (Laguna de Corte y Laguna Principal) a los cuales alimenta el río Cuitzmala actúan como sitios de depositación de sedimentos y de acumulación de compuestos que son arrastrados por el agua desde sitios de mayor altitud. Este hallazgo es de especial interés pues los humedales se ubican dentro de la Reserva de la Biósfera "Chamela-Cuixmala".

De acuerdo con la normatividad mexicana vigente, entre los plaguicidas encontrados, dos están prohibidos (dieldrín y endrín), dos son de uso restringido (lindano y metoxicloro), uno se suspendió hace más de una década (DDT) y uno no está autorizado en el país (heptacloro).

No obstante, las estimaciones sobre la antigüedad de aplicación de algunos plaguicidas sugieren que el endrín, el lindano y el heptacloro son de uso antiguo, mientras que el DDT es posiblemente un compuesto que se sigue utilizando en la zona de estudio (se calculó un intervalo de cero a cuatro años).

Por otro lado, fueron bajas las concentraciones de dieldrín (la máxima de 2.53 ng/L en agua y 0.07 ng/g en sedimento) y metoxicloro (la máxima de 12.76 ng/L en agua y 6.87 ng/g en sedimento), de manera que no superaron ninguno de los límites establecidos en las guías ambientales consultadas.

No ocurrió así con las concentraciones en agua de malatión (concentración máxima, 4.05 ng/L, registrada en la Laguna Principal), DDT (concentración máxima, 1.92 ng/L, en la Vena) y la Σ DDT+DDE+DDD (concentración máxima, 65.18 ng/L, en la Laguna de Corte), las cuales, de acuerdo con las guías ambientales, representan un riesgo para la vida silvestre de la cuenca si la exposición es prolongada.

En sedimento, las concentraciones de DDT (concentración máxima, 3.07 ng/g, en la Laguna Principal) rebasaron ligeramente niveles en los cuales apenas se observan efectos sobre la biota bentónica, según las guías ambientales; en cambio, heptacloro epóxido (concentración máxima, 172.72 ng/g, en la Vena) superó niveles en los cuales ya se presentan perturbaciones pronunciadas y nocivas en la biota.

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	1
2. MARCO TEÓRICO	2
2.1 Tipos de plaguicidas.....	2
2.1.1 Plaguicidas organoclorados.....	3
2.1.2 Plaguicidas organofosforados.....	4
2.2 Los plaguicidas en el ambiente.....	5
2.3 Los plaguicidas en México y su normatividad.....	7
2.4 Métodos de extracción de los plaguicidas.....	9
2.5 Análisis cualitativo y cuantitativo de los plaguicidas.....	9
3. ANTECEDENTES	10
4. JUSTIFICACIÓN	11
5. OBJETIVOS	
5.1 General.....	11
5.2 Particulares.....	11
6. ÁREA DE ESTUDIO	12
7. MÉTODOS Y MATERIALES	
7.1 Colecta de muestras.....	17
7.2 Preparación del material.....	17
7.3 Extracción de los analitos	
7.3.1 En agua.....	18
7.3.2 En sedimento.....	19
7.4 Análisis cualitativo y cuantitativo por cromatografía de gases	
7.4.1 Condiciones cromatográficas.....	21
7.4.2 Curvas de calibración.....	22
7.5 Determinación de textura.....	23
7.6 Determinación de humedad.....	24
7.7 Análisis estadístico.....	24
8. RESULTADOS	25
8.1 Textura de los sedimentos.....	25
8.2 Análisis por sitio	
8.2.1 Sumas totales.....	26
8.2.2 Análisis de agrupamientos.....	27

8.3 Análisis por compuesto	
8.3.1 Frecuencia relativa.....	30
8.3.2 Abundancia relativa.....	32
8.3.3 Intervalos de concentración.....	33
8.4 Distribución.....	34
8.5 Comparación con guías ambientales.....	40
9. DISCUSIÓN	
9.1 Análisis espacial.....	43
9.2 Análisis temporal.....	45
9.3 Tipos de plaguicidas encontrados.....	46
9.4 Frecuencia y abundancia relativa.....	48
9.5 Distribución.....	50
9.6 Riesgos para la vida silvestre.....	52
10. CONCLUSIONES.....	55
11. RECOMENDACIONES.....	56
12. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	57
13. CARTOGRAFÍA.....	62

ANEXOS

1. INTRODUCCIÓN

Desde principios del siglo XIX se ha hecho un esfuerzo internacional para incrementar la productividad agrícola, principalmente con el objetivo de cubrir la demanda de alimentos de una población mundial cada vez más numerosa, de manera que actualmente es posible producir una mayor cantidad de alimentos en un área menor de terreno que en épocas anteriores.

Parte de este desarrollo se debe a la aplicación de técnicas más sofisticadas de cultivo que incluyen el riego intensivo, el uso de maquinaria pesada, la aplicación masiva de fertilizantes sintéticos, así como la selección y creación de variedades de plantas de alto rendimiento.

En particular, el uso de los plaguicidas han servido para disminuir las pérdidas en diferentes etapas de la producción de alimentos (desde la plantación hasta la recolección y el almacenamiento) ocasionadas por plagas que consumen las cosechas, malezas que invaden los sembradíos y enfermedades (por ejemplo hongos, larvas de insectos y bacterias) que deterioran los cultivos. Por otro lado, los plaguicidas también se han usado para controlar plagas causantes de enfermedades humanas, como las de insectos portadores de la malaria y el dengue.

El volumen que se usa de estas sustancias en la agricultura no es trivial, pues mientras que a nivel mundial se aplican cada año cerca de 3 mil millones de toneladas en los sembradíos (Pimentel, 2009); en México durante el 2007 se utilizaron 113 823 toneladas de plaguicidas, incluyendo insecticidas, herbicidas y defoliantes (INEGI, 2011).

Pese a los beneficios que los plaguicidas tienen para la agricultura, su uso representa una amenaza para la vida de los ecosistemas y para la salud humana, pues son compuestos altamente tóxicos que generalmente tienen una baja especificidad, esto es, ejercen sus efectos biocidas sobre más organismos para los cuales no fue destinada su aplicación en el ambiente.

Por otro lado, la estabilidad química de varios plaguicidas, traducida en una elevada persistencia en el ambiente, incrementa el deterioro ecológico debido a que ejercen sus efectos sobre la biota por un periodo de tiempo prolongado. Algunos de los impactos ambientales asociados a su uso son la eliminación de grupos funcionales de los ecosistemas, como son los depredadores de plagas, la generación de resistencia y la contaminación de los suelos y cuerpos de agua superficiales y subterráneos. Además, la salud de varias especies se ve amenazada pues está documentado que estas sustancias tienen efectos carcinogénicos, mutagénicos y teratogénicos (Early, 2004).

Es importante mencionar que los riesgos de los plaguicidas no se limitan solo a su aplicación, también incluyen las etapas de producción, almacenamiento y distribución.

En el caso de la salud humana, las intoxicaciones agudas por plaguicidas son causas importantes de morbilidad y mortalidad alrededor del mundo, en particular en los países en desarrollo donde es común que los trabajadores carezcan de los equipos y las condiciones de seguridad necesarias, así como de una capacitación adecuada, para el manejo de dichas sustancias tóxicas.

Se estima que un 3 % de los trabajadores agrícolas presentan cada año una intoxicación aguda por plaguicidas (FAO, 2002). También se calcula que en el mundo hay entre uno y cinco millones de casos de intoxicación por plaguicidas, de los cuales, 20 000 resultan mortales entre los trabajadores agrícolas (UNEP Chemicals, 2004).

En el caso de los países centroamericanos, se registró en el año 2000 una tasa promedio de intoxicación y de mortalidad de 19.5 y 2.1 por cada cien mil habitantes, respectivamente (FAO, 2002). En cuanto a México, durante el 2001 se registraron 2 532 casos de intoxicación con dichos compuestos, empero, se sugiere que esta cifra está subestimada pues quizá se trate de aproximadamente 12 656 casos (COFEPRIS-DGSA, 2002).

Esas son las causas por las cuales, desde los años sesenta, se ha incrementado la preocupación internacional por los estudiar y minimizar los impactos que provocan los plaguicidas en los diferentes ecosistemas así como en la salud humana.

2. MARCO TEÓRICO

2.1 Tipos de plaguicidas

La Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura (FAO, 2003), define a los plaguicidas de la siguiente manera: "Plaguicida es cualquier sustancia o mezcla de sustancias destinadas a prevenir, destruir o controlar cualquier plaga, incluyendo los vectores de enfermedades humanas o de los animales, las especies no deseadas de plantas o animales que causan perjuicio o que interfieren de cualquier otra forma en la producción, elaboración, almacenamiento, transporte o comercialización de alimentos, productos agrícolas, madera y productos de madera o alimentos para animales, o que pueden administrarse a los animales para combatir insectos, arácnidos u otras plagas en o sobre sus cuerpos".

Los plaguicidas se pueden agrupar de acuerdo con distintos criterios, por ejemplo por su objeto de control, su estructura química, su permanencia en el ambiente, su toxicidad y sus efectos en la salud (tabla 1).

Tabla 1. Ejemplos de clasificación de los plaguicidas.

Criterio	Clasificación
Objeto de control	Herbicida, insecticida, acaricida, fungicida, rodenticida, defoliante.
Estructura química	Organoclorado, organofosforado, carbamato, organometálico, piretroide, triazina, fenoxiacético, sulfonamida.
Permanencia	Permanente, persistente, de persistencia moderada, persistencia no moderada.
Efectos en la salud	Neurotóxico, nefrotóxico, mutagénico, hepatotóxico.

Clasificación tomada de Botello *et al*, 2005 y Valdez *et al*, 2000.

2.1.1 Plaguicidas organoclorados

Estos compuestos se caracterizan por tener uno o más anillos en su estructura y una cantidad relativamente grande de átomos de cloro en la molécula (figura 27 en anexo I), así como una baja volatilidad, lo cual les confiere estabilidad química y los hace resistentes a los procesos de degradación y estables por periodos prolongados de tiempo después de su liberación en el ambiente (Berkowitz, *et al*, 2008).

Son compuestos no polares o de baja polaridad, solubles en lípidos y grasas (de ahí que puedan ser absorbidos a través de la piel), bioacumulables y biomagnificables. La vida media de los organoclorados es variable, por ejemplo el heptacloro tiene una vida media de 1 a 4 años, mientras que el DDT (Dicloro Difenil Tricloroetano) de 3 a 10 años (Cameron *et al*, 2002).

Son compuestos de elevada toxicidad crónica, su blanco de toxicidad es el sistema nervioso central en donde interfieren con el flujo de cationes a través de los axones de las neuronas, alterando la transmisión del impulso nervioso. En los seres humano, dicho efecto se manifiesta principalmente en convulsiones, trastornos en la percepción, coordinación y función mental (CICOPLAFEST, 2004). También se sabe que pueden causar diversos tipos de cáncer además de ser disruptores del sistema endocrino (Basheer *et al*, 2002).

El DDT, por ejemplo, puede ser tóxico en animales pequeños incluso a muy bajas concentraciones. En peces, una concentración de 0.01 ppm (ng/mg) se considera tóxica pero es moderadamente tóxica para las aves (Metcalf y Luckmann, 1994). En salmones se ha encontrado que al ser alimentados con una dieta en la que se le agregan 0.064 mg/kg/día de DDT, resulta ser una dosis letal media $-LD_{50}$ (Buhler *et al*, 1969).

Entre los organismos más afectados por los insecticidas organoclorados están las aves, en las cuales puede causar que el animal no controle procesos como los latidos del corazón y la respiración provocándole la muerte (Botello *et al*, 2005).

Estas características han llevado a muchos países industrializados a prohibirlos o a restringir su uso sin embargo. En México por ejemplo se suspendió por completo el uso del DDT (que estaba permitido para el control de la malaria) en el 2000 (CEC, 2000).

2.1.2 Plaguicidas organofosforados

Son compuestos pentavalentes que tienen un átomo de fósforo unido a dos grupos R (generalmente metilos o etilos) unidos a un átomo de oxígeno (o en ocasiones a azufre) mediante un doble enlace, y a un "grupo saliente" (figura 28 en anexo I). Este último es la parte menos estable químicamente de la molécula y es la porción que se elimina cuando esta reacciona con otras sustancias y de hecho, está sujeta a vías metabólicas diferentes a los otros constituyentes. Debido a que los organofosforados son débiles químicamente, son más susceptibles a la degradación ambiental, razón por la cual, se prefieren sobre los compuestos organoclorados (Chambers *et al* 2001, Costa, 2006).

Estos compuestos tienen una toxicidad aguda y son en su mayoría lipofílicos, por lo cual, pueden penetrar a través de las superficies expuestas de los insectos (Jokanovic, 2001).

Su modo de acción es en general el mismo para insectos y mamíferos, está basado principalmente en la inhibición directa de la enzima acetilcolinesterasa, enzima responsable de la degradación de acetilcolina. La acetilcolina es un neurotransmisor importante para la transmisión de los impulsos nerviosos en el cerebro, músculos esqueléticos, y en otras partes del cuerpo. La inhibición de la acetilcolinesterasa puede resultar en una estimulación excesiva de los nervios colinérgicos (Kaloyanova, 1991).

Algunos organofosforados pueden causar otro tipo de toxicidad conocida como polineuropatía retardada inducida por organofosforados (OPIDN, por sus siglas en inglés) que aparece un par de semanas después. Este padecimiento ocurre tras la inhibición progresiva de la proteína llamada esterasa neurotóxica del sistema nervioso, así como de un proceso conocido como "envejecimiento" que implica la pérdida de un grupo ligado al átomo de fósforo, dejando un grupo fosforilo cargado negativamente y unido a la esterasa (Costa, 2006).

Las manifestaciones por la intoxicación de estos compuestos en los humanos pueden ser: vómito, calambres de los músculos, trastornos del ritmo cardiaco, abundante secreción bronquial, conducta psicótica, pérdida de conciencia, cosquilleo en las manos y los pies seguido por la pérdida de sensibilidad, flacidez en los músculos esqueléticos de las extremidades, entre otros (CICOPLAFEST, 2004; Costa, 2006).

A pesar de su toxicidad aguda, por su baja persistencia en el ambiente, los organofosforados son compuestos que han reemplazado a los plaguicidas organoclorados desde hace varias

décadas. En México como en otros países se utilizan ampliamente y a la fecha constituyen más de la tercera parte de los plaguicidas en el mercado (González, 2003).

2.2 Los plaguicidas en el ambiente

La distribución y el tiempo de permanencia de los plaguicidas en el ambiente, y con ello su potencial de contaminación, dependen de las propiedades físico-químicas de la sustancia y de las condiciones ambientales en las que se encuentren. Los principales procesos que afectan la distribución de acuerdo con Fishel, 1997; White, 1997; Theng *et al*, 1999; Srivastava *et al*, 2009, se describen a continuación:

Adsorción- Es el proceso mediante el cual los plaguicidas se unen a la superficie de las partículas del suelo o los sedimentos, se acumulan en esta matriz y evitan su lixiviación. Dependiendo de las propiedades de la superficie del adsorbente y de la carga de los plaguicidas, existen diferentes mecanismos posibles de adsorción como son los puentes de hidrógeno y el intercambio iónico. En el proceso también influyen el tipo de compuesto, el contenido de humedad, el pH y la textura del suelo. Para muchos plaguicidas, el contenido de materia orgánica de los suelos y sedimentos es la propiedad más importante en el grado de adsorción, de manera que se adhieren fuertemente cuando el contenido de materia orgánica y arcillas es alto; contrario a lo que sucede cuando hay arenas, en las cuales la adhesión es débil.

Transporte- Hay varias vías por las cuales los plaguicidas pueden moverse de una zona a otra zona.

Mediante la volatilización los plaguicidas se transforman en gas y subsecuentemente se incorporan a la atmósfera desplazándose lejos del lugar en el que fueron aplicados. Algunos factores que incrementan la volatilización son las altas temperaturas y el movimiento del aire. Un compuesto fuertemente adsorbido al suelo es menos propenso a ser volatilizado, como es el suelo seco.

La escorrentía es el movimiento lateral de los plaguicidas en agua sobre una superficie inclinada y depende de factores como la inclinación del terreno, la erosionabilidad, la textura y la cantidad de humedad del suelo, así como de la cantidad de agua de lluvia o de irrigación.

La lixiviación es el movimiento de los plaguicidas a través del suelo ya sea hacia abajo o hacia los lados, y está determinado tanto por las características del suelo como por las del compuesto; un plaguicida retenido fuertemente por las partículas del suelo es menos propenso a lixivarse. La solubilidad es un factor importante a considerar pues un compuesto soluble en agua puede moverse conjuntamente con el líquido y distribuirse más ampliamente. La vida media del plaguicida también influye en este proceso ya que un compuesto que se

degrade rápidamente es menos propenso a infiltrarse. Entre las características del suelo que son necesarias considerar están la textura, la permeabilidad y el contenido de materia orgánica.

La absorción es el movimiento de los plaguicidas hacia las plantas o animales. En el caso de las zonas no permeables, la incorporación del plaguicida depende de la solubilidad que tenga en el agua mientras que en las zonas permeables depende más de la solubilidad en los lípidos.

El transporte también depende de la presentación comercial del plaguicida, por ejemplo, aquellos que se encuentran en forma de polvo o aerosoles son más susceptibles de ser transportados por el aire. Incluso después de la aplicación de un plaguicida, la sustancia adsorbida en las partículas de suelo puede ser transportada junto con el suelo erosionado y el viento (Sullivan *et al*, 2005).

Degradación- En el ambiente, los plaguicidas son susceptibles de sufrir reacciones químicas, físicas y biológicas que los transformen en otros compuestos.

La degradación microbiológica ocurre principalmente en el suelo, donde hay una amplia diversidad de microorganismos como hongos y bacterias que degradan los compuestos orgánicos mediante enzimas y los utilizan como fuente de carbono y energía. Esta degradación es más susceptible de realizarse cuando las condiciones del suelo permiten una alta actividad microbiana, por ejemplo un alto nivel de humedad, suficiente aireación del suelo y un alto contenido de materia orgánica. La temperatura también afecta la presencia de varios microorganismos.

No obstante, en ciertas condiciones, la adsorción de los plaguicidas a las arcillas y a la materia orgánica los hace menos accesibles a algunos microorganismos y ocasiona una menor tasa de degradación microbiana (Anjum *et al*, 2012).

Por su parte, las reacciones químicas que degradan a los plaguicidas están determinadas por factores como la temperatura, el pH del suelo y el tipo de unión a éste, así como las propiedades de los compuestos. En el agua y los sedimentos, la hidrólisis y las reacciones de óxido-reducción de los plaguicidas son procesos bastante comunes. En la fotodegradación, la intensidad de la luz, el método de aplicación y las propiedades del plaguicida influyen en la pérdida del compuesto.

Es importante mencionar que la degradación no implica la eliminación o la neutralización de los plaguicidas en el ambiente; en varios casos lo que sucede es la transformación a subproductos también tóxicos, en ocasiones más que los originales.

2.3 Los plaguicidas en México y su normatividad

En México, el empleo de plaguicidas destinados a la agricultura comenzó a finales del siglo XIX, algunos de estos compuestos fueron: arseniato de plomo, arsénico blanco, ácido cianhídrico, aceto-arsenito de cobre, ácido carbólico, ácido fénico y sulfato de cobre con cal viva (Restrepo, 1988).

Pronto se convirtieron en la estrategia más importante para lograr altas cosechas y en la medida más rentable para los intereses económicos del productor, de manera que para la década de los cuarenta se incrementó el número de plaguicidas importados al país así como la fabricación y la formulación local de numerosos compuestos (Restrepo, 1988).

En 1947 se produjo el primer insecticida inorgánico (arseniato de cobre), mientras que para 1959 comenzó la producción de los organoclorados (como el Dicloro Difenil Tricloroetano o DDT y el Hexacloro benceno o HCB) y tiocarbamatos, además de la importación de 165 plaguicidas provenientes de diferentes países (González, 2003; Restrepo, 1988). Posteriormente, para la década de los setenta se inició la producción de algunos compuestos organofosforados: etil paratión, metil paratión y malatión (Narro, 1979).

El uso de los plaguicidas se incrementó considerablemente a partir de la década de los cincuenta cuando la cantidad, según González (2003), era de aproximadamente diez mil toneladas por año y para 1995, ya había aumentado hasta cerca de las 120 mil toneladas. De acuerdo con registros más actuales (INEGI, 2011), la cantidad de plaguicidas parece mantenerse, con aproximadamente 113 mil toneladas (entre insecticidas, herbicidas y defoliantes).

En 1988 se creó la Comisión Intersecretarial para el Control del Proceso y Uso de Plaguicidas, Fertilizantes y Substancias Tóxicas (CICOPLAFEST), organismo que desde entonces reúne en un catálogo las substancias que se utilizan (o que se emplearon) en México.

González (2003) hizo una comparación entre los catálogos de 1988 y 1996 sobre los insecticidas autorizados de diferentes grupos de plaguicidas. Encontró que había cuatro familias químicas con un mayor registro de compuestos: organofosforados, carbamatos, piretroides y organoclorados; mientras que el resto de los compuestos formaron un grupo menor. También reportó que los organofosforados fueron el grupo mejor representado en ambos periodos, mientras que el número de piretroides autorizados aumentó de manera importante y el grupo de los organoclorados disminuyó.

A pesar de que esta información data de hace quince años, los resultados coinciden con un estudio realizado por González-Arias (2010) en el estado de Nayarit entre el 2007 y 2008, en el cual se analizó el patrón de uso y venta de plaguicidas en dicho estado. Los resultados arrojaron que los insecticidas fueron los plaguicidas más frecuentemente utilizados y dentro

de este grupo, según menciona el estudio, los productos que más se vendieron fueron los organofosforados, seguidos de los piretroides, carbamatos y organoclorados.

El último catálogo disponible al público en el 2004, registra alrededor de 400 compuestos (CICOPLAFEST, 2004).

Si bien en el país hay varias Normas Oficiales Mexicanas (NOM) para regular aspectos de las etapas del proceso de obtención, elaboración, fabricación, envasado, etiquetado, almacenamiento, transporte, comercialización, uso y aplicación de los plaguicidas; no hay normas que establezcan los límites máximos permisibles de estos compuestos en los diferentes cuerpos de agua, ni criterios concretos que regulen su elaboración o importación en el país. El único instrumento que establece límites permisibles en agua para algunos plaguicidas es la NOM-127-SSA1-1994 "Agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización" (DOF, 1996). En la tabla 2 se muestran los plaguicidas para los cuales hay un límite permisible en la normatividad mexicana.

Tabla 2. Límites permisibles de plaguicidas establecidos en la NOM-127-SSA1.

Compuesto	Límite permisible (µg/L)
aldrin y dieldrin (separados o combinados)	0.03
clordano (total de isómeros)	0.2
DDT (total de isómeros)	1.0
gamma-HCH (lindano)	2.0
hexaclorobenceno	1.0
heptacloro y heptacloro epóxido	0.03
metoxicloro	20.0
2,4-D	30.0

En la tabla 3 se mencionan los plaguicidas prohibidos o restringidos oficialmente en México desde 1991 (DOF, 1991; CICOPLAFEST, 2004).

Tabla 3. Plaguicidas prohibidos y restringidos en 1991.

Prohibidos	Restringidos
acetato o propionato de fenil mercurio; ácido 2,4,5-T;	
aldrin; cianofos; cloranil; DBCP; dialifor; dieldrin;	aldicarb, dicofol, forato, lindano,
dinoseb; endrin; erbón; formotión; fluoracetato de sodio;	metoxicloro, mevinfos, paraquat,
fumisel; kepone; mirex; monuró; nitrofén; scharadán y	pentaclorofenol, quintozeno, DDT.
triamifos	

2.4 Métodos de extracción de los plaguicidas

Existen varios métodos para extraer los plaguicidas presentes en matrices ambientales (como agua, sedimentos o suelos); en el presente estudio se utilizó la Extracción en Fase Sólida (EFS), también llamada extracción líquido-sólido.

La EFS es una técnica en la que se hace pasar muestra líquida o gaseosa por una matriz, generalmente compactada en una pequeña columna de plástico (llamada fase sólida o estacionaria), que adsorbe de manera selectiva los analitos de la muestra. Después los analitos se eluyen utilizando una pequeña cantidad de un disolvente extractor, con el que interaccionan más fuertemente que con la fase estacionaria. Esto permite un cambio de matriz del analito y la concentración de la muestra. A diferencia de la cromatografía que separa diferentes moléculas, la EFS separa grupos de moléculas con propiedades químicas similares (Dean, 1998).

Las diferentes fases estacionarias se clasifican según el tipo de interacción que establezcan con los analitos. En este trabajo se utilizó la extracción en fase reversa en la cual, los grupos funcionales no polares de la matriz adsorbente retienen compuestos apolares o de baja polaridad.

Por otro lado, cuando la muestra por analizar es suelo o sedimento se requiere utilizar otros tipos de métodos. Uno de ellos es la Extracción Asistida por Microondas (EAM). En esta técnica se utiliza energía en forma de microondas para calentar los disolventes que estén en contacto con una muestra y liberar los analitos que contenga. La EAM se realiza en cartuchos especiales, los cuales pueden calentarse a elevadas temperaturas con el fin de acelerar la transferencia de los analitos hacia el disolvente. En contraste con los antiguos métodos de extracción, la EAM permite la reducción del volumen de los disolventes orgánicos empleados para la extracción y el procesamiento de múltiples muestras (Sparr y Björklund, 2000).

2.5 Análisis cualitativo y cuantitativo de los plaguicidas

Uno de los métodos más utilizados para conocer la identidad y la concentración de los plaguicidas en una muestra es la Cromatografía de Gases (CG). En ésta se hacen pasar los analitos en forma gaseosa a través de una columna arrastrados por un gas inerte, llamado fase móvil, que no interacciona químicamente con ellos y registrados en la sección final por un detector. La fase estacionaria, corresponde a la columna, un capilar de varios metros de largo, que en muchos casos tiene las paredes recubiertas por un líquido –puede ser vidrio o sílice fundida-, en donde se adsorben los analitos (Braun, 1987).

En la CG, si un analito presenta afinidad con la fase estacionaria permanece más tiempo en ella y por lo tanto, su movimiento a través de la columna será retardado con respecto a otro

que interactúe en menor grado con la fase estacionaria y permanezca más tiempo en la fase gaseosa. La separación en la CG depende de la temperatura por lo cual, durante el proceso es común variar este parámetro. Además es indispensable mantener la muestra como vapor por lo cual se mantienen generalmente temperaturas por encima del punto de ebullición (Braun, 1987).

3. ANTECEDENTES

Montes-Nava (2008, en documento no publicado) analizó muestras de agua en diferentes localidades a lo largo de la cuenca del río Cuitzmala, colectadas en la época de lluvias y secas durante el periodo 2007-2008, para determinar la presencia de dieciocho plaguicidas organoclorados. El estudio fue parte del Proyecto PAPIIT IN222703-3, "Manejo del agua en la cuenca del río Cuitzmala: bases ecológicas y sociales para un manejo integrado de cuencas". Se encontraron quince de los compuestos analizados en concentraciones por debajo del límite de detección. Las muestras se almacenaron varios meses previos a su análisis (Marisa Mazari, en comunicación personal), lo cual podría explicar las bajas concentraciones registradas en dicho estudio.

Por otro lado, como parte del Proyecto CONACyT-50955, "Desarrollo interdisciplinario de modelos conceptuales y herramientas metodológicas para el estudio de los servicios ecosistémicos", el grupo dirigido por la Doctora Elena Lazos Chavero del Instituto de Investigaciones Sociales de la UNAM recabó información sobre el tipo de insumos que los habitantes de la parte alta de la cuenca del río Cuitzmala utilizan para sus actividades agrícolas y pecuarias. Esto lo hicieron aplicando encuestas en varias localidades como San Miguel, Llano del Oro, Jirosto, Llano del Higo, La Eca, El Camalote, Jocotlán, Telpipita y Huista. En la tabla 11 del anexo II se presenta un listado de los plaguicidas (comunicación personal).

4. JUSTIFICACIÓN

Debido a los efectos nocivos de los plaguicidas en el ambiente y en la salud humana, es importante realizar estudios que proporcionen información sobre qué tipo de estos compuestos permanecen en el ambiente, cuál es su concentración y cómo se distribuyen en los ecosistemas, como ocurre con los bosques tropicales y las selvas.

En el caso de la cuenca del río Cuitzmala en el estado de Jalisco, ello adquiere mayor relevancia si se considera que dicho estado es el primer productor agropecuario del país, aportando el 10 % del PIB nacional en este sector, según estadísticas del Sistema Estatal de Información de Jalisco (SEIJAL, 2004), con aproximadamente un cuarto de su superficie dedicada a algún tipo de agricultura (INEGI, 2009).

Por otro lado, de acuerdo con los registros de la Comisión Federal para la Protección contra Riesgos Sanitarios (COFEPRIS, 2002), reportó que para el año 2001 Jalisco fue el estado que presentó el mayor número de casos de intoxicaciones por plaguicidas, con 424; siguiéndole Nayarit con 282 y Michoacán con 177 casos.

Se eligió estudiar los plaguicidas organoclorados debido su alta persistencia en el ambiente y con plaguicidas organofosforados por su elevado uso a nivel nacional. Las matrices ambientales donde se decidió estudiarlos fueron agua y sedimento, la primera debido a que es un agente que interviene de manera importante en su distribución dentro de los ecosistemas, y el segundo porque sirve como sitio de acumulación.

5. OBJETIVOS

5.1 General

Determinar la presencia de algunos plaguicidas organofosforados y organoclorados importantes en México por su amplio uso, elevado nivel de toxicidad o persistencia ambiental, en muestras de agua y sedimento del río Cuitzmala, Jalisco, durante un ciclo anual (un periodo de secas y otro de lluvias).

5.2 Particulares

- Extraer los plaguicidas mediante la Extracción en Fase Sólida y Extracción Asistida por Microondas, para agua y sedimento, respectivamente.
- Cuantificar la concentración de las sustancias tóxicas mediante cromatografía de gases.

- Analizar la distribución espacio-temporal de los plaguicidas encontrados en el sitio de estudio.
- Determinar el tipo y la proporción de las partículas que conforman los sedimentos.
- Comparar las concentraciones de los plaguicidas detectados con normas y guías nacionales e internacionales de calidad del agua y sedimento para el mantenimiento de la vida acuática.

6. ÁREA DE ESTUDIO

Características generales- El río Cuitzmala se ubica dentro de la cuenca que lleva su mismo nombre, la cual tiene una superficie aproximada de 1080 km² y se localiza en la costa del estado de Jalisco, dentro de la región Chamela (figura 1). Es una cuenca exorreica formada por 5,452 cauces de los cuales el río Cuitzmala es la corriente principal. A cada cauce le corresponde una sub-cuenca, las dos más importantes por su cauce son las del río Jirosto y del río San Miguel, con una superficie de 204 y 219 km² respectivamente (Meléndez, 1999; Saldaña, 2008). La cuenca se ha dividido en tres zonas funcionales: cuenca alta, media y baja, para tener un mejor entendimiento de los procesos que ocurren en ella (figura 2).

Río Cuitzmala- Tiene una longitud aproximada de 105 km y nace en las estribaciones del cerro Bramón. Desciende desde una altitud de 1500 msnm con el nombre de Río Jirosto, el cual es el afluente principal en el municipio de Purificación. Aguas abajo recibe el afluente del río San Miguel en la localidad de El Chino para después confluir con el arroyo Tene. A partir de este último aporte se le conoce como río Higuierillas y escurre con dirección sur para finalmente descargar sus aguas en el Océano Pacífico, a 5 km al sureste de Punta Farallón (Meléndez, 1999; Piña, 2007).

En su desembocadura, el río Cuitzmala alimenta a dos humedales denominados Laguna de Corte y Laguna Principal (figura 2) ubicadas dentro de la Reserva de la Biósfera "Chamela-Cuixmala" (Meléndez, 1999).

Clima- En la cuenca se presentan tres climas pertenecientes al grupo A, es decir, tropical lluvioso con temperatura media del mes más frío mayor a 18 °C (García, 1988). De acuerdo con García *et al* (2002), se reconocen cuatro temporadas en la costa central del Pacífico mexicano. La primera es una primavera seca, que abarca parte de marzo hasta mayo, caracterizada por tener los valores más altos de radiación, una gran oscilación térmica diaria y

los valores mensuales más bajos de humedad atmosférica y precipitación. La segunda estación es el inicio de lluvias que se da durante junio y julio, presentando valores altos de radiación neta (aquella que no se refleja y permanece en la Tierra). La tercera estación es la época de lluvias propiamente dicha; abarca desde agosto hasta octubre y en ella se dan las mayores temperaturas del aire, valores bajos de radiación incidente (aquella que llega hasta la superficie terrestre), la mayor humedad relativa atmosférica y la mayor cantidad de lluvias, asociadas principalmente al efecto de los ciclones tropicales. Por último, la temporada invernal, de noviembre hasta parte de marzo, presenta los valores más bajos de radiación neta, las temperaturas atmosféricas más bajas y las últimas lluvias de temporada.

Unidades socioecológicas- De acuerdo con Maass, *et al* (2005) en la región de Chamela están definidas ocho unidades socioecológicas, de acuerdo con diferentes condiciones biofísicas y uso del suelo.

- Bosque tropical caducifolio (BTC). Puede encontrarse prácticamente sin perturbaciones por grandes manchones en terrenos accidentados, la mayoría entre 0 y 300 msnm.
- Pastizales en laderas- Esta vegetación obedece a la transformación del bosque a pasturas, uso dominante del suelo en la región.
- Bosque tropical sub-caducifolio (BTSC). Se encuentra en terrenos aluviales y asociado a arroyos efímeros o permanentes, donde hay condiciones de mayor humedad.
- Zonas aluviales con agricultura. La mayor parte del BTSC en las zonas aluviales se han transformado a terrenos agrícolas. En los parches hay una agricultura intensiva en la cual se usa maquinaria pesada, irrigación y fertilización.
- Bosque templado. Se encuentra en la cima de la cuenca del río, arriba de los 1000m de elevación.
- Humedales, y ecosistemas marinos y costeros. Incluye los manchones de dunas de arena nativas, manglares y pequeñas lagunas costeras.
- Establecimientos urbanos. La mayor parte de las personas vive en pueblos con menos de 1000 habitantes ubicados a lo largo de la región.
- Línea costera. Es donde se concentra la actividad turística.

Actividad agrícola y pecuaria- López-Tapia (2008) calculó que la superficie empleada con fines agrícolas en la cuenca es de 120 km², lo que representa el 11 % de la cuenca. Una superficie pecuaria de 286 km², es decir el 26 % y 676 km² permanecen con vegetación natural, el 62 % de la superficie total.

Población.- Las poblaciones de la cuenca pertenecen a los municipios de La Huerta (municipio costero) y Villa Purificación, siendo las localidades más importantes por el su tamaño poblacional y PEA (Población Económicamente Activa): Emiliano Zapata, Francisco Villa y San Miguel. El resto de las localidades de la cuenca son muy pequeñas, con poblaciones promedio menores a 200 habitantes, las cuales se encuentran dispersas, localizadas próximas a arroyos y comunicándose entre sí a través de extensas brechas sobre áreas onduladas de selva baja y mediana (Meléndez, 1999).

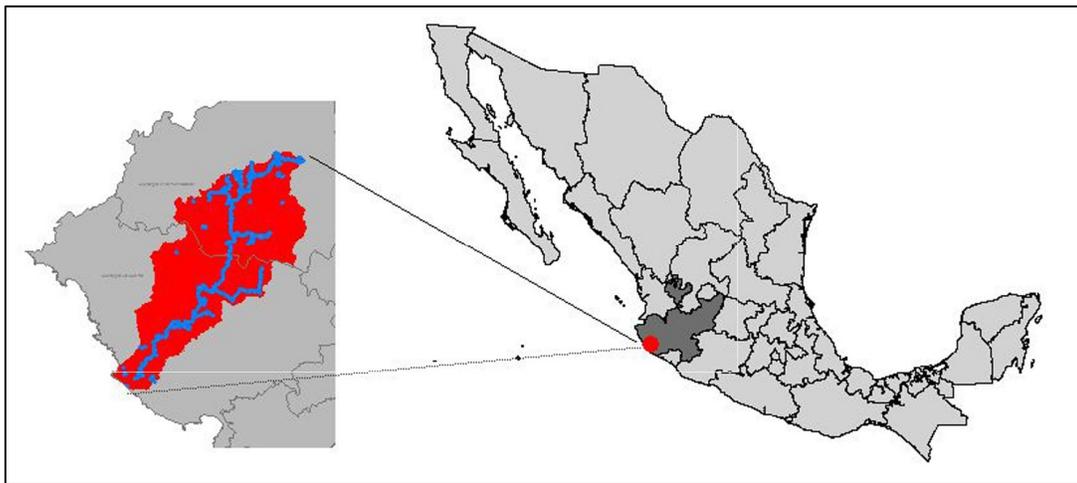


Figura 1. Localización de la cuenca del río Cuitzmala.

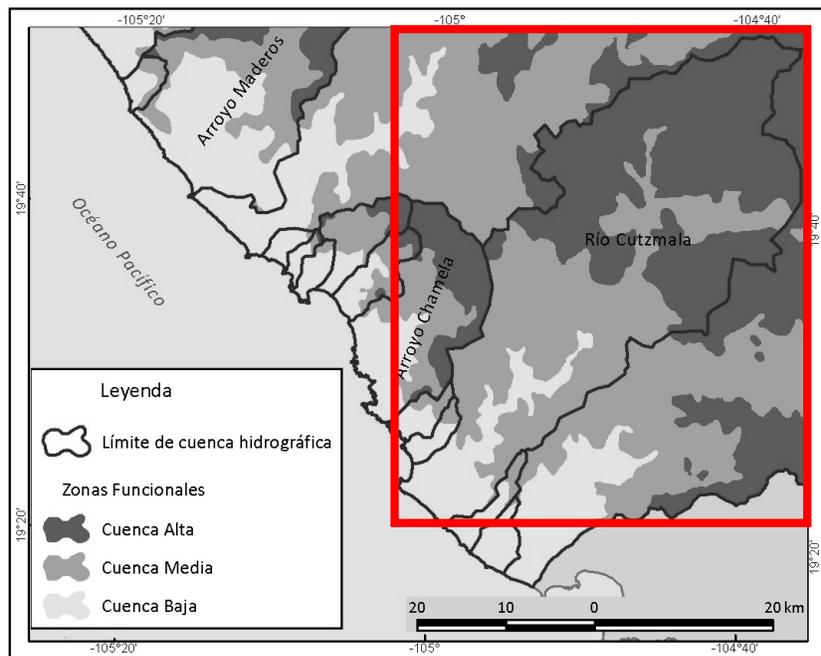


Figura 2. Mapa de las zonas funcionales de la cuenca del río Cuitzmala (Cotler, 2010)

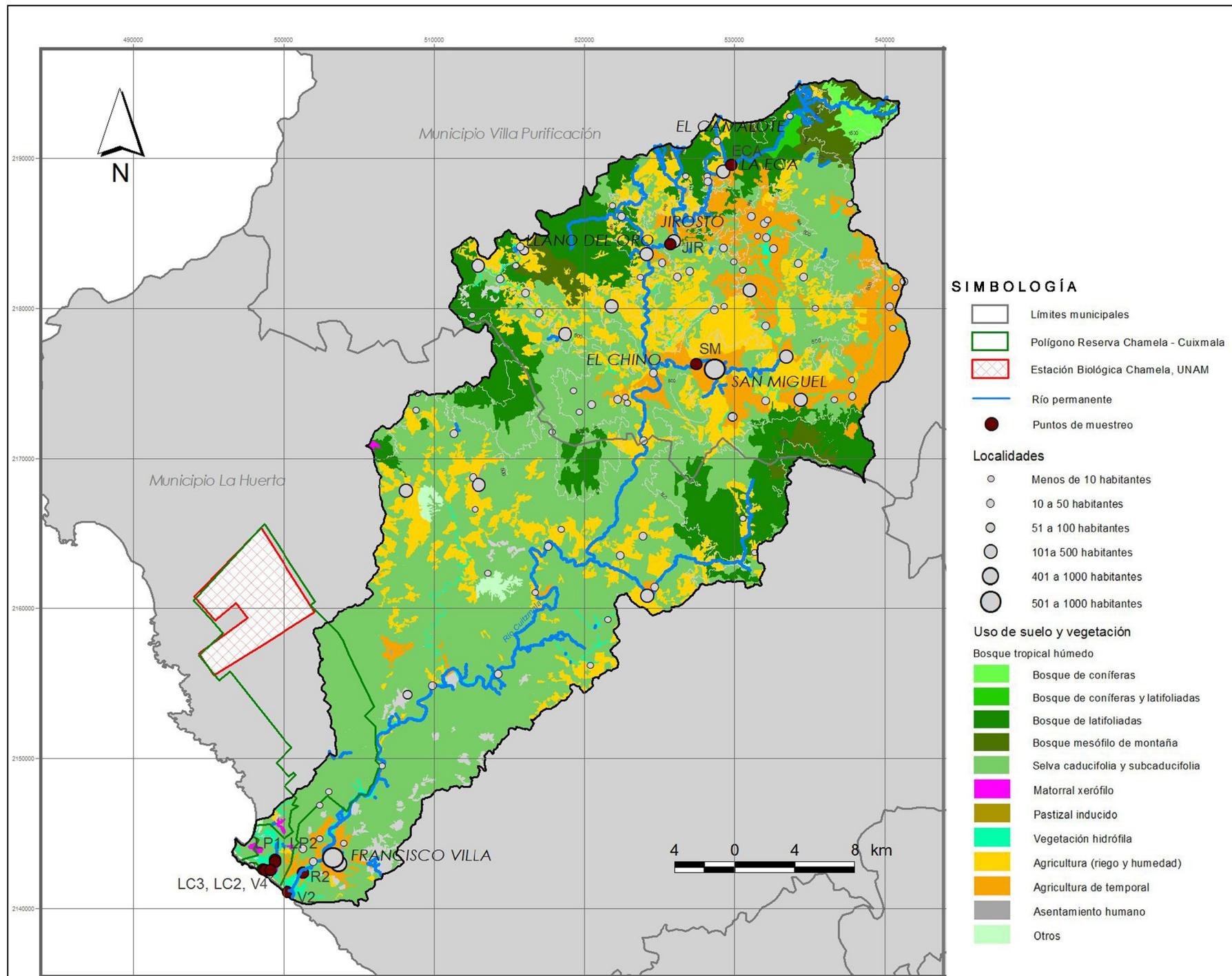


Figura 3. Cuenca del río Cuitzamal con uso de suelo y vegetación (De los rRíos, 2011).



Figura 4. Humedales de la cuenca del río Cuitzmalá (De los Ríos, 2011).

7. MÉTODOS Y MATERIALES

7.1 Colecta de muestras

Se colectaron por triplicado muestras de sedimentos superficiales y de agua en diez sitios del río Cuitzmala en dos épocas distintas: estiaje (mayo, 2010) y lluvias (septiembre, 2010). Los criterios para escoger los sitios de muestreo se basaron en los trabajos de Bonilla (2007) y López-Tapia (2008), ver figuras 3 y 4, éstos contemplaron algunos afluentes tributarios permanentes del río Cuitzmala, que fueran sitios representativos de la cuenca y accesibles (tabla 4). La altitud se tomó con GPS *in situ*.

Las muestras de agua se tomaron en botellas de vidrio color ámbar de 1 L sumergidas entre 30 a 50 cm desde la superficie, de acuerdo con Hildebrandt *et al* (2006). Para obtener los sedimentos superficiales se utilizó una draga tipo Eckman, con una espátula metálica se tomó una alícuota del centro de la draga y se transfirió a frascos de vidrio color ámbar de 250 mL, como lo recomienda la USEPA (2001).

Todas las muestras fueron puestas inmediatamente en hielo y más tarde refrigeradas a 4°C. Así se mantuvieron durante el lapso entre la fecha de colecta y el análisis en el laboratorio, que en el primer muestreo duró diez días y en el segundo fue de 7 días.

Tabla 4. Sitios de colecta

Sitio	Sub-sitio	Siglas	Altitud (msnm)
Eca		ECA	523
Jirosto		JIR	439
San Miguel		SM	333
río Cuitzmala	Parte media	R2*	32
Vena	Parte media	V2	15
	Parte terminal	V4	
Laguna Principal	Orilla	LP1	3
	Centro	LP2	
Laguna de Corte	Centro	LC2	5
	Orilla	LC3	

* R2 se refiere a una parte del río Cuitzmala próxima a la desembocadura.

7.2 Preparación del material

La limpieza de la cristalería, el material metálico, de teflón u otro que estuviera en contacto con las muestras se realizó de acuerdo al Procedimiento Estandarizado "Lavado de material"

desarrollado en la Unidad de Análisis Ambiental de la Facultad de Ciencias de la UNAM adaptado al de USEPA (1999).

El material se enjuagó con agua de la llave seguido por un lavado con detergente libre de fosfatos; a continuación se enjuagó con agua corriente seguido de agua destilada y se dejó secar.

Más adelante el material se enjuagó con acetona grado reactivo, la cual se dejó evaporar completamente a temperatura ambiente. Se colocó el material en el horno a 200°C por dos horas (excepto el material volumétrico) y se dejó enfriar. A continuación las paredes internas de los recipientes se limpian con hexano grado reactivo y se dejó evaporar a temperatura ambiente. El material ya limpio y seco se guardó cubriéndolo con papel aluminio.

7.3. Extracción de los analitos

Todos los disolventes utilizados fueron grado HPLC (Tecsiquim®). El sulfato de sodio anhidro granulado grado ACS (Sigma-Aldrich®). Esta sal fue previamente tratada en mufla a 300 °C por 4 hrs y almacenada en frasco de vidrio a temperatura ambiente en cápsula de desecación.

7.3.1. En agua

El método utilizado se tomó de Alcántara-Concepción *et al* (en prensa) con adaptaciones de Zhang *et al* (2002a) y Zhang *et al* (2002b). La síntesis se muestra en la figura 5.

Las muestras de agua se filtraron bajo vacío con filtros de microfibra de vidrio (Whatman®), -poro de 1.6 µm- para retirar los sólidos suspendidos. Todas las botellas se almacenaron a 4 °C hasta el tratamiento sucesivo.

Para la extracción se utilizó el método de Extracción en Fase Sólida. Para ello se montó un sistema que consistió en un Manifold de vacío (Chromabond®) acoplado a una bomba de vacío al cual se le montaron los cartuchos ENVI-18 (Supelclean®). Los cartuchos se lavaron con 5 mL de acetato de etilo y se acondicionaron con 2 x 5 mL de metanol seguidos de 2 x 5 mL de agua ultrapura. La muestra de agua se hizo pasar al vacío por los cartuchos a un flujo aproximado de 6 mL/min. Después de la extracción los cartuchos se eluyeron con 7 mL de acetato de etilo. A continuación, el agua se retiró de los extractos con sulfato de sodio anhidro. Los extractos se redujeron a un volumen aproximado de 300 µL con corriente de nitrógeno puro en baño María a 25° C. Posteriormente, los extractos se transfirieron a viales con inserto y se añadió a cada uno una alícuota de 50 µL de una mezcla (200 ng/mL) de los estándares internos: 1-bromo-2-nitrobenceno y Trifenilfosfato, organoclorado y organofosforado respectivamente. La disolución se evaporó nuevamente hasta un volumen de 100 µL.

Todas las muestras se almacenaron a una temperatura de -60°C hasta su postratamiento. Los blancos del método también fueron sometidos a los mismos tratamientos.

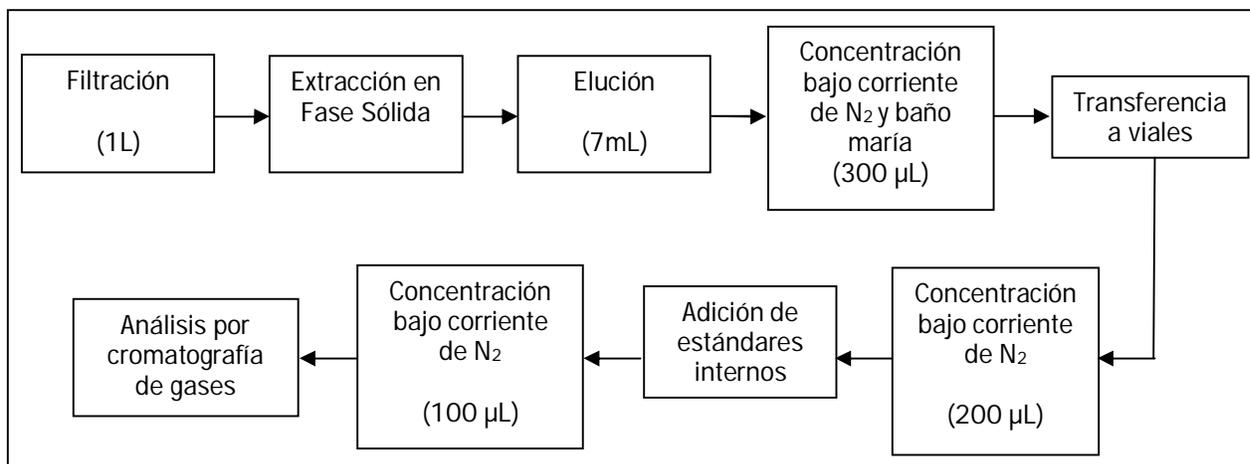


Figura 5. Procedimiento de extracción de analitos en agua.

7.3.2. En sedimento

Los sedimentos se filtraron con filtros de papel grado cualitativo (Whatman®) en un embudo de porcelana para retirar el exceso de agua y se homogeneizaron. Posteriormente, se tomaron seis gramos de sedimento (peso húmedo) de cada triplicado y se secaron con 20 g de sulfato de sodio anhidro con ayuda de un mortero de porcelana.

La extracción se hizo mediante Extracción Asistida con Microondas de acuerdo con el método desarrollado por Alcántara-Concepción *et al*, (en prensa) que se describe a continuación (ver figura 6):

El sedimento seco se colocó en vasos de teflón PFA o perfluoroalcoxi-etileno (Green Chem®) de un microondas MARS-X (CEM®). Se añadió a cada vaso 25 mL de acetato de etilo (Liu *et al*, 2004) y gránulos de cobre (Sigma-Aldrich, $\geq 99.8\%$), para eliminar las interferencias con azufre (Bowadt y Johansson, 1998). Las condiciones de extracción fueron las siguientes: 10 minutos de espera hasta llegar a 110°C , que se mantuvo durante 15 minutos, con una energía máxima de 1200 Watts y una presión de 200 psi (USEPA, 2007; Liu *et al*, 2004). Después de la extracción, los vasos se dejaron enfriar hasta temperatura ambiente.

El extracto se filtró con filtros (Whatman®) de papel grado cualitativo y se colocó en matraces de ebullición de fondo plano (Liu *et al*, 2004). Los vasos se enjuagaron con 3 mL más de acetato de etilo. La disolución extraída se evaporó a sequedad en rotavapor (Heidolph®) y se redisolvió en 3 mL de una mezcla 25:75 de acetato de etilo y hexano (Concha-Graña, 2007).

La limpieza o *clean-up* del extracto se hizo vertiéndolos en cartuchos de fase sólida LC-Si (Supelclean®) montados en el Manifold, previamente tratados 5 mL de acetato de etilo y 5 mL de hexano, para eliminar posibles interferencias y acondicionarlos (Barriada-Pereira, 2004). Después se agregaron 2 x 2 mL de la mezcla de acetato de etilo y hexano. Los 7 mL resultantes se evaporaron con una corriente de nitrógeno en baño maría a 25°C hasta un volumen de 100 µL (Zhang *et al*, 2002a).

Todos los extractos se transfirieron a viales con inserto y se añadió a cada uno una alícuota de 50 µL de una mezcla (200 ng/mL) de los estándares internos: 1-bromo-2-nitrobenceno y trifenilfosfato, organoclorado y organofosforado respectivamente. La disolución se evaporó nuevamente hasta un volumen de 100 µL.

Todas las muestras se almacenaron a una temperatura de -60°C hasta su lectura en los cromatógrafos de gases. Los blancos del método fueron sometidos a los mismos tratamientos.

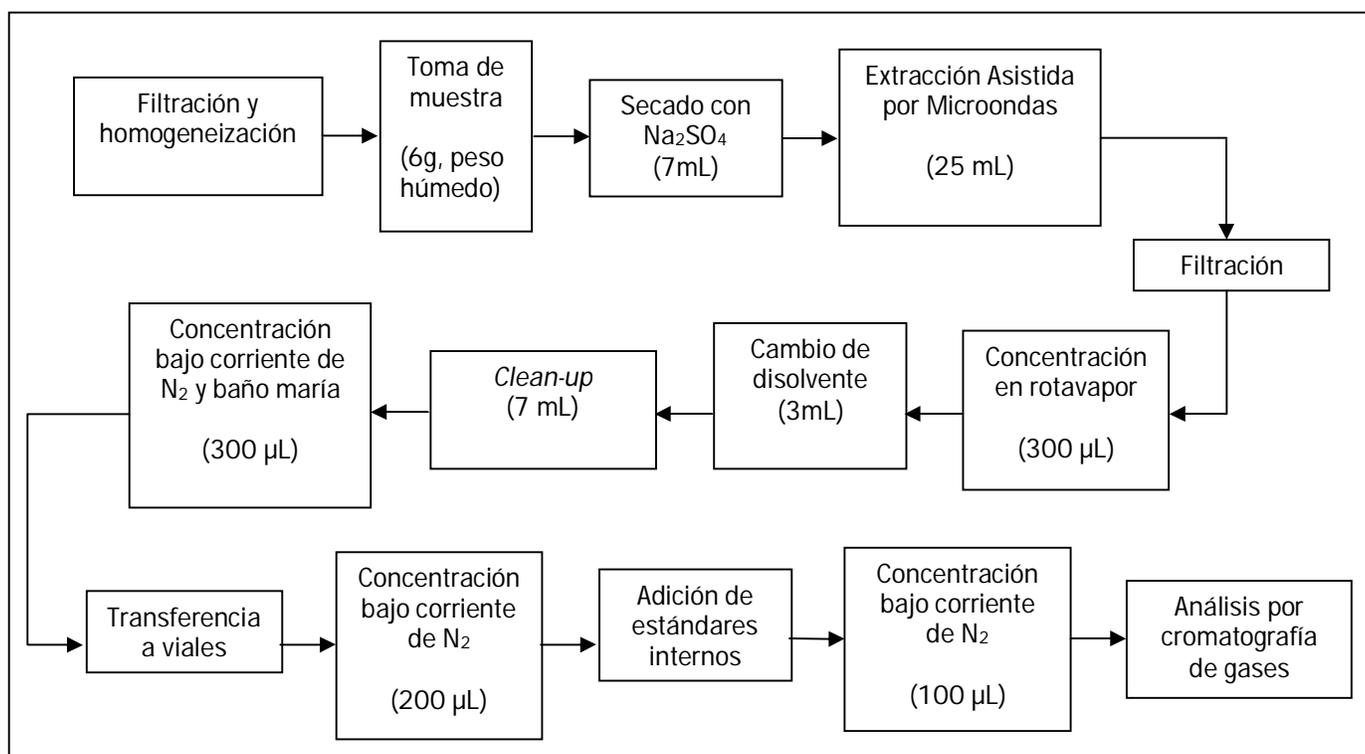


Figura 6. Procedimiento de extracción de los analitos en sedimento.

7.4 Análisis cualitativo y cuantitativo por cromatografía de gases

7.4.1 Condiciones cromatográficas

El análisis cualitativo y cuantitativo de los plaguicidas organofosforados se llevó a cabo en la Unidad de Análisis Ambiental de la Facultad de Ciencias de la UNAM. Se empleó un cromatógrafo de gases Hewlett Packard® modelo 6890, equipado con inyector automático, detector de nitrógeno-fósforo (NPD) y una columna capilar HP-5MS (Agilent®) de 30 m de longitud x 0.25 mm de diámetro interno, con recubrimiento de 0.25 µm de (5 %-fenil)-metilpolisiloxano. Se utilizó helio como gas acarreador. El modo de inyección fue *split-splitless*.

Las condiciones de trabajo durante el análisis fueron:

- Volumen de inyección: 2 µL
- Temperatura del inyector: 250° C
- Temperatura del detector: 300° C
- Temperatura máxima: 350° C

Se emplearon las siguientes rampas de temperatura:

- Condición inicial: 120° C durante 1 min
- Nivel I: 5° C/min hasta 200° C manteniendo 2 min
- Nivel II: 1.5° C/min hasta 205° C manteniendo 1 min
- Nivel III: 12° C/min hasta 305° C manteniendo 4 min
- Tiempo de análisis: 35.66 min

El análisis cualitativo y cuantitativo de los plaguicidas organoclorados se llevó a cabo en el Instituto de Ecología de la UNAM utilizando un cromatógrafo de gases marca Hewlett Packard® modelo 5890 serie II, equipado con inyector automático, detector de captura de electrones (ECD) con una fuente de energía ⁶³Ni y una columna capilar VF5-pesticides (Varian®) de sílice fundido de 30 m de longitud x 0.25 mm de diámetro interno, con recubrimiento de 0.25 µm de fenil metil silicón al 5 %. El gas acarreador fue helio y el gas auxiliar fue una mezcla de argón-metano (95 % argón, 5 % metano). El modo de inyección fue *split-splitless*.

Las condiciones de trabajo durante el análisis fueron:

- Volumen de inyección: 1 µL
- Temperatura del inyector: 250° C

- Temperatura del detector: 300° C
- Temperatura máxima: 350° C

Se emplearon las siguientes rampas de temperatura:

- Condición inicial: 110° C durante 1 min
- Nivel I: 20° C/min hasta 190° C manteniendo 1 min
- Nivel II: 2.0° C/min hasta 243° C manteniendo 1 min
- Nivel III: 30.0° C/min hasta 300° C manteniendo 0 min
- Tiempo de análisis: 36.4 min

Todos los viales primero fueron llevados al cromatógrafo con detector NDP y después al de ECD. Aquellos en los que el volumen disminuyó entre un evento y otro fueron reconstituidos a un volumen de 100 µL.

7.4.2 Curvas de calibración

La identificación y cuantificación de los analitos se hizo con base en sus tiempos de retención y el cálculo de su curva de calibración.

Para los organofosforados, se utilizaron cinco estándares individuales: diazinón y clorpirifos, 250 mg (Pestanal®); metil paratión, malatión y etoprofos, 100 mg (Pestanal®). Como estándar interno se utilizó trifenil fosfato (Supelco®).

Para los organoclorados se utilizó la mezcla estándar EPA Pesticide Mix (Supelco®, 2000 µg/L) compuesta por dieciocho plaguicidas: aldrín; α -HCH; β -HCH; γ -HCH; δ -HCH; endrín; endrín cetona; metoxicloro; endrín aldehído; heptacloro; heptacloro epóxido; dieldrín; 4,4'-DDD; 4,4'-DDE; 4,4'-DDD; α -endosulfán; β -endosulfán y sulfato de endosulfán. Como estándar interno se usó 1-bromo-2-nitrobenceno (Aldrich®).

Es importante añadir que para lograr intervalos más lineales, en algunas curvas de calibración se eliminaron algunos puntos de concentración, pero siempre se mantuvieron más de seis niveles diferentes para hacer la regresión lineal. En la figura 29 del anexo IV se muestran algunos ejemplos de las curvas de calibración utilizadas en esta tesis, los datos de calibración y cromatogramas ejemplo de los estándares de referencia (tabla 14 del anexo IV).

También se calculó el límite de detección instrumental (LD) y el límite de cuantificación (LC) para cada compuesto.

El primer parámetro es la concentración mínima del analito, estadísticamente distinguible de una señal blanco dada por el equipo, que es determinada al analizar un material certificado de

referencia. El LD es útil porque indica la concentración en la cual hay certeza de que analito esté presente en la muestra.

El segundo parámetro, el LC, como su nombre lo indica, es la concentración mínima que un equipo puede cuantificar con un nivel de confianza específico. Es útil porque arriba de su valor, hay suficiente certeza de la cantidad de analito cuantificado.

Los valores de LD y LC aparecen en la tabla 14 del anexo IV. Para esta tesis, las concentraciones de los analitos debajo del LD y del LC no fueron consideradas para los análisis.

Es necesario aclarar que varios de los analitos son productos de degradación o isómeros de otros compuestos, estos se especifican a continuación:

El hexaclorociclohexano (HCH) técnico se compone principalmente de cinco isómeros: α -HCH, β -HCH, δ -HCH, ϵ -HCH y γ -HCH; este último es el único que exhibe fuertes propiedades insecticidas y en el ambiente se puede transformar en sus isómeros (Vallero, 2003). El endosulfán es una mezcla de los isómeros α -endosulfán y β -endosulfán, los cuales se degradan en sulfato de endosulfán, entre otros (Fernández *et al*, 2004). El DDT se degrada en DDE y DDD. El heptacloro se degrada en heptacloro epóxido. El endrín se degrada en endrín aldehído y endrín cetona (Patnaik, 2010). El aldrín se degrada en dieldrín (Marco-Urrea y Reddy, 2012).

Algunas de sus propiedades físico-químicas se muestran en la tabla 12 del anexo III.

7.5 Determinación de textura

Para saber la composición de la textura de los sedimentos se hizo una mezcla compuesta de las tres réplicas de cada sitio de colecta y se siguió el método de Bouyoucos (Núñez, 2006). Las muestras se sometieron a un pretratamiento para eliminar sustancias cementantes (como carbonatos, óxidos amorfos y/o cristalinos y sales solubles) y así dispersar las partículas. En forma general, el principio de la determinación de la textura se basa en la velocidad diferencial de sedimentación de las partículas, con base en su tamaño, peso y medio en que sedimentan; durante el proceso, se mide con el hidrómetro la cantidad de sólidos en suspensión.

Para la determinación, se pesaron 50 g de sedimento seco y tamizado a 2 mm, se agregaron 100 mL de agua destilada. Según las características de las muestras se siguieron varios tratamientos: para la destrucción de los carbonatos se agregó peróxido, para la destrucción de

óxidos amorfos se agregó oxalato de amonio, para los sesquióxidos se añadió citrato de sodio y bicarbonato de sodio. La dispersión se hizo con hexametafosfato.

7.6 Determinación de humedad

La determinación de humedad en los sedimentos se hizo con el fin de reportar las concentraciones sobre peso seco de los compuestos encontrados, para ello se siguió el método gravimétrico (Núñez, 2006). De acuerdo con éste, se tomaron varias réplicas del sedimento de cada sitio muestreado; las réplicas húmedas se pesaron y posteriormente se introdujeron en el horno a 105°C hasta que el peso fuera constante (lo que implicaba la pérdida máxima de agua). El valor entre los pesos iniciales y los finales (esto es el contenido de humedad), se restó al peso de los sedimentos empleados en la sección 8.3.2 para obtener el peso seco.

7.7 Análisis estadístico

Las regresiones lineales para las rectas de calibración de los plaguicidas se construyeron utilizando el programa *Microsoft Office Excel 2007*.

Con el programa *Statgraphics Centurion XVI* se hizo un análisis *a posteriori* de agrupamiento (o *cluster*) mediante el método de Ward (que utilizó la distancia euclidiana como métrica de distancia), el cual comparó las sumas de las concentraciones de todos los plaguicidas con el tipo de compuestos registrados en cada sitio de colecta. Los datos se estandarizaron a fin de evitar que las variables tuviesen pesos muy distintos en el cálculo de la distancia.

8. RESULTADOS

Primero se muestra la composición granulométrica de los sedimentos colectados. A continuación aparecen los resultados del análisis hecho por sitio, el cual incluye la sumatoria de los plaguicidas, los análisis de varianza y los análisis por agrupamiento. Más adelante se presentan los resultados del análisis por compuesto; este apartado incluye la frecuencia relativa de aparición y la abundancia de los mismos, así como los intervalos de concentración, seguido de su distribución en la zona de estudio. Al final se reportan aquellos compuestos que superaron los límites permisibles sugeridos en las guías internacionales de calidad de agua y sedimento para la protección de la vida acuática.

Es importante mencionar que debido a la contaminación con aldrín y clorpirifos (organoclorado y organofosforado respectivamente) en las muestras blanco, se decidió no incluir estos compuestos en los análisis para no interpretar erróneamente los resultados. En la tabla 17 del anexo VI aparecen los valores encontrados en los blancos, así como ejemplos de cromatogramas de las muestras contaminadas.

8.1 Textura de los sedimentos

En la figura 7 se presenta la proporción de cada tipo de partícula en los sedimentos analizados. Los valores se reportan en la tabla 15 del anexo V.

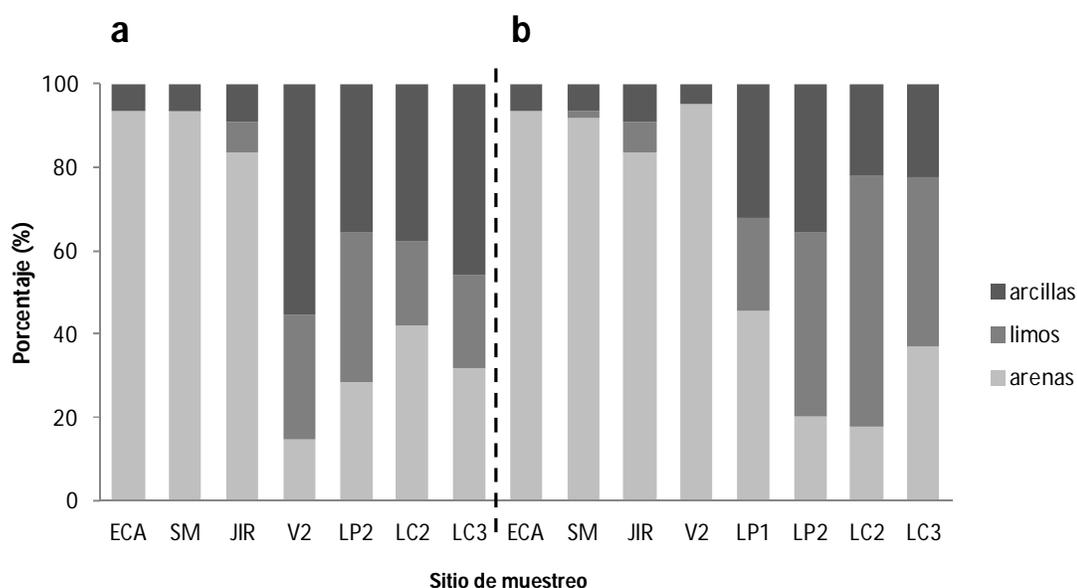


Figura 7. Distribución de los tres tipos de partículas en cada sitio de muestreo; a) secas, b) lluvias.

Los sitios de la parte alta y media de la cuenca tuvieron gran cantidad de arenas para ambas temporadas: más de 80 % de arenas y menos de 10 % de limos y arcillas. En contraste, los sitios ubicados en la parte baja de la cuenca estuvieron más dominados por los limos y las arcillas, con cantidades de entre 50 % y 85 %, lo cual indica que son sitios de depositación de sedimentos.

La parte intermedia de la Vena (V2) fue el único sitio donde hubo un cambio radical en el patrón de distribución de los tres tipos de partículas en ambas temporadas: durante el estiaje, los limos y arcillas dominaron sobre las arenas mientras que durante las lluvias este patrón se invirtió.

8.2 Análisis por sitio

8.2.1 Sumas totales

A continuación se muestra la suma total de los plaguicidas encontrados en cada sitio de colecta (los valores individuales de las réplicas aparecen en las tablas 18-22 del anexo VII).

En la figura 8 se muestra la suma total de los plaguicidas en agua (clorados + fosforados). Se observó una tendencia a que hubiera una mayor concentración de plaguicidas en la temporada de secas, a excepción de SM y R2, donde no se detectaron compuestos y la concentración fue muy baja, respectivamente; sin embargo, en lluvias se presentaron en todos los sitios la presencia de plaguicidas. Es importante señalar que durante la temporada de secas no se tomaron muestras en la parte terminal de la Vena (V4) ni en la orilla de la Laguna Principal (LP1) porque ambos sitios se añadieron hasta la segunda fase del muestreo.

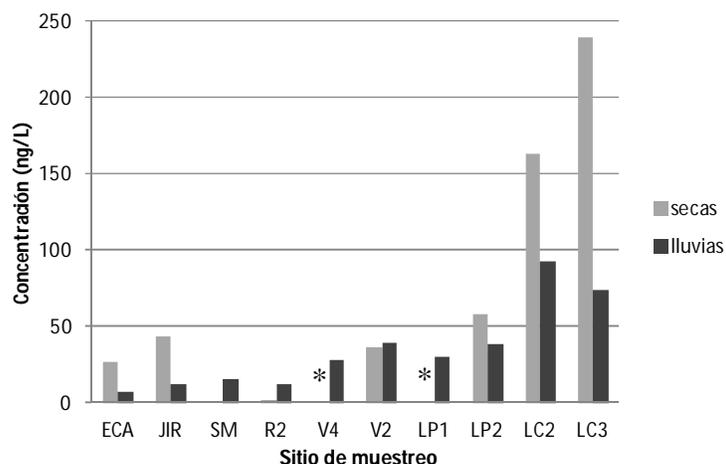


Figura 8. Suma total de plaguicidas en agua por sitio y temporada de colecta. El asterisco en V4 y LP1 indica ausencia de colecta.

En sedimento también se observó una tendencia a que se presentara una mayor concentración de plaguicidas en secas; mientras que en lluvias, a excepción de LC3, todos los sitios tuvieron presentaron concentraciones totales bajas en la mayoría de los sitios o no hubo detección (figura 9).

La Eca fue el único sitio donde no se cuantificaron analitos para ninguna temporada.

No se obtuvo muestra en el río Cuitzmala (R2) debido a una intensa corriente que impidió realizar dicha tarea y tampoco en la orilla de la Laguna Principal (LP1) porque este sitio se añadió hasta la segunda fase del muestreo.

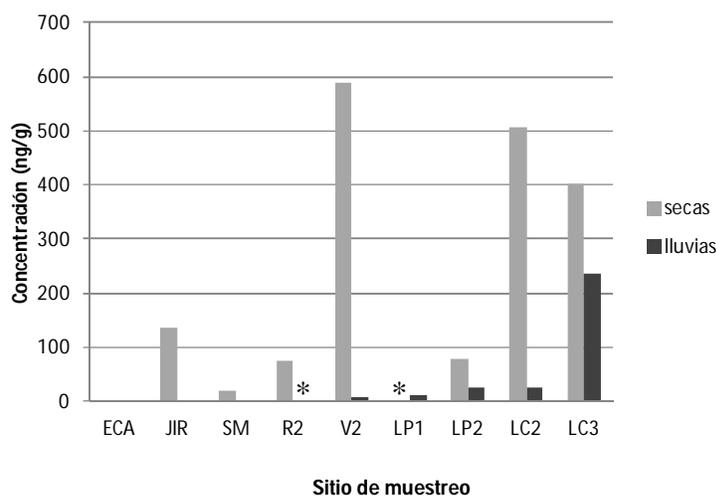


Figura 9. Suma total de plaguicidas en sedimento por sitio y temporada de colecta. El asterisco en R2 y LP1 indica ausencia de colecta.

8.2.2 Análisis de agrupamientos

Se realizó un análisis de agrupamiento o *cluster* con el método de Ward para encontrar sitios similares tanto por sus concentraciones totales de plaguicidas, como por los compuestos que tenían en común.

Los resultados arrojaron que una menor distancia euclidiana de los brazos del dendograma reflejaba una similitud debida, por un lado, a la suma de todos los compuestos en cada sitio y, por otro, al número de compuestos en común que contribuían a dicha concentración.

Todos los dendogramas se cortaron a la mitad de la distancia euclidiana total para facilitar su interpretación.

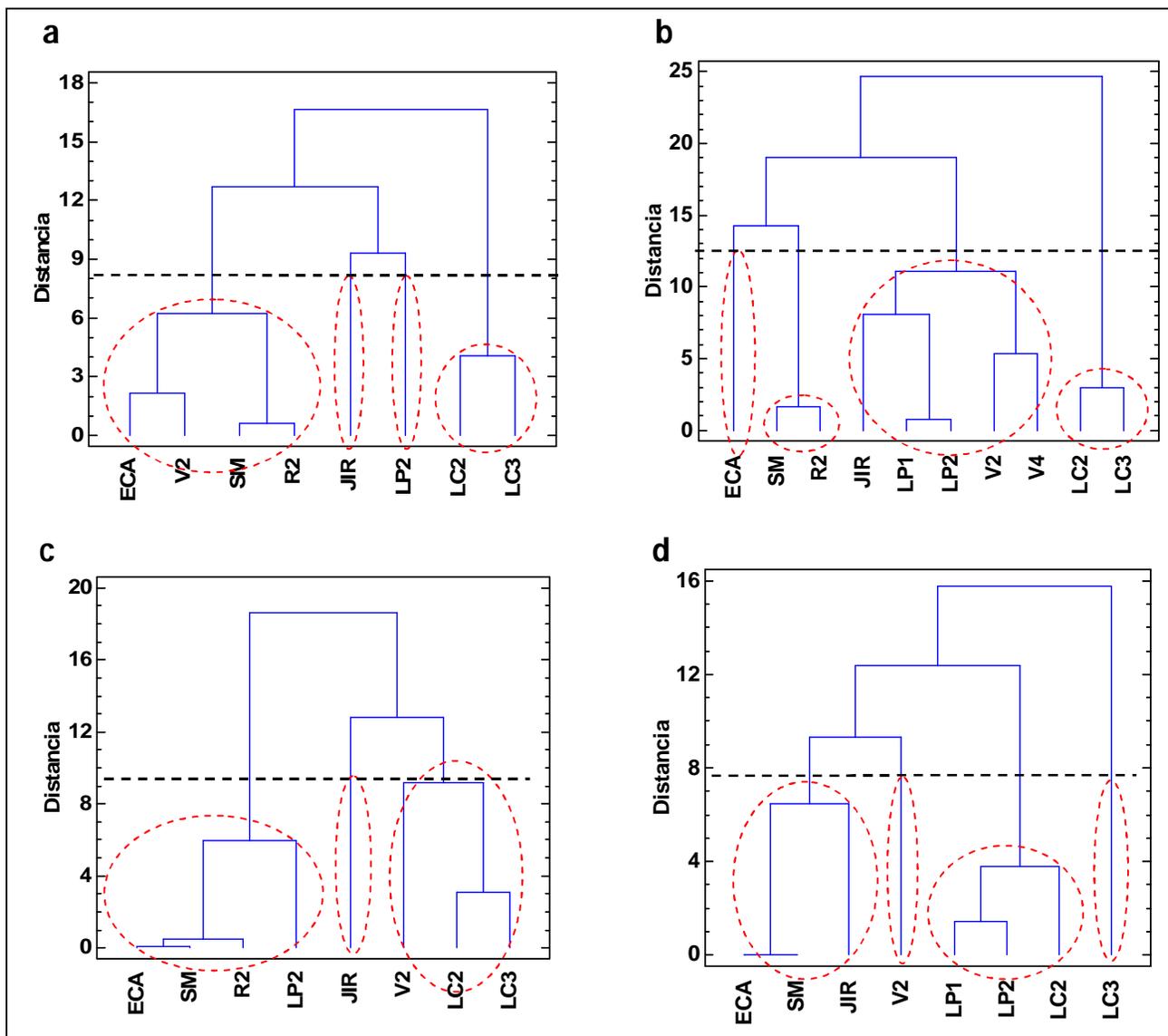


Figura 10. Dendrogramas para a) agua-secas, b) agua-lluvias, c) sedimento-secas y d) sedimento lluvias.

El dendrograma para agua-secas (figura 10, a) muestra que se forman cuatro conglomerados: 1) los de la Laguna de Corte, 2) la Laguna Principal, 3) el río Jirosto y 4) los sitios de la parte alta-media de la cuenca junto con R2 y V2.

El grupo de la Laguna de Corte (LC2 y LC3) fue el de mayores concentraciones totales y tres plaguicidas fueron los que más aportaron a las mismas (α -endosulfán, α -HCH y DDT).

La suma de todos los compuestos de la Laguna Principal (LP2) y la de Jirosto (JIR) fueron intermedias, pero en el corte los sitios quedaron separados porque tuvieron pocos compuestos en común que aportaran al nivel de concentración, lo cual se reflejó en una distancia euclidiana mayor a la del resto.

El último conglomerado tuvo las concentraciones totales más bajas y se dividió en dos subgrupos. El que se formó con San Miguel y el río Cuitzmala (SM y R2) prácticamente no tuvo presencia de plaguicidas, por lo cual su distancia euclidiana fue muy baja. En cambio, el de la Eca con la Vena (V2) presentó niveles de concentración ligeramente superiores y tres plaguicidas en común (α -HCH, DDT y malatión) que aportaron a las mismas.

El dendograma para agua-lluvias de la figura 10, b muestra que también se formaron cuatro agrupamientos: 1) la Eca, 2) San Miguel (SM) con el río Cuitzmala (R2), 3) Jirosto (JIR), la Laguna Principal (LP1 y LP2) y la Vena (V) y 4) la Laguna de Corte LC.

El grupo de Eca fue el que tuvo la menor cantidad y suma total de compuestos. Aunque San Miguel y río Cuitzmala tuvieron concentraciones ligeramente mayores, en el corte quedaron separados de la Eca porque entre ellos hay más compuestos en común (α -HCH, δ -HCH, γ -HCH y etoprofos) que contribuyen a la suma total de estos tres.

El tercer grupo tuvo sumatorias intermedias y se integró por dos subgrupos. Uno de ellos lo conformaron los subsitios de la Vena (V), que tuvieron cuatro compuestos en común (α -HCH, heptacloro, dieldrín, α -endosulfán). El otro se integró por Jirosto y por los subsitios de la Laguna Principal (JIR y LP), los cuales tuvieron concentraciones intermedias parecidas pero sólo dos compuestos en común (α -HCH y DDE) que aportaron a las concentraciones totales (lo cual se reflejó en su baja distancia euclidiana).

La Laguna de Corte fue el conglomerado con los niveles más altos niveles de concentración y una mayor cantidad de compuestos en común (α -HCH, δ -HCH, β -HCH, DDE, endrín, metoxicloro, α -endosulfán y malatión) que aportaron a la sumatoria.

El dendograma para sedimento-secas (figura 10, c) muestra que se formaron tres conglomerados: 1) el de la Eca, San Miguel (SM) y río Cuitzmala (R2), 2) río Jirosto (JIR) y 3) la Vena (V2) junto con los subsitios de la Laguna de Corte (LC).

El primero tuvo las sumatorias más bajas y se conformó por dos subgrupos: el de la Eca, San Miguel y río Cuitzmala (en los cuales hubo pocos compuestos), asociado a la Laguna Principal (LP2) con el cual solo tuvieron un compuesto en común (heptacloro epóxido) lo cual se refleja con la unión de una distancia euclidiana mayor.

Aunque Jirosto tuvo seis compuestos en común (δ -HCH, β -HCH, endrín cetona, heptacloro epóxido, α -endosulfán, sulfato de endosulfán) con los subsitios de la Laguna de Corte y la Vena, su distancia euclidiana fue relativamente grande porque su sumatoria era apenas un cuarto de la del resto (es decir, tuvo varios compuestos pero en bajas concentraciones), de manera que en el corte quedó separado.

En el tercer grupo, conformado por la Vena y la Laguna Principal, se presentaron las sumas más altas de compuestos. Aunque unidos después de haber hecho el corte, la Vena tuvo una distancia euclidiana mayor respecto a los subsitios de la Laguna de Corte porque con ellos presentó pocos compuestos en común (δ -HCH, β -HCH y heptacloro epóxido). La poca distancia euclidiana entre los subsitios de la Laguna de Corte se debió, además, por siete compuestos en común (δ -HCH, β -HCH, endrín cetona, heptacloro epóxido, α -endosulfán, sulfato de endosulfán y diazinón) que aportaron a la suma total de concentración.

Finalmente, el dendograma de sedimento-lluvias (figura 10, c) se presentaron cuatro conglomerados: 1) la Eca con San Miguel (SM), Jirosto (JIR) y la Vena (V2), 2) la Laguna Principal (LP) con un subsitio de la Laguna de Corte (LC2) y 3) un subsitio de la Laguna de Corte (LC3).

El primer grupo tuvo sumatorias de concentraciones mínimas pero ningún compuesto en común. El segundo conglomerado fue la Vena, que quedó separado por presentar una concentración total mayor ligeramente mayor que el primero.

El tercer agrupamiento presentó sumas totales intermedias y tuvieron cuatro compuestos en común (δ -HCH, DDT, heptacloro epóxido y malatión) que aportaron a las mismas.

El cuarto grupo tuvo la sumatoria más elevada y se separó del resto porque, a pesar de sus compuestos en común con el grupo anterior (δ -HCH, DDT, heptacloro epóxido), uno en particular fue el que más aportó a la concentración total (heptacloro epóxido con casi diez veces más), lo cual se reflejó en una distancia euclidiana mayor.

8.3 Análisis por compuesto

8.3.1 Frecuencia de aparición relativa

Se encontraron doce compuestos diferentes durante el estiaje, diez organoclorados y dos organofosforados. En cambio en lluvias, se registraron dieciséis compuestos (catorce organoclorados y dos organofosforados).

En la figura 11 se observa que en agua fueron pocos los compuestos que alcanzaron al menos el 50 % de frecuencia de aparición en las muestras y que la diversidad de plaguicidas fue mayor en lluvias. Además, se observa que varios compuestos mantuvieron su presencia pero no su frecuencia de aparición (ver figura 11 a y b). Por ejemplo, α -endosulfán fue el tercer organoclorado más frecuente en ambas temporadas pero en lluvias apareció en menos sitios.

Los compuestos que sólo se encontraron en una temporada fueron sulfato de endosulfán, metil paratión, etoprofos, γ -HCH, endrín, dieldrín, β -endosulfán.

Por otro lado se observa que ninguno de los organofosforados registrados rebasó el 50 % de aparición.

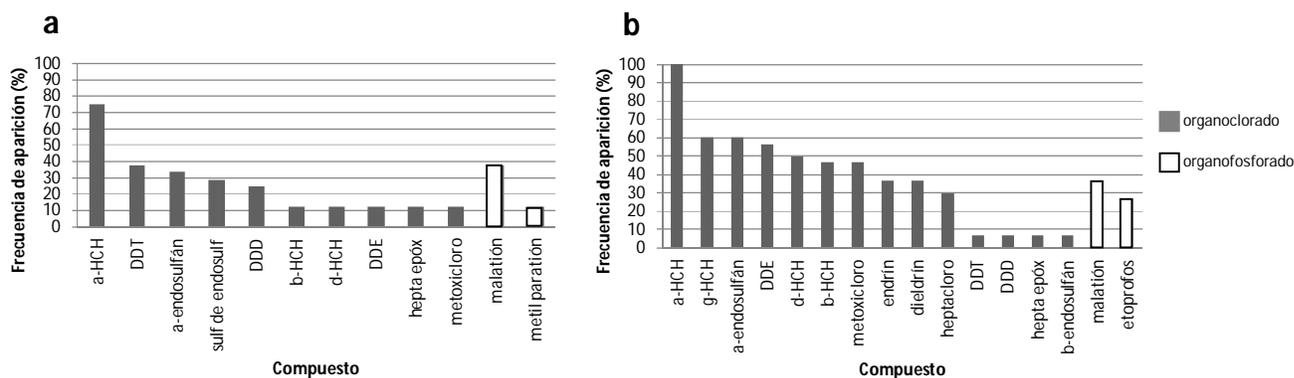


Figura 11. Frecuencia de aparición relativa de plaguicidas en agua. a) secas, b) lluvias.

En cuanto al sedimento, se encontraron dieciséis compuestos diferentes durante la época de secas (trece organoclorados y tres organofosforados) y once en lluvias (nueve organoclorados y dos organofosforados (figura 12). También se observó que la frecuencia de aparición fue baja, a excepción de tres compuestos; pero contrario a lo que ocurrió en agua, la mayor diversidad de plaguicidas se presentó en secas.

De la misma manera que el caso anterior, la frecuencia de aparición de cada plaguicida fue diferente en ambas temporadas (a excepción de sulfato de endosulfán, α -endosulfán, dieldrín, heptacloro, malatión, α -HCH, metoxicloro, β -endosulfán, DDD y etoprofos), que solo se encontraron en una.

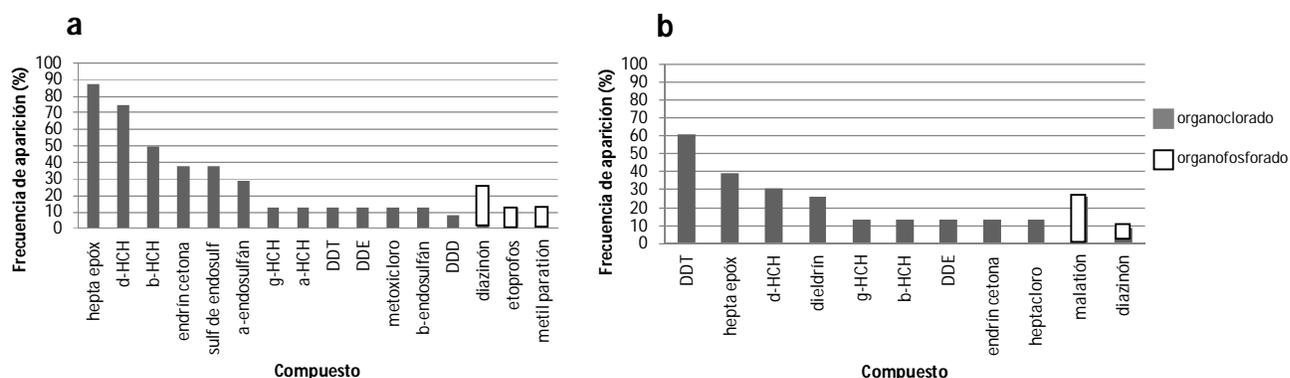


Figura 12. Frecuencia de aparición relativa de plaguicidas en sedimento. a) secas, b) lluvias.

De las figuras anteriores es posible observar que el DDT, DDE, β -HCH y el heptacloro epóxido fueron los compuestos presentes tanto en ambas matrices como en ambas temporadas.

8.3.2 Abundancia relativa

En las muestras de agua el DDD fue el organoclorado más abundante seguido por α -HCH, sulfato de endosulfán y el malatión. Para la época de lluvias, α -HCH y metoxicloro fueron los más abundantes, seguidos por β -HCH y δ -HCH. Ver figura 13.

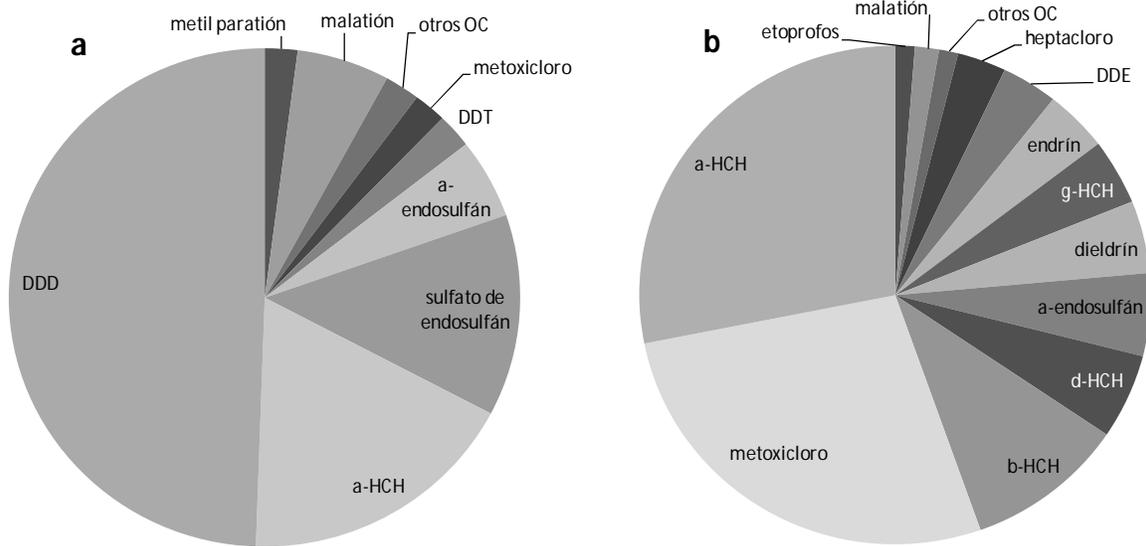


Figura 13. Tipos de plaguicidas detectados en las muestras de agua por temporada. a) secas, b) lluvias.

En las muestras de los sedimentos el heptacloro epóxido fue el organoclorado dominante (figura 14). En lluvias, heptacloro epóxido también fue el más abundante en las muestras, seguido por el DDT.

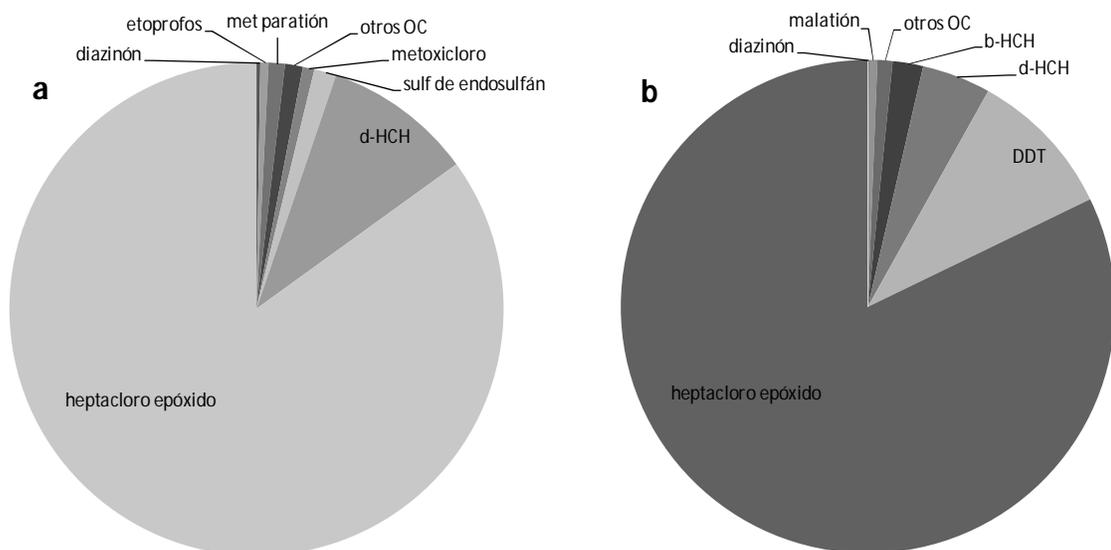


Figura 14. Tipos de plaguicidas detectados en las muestras de sedimento por temporada. a) secas, b) lluvias.

A través de las figuras se puede apreciar que en el agua, a pesar de que hubo compuestos que dominaron sobre otros, la abundancia de los compuestos no fue tan contrastante, como ocurrió con los sedimentos, donde un solo compuesto dominó sobre el resto.

8.3.3 Intervalos de concentración

Los intervalos y los promedios se calcularon considerando únicamente los sitios en los cuales sí se registraron concentraciones de plaguicidas.

En agua, como se puede observar en la tabla 5, los compuestos que presentaron un intervalo de concentración más alto y amplio respecto a otros fueron, para la temporada de secas: α -HCH, DDD, α -endosulfán y sulfato de endosulfán. Durante las lluvias los compuestos fueron: α -HCH, β -HCH, δ -HCH y metoxicloro.

En la tabla 6 se presenta un resumen de los niveles de concentración de cada uno de los plaguicidas analizados en sedimento. Los compuestos que tuvieron un intervalo de concentración más alto y amplio respecto a otros fueron, para ambas temporadas: δ -HCH y heptacloro epóxido.

Tabla 5. Concentraciones de plaguicidas organoclorados y organofosforados en agua (ng/L).

compuesto	C _{Min} -C _{Máx} (media \pm desviación estándar)	
	secas	lluvias
γ -HCH	nd	0.41 – 1.42 (0.83 \pm 0.34)
α -HCH	2.17-15.57 (5.55 \pm 4.0)	0.71 – 13.15 (3.25 \pm 3.57)
β -HCH	0.63-0.91 (0.81 \pm 0.16)	0.52 – 4.62 (2.5 \pm 1.33)
δ -HCH	0.16 -2.32 (0.91 \pm 1.22)	0.48 – 5.82 (1.28 \pm 1.30)
DDT	0.81 -2.10 (1.37 \pm 0.55)	0.79 – 1.29 (1.04 \pm 0.36)
DDE	0.54 -1.66 (1.03 \pm 0.58)	0.36 – 1.04 (0.73 \pm 0.18)
DDD	18.24 -87.03 (46.18 \pm 29.61)	0.29 – 0.30 (0.29 \pm 0.0)
endrín	nd	0.11 – 3.41 (1.26 \pm 1.0)
endrín aldehído	nd	nd
endrín cetona	nd	nd
heptacloro	nd	0.41 – 1.99 (1.19 \pm 0.61)
heptacloro epóxido	0.75 – 1.85 (1.41 \pm 0.58)	0.23 - 0.47 (0.35 \pm 0.17)
dieldrín	nd	0.95 – 2.53 (1.47 \pm 0.48)
metoxicloro	3.56 -4.30 (3.92 \pm 0.37)	2.95 – 12.76 (6.78 \pm 2.60)
α -endosulfán	0.72 -7.23 (3.63 \pm 2.34)	0.27 – 2.21 (1.03 \pm 0.42)
β -endosulfán	nd	0.3 – 0.54 (0.42 \pm 0.17)
sulfato de endosulfán	5.06 -18.28 (10.45 \pm 4.81)	nd
etoprofos	nd	0.27 – 0.72 (0.54 \pm 0.19)
diazinón	nd	nd
metil paratión	3.34 -4.23 (3.92 \pm 0.50)	nd
malatión	2.36 -4.97 (3.64 \pm 0.80)	nd

nd-compuesto no detectado

Tabla 6. Concentraciones de plaguicidas organoclorados y organofosforados en sedimento (ng/g, peso seco).

compuesto	C _{Min} -C _{Máx} (media ± desviación estándar)	
	secas	lluvias
γ-HCH	0.28 – 0.45 (0.37 ± 0.09)	0.24 – 0.64 (0.40 ± 0.22)
α-HCH	0.36 – 0.46 (0.41 ± 0.05)	nd
β-HCH	0.37 – 1.47 (0.71 ± 0.33)	1.68 – 2.25 (2.0 ± 0.29)
δ-HCH	0.08 – 22.48 (9.81 ± 6.38)	0.23 – 6.63 (1.93 ± 2.26)
DDT	0.46 – 1.02 (0.68 ± 0.30)	0.13 – 3.72 (2.10 ± 1.35)
DDE	0.45 – 1.10 (0.67 ± 0.38)	0.06 – 0.28 (0.16 ± 0.11)
DDD	0.28 – 0.28 (0.28 ± 0.0)	nd
endrín	nd	nd
endrín cetona	0.04 – 0.44 (0.25 ± 0.13)	0.10 - 0.19 (0.14 ± 0.05)
endrín aldehído	nd	nd
heptacloro	nd	0.10 – 0.31 (0.22 ± 0.11)
heptacloro epóxido	0.10 – 276.61 (73.12 ± 74.34)	0.08 – 172.82 (27.48 ± 55.21)
dieldrín	nd	0.02 – 0.07 (0.04 ± 0.02)
metoxicloro	3.37 – 6.87 (4.59 ± 1.98)	nd
α-endosulfán	0.12 – 0.32 (0.23 ± 0.06)	nd
β-endosulfán	0.43 – 1.06 (0.65 ± 0.36)	nd
sulfato de endosulfán	1.11 – 4.78 (2.91 ± 1.47)	nd
etoprofos	0.93 – 4.45 (3.23 ± 1.99)	nd
diazinón	0.52 – 1.65 (0.77 ± 0.44)	0.08 – 0.12 (0.10 ± 0.03)
metil paratión	4.89 – 7.84 (6.37 ± 1.48)	nd
malatión	nd	0.25 – 0.32 (0.27 ± 0.02)

nd- compuesto no detectado

8.4 Distribución

Para analizar su distribución, los compuestos se agruparon con sus isómeros o productos de degradación (en los que hubo), por matriz ambiental y temporada de muestreo. Es importante anotar que en las casillas vacías no se registró concentración de ese compuesto para ningún sitio. Las anotaciones DLC indican Debajo del Límite de Cuantificación.

En la figura 15 se observa que en agua, el isómero con una mayor concentración y distribución fue, tanto para secas como para lluvias α-HCH; mientras que en sedimento, δ-HCH fue el más abundante sólo en secas.

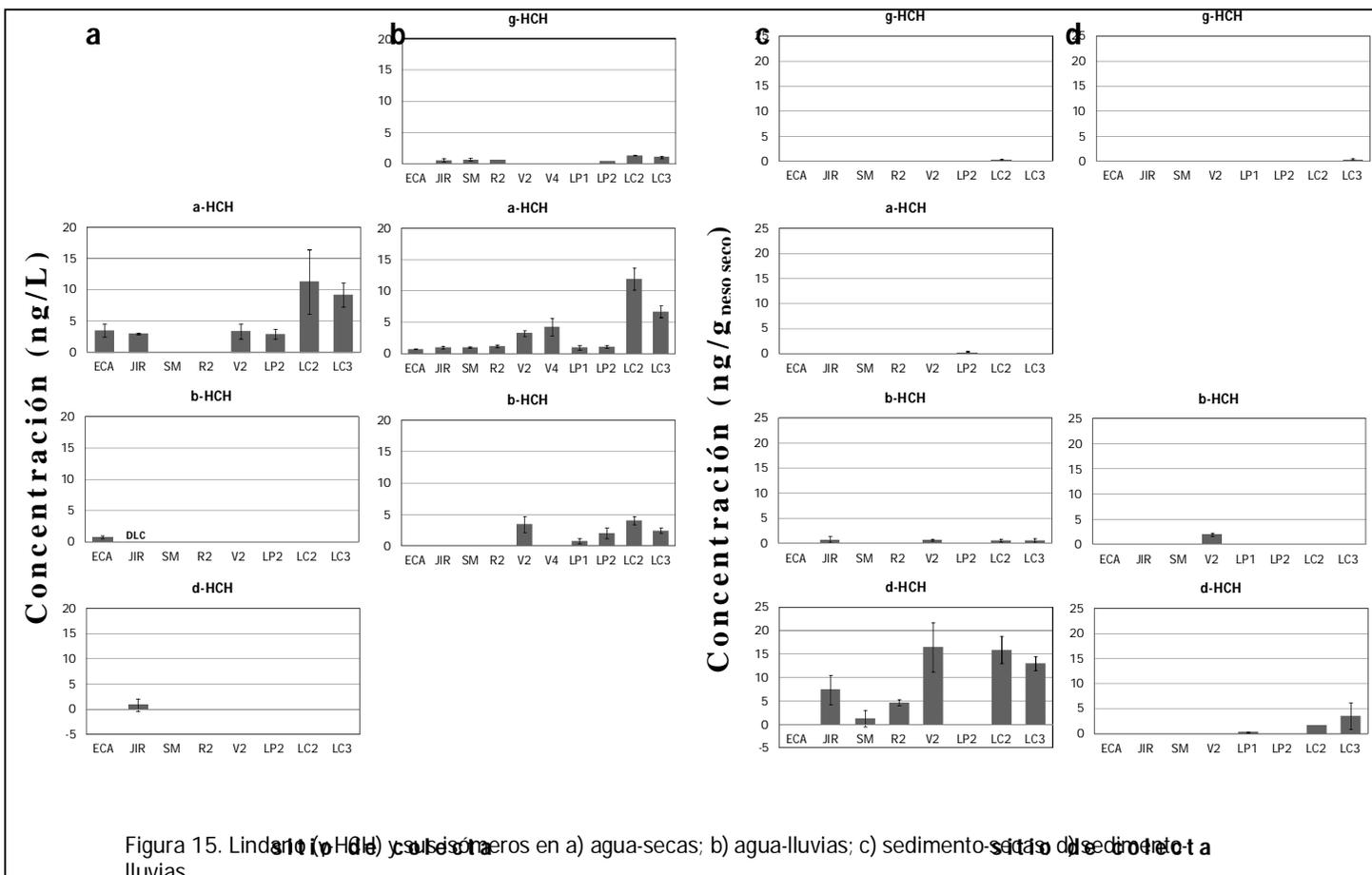


Figura 15. Límite (p-HCH) y sus isómeros en a) agua-secas; b) agua-lluvias; c) sedimento-secos y d) sedimento-lluvias.

En la figura 16 se muestra que el DDT se encontró en más sitios en agua que en sedimento durante la temporada de secas, mientras que en lluvias, está más distribuido en sedimento que en agua. Esto podría deberse a que el plaguicida pasa de estar en disolución a adsorberse en las partículas de sedimento entre una temporada y otra.

Respecto a los compuestos de degradación, el DDE solo fue conspicuo en agua-lluvias; mientras que el DDD tuvo una elevada concentración en la Laguna de Corte (LC2 y LC3), con concentraciones arriba de 20 ng/L y 60 ng/g en agua-secas.

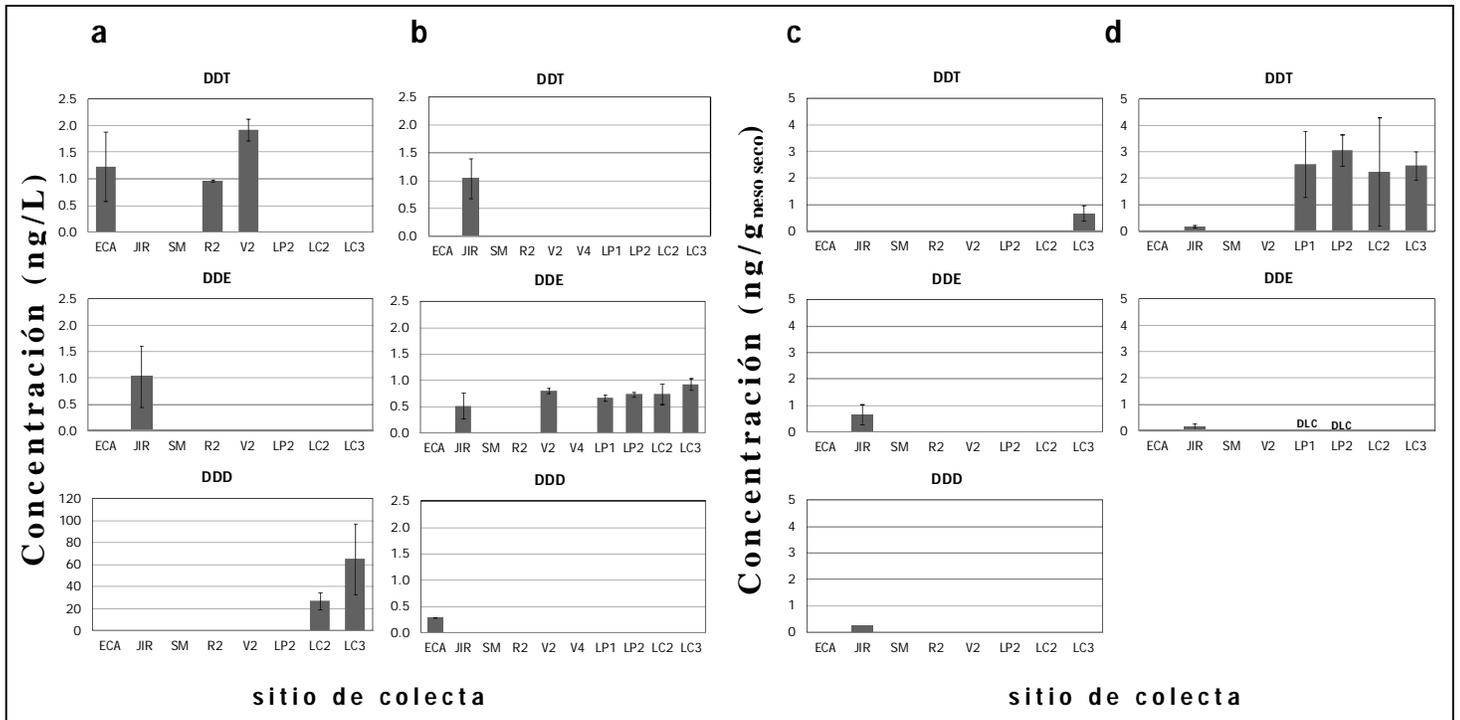


Figura 16. DDT y sus productos de degradación en a) agua-secas; b) agua-lluvias; c) sedimento-secas; d) sedimento-lluvias.

En la figura 17 se muestra la comparación entre el endosulfán y sus productos de degradación. Encontramos que el compuesto original, particularmente el isómero β -endosulfán, estuvo presente en varios sitios de colecta de agua pero con una baja concentración; mientras que el sulfato de endosulfán estuvo presente en menos sitios pero con una concentración relativamente mayor.

Algo parecido sucedió en sedimento, donde el sulfato de endosulfán se encontró en mayor abundancia respecto a los compuestos originales.

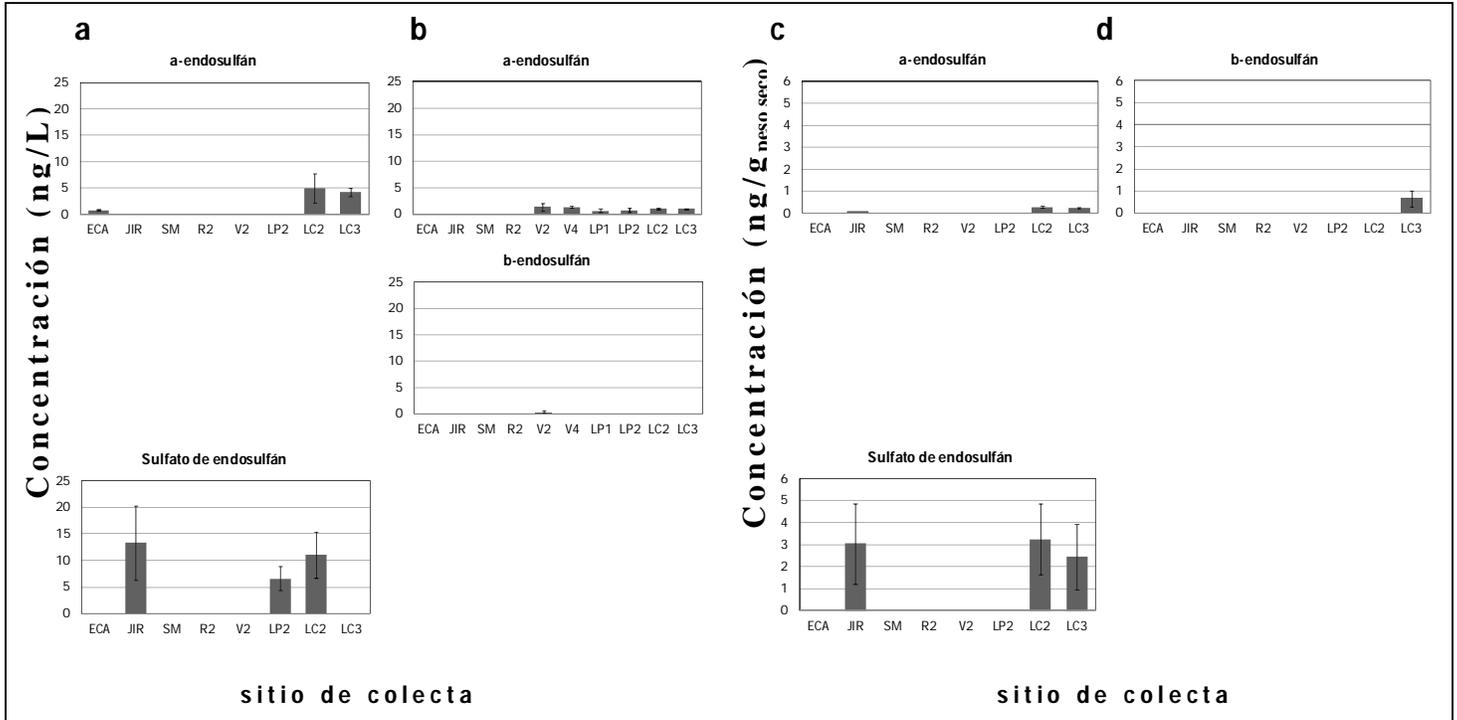


Figura 17. Endosulfán y sus productos de degradación en a) agua-secas; b) agua-lluvias; c) sedimento-secas; d) sedimento-lluvias.

El caso del heptacloro y heptacloro epóxido se muestra en la figura 18. En agua, el compuesto original solo se registró en lluvias; mientras que el heptacloro epóxido su presencia fue pobre. Situación contraria ocurrió con este compuesto de degradación en sedimento, pues en secas hubo sitios donde se rebasaron los 100 ng/g, mientras que heptacloro tuvo poca presencia y abundancia (figura 18 d).

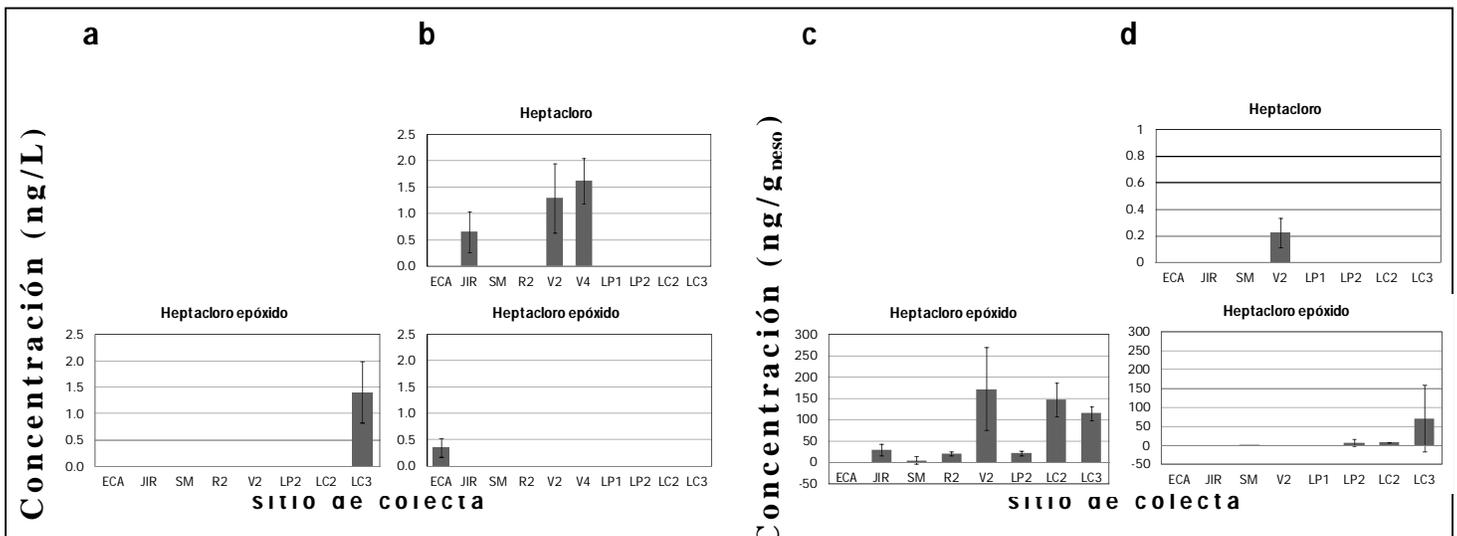


Figura 18. Heptacloro y su producto de degradación en a) agua-secas; b) agua-lluvias; c) sedimento-secas; d) sedimento-lluvias.

Para el metoxicloro, su presencia solo fue notoria en agua durante la época de lluvias (ver figura 19).

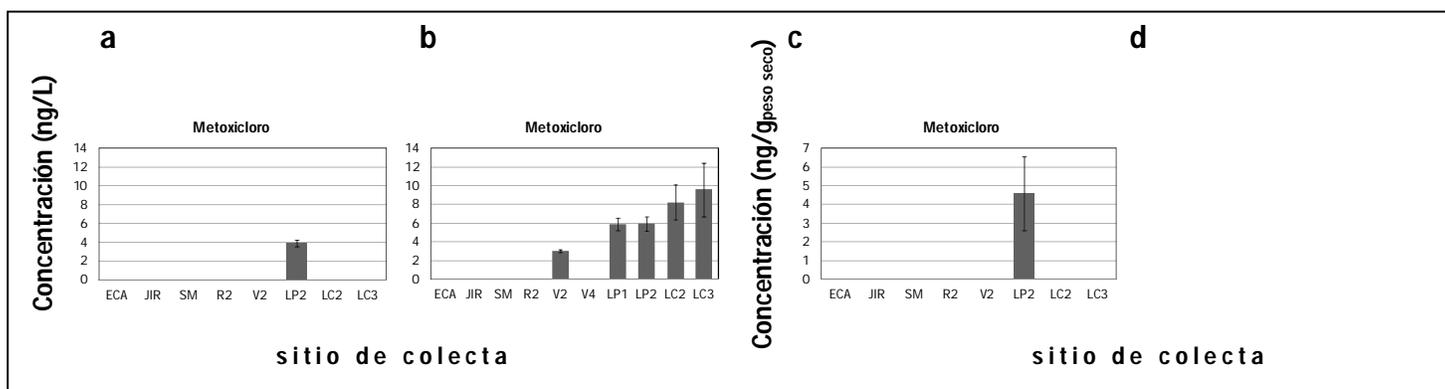


Figura 19. Metoxicloro y su producto de degradación en a) agua-secas; b) agua-lluvias; c) sedimento-secas; d) sedimento-lluvias.

La figura 20 permite observar que el compuesto original endrín solo tuvo presencia en agua durante el periodo de lluvias; mientras que sus compuestos de degradación estuvieron presentes en sedimento, particularmente en secas. Esto puede deberse a que los sedimentos actúan como sitio de acumulación y degradación de estos compuestos.

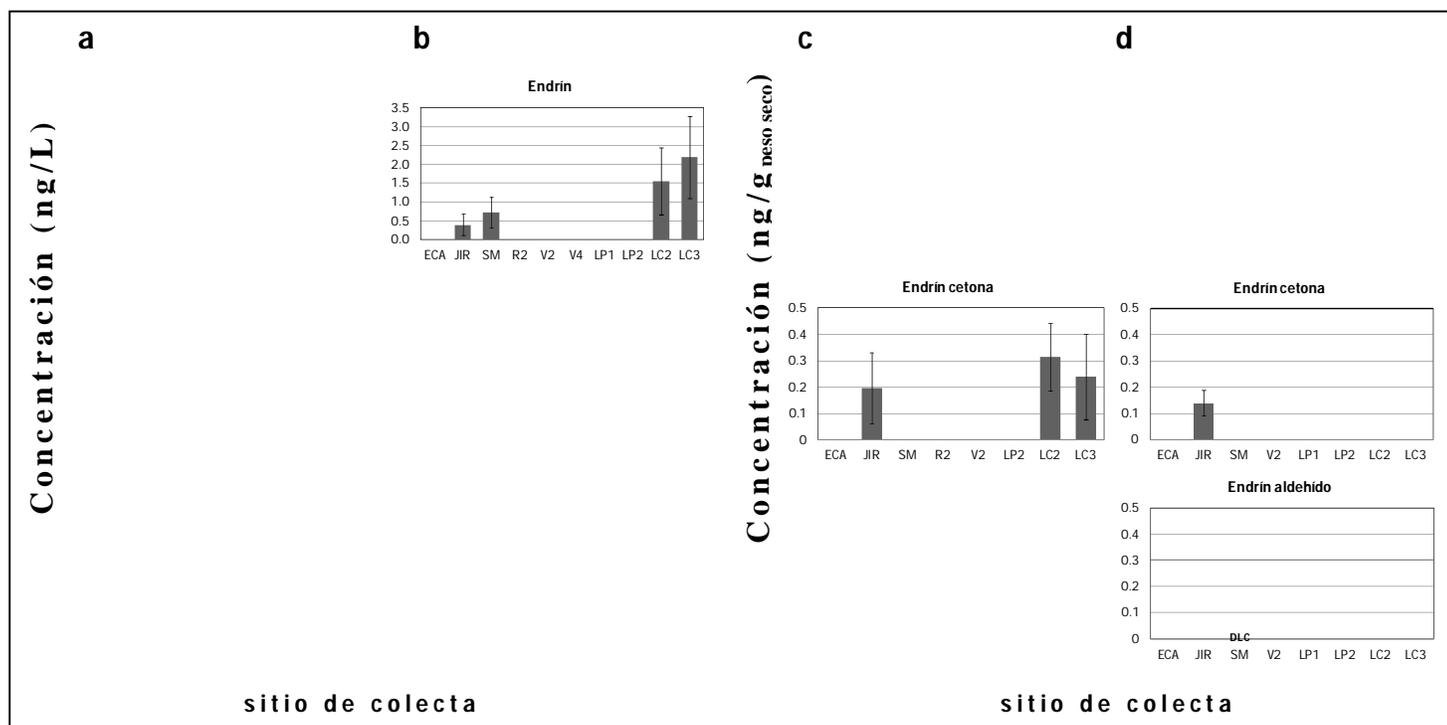


Figura 20. Endrin y su producto de degradación en a) agua-secas; b) agua-lluvias; c) sedimento-secas; d) sedimento-lluvias.

En el caso del dieldrín fue notorio que este compuesto solo se registro en el periodo de lluvias tanto en agua como en sedimento, ver figura 21.

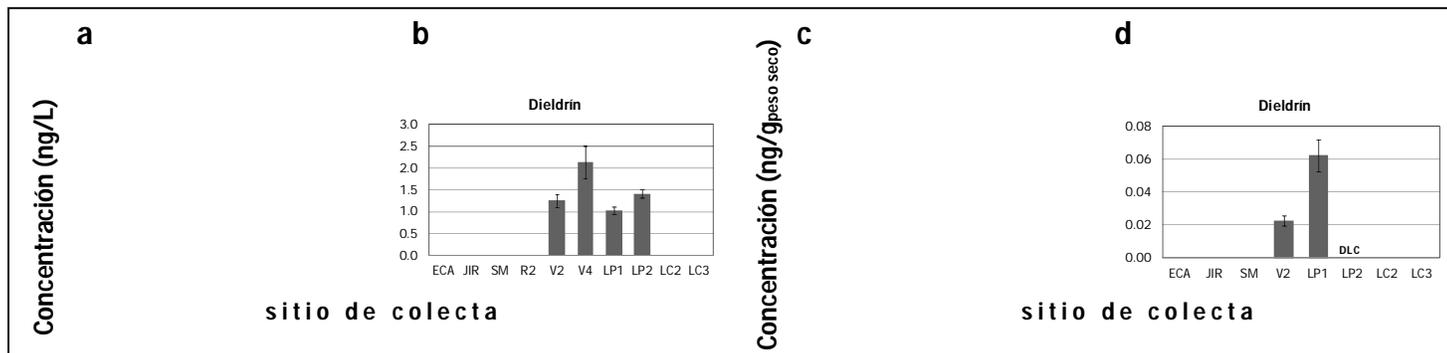


Figura 21. Dieldrín en a) agua-secas; b) agua-lluvias; c) sedimento-secas; d) sedimento-lluvias.

Metil paratión tuvo poca presencia tanto en agua como en sedimento, pues sólo se le encontró en dos sitios, la laguna y la Vena (ver figura 22).

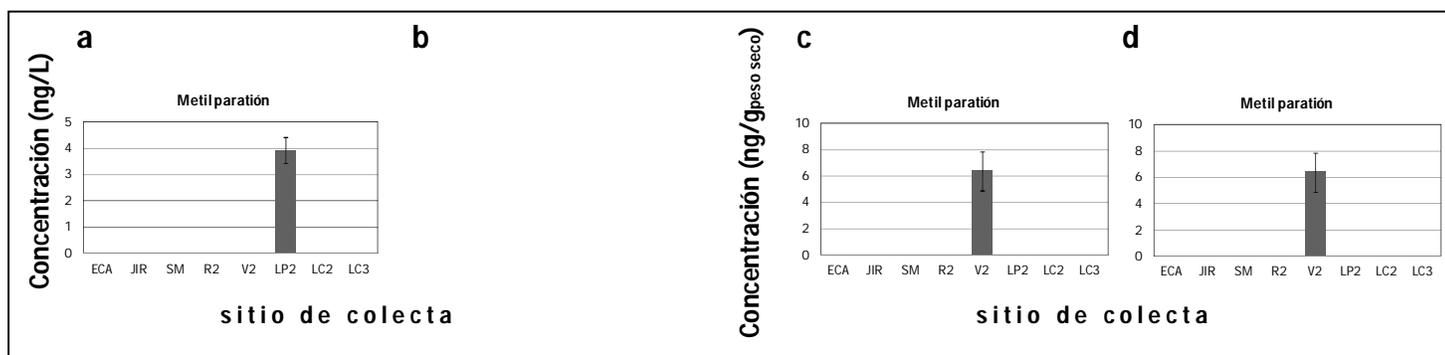


Figura 22. Metil paratión en a) agua-secas; b) agua-lluvias; c) sedimento-secas; d) sedimento-lluvias.

En lo que respecta a malatión (figura 23), este fue más conspicuo en agua tanto por el número de sitios en los que fue detectado como por la concentración registrada, pues, aunque son diferentes matrices ambientales, es notorio que la concentración en sedimento fue muy baja.

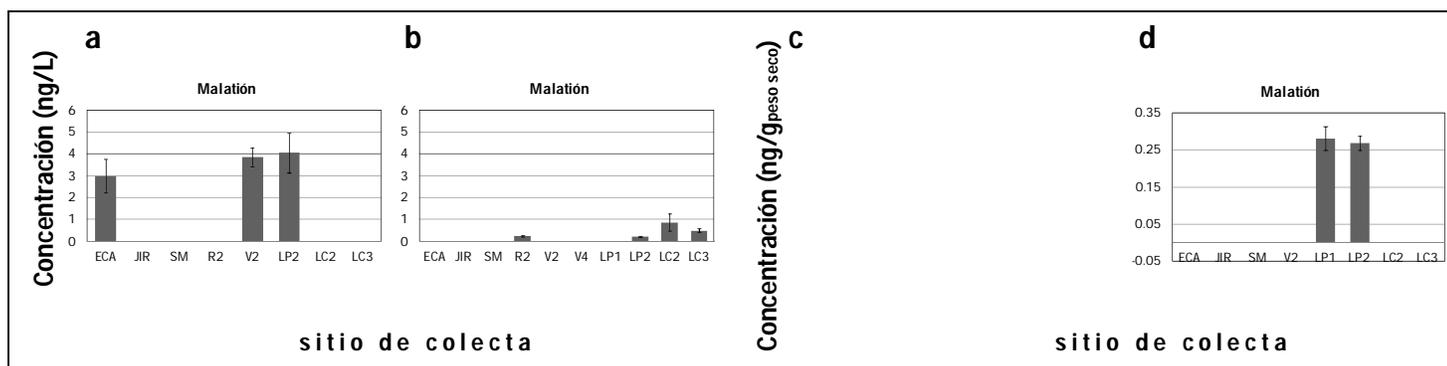


Figura 23. Malatión en a) agua-secas; b) agua-lluvias; c) sedimento-secas; d) sedimento-lluvias.

El organofosforado diazinón solo fue detectado en sedimento (ver figura 24), quizá a la poca estabilidad que conlleva estar disuelto en agua; mientras que adsorbido a las partículas de sedimento está más protegido de los procesos de degradación (por ejemplo hidrólisis y fotólisis).

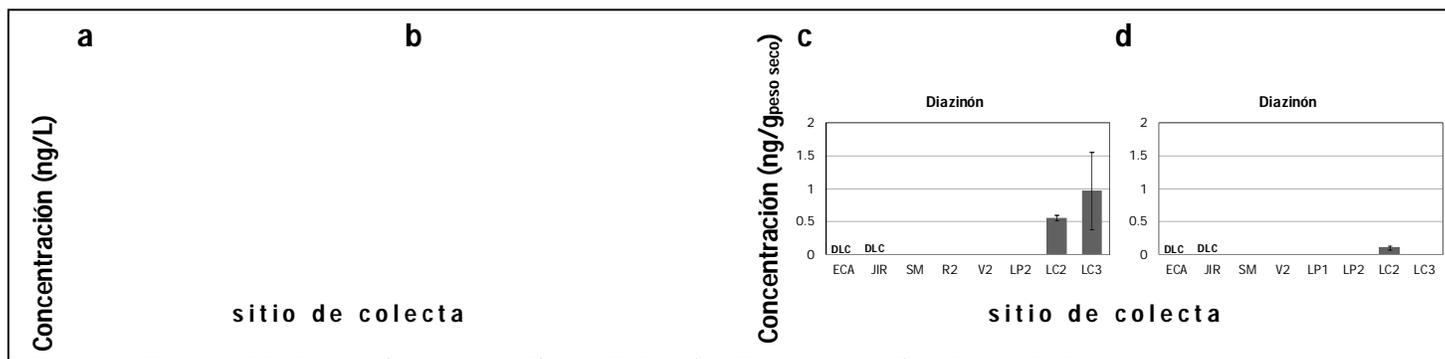


Figura 24. Diazinón en a) agua-secas; b) agua-lluvias; c) sedimento-secas; d) sedimento-lluvias.

Por último, el compuesto organofosforado etoprofos prácticamente no fue detectado, ver figura 25.

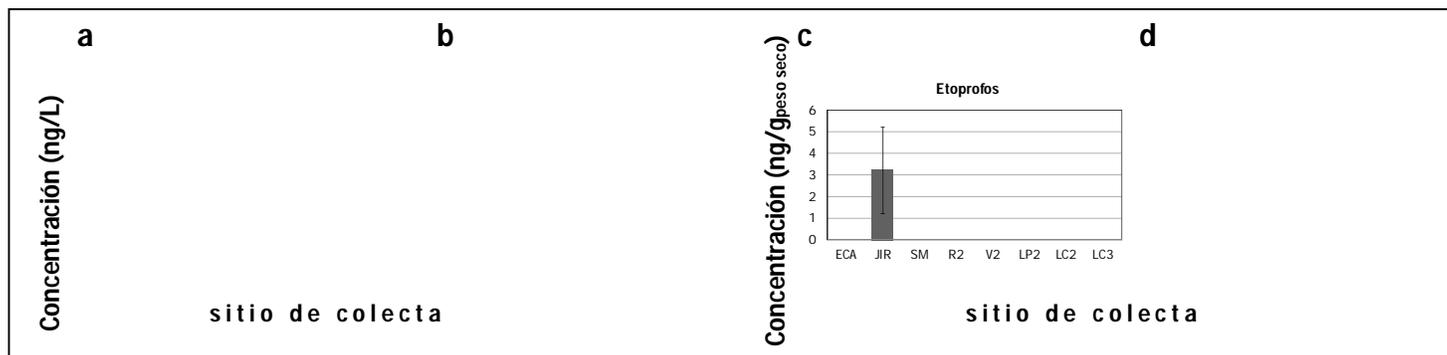


Figura 25. Etoprofos en a) agua-secas; b) agua-lluvias; c) sedimento-secas; d) sedimento-lluvias.

8.5 Comparación con las guías ambientales

No hay normas o guías mexicanas sobre la calidad del agua y sedimento de sistemas acuáticos que estén enfocadas a la protección de la vida silvestre, pero solo para caracterizar el agua del río comparamos los resultados con la NOM-127-SSA1-1994 que es de agua potable.

Las guías internacionales de calidad del agua y sedimento utilizadas provienen de Estados Unidos, Canadá, Australia y Nueva Zelanda (los parámetros se desglosan en la tabla 22 del

anexo VIII). En la tabla 7 se muestran los plaguicidas que rebasaron alguno de los parámetros para agua.

Tabla 7. Criterios que rebasaron algún límite establecido para agua.

Criterio	Guía/norma	Límite (ppm)	Temporada	Sitio	Promedio (ppm)± desviación estándar	
DDT+DDE+DDD	Australiana 99 %	6	secas	ECA	1.23 ± 0.65	
	Australiana 95 %	10		JIR	1.03 ± 0.57	
	USEPA CCC	1		V2	1.92 ± 0.21	
					LC2	27.18 ± 7.81
					LC3	65.18 ± 32.37
		lluvias	JIR	1.21 ± 0.85		
DDT	USEPA CCC	1	secas	ECA	1.23 ± 0.65	
				V2	1.92 ± 0.21	
				lluvias	JIR	1.04 ± 0.36
malatión	Australiana 99 %	2	secas	ECA	3.00 ± 0.76	
				V2	3.87 ± 0.44	
				LP2	4.05 ± 0.91	

CCC-Criteria Continuous Concentration

Las concentraciones encontradas de DDT, la sumatoria de DDD, DDE y DDT, y malatión rebasaron tres criterios establecidos en las guías. Estos criterios marcan concentraciones en las cuales no se recomienda que estén expuestos los organismos por un tiempo prolongado (CCC), o que buscan proteger entre el 99 % a 95 % de las especies de la zona. La temporada donde ocurrió la mayor parte de estos casos fue en secas. La Laguna de Corte fue el sitio en el cual se presentaron las mayores concentraciones.

En la tabla 8 se muestran los plaguicidas que rebasaron alguno de los valores para sedimento reportados en la tabla 23 del anexo VIII.

Tabla 8. Criterios que rebasaron algún límite establecido para sedimento (ppm, peso seco).

Criterio	Guía/norma	Límite (ppm)	Temporada	Sitio	Promedio (ppm)
DDT	TEL	1.19	lluvias	LP1	2.55 ± 1.24
				LP2	3.07 ± 0.60
				LC2	2.26 ± 2.06
				LC3	2.48 ± 0.53
heptacloro epóxido	TEL	2.74	lluvias	LP2	4.55 ± 7.56
				LC2	8.92 ± 0.67
				LC3	71.89 ± 87.59
	SEL	50	secas	JIR	29.75 ± 13.41
				SM	5.21 (8.24
				R2	20.61 ± 5.36
				V2	172.57 ± 97.15
				LP2	21.36 ± 5.12
				LC2	147.47 ± 39.80
				LC3	114.88 ± 17.58

TEL-Threshold Effects Levels; PEL- Probable Effects Level; SEL-Several Effects Level.

Las concentraciones encontradas en esta tesis de DDT y heptacloro epóxido rebasaron dos de los criterios establecidos en las guías.

En el DDT, los valores observados corresponden a efectos "umbral", en los cuales apenas ha sido posible observar efectos en organismos de experimentación.

En lo que respecta a heptacloro epóxido, el límite umbral (TEL) fue ampliamente rebasado, seguido por el límite donde empiezan los efectos adversos en la biota (PEL). Finalmente, llama la atención que incluso se rebasaron niveles considerados severos (SEL). Ver anexo VIII.

9. DISCUSIÓN

9.1 Análisis espacial

El río Cuitzmala es un sitio complejo de estudio pues a lo largo de su cauce se presentan condiciones ambientales particulares que marcan diferencias, a veces muy contrastantes, entre un lugar y otro.

Por ejemplo, las diferencias de altitud y de posición en la cuenca entre los sitios analizados (tabla 4; figuras 3 y 26), influyen en las características del agua y del sedimento colectado. Como se mencionó en la descripción del sitio de estudio, el río Cuitzmala nace en las estribaciones del cerro Bramón y de ahí desciende hasta desembocar en el mar. Este descenso provoca la acumulación de los efectos de los impactos causados por las actividades humanas de las zonas con mayor altitud hacia otras ubicadas en la parte baja de la cuenca (Saldaña, 2008).

Otro factor es la pendiente del relieve; este es muy importante para los sedimentos porque repercute directamente en la cantidad de material suspendido que puede depositarse en el fondo de los cuerpos de agua. Mientras que en la Eca la pendiente de la zona (observación hecha en campo) hace que el flujo de agua limpie los sedimentos finos como las arcillas y los limos y mantenga los gruesos o arenas (figura 7), en las lagunas el relieve es más plano y actúan como sitios de depositación de los sedimentos que llegan desde aguas arriba.

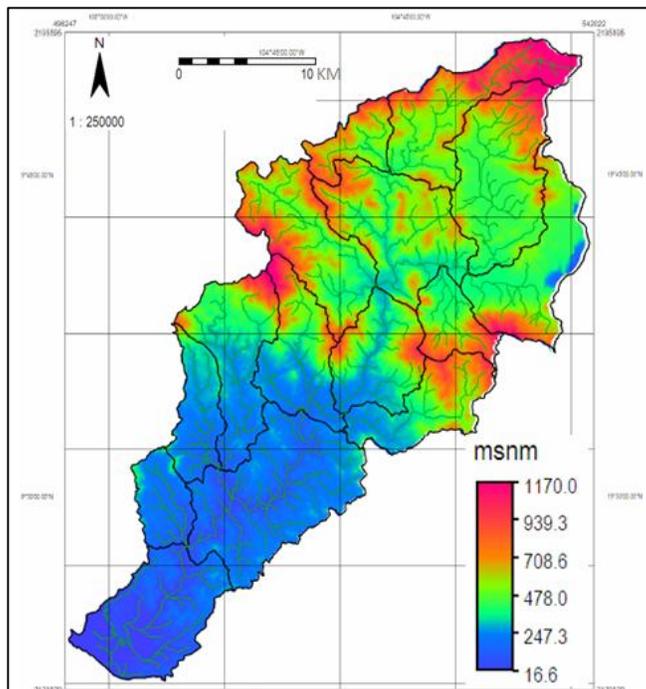


Figura 26. Mapa de elevación, red hidrológica y subcuencas del río Cuitzmala. (CIEco-UNAM, 2006, fuente: INEGI, 2000).

El tipo de suelo aledaño al sitio de colecta es otro factor a considerar pues si el sitio se encuentra cercano a un área destinada a la agricultura, la posibilidad de que las actividades de la zona lo impacten es mayor.

Agua- En los dendogramas de la figura 10 (a y b) la Eca siempre estuvo en grupos con bajas concentraciones de plaguicidas y con pocos compuestos. Esto probablemente esté relacionado con que en la zona que rodea al sitio aún hay vegetación natural y el área destinada a las actividades agrícolas son relativamente menores (figura 3).

Jirosto en cambio, está rodeado de un área mayor destinada a la agricultura, y más aún San Miguel. No obstante, los dendogramas mostraron que sus niveles de concentración y su diversidad de contaminantes fueron menores que los de Jirosto. Este a su vez, fue más parecido a la Laguna Principal.

La parte intermedia de la cuenca se caracteriza porque la cubierta vegetal natural predomina sobre la superficie impactada, pero en la parte más baja de la cuenca donde se encuentran las lagunas, nuevamente se presentan sitios destinados a la agricultura. Esto posiblemente influyó a que estos sitios presentaran la mayor diversidad y abundancia de plaguicidas.

Adicionalmente, como señala López-Tapia (2008) en su tesis y como sugerimos en la sección anterior, estos sitios se caracterizan presentar efectos acumulados de las actividades realizadas a lo largo de la cuenca.

Un contraste relevante fueron la Vena y el río Cuitzmala, que presentaron sumatorias de concentración y diversidades de los contaminantes de bajas a intermedias.

Sedimento- En los dendogramas de esta matriz (figura 10, c y d), Eca también se asoció con sitios que tuvieran pocos compuestos y en poca concentración. Llamó la atención que nuevamente San Miguel (aunque está rodeado de una mayor zona agrícola como se mencionó previamente, ver figura 3), fue más parecido a la Eca que Jirosto. Este sitio se comportó de diferente manera entre las temporadas; mientras que en secas unió incluso con la Vena y la Laguna de Corte (los más diversos y abundantes en compuestos), para lluvias se asoció con la Eca y Jirosto.

Otro sitio de contrastes es la Vena, pues en secas se asoció con la Laguna de Corte (diversa y abundante en compuestos), mientras que en lluvias fue más parecido a los sitios de la parte alta y media de la cuenca (los menos diversos y abundantes en compuestos). Esta situación probablemente se deba a que los sedimentos encontrados en ese sitio fueron muy diferentes en una y otra temporada (figura 7, a y b).

Los resultados de la Laguna de Corte, nuevamente coincidieron con el hecho de que actúan como sitios de depositación.

9.2 Análisis temporal

Un factor ambiental que determina en gran medida la distribución de los contaminantes en el ambiente es el patrón de precipitación a lo largo del tiempo en un área determinada pues, por un lado, los flujos de agua durante la época de lluvias son capaces de trasladarlos a sitios remotos del lugar donde se aplicaron; y por otro lado, la cantidad de agua aumenta en los cuerpos de agua y repercute directamente en los niveles de concentración de los compuestos presentes en esta matriz.

Agua- Para nuestra zona de estudio, Piña (2007) reportó que el comportamiento de las lluvias es marcadamente estacional y muy diferente en abundancia. Por ejemplo, en mayo la precipitación oscila alrededor de 12.5 mm, mientras que durante septiembre los valores alcanzan hasta los 400 mm. Esto se comprobó en campo pues mientras que en el primer evento de muestreo (mayo 2010) se observó un nivel de agua bajo a lo largo del río Cuitzmala; durante las lluvias (septiembre 2010), además de incrementarse el volumen también lo hizo la velocidad del caudal, tanto, que en el sitio río Cuitzmala no fue posible coleccionar sedimento.

Según la literatura, la época de estiaje produce un efecto de "concentración" de los contaminantes en los cuerpos de agua, mientras que las lluvias, un efecto de "dilución". Es posible que estos efectos expliquen lo que encontramos en agua, donde las sumas totales de los plaguicidas fueron mayores (a excepción de un caso) en secas que en lluvias (figura 8).

Por otro lado, llamó nuestra atención que en lluvias la diversidad de compuestos fue mayor, posiblemente debido al "lavado" de los plaguicidas presentes en las plantas y los suelos.

Sedimento- aquí también fueron, en su mayoría, más elevadas las concentraciones durante el estiaje que en lluvias, lo cual concuerda con los resultados de otros estudios, por ejemplo el de Islas (2008) en la Laguna de Agua Brava en el estado de Nayarit, el de Botello *et al* (2000) en las lagunas Carretas-Pereira en el estado de Chiapas, y el de Castilho *et al* (2000) en el río Atoya en Nicaragua.

No obstante, es probable que dicho comportamiento tenga causas distintas al "efecto de concentración" presentado en el agua. En estos casos lo que podría haber sucedido es que una menor cantidad de lluvia implica un menor dinamismo en el sistema acuático, y viceversa, un mayor dinamismo en los flujos y arrastres de los sedimentos provocan la mezcla de partículas adsorbidas con plaguicidas con partículas carentes de los mismos. Bajo esta

perspectiva, es posible explicar por qué secas tuvo las mayores sumas totales de compuestos (figura 9) y mayor diversidad de los mismos (figura 12, b).

El INEGI (2009) reporta que Villa Purificación tiene 483 km² de superficie agrícola, de la cual, a un 2 % a los cuales se le aplican herbicidas químicos y a otro 2 % insecticidas químicos. La Huerta tiene 516.74 km² destinados a la agricultura, de los cuales, el 7 % se tratan con herbicidas químicos y al 4 % con insecticidas químicos.

Si bien la proporción de las áreas tratadas con químicos respecto al total de superficie cultivada es relativamente mínima, debe destacarse que distintos factores ambientales, como la precipitación y el viento, amplían la zona de distribución de los tóxicos y los convierte en un riesgo potencial para la biota que se encuentre en lugares remotos.

Por lo tanto, la presentación comercial de los plaguicidas también es un factor importante para el análisis de su distribución espacio-temporal. Desafortunadamente, no encontramos reportes de los compuestos analizados en este trabajo para la zona de estudio. Tan sólo pudimos recabar información contenida en el catálogo de la CICOPAFEST (2004).

Como se muestra en la tabla 13 del anexo III, los plaguicidas se comercializan en múltiples presentaciones, ya sea sólidos (como gránulos o polvos), líquidos (como emulsiones, suspensiones o disoluciones acuosas), incluso como geles. El catálogo no da información para aquellos compuestos que no estén autorizados.

En la literatura se reporta que los plaguicidas que se aplican como polvos secos o aerosoles son más susceptibles a ser dispersados por el aire y las escorrentías y a volatilizarse; en cambio, los que se aplican como gránulos se pierden en menor medida, de hecho, están diseñados para liberar lentamente el plaguicida (OTA, 1990).

Los que vienen como líquidos son más susceptibles a dispersarse por escorrentías que los gránulos, no obstante, la solubilidad del plaguicida también influye en la dispersión: una alta solubilidad generalmente implica una mayor movilidad sea por lixiviación o por escorrentía, mientras que una formulación poco soluble o aceitosa previene las pérdidas (Marer, 2000).

Con esta información, cabría suponer que los plaguicidas que se hubiesen aplicado en la zona de estudio en forma de polvos o aerosoles presentarían concentraciones diferentes entre ambas temporadas porque estarían sujetos a los procesos de transporte ambientales. Por el contrario, los que tuvieran formulaciones líquidas-aceitosas o fueran gránulos, no presentarían diferencias contrastantes entre una temporada y otra debido a una mayor inmovilidad en la zona de aplicación.

9.3 Tipos de plaguicidas encontrados

De los 21 compuestos analizados (sin contar aldrín y clorpirifos por contaminación de los blancos) se detectaron 16 organoclorados (a excepción de endrín aldehído), y cuatro organofosforados.

De acuerdo con la legislación oficial actual, dieldrín y endrín están prohibidos; lindano y metoxicloro están restringidos; el DDT fue suspendido hace diez años; y heptacloro no aparece como plaguicida listado en el catálogo de la CICOPALFEST (CEC, 2000; CICOPALFEST, 2004).

A partir del 2005, el gobierno mexicano restringió el uso del lindano y actualmente las dependencias gubernamentales trabajan en planes de acción nacional para su gradual eliminación (CEC, 2006). Para su uso agrícola, el lindano se permite en cultivos de avena, cebada, maíz, sorgo y trigo; y el metoxicloro para algunos cultivos de arroz, frijol, maíz y trigo (CICOPALFEST, 2004).

El DDT se utilizaba en campañas sanitarias para el control de los mosquitos vectores de la malaria, no obstante, el gobierno mexicano se propuso reducir su uso a partir de los Planes de Acción Regional para América del Norte 1995-2000 sobre este plaguicida; y en el año 2000 se suspendió su uso definitivamente con el "Programa Regional de Acción y Demostración del Alternativas sustentables para el control de vectores del paludismo sin el uso del DDT en México y América Central" (CEC, 2000).

El heptacloro no aparece listado en el catálogo de la CICOPALFEST, lo que significa que su uso no está autorizado en México, no obstante; este compuesto se ha detectado en varios estudios realizados en el país (González, 2003), lo cual indica que sí se usa en el país, como señala Fernández *et al* (2004).

El Censo Agropecuario 2007 (INEGI, 2009) menciona que en los municipios en los que se localiza el río Cuitzmala, Villa Purificación y La Huerta, se utilizan herbicidas e insecticidas químicos, más no especifica tipos o nombres por lo que no se puede hacer una comparación entre el uso actual contra los resultados de este trabajo.

No obstante, cabe suponer que la diversidad de compuestos usados en la zona es diverso, tal como lo sugiere la información recabada en las encuestas realizadas por el grupo del Instituto de Ciencias Sociales de la UNAM, previamente mencionado (ver anexo II). Entre ellos, tres plaguicidas coincidieron con aquellos detectados en este estudio: metil paratión, con el nombre comercial "Foley"; endosulfán, con el nombre comercial "Tridane"; y γ -HCH o lindano.

En cuanto al tipo de plaguicidas encontrados en agua, nuestros resultados coinciden de manera general con los de Montes (2009, documento no publicado) realizados también a lo

largo del río Cuitzmala, a excepción de metoxicloro, β -endosulfán, endrín y endrín aldehído. Nuestros resultados también coinciden con los obtenidos en trabajos realizados en otras partes del país (en matrices y condiciones similares), como es el de Hernández-Romero *et al* (2004), quienes encontraron α -endosulfán, DDE, DDD y endrín en agua y sedimento de un sistema lagunar costero en el estado de Chiapas. También Islas (2008) reporta en agua y sedimento de una laguna costera del estado de Nayarit los cuatro isómeros de HCH; DDTs (DDT y sus residuos); endrín y endrín aldehído; heptacloro y heptacloro epóxido; endosulfán y sulfato de endosulfán.

González (2003) hizo una compilación de varios trabajos realizados en distintas zonas costeras de México publicados en décadas pasadas (1977-1997); a pesar de la distancia temporal desde entonces hasta la fecha, se observa que el tipo de compuestos encontrados coincide con los de este trabajo. Entre los plaguicidas reportados en la compilación están: dieldrín, los DDTs, lindano, los isómeros de endosulfán, heptacloro, heptacloro epóxido, endrín, metoxicloro y metil paratión.

9.4 Frecuencia y abundancia relativa

En este análisis destacó que la frecuencia relativa de los compuestos no correspondió necesariamente con los niveles de concentración detectados; por ejemplo, en agua durante la temporada de secas, α -HCH fue el que apareció en un mayor número de muestras (75 %) y el segundo más abundante (figuras 11, a y 13, a). Por el contrario, el DDD tuvo una baja aparición (25 %), pero fue muy abundante en aquellos sitios donde se cuantificó. Asimismo, γ -HCH presentó una frecuencia intermedia en lluvias (60 %), pero su contribución en abundancia fue poca (figuras 11, b y 13, b).

Este comportamiento también ocurrió en los sedimentos. Tal fue el caso del DDT en la temporada de secas, donde fue el más frecuente en los diferentes sitios (60 %), pero el segundo más abundante (figuras 12, b y 14, b).

Dichas observaciones sugieren que las variaciones en la frecuencia de aparición y abundancia de los plaguicidas en la zona de estudio pudieran deberse a las siguientes variables:

- a) Antigüedad de aplicación: una aplicación reciente supondría una mayor abundancia pues no ha pasado el tiempo suficiente para que el plaguicida se degrade y disperse en la zona; factor que lo haría, quizá, menos frecuente en dichos sitios.

Es posible tener una aproximación de la antigüedad de aplicación de los plaguicidas presentes en el sedimento mediante el cociente de la concentración de los plaguicidas originales entre la concentración de sus respectivos isómeros o residuos (Tavares, 1999; Pandey; 2011; Ponce,

2012); cuando el cociente es <1 se sugiere que el uso es antiguo, mientras que si es >1 se indica que el uso es reciente. En la tabla 9 se muestran los cocientes de aquellos plaguicidas con los que fue posible hacer el cálculo (debido a que esta tesis no incluyó los productos de degradación de todos los plaguicidas originales).

Tabla 9. Índices de antigüedad de la aplicación de algunos plaguicidas organoclorados en sedimento.

Colecta	γ -HCH/ Σ isómeros de HCH	DDT/(DDE+DDD)	heptacloro/heptacloro epóxido	endrín/endrín aldehído+ endrín sulfato	endosulfán (a y b) /endosulfán sulfato
Mayo 2010	< 1	3.63	< 1	< 1	< 1
Septiembre 2010	< 1	48.69	< 1	< 1	n.d.

n.d.- compuestos no detectados

El único compuesto en el que se detectó un uso reciente fue el DDT. Esto llama la atención puesto que dicho plaguicida fue suspendido definitivamente en el año 2000.

Es posible que todavía se use o se haya usado recientemente debido a que sus residuos fueron menos abundantes que el compuesto original en sedimento.

Esta conjetura se sostiene, además, porque en la suposición de que el uso de este compuesto se haya suspendido hace doce años como lo estipularon las autoridades mexicanas, su corta vida media en sedimentos de zonas tropicales lo tendría debajo de la concentración que presentan sus residuos, pero esto no ocurrió en este estudio. Se ha calculado que en sedimentos tropicales como el de México su vida media es de cuatro años, según Carvalho *et al* (1992) citado en Tavares (1999), a diferencia de zonas templadas en donde persiste hasta los 15 años (Saxena, 2009).

Tavares (1999) utiliza la siguiente ecuación para saber el tiempo transcurrido desde la aplicación del DDT hasta la fecha: $t = T_{1/2} \times \ln(C_i/C_f) / \ln 2$; donde t es el tiempo transcurrido de aplicación a la fecha de medición, $T_{1/2}$ es la vida media de la sustancia en el ambiente (1.5 X 10³ días o cuatro años en sedimentos de México), C_i es la concentración total de la sustancia (no degradada + degradada) y C_f es la concentración final de la sustancia (no degradada). Al aplicar la fórmula en los diferentes sitios de la zona donde se detectó el DDT y sus residuos, se encontró que el tiempo transcurrido de aplicación osciló entre 0-3.7 años.

Un caso distinto fue el heptacloro que, como sugiere la tabla 9, fue utilizado hace tiempo; lo cual coincide con que su residuo (heptacloro epóxido) fue mucho más abundante y frecuente en sedimento que el compuesto original (figura 12, a y b; 14, a y b).

- b) Estabilidad del plaguicida en el ambiente: entre más estable el compuesto sería más resistente a la degradación físico-química y biológica y, por ende, sería más susceptible a ser detectado en el ambiente, lo cual se traduciría en una mayor frecuencia y abundancia.

Por ejemplo, el heptacloro se degrada rápidamente (en unas cuantas semanas) a heptacloro epóxido, un compuesto más estable, que tiene una vida media en agua de hasta cuatro años en el ambiente (USEPA, 2002). Esto ayuda a explicar por qué heptacloro epóxido fue mucho más abundante y frecuente que el compuesto original (figura 18 c y d).

- c) Práctica de uso: un uso intensivo implicaría una mayor abundancia, y si la zona de aplicación fuera amplia, la frecuencia también sería elevada.

El metil paratión es un organofosforado muy usado en la agricultura como insecticida y acaricida en el país (Zuk e Ize, 2010), por lo cual, no habría sido extraño que se le encontrara ampliamente en la zona de estudio, no obstante, debido a su baja persistencia en el ambiente (como ocurre con el grupo de los organofosforados; Thompson, 1999) es muy probable que se explique su baja frecuencia de aparición (figuras 11 y 12, a; figuras 13 y 14, a).

Algo parecido podría haber sucedido con malatión, compuesto que se utiliza para tratar una amplia variedad de organismos, por ejemplo: se le utiliza ampliamente en los cultivos de mangos (México es uno de sus principales productores y exportadores en el mundo; Fuentes-Matus *et al*, 2010); pero como su persistencia ambiental es baja, su detección se ve limitada.

- d) Concentración del compuesto en la formulación empleada: una concentración elevada del producto correspondería a una mayor abundancia.

La presencia de los residuos de los plaguicidas originales es evidencia de la degradación físico-química y biológica a la cual han estado sometidos desde su aplicación en el ambiente. No obstante, dicha degradación no es favorable en todos los casos pues en ocasiones da origen a sustancias más tóxicas que las originales como ocurre con el DDE (Megharaj y Naidu, 2008) o el diazinón, que se activa (o metaboliza) a diazoxón dentro de los organismos en los cuales fue incorporado (Turner, 2002).

9.5 Distribución

Consideramos que para establecer un patrón de distribución más claro y fiel de los compuestos en los distintos puntos de colecta es necesario estudiarlos por más ciclos

anuales. No obstante, a partir de las figuras (15 – 25) hicimos las siguientes observaciones para agua y sedimento:

- a) En general, los compuestos se presentan en pocos sitios. Hay casos en los que la distribución es más amplia, como con γ -HCH, α -HCH, δ -HCH y heptacloro epóxido. Esto pudiera deberse a que son compuestos de uso más común en la zona de estudio.
- b) Se observó una tendencia a que los compuestos se presentan con mayor frecuencia en sitios de la parte baja de la cuenca. Como se mencionó en secciones anteriores, esto muy probablemente se deba a que las lagunas son sitios de depositación y en ellas se suman los impactos de las actividades agrícolas de la parte alta-media de la cuenca.
- c) La mayoría presenta concentraciones bajas y homogéneas entre ellas. No obstante, hay casos en los que la abundancia fue mayor respecto al resto de los compuestos como δ -HCH (figura 15 c), DDD (figura 16 a) y heptacloro epóxido (figura 18 c y d). Esto quizá se deba, por un lado, a que fueron o son usados con mayor intensidad en la zona, y por otro lado, a que tienen una elevada persistencia ambiental.
- d) Los plaguicidas organofosforados tuvieron poca representación y un patrón de distribución más irregular que el de los clorados. Como se mencionó en el marco teórico, estos compuestos son menos estables químicamente y por lo tanto, más susceptibles a ser degradados, lo cual dificulta su estudio espacio-temporal.

Las propiedades físico-químicas también pueden ayudar a entender la distribución de los plaguicidas en las diferentes matrices; para ello se analizaron los siguientes parámetros:

- 1) Coeficiente de partición octanol-agua. Entre mayor sea el valor del coeficiente menos hidrosoluble y más liposoluble es el compuesto.

Por ejemplo, δ -HCH tiene un valor más alto de este coeficiente (así como de Log K_{oc}) que los otros isómeros del HCH, lo cual, podría ayudar a explicar por qué que este compuesto fue más conspicuo en sedimento (figura 15, c).

En cambio el DDE, tiene el menor valor de este coeficiente respecto a DDT y DDD, así como una mayor solubilidad en agua; de esta forma, quizá su presencia se vio favorecida en agua respecto al sedimento (figura 16 b, c y d).

- 2) Coeficiente de adsorción a carbono orgánico. Entre mayor sea este coeficiente, junto con una baja solubilidad en agua, más susceptible es el compuesto a ser adsorbido por la materia orgánica de los suelos y los sedimentos.

El DDT, por ejemplo, tiene el valor más alto de este coeficiente respecto a DDD y DDE (así como una menor solubilidad en agua), lo que ayudaría a explicar por qué este compuesto fue el que mayor presencia tuvo en sedimento de todos los DDT (figura 16, d).

Como muestra la tabla 12 del anexo III, los plaguicidas organofosforados tienen valores más bajos de este coeficiente que los clorados, además de una mayor solubilidad en agua; no obstante, su menor baja persistencia ambiental dificulta el análisis de su distribución espacio-temporal.

9.6 Riesgos para la vida silvestre

Las guías, como su nombre lo indica, no representan políticas oficiales u obligatorias en sus países de origen, pero son instrumentos útiles para evaluar el grado de contaminación de un sistema acuático, para evitar efectos nocivos a los organismos, así como para identificar y posibilitar la protección de matrices ambientales no contaminadas.

A pesar de que dichos documentos nos ofrecieron un panorama general sobre el nivel de contaminación de los sitios, es importante mencionar que son guías elaboradas en regiones geográficamente distintas a México, y por ende, con especies y condiciones climáticas diferentes. De esta manera, no se descarta la posibilidad de que los límites de concentración variaran de región a región.

A partir de la comparación con las guías, hicimos el siguiente análisis:

Agua- Como se mencionó en secciones previas, la única norma en México que establece límites de concentración de ciertos plaguicidas en agua es la NOM-127-SSA, la cual está enfocada al consumo humano (ver tabla 2). Al comparar nuestros resultados con los límites de los plaguicidas estipulados en esta normatividad se encontró que ningún criterio fue rebasado, lo cual sugiere que las concentraciones de dichos compuestos no representan un riesgo para la salud humana.

Sin embargo, las concentraciones de DDT+DDE+DDD, DDT y malatión registradas en varios sitios de colecta rebasaron ligeramente los límites establecidos por las guías que corresponden a valores de bajo impacto agudo (tabla 7 y anexo VIII), por lo cual no son recomendables para una exposición prolongada.

Una marcada excepción ocurrió en la Laguna de Corte, donde DDT+DDD+DDE rebasaron hasta seis veces los límites en la temporada de secas.

Como se trató en secciones anteriores, es posible que el DDT siga usándose en la zona, a pesar de haberse suspendido hace varios años, lo cual supone un riesgo no sólo para la vida silvestre sino también para las personas que lo utilizan.

Sedimento- En esta matriz ambiental, el DDT rebasó ligeramente valores umbral en los cuales, según las guías, apenas comienzan a observarse efectos (tabla 8).

El heptacloro fue un caso notable pues superó todos los valores guías incluidos para esta tesis, hasta tres veces el Several Effects Level (SEL), en el cual se pueden presentar perturbaciones pronunciadas y nocivas en la mayoría de la biota (anexo VIII). Además, hay que agregar que los efectos de este plaguicida, así como del resto de organoclorados, pueden bioacumularse a lo largo de las cadenas tróficas debido a su estabilidad química y a su naturaleza lipofílica.

Para tener una idea sobre las concentraciones que causan efectos nocivos en distintas especies, consultamos documentos que incluyeran este tipo de información. Los datos recabados se muestran en la tabla 10, se incluyen datos de macroespecies (humanos y ratones) tan sólo con fines comparativos pues aunque no son acuáticas, son las especies mejor estudiadas.

TABLA 10. Concentraciones de plaguicidas nocivas para distintas especies.

Compuesto	Categoría WHO ¹	LD ₅₀ en rata (mg/kg) ¹	EC ₅₀ en <i>Daphnia magna</i> (ppb) ²	LC ₅₀ en <i>Poecilia reticulata</i> (ppb) ²
metoxicloro	U	-	-	-
metil paratión	Ia	14	0.1 - 28.2	6 200 – 9 800
etoprofos	Ia	56	43.9 - 690 000	-
endosulfán	II	80	-	-
Lindano	II	88	516 - 8 000	16 - 360
DDT	II	113	-	-
diazinón	III	300	0.5 – 1.5	800 – 3 400
malatión	III	2100	1.0 – 2.2	840 – 3 100
dieldrín	O	-	190 - 251	1 - 300
endrín	O	-	-	-
heptacloro	O	-	-	-
α-HCH		-	800 – 1000	1 490

Ia-extremadamente peligroso; II-moderadamente peligroso; ligeramente peligroso; U-poco probable de presentar daño agudo; O-obsoleto y sin clasificar. LD₅₀- miligramos de una sustancia por kilogramo de peso del animal de prueba necesarios para matar al cincuenta por ciento de la población. EC₅₀- concentración efectiva en la cual, el 50 por ciento de los organismos de prueba presentan respuestas no letales. LC₅₀- concentración a la cual ocurre el 50 por ciento de mortalidad.

Las concentraciones que encontramos en esta tesis de los plaguicidas que aparecen en la tabla anterior no son letales ni alcanzan los niveles tóxicos presentados (ver tablas 5 y 6), pero no se deben descartar sus posibles efectos sub-letales como la disrupción endócrina, la alteración en la reproducción, el desarrollo y el comportamiento (Covaci, 2006) en los organismos acuáticos; sobre todo si se considera que la diversidad de especies en los cuerpos

¹ WHO, 2009

² Munn y Gilliom, 2001

de agua es amplia (desde bacterias, anélidos, crustáceos, protozoarios, peces, insectos, entre otros) y que, por lo tanto, los efectos son igual de diversos.

Por ejemplo, mientras que para *Daphnia magna* (crustáceo), el malatión es más tóxico respecto a otros plaguicidas, para los humanos, las ratas y *Poecilia reticulata* (pez), este compuesto es relativamente menos tóxico.

Lo mismo ocurre con el lindano: una baja concentración de lindano para *P. reticulata*, respecto a otros compuestos, es suficiente para provocar la mitad de las muertes en una población dada; en cambio, las concentraciones de este mismo compuesto en humanos, ratas y *D. magna* son medianamente tóxicas respecto a los demás.

Otro ejemplo es el etoprofos, pues es extremadamente peligroso para los humanos, pero relativamente menos tóxico (respecto a otros compuestos) para *D. magna*, especie que además, tiene un intervalo muy amplio de concentración efectiva media (EC_{50}).

Por último, es importante mencionar que las lagunas y parte de la Vena (figura 2) se ubican dentro del polígono de la Reserva de la Biósfera "Chamela-Cuixmala", sitios donde, en general, se acumularon una amplia diversidad y concentración de compuestos tóxicos. Esto adquiere una dimensión de alerta pues uno de los objetivos de dicha Área Natural Protegida es mantener en buen estado los humedales que ahí se encuentran, dada la biodiversidad que albergan y por ser sitios escasamente representados en el país.

10. CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos en este estudio durante el ciclo anual secas-lluvias del año 2010 en agua y sedimento del río Cuitzmala muestran la presencia de veinte plaguicidas (dieciséis organoclorados y cuatro organofosforados).

La concentración de los plaguicidas a lo largo de la zona de estudio está determinada, de manera general, por la temporalidad, siendo mayor en la temporada de secas que en lluvias tanto en agua como en sedimento. Además, en agua se presentó la mayor diversidad de compuestos durante la época de lluvias, mientras que en sedimento se registró un mayor número de compuestos en secas.

Los sitios parecidos debido a sus bajas concentraciones y bajo número de compuestos fueron la Eca, San Miguel y el sitio llamado río Cuitzmala. La Laguna de Corte se separó del resto de los sitios debido a sus altas concentraciones y a una mayor diversidad de plaguicidas. La Vena y Jirosto fueron sitios que se asociaron de manera irregular; a veces se agruparon con sitios de baja concentración y diversidad de plaguicidas y, en otros casos, con sitios de concentraciones intermedias.

Los humedales, originados por el río Cuitzmala cerca de su desembocadura (la Laguna Principal y la Laguna de Corte), actúan como sitios de depositación de sedimentos y de acumulación de compuestos que son acarreados por el agua desde zonas más elevadas de la cuenca, lo cual se concluyó dada la tendencia a encontrar una mayor diversidad de compuestos y altos niveles de concentración.

Del total de plaguicidas encontrados en este estudio, de acuerdo la normatividad mexicana vigente, dos compuestos están prohibidos (dieldrín y endrín), dos son de uso restringido (lindano y metoxicloro), uno se suspendió hace más de una década (DDT) y uno no está autorizado en el país (heptacloro).

Las estimaciones sobre la antigüedad de aplicación de algunos plaguicidas sugieren que el endrín, el lindano y el heptacloro son de uso antiguo, mientras que el DDT posiblemente es un compuesto que se sigue utilizando en la zona de estudio. Por otro lado, las concentraciones de dieldrín y metoxicloro fueron bajas y no superaron ninguno de los límites propuestos por las guías ambientales consultadas.

La comparación de las concentraciones detectadas en el presente estudio con los límites establecidos en las guías ambientales consultadas sugieren que las concentraciones en agua de malatión, DDT y la Σ DDT+DDE+DDD representan un riesgo para la vida silvestre de la cuenca si la exposición es prolongada. En sedimento, las concentraciones de DDT rebasaron ligeramente niveles en los cuales apenas se observan efectos sobre la biota bentónica; en cambio heptacloro epóxido superó niveles en los cuales ya se presentan perturbaciones pronunciadas y nocivas en la biota.

Aunque las concentraciones de los plaguicidas encontrados en este trabajo no alcanzaron niveles letales para los organismos, sí alcanzan niveles de posibles efectos sub-letales, lo cual no debe descartarse dada la diversidad de especies en los cuerpos de agua y de las condiciones ambientales del lugar.

11. RECOMENDACIONES

Dar continuidad a estudios como este en la zona y ampliar los puntos de colecta hacia la parte intermedia de la cuenca para tener mejor representación de la cuenca.

Hacer un estudio de la distribución de los plaguicidas no solo en el agua y los sedimentos, sino incluir a los organismos en las lagunas de la cuenca del río Cuitzmala, tanto por ser sitios de depositación de contaminantes, como por ser parte de la Reserva de la Biósfera "Chamela-Cuixmala".

Impulsar la elaboración de guías ambientales propias de calidad del agua, suelo y sedimento, que se ajusten a las condiciones ambientales, a las especies y a las prácticas agrícolas del país, de manera que sirvan como punto de apoyo en la evaluación del grado de contaminación de nuestros sistemas acuáticos.

Elaborar registros, y ponerlos a disposición del público, sobre los tipos de plaguicidas que se utilizan en las diferentes zonas agrícolas de México, lo cual permitirá hacer una evaluación de riesgos para la salud humana y la vida silvestre por el uso de estos compuestos más completa.

12. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Alcántara-Concepción, V. En proceso. *Caracterización y diagnóstico de la contaminación por plaguicidas en el Lago de Xochimilco*. Tesis de doctorado en Geología Ambiental.
- Alcántara-Concepción V. S. Cram, R. Gibson, C.A. Ponce de León, M. Mazari-Hiriart. En prensa. Single laboratory method development and validation for the simultaneous determination of organochlorine and organophosphate pesticides in a complex sediment matrix.
- Anjum R., M. Rahman, F. Masood y A. Malik. 2012. *Bioremediation of pesticides from soil and wastewater*. En: Environmental protection strategies for sustainable development. Malik A. y E. Grohmann (editores). Springer. p. 314
- Australian and New Zealand Environment and Conservation Council (ANZECC). 2000. *Australian and New Zealand Guidelines for Fresh and Marine Water Quality*. Australian and New Zealand Environment and Conservation Council and Agriculture and Resource Management Council of Australia and New Zealand, Australia.
- Barriada-Pereira, M., J.J. González-Castro, S. Muniategue-Lorenzo, P. López-Mahía, D. Prada-Rodríguez, E. Fernández-Fernández. 2004. Determination of 21 organochlorine pesticides in tree leaves using solid-phase extraction clean-up cartridges. *Journal of Chromatography A*, 1061: 37, 133-139.
- Basheer C., H. K. Lee y J. P. Obbard. 2002. Determination of organochlorine pesticides in seawater using liquid-phase hollow fiber membrane microextraction and gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 968: 191-199.
- Berkowitz B., I. Dror, B. Yaron. 2008. Contaminant geochemistry: interactions and transport in the subsurface environment. Springer, p 73.
- Bonilla M. S. 2007. *Evaluación para identificar prioridades de rehabilitación en el humedal de Cuitzmala, Jalisco*. Tesis de Maestría. Instituto de Ecología UNAM. México D.F.
- Botello A.V., L. Rueda-Quintana, G. Díaz-González, A. Toledo. 2000. Persistent organochlorine pesticides (POPs) in coastal lagoons of the subtropical Mexican pacific. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 64:390-397.
- Botello A.V., J. Rendón von Osten, G. Gold-Bouchot y C. Agraz-Hernández (editores). 2005. *Golfo de México, contaminación e impacto ambiental: diagnóstico y tendencias*. UAC, UNAM, INE y otros. México. P. 181-182.
- Bowadt, S., y B. Johansson. 1998. Comparison of supercritical fluid extraction and Soxhlet extraction for the determination of polychlorinated biphenyls in environmental matrix standard reference materials. *Journal of Chromatography A*, 816: 213-220.
- Braun, R.D. 1987. *Introduction to Instrumental Analysis*. McGraw-Hill. Estados Unidos.
- Buhler, D.R., M.E. Rasmusson, W.E. Shanks. 1969. Chronic oral DDT toxicity in juvenile coho and Chinook salmon. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 14(3): 535-555.
- Cameron K.C., H.J. Di y L. M. Condon. 2002. *Nutrient and pesticide transfer from agricultural soils to water in New Zealand*. En: Agriculture, hydrology and water quality. Haygarth P.M. y S.C. Jarvis (editores). CABI Publishing, Londres. p 386.
- Canadian Council of Ministers of the Environment (CCME) 2007. *Canadian sediment quality guidelines for the protection of aquatic life: Summary tables*. Actualizado. En: Canadian Environmental quality guidelines, 1999. Winnipeg.
- Carlile W.R. 2006. *Pesticides selectivity, health and the environment*. Cambridge University Press. p 192.
- Carvalho F.P., F. González-Farías, J.P. Villeneuve, C. Cattini, M. Hernández-Garza, L.D. Mee y S.W. Fowler. 2002. Distribution, fate and effects of pesticide residues in tropical coastal lagoons of northwestern México. *Environmental Technology*, 23:11, p-1266.

- Castilho J.A.A., N. Fenzi, S.M. Guillen, F.S. Nascimento. 2000. Organochlorine and organophosphorus pesticide residues in the Atoya river basin, Chinandega, Nicaragua. *Environmental Pollution*, 110: 523-533.
- Chambers J. E., R.L. Carr, J. S. Boone y H.W. Chambers. 2001. *The metabolism of organophosphorus insecticides*. En: Handbook of pesticide toxicology, principles. R. Krieger (editor). Academic Press, Londres. p 919.
- Comisión Federal para la Protección contra Riesgos Sanitarios-Dirección General de Salud Ambiental (COFEPRIS-DGSA). 2002. *Primer diagnóstico nacional de salud ambiental y ocupacional*. Dirección ambiental de salud ambiental.
- Comisión Intersecretarial para el control del proceso y uso de plaguicidas, fertilizantes y sustancias tóxicas (CICOPLAFEST). 2004. *Catálogo de Plaguicidas*. Secretaría de Salud.
- Commission for Environmental Cooperation (CEC). 2000. Programa regional de acción y demostración de alternativas sustentables para el control del vector del paludismo sin el uso del DDT en México y América Central. Disponible en: www.cec.org/files/PDF/POLLUTANTS/PAEDDT-Pub_TTL_ES.pdf
- _____. 2006. Plan de Acción Regional de América del Norte (PARAN) sobre lindano y otros isómeros del hexaclorociclohexano (HCH). Disponible en: http://www.cec.org/storage/36/2737_paran_sobre_lindano.pdf
- Concha-Graña, E., M.I. Turnes-Carou, S. Muniategui-Lorenzo, P. López-Mahía, E. Fernández-Fernández, D. Prada-Rodríguez. 2004. Development of pressurized liquid extraction and cleanup procedures for determination of organochlorine pesticides in soils. *Journal of Chromatography A*, 1047: 147-55.
- Costa L.G. 2006. Current issues in organophosphate toxicology. *Clinica Chimica Acta* 366: p. 2.
- Covaci A. 2006. *Application of solid-phase disk extraction combined with gas chromatographic techniques for determination of organochlorine pesticides in human body fluids*. En: Pesticides protocols. Martínez V. J. L., y A. Garrido (editores). Humana Press, Nueva Jersey, Estados Unidos. p 49.
- Dean R.J. 1998. *Extraction Methods for Environmental Analysis*. Wiley, Nueva York. p 35-36.
- Diario Oficial de la Federación (DOF). 1991. Relación de plaguicidas prohibidos para su importación, fabricación, formulación, comercialización y uso en México. Secretaría de Agricultura y Recursos Hidráulicos.
- _____. Enero 18 de 1996. NOM-127-SSA1-1994. Norma Oficial Mexicana, Límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización.
- Early R. 2004. *Good agricultural practice and HACCP systems in the management of pesticides and veterinary residues on the farm*. En: Pesticide, veterinary and other residues in food. David H. Watson (editor). CRC Press, Inglaterra. p 123.
- Edson J.T., J.V. Holmes, J.E. Elliott y C.A. Bishop. 2011. En: J.E. Elliott, C.A. Bishop. C.A. Morrissey (editores). *Wildlife Ecotoxicology, forensic Approaches*. Springer, Estados Unidos. p. 113-114.
- Fernández B.A., M. Yarto y J. Castro. 2004. *Las sustancias tóxicas persistentes*. Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, Instituto Nacional de Ecología. p. 90, 116.
- Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO). 1996. *Control of water pollution from agriculture*. FAO Irrigation and Drainage Paper 55, Roma, Italia.
- _____. 2002. Situación Epidemiológica de las Intoxicaciones Agudas por plaguicidas en el Istmo Centroamericano, 1992-2000. *Boletín epidemiológico*, Vol. 23 No. 3, septiembre 2002.
- _____. 2003. *International Code of Conduct on the Distribution and Use of Pesticide* (versión revisada). Roma, p. 6.
- Fishel F. M. 1997. *Pesticides and the environment*. MU Guide G7520. University of Missouri-Columbia.

- Fuentes-Matus C., S. Vega y León, G. Díaz-González, M. Noa-Pérez y R. Guitiérrez-Tolentino. 2010. Determinación de residuos de malatión y malaoxón en mango de las variedades Ataulfo y Tommy Atkins producidos en Chahuities, Oaxaca. *Agrociencia* 44(2):p 217.
- García O. F., C. Andrés y J. M. Maass. 2002. *El clima en la región central de la costa del Pacífico mexicano*. En: Noguera, F. A., J.H.Vega Rivera, A.N. García Aldrete y M.Q. Avendaño. (editores). *Historia Natural de Chamela*. Instituto de Biología, UNAM. México p. 3-10.
- García, E. 1988. *Modificaciones al sistema de clasificación climática de Köppen*. Universidad Nacional Autónoma de México. Editorial UNAM, México, D.F. 217 p.
- González F. F. 2003. *Pesticides in the coastal zone of Mexico*. En: Taylor M. D., S. J. Klaine, F. P. Carvalho, D. Barcelo y J. Everaarts (editores). *Pesticide residues in coastal tropical ecosystems*. Taylor and Francis Group, Londres, 541 pp.
- González-Arias, C.A., M.de L. Robledo-Marengo, I.M. Medina-Díaz, J.B. Velázquez-Fernández, M.I. Girón-Pérez, B. Quintanilla-Vega, P. Ostrosky-Wegman, N.H. Pérez-Herrera, A.E. Rojas-García. 2010. Patrón de uso y venta de plaguicidas en Nayarit, México. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 26(3): p 225.
- Hernández-Romero A. E., C. Tovilla-Hernández, E.A. Malo, R. Bello-Mendoza. 2004. Water quality and presence of pesticides in a tropical coastal wetland in southern Mexico. *Marine Pollution Bulletin* 48: 1130-1141.
- Hildebrandt A., S. Lacorte, D. Barceló. 2006. Sampling of water, soil and sediment to trace organic pollutants at a river basin scale. *Analytical Bioanalytical Chemistry*, 386: 1075-1088.
- Instituto Nacional de Ecología (INE). 2004. El Lindano en México. 2004. Disponible en: http://www.ine.gob.mx/descargas/sqre/el_lindano_en_mexico.pdf
- Instituto Nacional de Estadística y Geografía (INEGI). 2009. *Censo Agropecuario 2007, VII. Censo Agrícola, Ganadero y Forestal*. Aguascalientes.
- INEGI. 2011. *Encuesta Mensual de la Industria Manufacturera EMIM: SCIAN 2007*. p 454.
- Islas G.A. 2008. *Distribución de plaguicidas organoclorados en agua y sedimento durante la época de secas y lluvias en la laguna de Agua Brava, Nayarit*. Tesis de Maestría en Ciencias (Biología Marina). Instituto de Ciencias del Mar y Limnología, UNAM. México D.F.
- Jokanovic, M. 2001. Biotransformation of organophosphorus compounds. *Toxicology* 166: p. 139.
- Kaloyanova F. P. y M. A. El Batawi. 1991. *Human toxicology of pesticides*. CRC Press. Florida, 196 pp.
- Liu, R., J.L. Zhou, A. Wilding. 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.
- López-Tapia. D. M. 2008. *Elaboración de criterios para la restauración de la cuenca del río Cuitzmala, Jalisco con base en un análisis de agua*. Tesis de Maestría. Posgrado en Ciencias Biológicas (Restauración Ambiental). México D.F.
- Maass, J., P. Balvanera, A. Castillo, G. C. Daily, H. A. Mooney, P. Ehrlich, M. Quesada, A. Miranda, V. J. Jaramillo, F. García-Oliva, A. Martínez-Yrizar, H. Cotler, J. López-Blanco, A. Pérez-Jiménez, A. Búrquez, C. Tinoco, G. Ceballos, L. Barraza, R. Ayala, and J. Sarukhán. 2005. Ecosystem services of tropical dry forests: insights from long-term ecological and social research on the Pacific Coast of Mexico. *Ecology and Society*, 10(1):17.
- Marco-Urrea y C.A. Reddy. 2012. *Degradation of Chloro-organic Pollutants by White Rot Fungi*. En: *Microbial degradation of xenobiotics*. Nath S. S. (editor). Springer, Estados Unidos. p-56.
- Marer, P. 2000. *The safe and effective use of pesticides*. Universidad de California, División de Recursos Agrícolas y Naturales, Estados Unidos. p 88-90.

- McEwen F.L. y G.R. Stephenson. 1979. *The use and significance of pesticides in the Environment*. John Wiley and Sons, Nueva York.
- Megharaj M. y R. Naidu. 2008. *Bioavailability and toxicity of contaminant mixtures to soil biota*. En: Chemical bioavailability in terrestrial environments. Ravendra Naidu (editora). Elsevier, Reino Unido. p 201, 236.
- Meléndez J. F. 1999. *Hidrogeografía de la cuenca del río Cuitzmala, Jalisco*. Tesis de Maestría. Departamento de Geografía, Facultad de Filosofía y Letras, UNAM. México D.F.
- Metcalf, R.L. y W.H. Luckmann. 1994. *Introduction to insect pest management*. Wiley-Interscience. Estados Unidos. p 286.
- Montes N. A. 2009. Reporte de plaguicidas organoclorados en la zona del Río Cuitzmala Jalisco (documento no publicado). Proyecto PAPIIT IN222703-3, "Manejo del agua en la cuenca del río Cuitzmala: bases ecológicas y sociales para un manejo integrado de cuencas".
- Munn M.D. y R. J. Gilliom. 2001. Pesticide toxicity index for freshwater aquatic organisms. National Water-Quality Assessment Program. U.S. Geological Survey. Disponible en: http://pubs.usgs.gov/sir/2006/5148/sir_2006-5148.pdf.
- Narro R. J. L. 1979. *El Uso de Plaguicidas en la Agricultura Mexicana*. En: Ondarza R. N. (editor). Los Reguladores de las Plantas y los Insectos. CONACyT, México, D.F., 27 - 40 p.
- National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA). 2008. *Screening Quick Reference Tables*. Office of Response and Restoration, Report 08-1.
- Núñez S. J. 2006. *Manual de laboratorio de edafología*. EUNED, San José, Costa Rica. p 14.
- Office of Technology Assessment (OTA), U.S. Congress. 1990. *Beneath the bottom line: agricultural approaches to reduce agrichemical contamination of groundwater*. Washington, Government Printing Office. p 107.
- Páez, R. y M. Hernández. 2007. *Lavado de material*. Procedimiento estandarizado (clave: Met 002), Unidad de Análisis Ambiental de la Facultad de Ciencias, UNAM.
- Pandey P., P. S. Khillare, K. Kumar. 2011. Assessment of organochlorine pesticide residues in the surface sediments of river Yamuna in Delhi, India. *Journal of Environmental Protection*, 2: p. 516.
- Patnaik P. 2010. *Handbook of Environmental analysis*. CRC Press. Estados Unidos. p-320.
- Pimentel D. 2009. *Pesticides and pest control*. En: Integrated Pest Management: Innovation-Development Process. R. Peshin y A.K. Dhawan (editores). Springer Science.
- Piña P. P. 2007. *Regionalización eco-hidrológica de la cuenca del río Cuitzmala, Jalisco, México*. Tesis de Maestría. Centro de Investigaciones en Ecosistemas, UNAM. México, Michoacán.
- Pohanish R.P.. 2010. *Sittig's Handbook of Toxic and Hazardous Chemicals and Carcinogens*. Elsevier. Estados Unidos. p. 1407.
- Ponce V. M. G. 2012. *Los contaminantes orgánicos persistentes en la laguna el Yucateco, Tabasco, México: Una década de estudio*. Tesis de doctorado, Posgrado en Ciencias de la Tierra UNAM. p 187.
- Restrepo I. 1988. *Naturaleza Muerta. Los Plaguicidas en México*. Ediciones Océano. México, D.F.
- Saldaña E. A. 2008. *Prioridades de restauración para la recuperación de servicios ecosistémicos asociados a los aspectos hidrológicos de la cuenca del río Cuitzmala, en el Pacífico Mexicano*. Tesis de Maestría. Centro de Investigaciones en Ecosistemas, UNAM. México, Michoacán.
- Sánchez O., E. Peters, R. Márquez-Huitzil, E. Vega, G. Portales, M. Valdez y D. Azuara (editores). 2005. *Temas sobre restauración ecológica*. SEMARNAT, INE, U.S. Fish & Wildlife Service, Unidos para la Conservación, A.C. México, 255 pp.
- Schnoor J.L. 1992. *Fate of pesticides and chemicals in the environment*. Wiley-Interscience Series. Estados Unidos. 436 pp.
- Sistema Estatal de Información Jalisco (SEIJAL). 2004. *Resumen PIB Jalisco*. Gobierno del estado de Jalisco.

- Sparr E.C. y E. Björklund. 2000. Analytical-scale microwave-assisted extraction: Review. *Journal of Chromatography A*. p 227-228.
- Srivastava S., P. Goyal y M. M. Srivastava. 2009. *Pesticides: past, present and future*. En: Nollet L. M. y H. S. Rathore. Handbook of pesticides: Methods of pesticide residue analysis. CRC Press, EUA, 664 pp.
- Sullivan P.J., F.J. Agardy, J.J.J. Clark. 2005. *The environmental science of drinking water*. Elsevier, Estados Unidos. p. 68.
- Tavares T.M., M. Beretta, M. C. Costa. 1999. Ratio of DDT/DDE in the All Saints Bay, Brazil and its use in environmental management. *Chemosphere*, 38(6): p. 1448.
- Theng B. K., R. S. Kookana y A. Rahman. 1999. *Environmental concerns of pesticides in soil and groundwater and Management strategies in Oceania*. En: Huang P. M. y I. K. Iskandar. Soils and groundwater pollution and remediation: Asia, Africa and Oceania. CRC Press, 386 pp.
- Thompson S. A. 1999. *Water use, management and planing in the United States*. Academic Press, California, Estados Unidos. p 287.
- Turner L. 2002. Diazinon analysis of risks to endangered and threatened salmon and steelhead. Environmental Field Branch Office of Pesticide Programs. Environmental Protection Agency. p 15.
Disponible en: <http://www.epa.gov/espp/litstatus/effects/diazinon-analysis-final.pdf>
- United Nations Environment Programme-Chemicals Programme (UNEP Chemicals). 2004. *Childhood pesticides poisoning*. Suiza. p 7.
- United States Environmental Protection Agency (USEPA).1999. *Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air*. Segunda edición. Center for Environmental Research Information Office of Research and Development, U.S. Environmental Protection Agency, Ohio.
-
- _____. 2001. *Sediment Sampling Guide and Methodologies*. Division of Surface Water. Ohio, Estados Unidos.
-
- _____.2002. *The foundation for global action on persistent organic pollutants: a United States Perspective*. Office of Research and Development, Washington. p 2-8.
-
- _____. 2007. USEPA-METHOD-3546, Microwave Extraction. Test Methods for Evaluating Solid Waste, Physical/Chemical Methods (SW-846).
-
- _____. 2009. *National Recommended Water Quality Criteria*. Office of Water, Office of Science and Technology.
- Valdéz S.B., E. I. García y M. Schorr. 2000. Impact of pesticides use on human health in Mexico: a review. *Reviews on Environmental Health* 15(4): 399- 412.
- Vallero D.A. 2003. *Engineering the risks of hazardous wastes*. Elsevier Science, Massachusetts. p 100.
- White R. E. 1997. *Principles and practice of soil science: the soil as a natural resource*. Blackwell Science, Reino Unido, 348 pp.
- Wilson S.C. y R. Naidu. 2008. *Organic contaminant speciation and bioavailability in the terrestrial environment*. En: Chemical bioavailability in Terrestrial Environments. R. Naidu (editor). Elsevier, Development in Soil Science, Vol. 32.
- World Health Organization. 2009. *The WHO recommended classification of pesticides by hazard and Guidelines to Classification: 2009*. International Program on Chemical Safety.
- Zhang Z., H.S. Hong, J.L. Zhou, G. Yu, W. Chen y X. Wang. 2002b. Transport and fate of organochlorine pesticides in the River Wuchuan, Southeast China. *Journal of Environmental Monitoring*, 4 : 435-441.
- Zhang Z.L., H.S. Hong, J.L. Zhou y G. Yu. 2002a. Occurrence and behaviour of organophosphorus insecticides in the River Wuchuan, southeast China. *Journal of Environmental Monitoring*, 4: 498-504.

Zuk, M. e I. Ize. 2010. *La caracterización del riesgo al evaluar un riesgo para la salud humana*. En: Introducción al análisis de riesgos ambientales. Ize L.I., M. Zuk y L. Rojas-Bracho (editoras). Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, Instituto Nacional de Ecología. p 89.

13. CARTOGRAFÍA

De los Ríos M. A. D. 2011. Cuenca del río Cuitzmala, Jalisco.

De los Ríos M. A. D. 2011. Cuenca del río Cuitzmala, Jalisco: Ampliación.

Ambos elaborados a partir de:

- Mapa de uso de suelo. Alejandra Larrazábal. Centro de Investigaciones en Geografía Ambiental, UNAM. 2008.
- Mapa de cauces y las 15 subcuencas de la cuenca del río Cuitzmala. Laboratorio de Ecosistemas CIEco-UNAM. 2006. Fuente: INEGI, 2000. En tesis: Piña, 2007.
- Mapa población. Laboratorio de Ecología de Ecosistemas, CIEco-UNAM. 2005. Fuente: INE, 2003, INEGI 2000 y CETENAL, 1075. En tesis: Saldaña, 2008.
- Polígono de la Reserva Chamela-Cuixmala. Plano topográfico de la Reserva de la Biosfera Chamela-Cuixmala, INE, Dirección Nacional de Aprovechamiento Ecológico de los Recursos Naturales, 1994.

Centro de Investigaciones en ecosistemas (CIEco)-UNAM. 2006. Modelo digital de elevación, red hidrológica y subcuencas del río Cuitzmala. Laboratorio de Ecología de Ecosistemas CIEco-UNAM. Fuente: INE, SEMARNAT e Instituto de Geografía-UNAM. 2000.

Cotler H. 2010 (sin publicar). Zonas funcionales de cuencas costeras de Jalisco. Instituto Nacional de Ecología.

ANEXO I

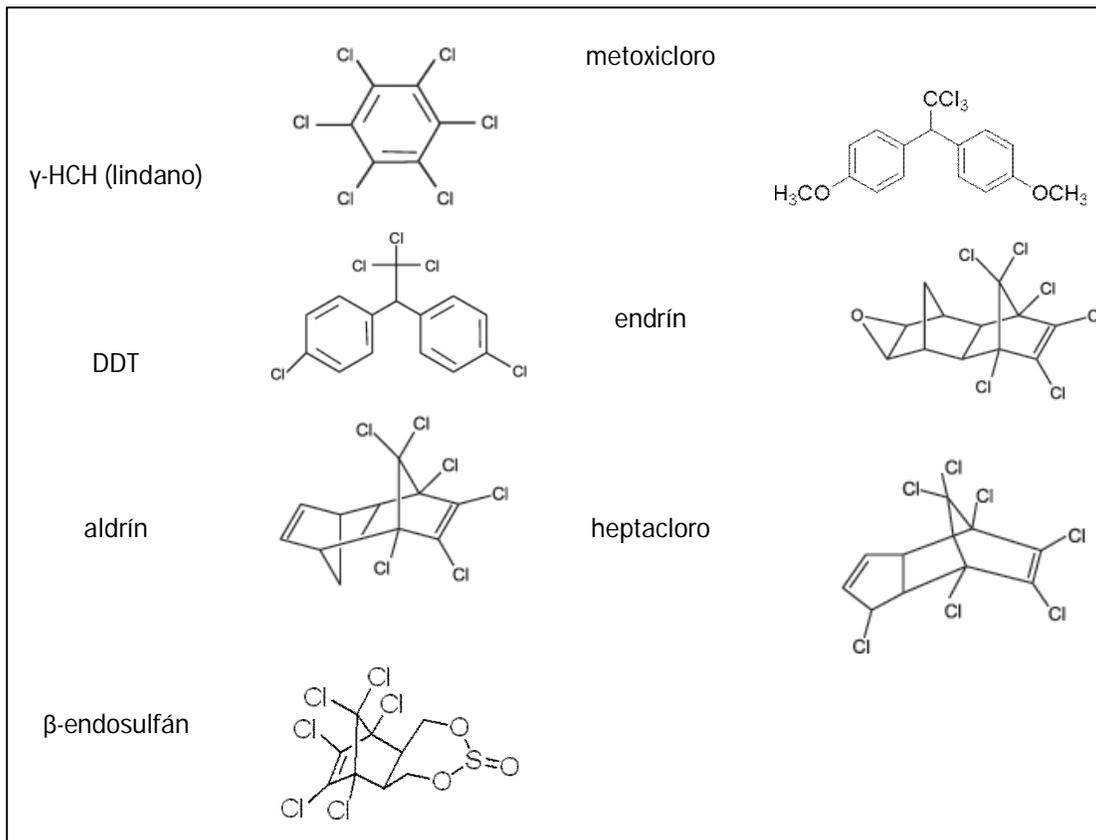
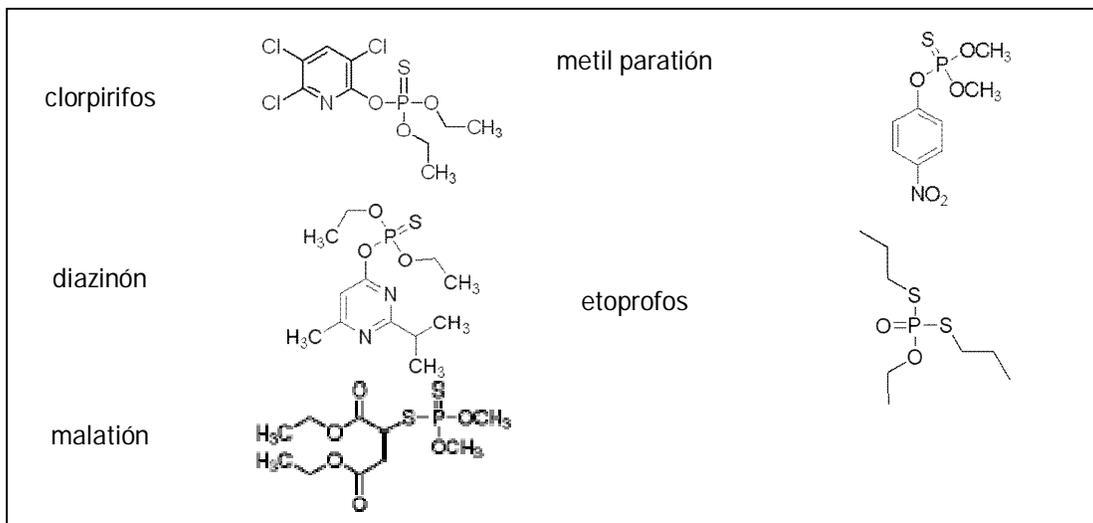


Figura 27. Estructura de organoclorados.



ANEXO II

Tabla 11. Plaguicidas usados en algunas localidades de la cuenca del río Cuitzmala.

Tipo	Plaguicida reportado (nombre comercial)	Información adicional		
		Nombre común	Tipo	Uso
Organofosforado	Monitor 600, Tamarón	Metamidofos	In, Ac	A, I
	Foley	metil paratión	In	A, I
	Lorsban, Garra ban Mo 29*	Etil clorpirifos	In	A,U,I,P,D,J
	Asuntol	Coumafos	In, Ac	P
Organoclorado	Tridane	endosulfán	In, Ac	A, I
	Lindano	Lindano	In, Ac	A,U,I,P
Piretroide	Arrivo 200 (CE)	Cipermetrina	In	A,U,I,P,D
	Garra ban Mo 29*	Permetrina	In	A,U,I,P,D,J
	Butox	Deltametrina	In	A,P,D,U,I
	Bayticol	Flumetrina	Ga, Pi	P
Piridina	Tordón, Togar*	Picloram	Her	A
	Togar*	Triclopyr	Her	A,U,J
Carbamato	Vydate	Oxamil	In, Ne, Ac	A
Imida	Picus 70	Imidacloprid	In	A,U,I,P
Clorofenoxi	Esterón	2,4 D	Her	A,I,U
Fenil urea	Pencycuron	Pencycuron	Fun	A
Fosfometilglicina	Faena	Glifosfato	Her	A,U,I,J
Triazapentadieno	Bovitraz, Tactic	Amitraz	Ac, Pi	A,P,I

In-insecticida, Ac-acaricida, Ga-garrapaticida, Ne-nematicida, Fun-fungicida, Her-herbicida, Pi-piojicida; A-agrícola, P-pecuario, I-industrial, D-doméstico, U-urbano, J-jardinería

ANEXO III

Tabla 12. Propiedades físicas y químicas de los plaguicidas analizados en esta tesis

Compuesto	Punto de fusión (°C)	Punto de ebullición (°C)	Solubilidad en agua	Log K _{ow}	Log K _{oc}
organoclorados					
α-HCH	159-160	288° C a 760 mm Hg	1 mg/L	3.81	3.42
β-HCH	314-315	60 °C a 0.5 mm Hg	0.1 mg/L	3.8	3.41
γ-HCH	112.5	323.4° C a 760 mm Hg	6.5 mg/L	3.8	3.03
δ-HCH	141-142		8 mg/L	4.1	3.71
DDT	109	185	0.025 mg/L	5.18	6.91
DDE	89	336	0.12 mg/L	4.7	6.51
DDD	109-110	350	0.09 mg/L	5.18	5.18
metoxicloro	89		0.045 mg/L	4.68-5.08	4.9
aldrin	104-105.5		0.011 mg/L a 20° C	6.5	7.67
dieldrin	176-177		0.11 mg/L	6.2	6.67
endrin	235		200 ug/L a 25° C	5.06	4.97
endrin aldehído	145-149		0.25 mg/L	3.1	3.9
endrin cetona				4.99	
heptacloro	95-96	145	0.056 mg/L 25° C	6.1	5.4
heptacloro epóxido	160-161.5		0.275 mg/L 25° C	5.4	3.34-4.37
α-endosulfán	108-110		0.53 mg/L a 25° C	3.83	3.55
β-endosulfán	208-210		0.28 mg/L a 25° C	3.52	
sulfato de endosulfán	181		0.22 a 22° C	3.66	
organofosforados					
etoprofos		86-91	750 mg/L a 25° C	3.6	
malatión	2.9	156-157	145 mg/L	2.36	3.25
metil paratión	35-36	154	60 mg/L	2.86	2.7
diazinón		83-84	40 mg/L	3.81	1.602-2.635
clorpirifos	41.42	160	1400 mg/L	4.57-5.27	

Fuentes: Consulta en línea en el portal de la Agency for toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), <http://www.atsdr.cdc.gov/>; Megharaj M. y R. Naidu. 2008 (*ibid*). p 191.

Los espacios en blanco indican que no existe dato o que no se encontró.

Log K_{ow}- es el coeficiente de partición octanol-agua y mide la cantidad relativa de un compuesto que se mueve hacia la fase acuosa o de octanol cuando se le sacude en una mezcla con éstos. En general, cuando los valores son mayores (en particular a 4), son poco solubles en agua y fácilmente son adsorbidos por los lípidos³ (Carlile, 2006).

Log K_{oc}- es el coeficiente de adsorción de carbono orgánico. Este parámetro indica qué tan susceptible es el plaguicida a adsorberse a la materia orgánica del suelo y el sedimento, y con ello, más propensos a ser arrastrados por escorrentías¹.

³ Instituto Nacional de Ecología. características físico-químicas de los plaguicidas y su transporte en el ambiente. Consultado en: http://www2.ine.gob.mx/sistemas/plaguicidas/descargas/caracteristicas_fyq_plaguicidas.pdf.

Tabla 13. Presentaciones en las que se comercializan los plaguicidas.

Compuesto	Presentación
metoxicloro	polvo, suspensión acuosa
metil paratión	concentrado emulsionable, polvo
etoprofos	líquido, granulado, gel
endosulfán	polvo, concentrado emulsionable
lindano	polvo, concentrado emulsionable, granulado, polvo
DDT	-
diazinón	líquido, concentrado emulsionable, polvo, granulado, líquido
malatión	concentrado emulsionable, polvo, líquido
dieldrín	-
endrin	-
heptacloro	-

Fuente: CICOPLAFEST, 2004.

ANEXO IV

A continuación se muestran algunos ejemplos de las curvas de calibración empleadas para el cálculo de la concentración de plaguicidas. EST- estándar, ESTint- estándar interno.

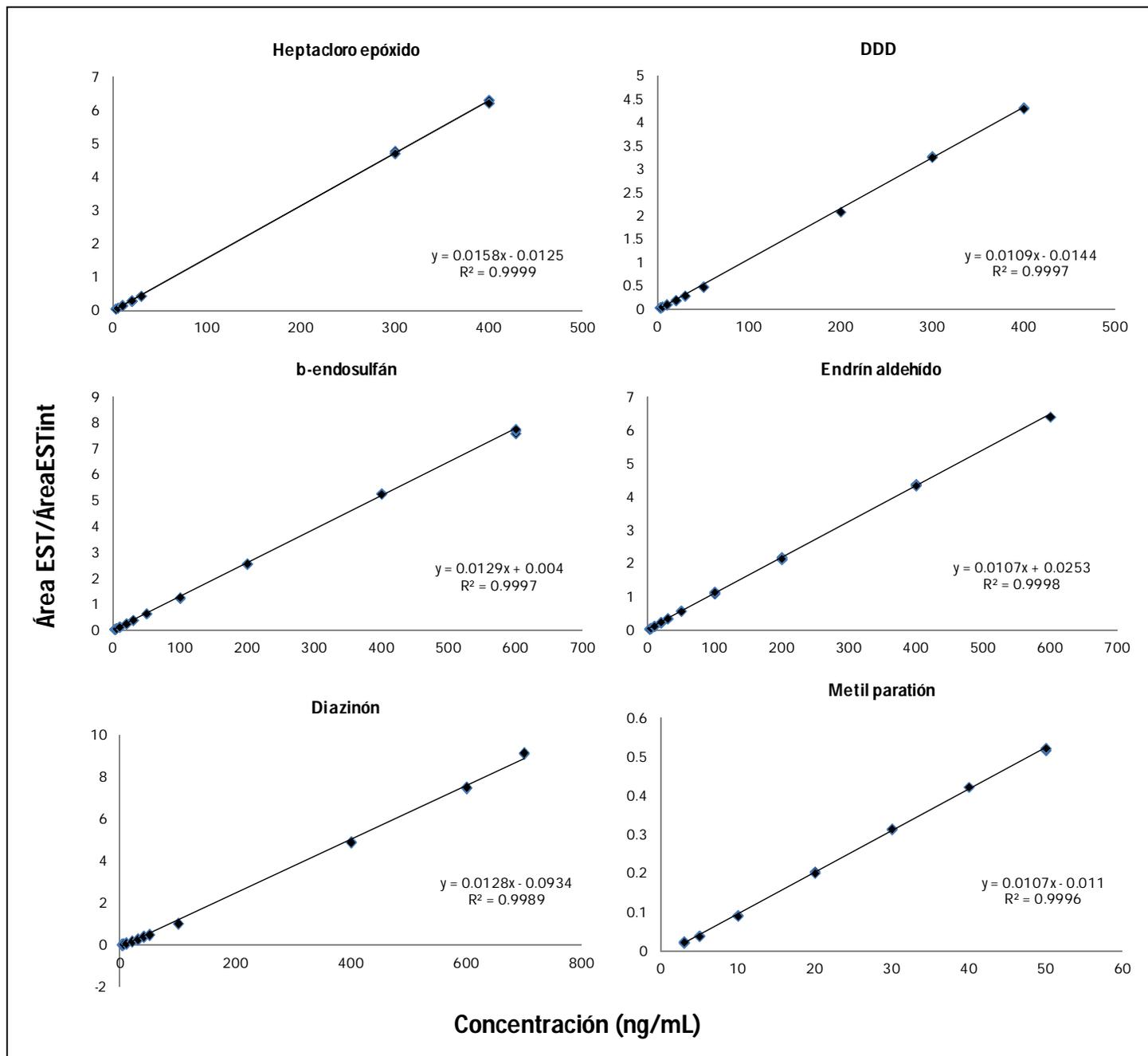


Figura 29. Ejemplos de curvas de calibración.

Tabla 14. Límites de detección y cuantificación, y datos de calibración de los plaguicidas estudiados en esta tesis.

Compuesto	Límite de detección (ng/mL)	Límite de cuantificación (ng/mL)	Intervalo de calibración (ng/mL, ppb)	Pendiente (m)	Ordenada al origen (y)	Linealidad (r ²)
α-HCH	0.2600	0.8666	3-400	0.018	-0.079	0.9995
β-HCH	0.4462	1.4873	3-700	0.003	-0.003	1.0000
γ-HCH	1.2317	4.1058	3-600	0.015	-0.058	0.9998
δ-HCH baja	0.3072	1.0239	3-600	0.012	-0.036	0.9997
heptacloro	0.4025	1.3415	3-400	0.011	-0.032	0.9996
heptacloro epóxido	0.5413	1.8043	3-400	0.016	-0.012	0.9999
α-endosulfán	0.5529	1.8429	3-400	0.016	-0.020	0.9998
DDE	0.3492	1.1641	3-400	0.016	-0.042	0.9997
dieldrín	0.4744	1.5814	3-400	0.012	-0.007	0.9997
endrín	0.8856	2.9520	3-600	0.009	-0.002	0.9995
β-endosulfán	0.2825	0.9416	3-600	0.013	0.004	0.9997
DDD	0.1956	0.6520	3-400	0.011	-0.014	0.9997
endrín aldehído	0.3529	1.1763	3-600	0.011	0.025	0.9998
sulfato de endosulfán	0.4664	1.5545	3-700	0.001	0.007	0.9974
DDT	0.5469	1.8231	3-400	0.014	-0.102	0.9974
endrín cetona	0.6136	2.0453	3-600	0.013	-0.029	0.9996
metoxicloro	6.1340	20.4465	3-400	0.003	-0.019	0.9985
aldrín	1.4718	4.9059	3-600	0.019	-0.073	0.9997
etoprofos	0.5093	1.6978	3-50	0.010	-0.015	0.9968
diazinón	0.4573	1.5242	3-700	0.013	-0.093	0.9989
metil paratión	0.5045	1.6818	3-50	0.011	-0.011	0.9996
malatión	0.4874	1.6245	3-50	0.007	-0.005	0.9985
clorpirifos	0.8005	2.6682	3-700	0.010	-0.022	0.9996

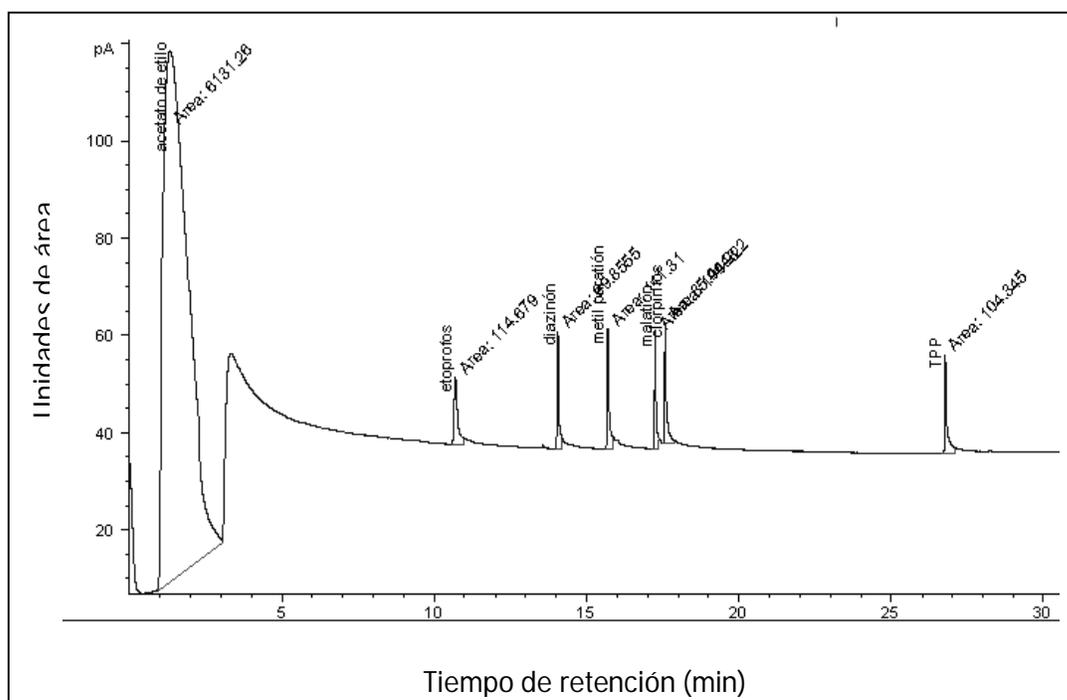


Figura 30. Cromatograma ejemplo de organofosforados (100ng/mL).

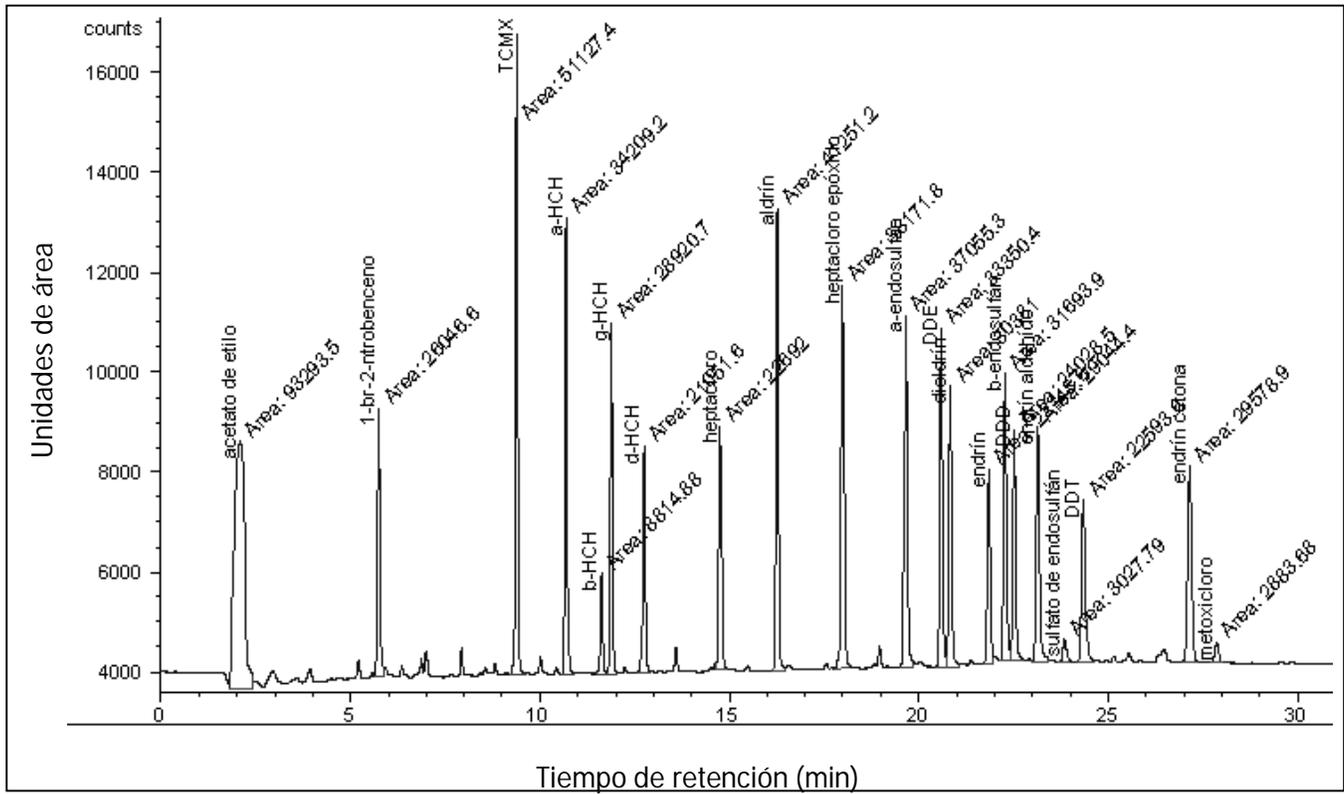


Figura 31. Cromatograma ejemplo de curva de calibracion para organoclorados (10Ung/mL)

ANEXO V

Tabla 15. Proporción de los tipos de partículas de los sedimentos.

temporada	sitio	% de arenas	% de limos	% de arcillas
secas	ECA	94	0	6
	SM	93	0	6
	JIR	84	7	9
	V2	15	30	55
	LP2	28	36	36
	LC2	42	20	38
	LC3	32	22	46
lluvias	ECA	94	0	6
	SM	92	2	6
	JIR	84	7	9
	V2	95	0	5
	LP1	46	22	32
	LP2	20	44	36
	LC2	18	60	22
	LC3	37	41	22

ANEXO VI

La tabla siguiente muestra los promedios de los plaguicidas encontrados en los blancos del método.

Tabla 16. Promedios de los blancos del método.

Compuesto	Temporada			
	secas		lluvias	
	media aritmética (ng/mL)	s	media aritmética (ng/mL)	s
aldrin				
agua	105.01	89.88	64.95	42.23
sedimento	316.67	279.56	79.72	72.74
clorpirifos				
agua	487.00	306.58	221.80	146.82
sedimento	>700	212.89	283.54	213.13

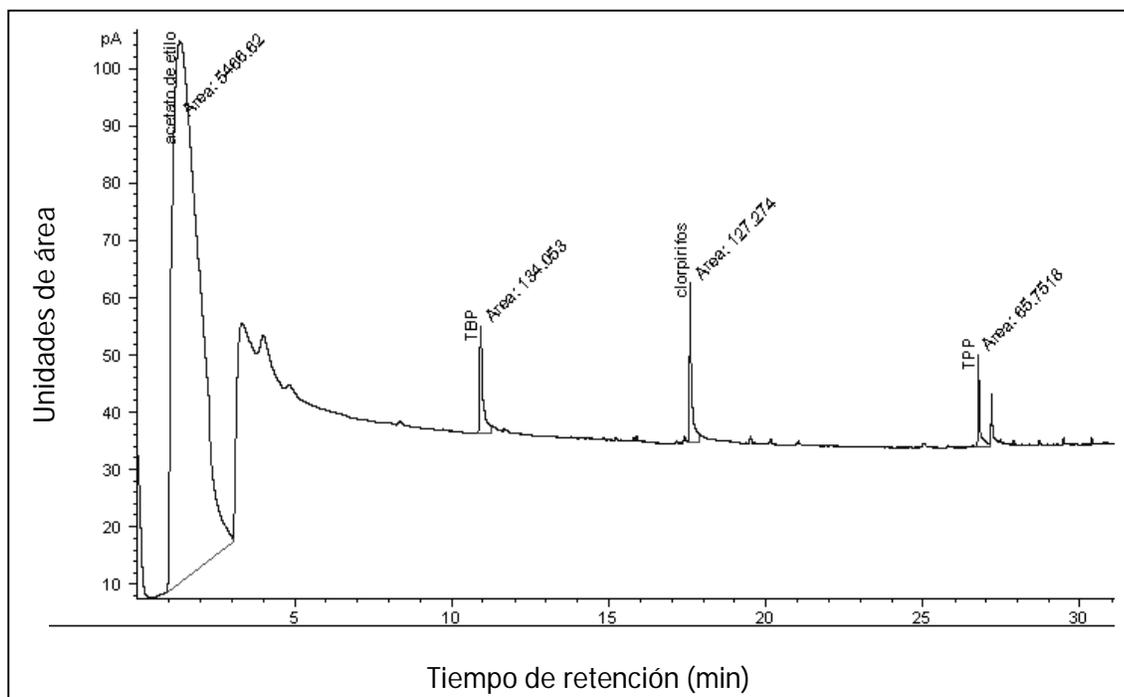


Figura 32. Ejemplo de muestra contaminada con clorpirifos (agua, lluvias).

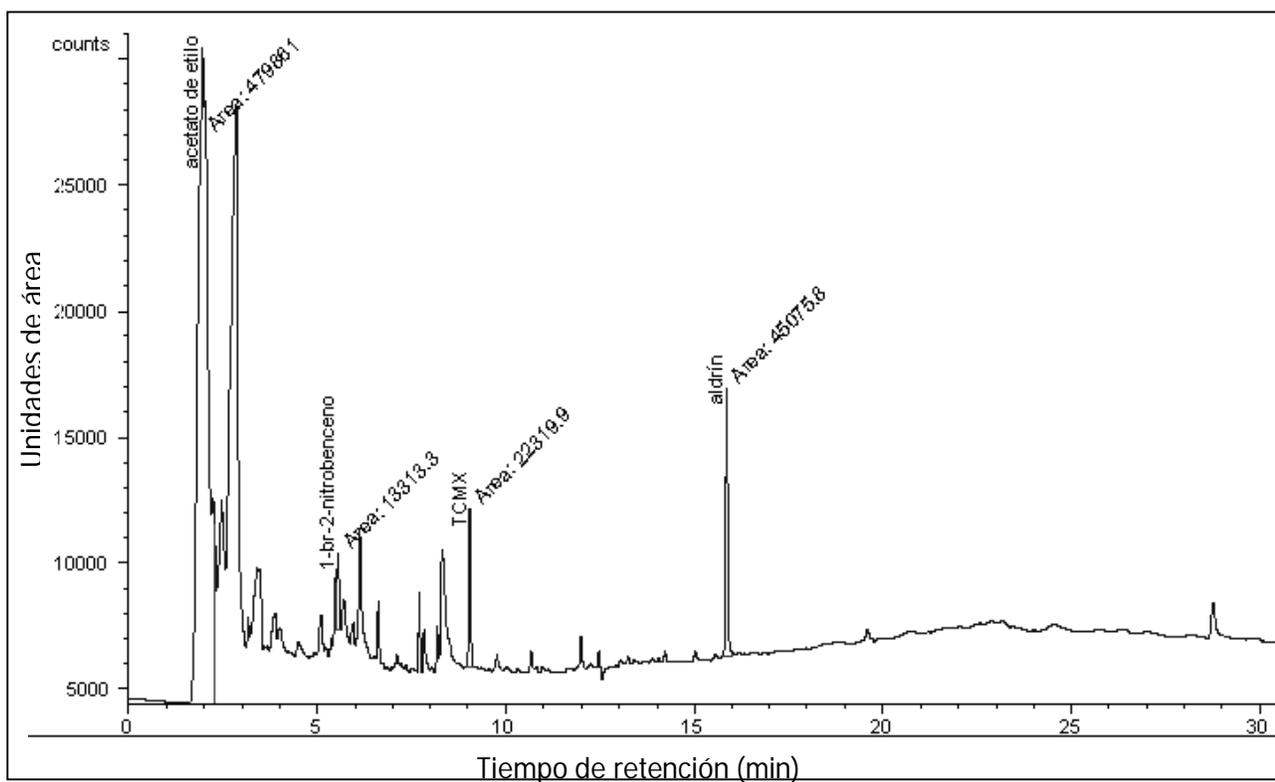


Figura 33. Ejemplo de muestra contaminada con aldrin (sedimento, lluvias).

ANEXO VII

Tabla 17. Concentración de plaguicidas en las muestras de agua (ng/L) para la temporada de secas 2010, mayo 2010.

	α -HCH	β -HCH	γ -HCH	δ -HCH	heptacloro	heptacloro epóxido	α -endosulfán	DDE	endrin	β -endosulfán	endrin aldehído	DDD	dieldrin	sulf de endosulfán	DDT	endrin cetona	metoxicloro	etoprofos	diazinón	metil parat	malatión
ECA	2.47	0.91	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	1.98	ND	ND	ND	ND	ND	3.84
	4.55	0.89	ND	ND	ND	ND	0.90	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.90	ND	ND	ND	ND	ND	2.36
	3.42	0.63	ND	ND	ND	ND	0.72	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.81	ND	ND	ND	ND	ND	2.79
JIR	2.95	DLC	ND	0.24	ND	ND	ND	0.90	ND	ND	ND	ND	ND	8.34	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	3.11	DLC	ND	0.16	ND	ND	ND	0.54	ND	ND	ND	ND	ND	DLC	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	2.94	ND	ND	2.32	ND	ND	ND	1.66	ND	ND	ND	ND	ND	18.28	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
SM	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
R2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.95	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.99	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.97	ND	ND	ND	ND	ND	ND
V2	4.71	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	2.10	ND	ND	ND	ND	ND	4.28
	2.54	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	1.97	ND	ND	ND	ND	ND	3.92
	2.87	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	1.69	ND	ND	ND	ND	ND	3.40
LP2	2.90	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	3.90	ND	ND	4.18	4.97
	2.17	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	5.06	ND	ND	3.56	ND	ND	4.23	4.04
	3.72	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	8.19	ND	ND	4.30	ND	ND	3.34	3.15
LC2	12.74	ND	ND	ND	ND	ND	5.75	ND	ND	ND	ND	30.54	ND	10.24	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	5.60	ND	ND	ND	ND	ND	1.92	ND	ND	ND	ND	32.76	ND	7.23	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	15.57	ND	ND	ND	ND	ND	7.23	ND	ND	ND	ND	18.24	ND	15.78	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
LC3	9.95	ND	ND	ND	ND	1.85	4.37	ND	ND	ND	ND	80.51	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	10.63	ND	ND	ND	ND	1.62	4.82	ND	ND	ND	ND	87.03	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	7.01	ND	ND	ND	ND	0.75	3.35	ND	ND	ND	ND	27.99	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND

ND- no detectado

DLD-debajo del límite de detección

DLC-debajo del límite de cuantificación

Tabla 18. Concentración de plaguicidas en las muestras de sedimento (ng/g, peso seco) para la temporada de secas, mayo 2010.

	α -HCH	β -HCH	γ -HCH	δ -HCH	heptacloro	heptacloro epóxido	α -endosulfán	DDE	endrin	β -endosulfán	endrin aldehído	DDD	dieldrin	sulf de endosulfán	DDT	endrin cetona	metoxicloro	etoprofos	diazinón	metil parat	malatión
ECA	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
JIR	ND	1.47	ND	10.93	ND	26.21	0.12	0.45	ND	ND	ND	0.28	ND	4.78	ND	0.28	ND	0.93	ND	ND	ND
	ND	0.42	ND	6.52	ND	44.57	DLD	1.10	ND	ND	ND	0.28	ND	3.23	ND	0.27	ND	4.30	ND	ND	ND
	ND	0.52	ND	4.90	ND	18.46	DLC	0.46	ND	ND	ND	DLC	ND	1.11	ND	0.04	ND	4.45	ND	ND	ND
SM	ND	ND	ND	0.08	ND	0.10	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	ND	ND	ND	3.30	ND	14.72	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	ND	ND	ND	0.53	ND	0.82	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
R2	ND	ND	ND	4.70	ND	16.24	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	ND	ND	ND	5.35	ND	26.59	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	ND	ND	ND	3.97	ND	19.00	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
V2	ND	0.60	ND	22.48	ND	276.61	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	7.84	ND
	ND	0.64	ND	12.77	ND	156.89	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	6.39	ND
	ND	0.94	ND	14.26	ND	84.21	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	4.89	ND
LP2	0.36	ND	ND	ND	ND	23.52	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	3.52	ND	ND	ND	ND
	0.40	ND	ND	ND	ND	15.51	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	6.87	ND	ND	ND	ND
	0.46	ND	ND	ND	ND	25.05	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	3.37	ND	ND	ND	ND
LC2	ND	0.37	0.28	13.13	ND	102.67	0.24	ND	ND	ND	ND	ND	ND	1.39	ND	0.18	ND	ND	0.60	ND	ND
	ND	0.68	0.45	18.96	ND	160.94	0.32	ND	ND	ND	ND	ND	ND	4.27	ND	0.32	ND	ND	0.56	ND	ND
	ND	0.89	0.38	15.56	ND	178.79	0.24	ND	ND	ND	ND	ND	ND	4.09	ND	0.44	ND	ND	0.52	ND	ND
LC3	ND	0.45	ND	12.47	ND	102.47	0.21	ND	ND	ND	0.45	ND	ND	2.09	0.55	0.19	ND	ND	0.58	ND	ND
	ND	0.43	ND	11.89	ND	135.01	0.28	ND	ND	ND	0.43	ND	ND	4.06	1.02	0.42	ND	ND	0.69	ND	ND
	ND	1.06	ND	14.71	ND	107.17	0.20	ND	ND	ND	1.06	ND	ND	1.19	0.46	0.11	ND	ND	1.65	ND	ND

ND- no detectado

DLD-debajo del límite de detección

DLC-debajo del límite de cuantificación

Tabla 19. Concentración de plaguicidas en las muestras de agua (ng/L) para la temporada de lluvias, septiembre 2010.

	γ -HCH	α -HCH	β -HCH	δ -HCH	DDT	DDE	DDD	endrin	endrin ald	endrin cet	heptacloro	hept epóx	dieldrin	metoxicloro	a-endosulf	b-endosulf	sulfato de endosulfán	etoprofos	diazinón	metil parat	malatión
ECA	ND	0.78	ND	0.56	ND	ND	0.29	ND	ND	ND	ND	0.23	ND	ND	ND	ND	ND	0.27	ND	ND	ND
	ND	0.71	ND	0.49	ND	ND	0.30	ND	ND	ND	ND	0.47	ND	ND	ND	ND	ND	0.70	ND	ND	ND
	ND	0.75	ND	0.48	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.72	ND	ND	ND
JIR	0.51	1.10	ND	ND	ND	0.39	ND	0.43	ND	ND	0.45	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	0.41	0.79	ND	ND	0.79	0.36	ND	0.11	ND	ND	0.41	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	0.91	1.21	ND	ND	1.29	0.80	ND	0.67	ND	ND	1.10	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
SM	0.58	1.02	ND	0.81	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.49	ND	ND	ND
	1.00	1.16	ND	5.82	ND	ND	ND	1.02	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.71	ND	ND	ND
	0.63	0.98	ND	0.81	ND	ND	ND	0.44	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
R2	0.67	1.11	ND	1.45	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.34	ND	ND	DLC
	0.68	1.44	ND	1.50	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.72	ND	ND	0.27
	0.67	1.18	ND	1.43	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.39	ND	ND	0.23
V2	ND	3.07	4.39	0.90	ND	ND	ND	ND	ND	ND	1.99	ND	ND	ND	2.21	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	ND	2.93	ND	0.86	ND	0.84	ND	ND	ND	ND	0.68	ND	1.15	3.14	0.94	0.30	ND	ND	ND	ND	ND
	ND	3.82	2.54	1.30	ND	0.77	ND	ND	ND	ND	1.20	ND	1.35	2.95	1.07	0.54	ND	ND	ND	ND	ND
V4	ND	2.69	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	1.13	ND	2.53	ND	1.17	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	ND	5.11	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	1.82	ND	1.78	ND	1.37	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	ND	5.14	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	1.90	ND	2.07	ND	1.54	ND	ND	ND	ND	ND	ND
LP1	ND	0.83	1.24	ND	ND	0.74	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.95	5.67	0.84	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	ND	0.76	0.52	ND	ND	0.63	ND	ND	ND	ND	ND	ND	1.13	5.33	0.90	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	ND	1.42	0.58	ND	ND	0.64	ND	ND	ND	ND	ND	ND	1.00	6.63	0.32	ND	ND	ND	ND	ND	ND
LP2	0.50	1.16	2.66	ND	ND	0.70	ND	ND	ND	ND	ND	ND	1.45	5.19	0.27	ND	ND	ND	ND	ND	0.23
	0.47	0.91	1.10	ND	ND	0.79	ND	ND	ND	ND	ND	ND	1.49	6.67	1.01	ND	ND	ND	ND	ND	0.20
	0.47	1.37	2.46	ND	ND	0.73	ND	ND	ND	ND	ND	ND	1.31	5.91	0.98	ND	ND	ND	ND	ND	0.17
LC2	1.42	12.84	4.18	0.82	ND	0.52	ND	2.50	ND	ND	ND	ND	ND	9.22	0.99	ND	ND	ND	ND	ND	0.55
	1.34	13.15	3.34	0.79	ND	0.88	ND	0.73	ND	ND	ND	ND	ND	6.07	0.91	ND	ND	ND	ND	ND	0.78
	1.34	9.93	4.62	1.18	ND	0.82	ND	1.41	ND	ND	ND	ND	ND	9.42	1.12	ND	ND	ND	ND	ND	1.31
LC3	1.16	6.79	2.45	ND	ND	1.04	ND	3.41	ND	ND	ND	ND	ND	12.76	1.03	ND	ND	ND	ND	ND	0.53
	0.93	5.79	2.10	ND	ND	0.91	ND	1.30	ND	ND	ND	ND	ND	8.81	0.87	ND	ND	ND	ND	ND	0.41
	1.18	7.64	2.85	ND	ND	0.82	ND	1.88	ND	ND	ND	ND	ND	7.15	1.08	ND	ND	ND	ND	ND	0.58

ND- no detectado

DLD-debajo del limite de detección

DLC-debajo del limite de cuantificación

Tabla 20. Concentración de plaguicidas en las muestras de sedimento (ng/g, peso seco) para la temporada de lluvias, septiembre 2010.

	γ -HCH	α -HCH	β -HCH	δ -HCH	DDT	DDE	DDD	endrin	endrin ald	endrin cet	heptacloro	hept epóx	dieldrin	metoxicloro	a-endosulf	b-endosulf	sulfato de endosulfán	etoprofos	diazinón	metil parat	malatión
ECA	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	DLC	ND	ND
	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	DLD	ND	ND
	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	DLD	ND	ND
JIR	ND	ND	ND	ND	0.24	0.14	ND	ND	ND	0.12	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	DLC	ND	ND
	ND	ND	ND	ND	0.17	0.06	ND	ND	ND	0.10	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	DLC	ND	ND
	ND	ND	ND	ND	0.13	0.28	ND	ND	ND	0.19	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	DLC	ND	ND
SM	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	DLC	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	DLC	ND	ND	0.15	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	DLC	ND	ND	0.08	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
V2	ND	ND	2.25	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.31	ND	0.03	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	ND	ND	1.68	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.26	ND	0.02	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	ND	ND	2.07	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.10	ND	0.02	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
LP1	ND	ND	ND	0.32	3.71	DLC	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.07	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.32
	ND	ND	ND	0.35	2.69	DLC	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.06	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.25
	ND	ND	ND	0.23	1.24	DLC	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.06	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.28
LP2	ND	ND	ND	ND	2.43	DLC	ND	ND	ND	ND	ND	DLC	DLC	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.28
	ND	ND	ND	ND	3.63	DLC	ND	ND	ND	ND	ND	0.32	DLC	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.25
	ND	ND	ND	ND	3.16	DLC	ND	ND	ND	ND	ND	13.28	DLC	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.28
LC2	ND	ND	ND	1.82	0.80	ND	ND	ND	ND	ND	ND	9.39	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.08	ND	ND
	ND	ND	ND	ND	3.72	ND	ND	ND	ND	ND	ND	8.45	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.12	ND	ND
LC3	0.64	ND	ND	2.57	1.93	ND	ND	ND	ND	ND	ND	27.15	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	0.24	ND	ND	6.63	2.55	ND	ND	ND	ND	ND	ND	172.82	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	0.31	ND	ND	1.61	2.97	ND	ND	ND	ND	ND	ND	15.70	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND

ND- no detectado

DLD-debajo del límite de detección

DLC-debajo del límite de cuantificación

ANEXO VIII

Guías internacionales

Para comparar los resultados de agua obtenidos en este trabajo se consultaron cuatro fuentes:

- 1) USEPA, 2009. *National Recommended Water Quality Criteria*, de la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos.
- 2) ANZECC, 2000. *Australian and New Zealand guidelines for fresh and marine water quality*, del Consejo de Australia y Nueva Zelanda para la Conservación y el Medio Ambiente.
- 3) Norma Oficial Mexicana (1996): NOM-127-SSA1-1994 "Agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización".

La tabla 21 muestra los valores establecidos en guías internacionales para la calidad del agua superficial en cuerpos de agua dulce. Las casillas en blanco equivalen a datos no registrados. Para hacer coincidir las unidades de las guías (en ppb) con las de nuestros resultados (ppm), los valores de las guías se transformaron a ppm.

Tabla 21. Límites sugeridos en las guías ambientales para la calidad de agua superficial (ng/L o ppm).

Compuesto	Australiana		USEPA		NOM 127
	Niveles de protección		CMC (agudo)	CCC (crónico)	
	99 %	95 %			
γ-HCH	70	20	950		2 000
DDT y ΣDDTs	6	10	1 100 †	1 †	1 000 †
dieldrín			240	56	30
endrín	10	20	86	36	
heptacloro	10	30	520	3.8	
heptacloro + heptacloro epóxido					30
heptacloro epóxido			520 †	3.8 †	
endosulfán	30	200			
α-endosulfán			220 ^	56 ^	
β-endosulfán			220 ^	56 ^	
metoxicloro				30	20 000
diazinón	0.03	10	170	170	
malatión	2	50		100	

† Aplica para DDT junto con sus subproductos; ^ se considera mejor para la suma de a y b endosulfán; † basado en heptacloro y con datos insuficientes; CCC-criteria continuous concentration, CMC-criteria maximum concentration.

En la guía australiana, los porcentajes están basados en valores “desencadenantes” derivados de cálculos estadísticos para cuatro niveles de protección, en los cuales se espera que esa cantidad de especies estén protegidas. El documento menciona que los valores representan al momento las mejores estimaciones disponibles de lo que se considera como niveles ecológicos de bajo riesgo.

Los niveles presentados corresponden a valores en los cuales se espera proteger a ese porcentaje de especies.

En guía de USEPA, CCC (*Criteria Continuous Concentration*) es el criterio de recomendación nacional de la concentración más alta en la corriente de agua del compuesto tóxico, o algún efluente, al cual los organismos acuáticos pueden estar expuestos indefinidamente sin que presenten efectos adversos. Por su parte, el CMC (*Criteria Maximum Concentration*) da el valor al cual los organismos pueden ser expuestos por un corto periodo de tiempo sin provocarles un efecto agudo. Asimismo, “agudo” se refiere a los estímulos lo suficientemente intensos para inducir rápidamente algún efecto, mientras que “crónico” implica un estímulo que puede permanecer por un periodo de tiempo relativamente prolongado.

En cuanto a los sedimentos, las fuentes consultadas fueron:

- 1) CCME, 2007. *Canadian sediment quality guidelines for the protection of aquatic life*, del Consejo Canadiense de los Ministros de Medio Ambiente.
- 2) NOAA, 2008. *Screening Quick Reference Tables*, de la Administración Nacional Oceánica y Atmosférica de Estados Unidos.

La tabla 22 presenta los valores establecidos en guías internacionales para la calidad de los sedimentos superficiales (ng/g, peso seco) en cuerpos de agua dulce. Las casillas en blanco equivalen a datos no registrados.

Tabla 22. Guías internacionales para la calidad de sedimentos superficiales (ng/g, peso seco).

Contaminante	Canadiense	NOAA	
	PEL	TEL	SEL
DDTs		7	120
DDT	6.75	1.19	710
DDD	8.51	3.54	60
DDE	6.75	1.42	190
dieldrin	6.67	2.85	910
endrin	62.4	2.67	1300
γ-HCH	2.38	0.94	10
α-HCH			100
β-HCH			210
heptacloro epóxido	2.74	0.6	50

PEL- probable effects levels; TEL-threshold effects levels;
SEL-severe effect level;

En la guía estadounidense, TEL implica un umbral en el que ya es posible observar efectos sobre la biota, pero que puede ser tolerado por la mayoría de la biota bentónica y supone que no habrá efectos significativos. Por su parte el SEL está basado en observaciones de las comunidades bénticas de los impactos a largo plazo que genera sobre ellas la contaminación; arriba de su valor se esperarían perturbaciones pronunciadas y nocivas en la mayoría de la biota.

En la guía canadiense, PEL marca el límite donde comienzan los efectos biológicos adversos.