



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE CIENCIAS

**VARIACIÓN ESPACIO-TEMPORAL DE
PLAGUICIDAS ORGANOCLORADOS EN EL
PUERTO DE SISAL, YUCATAN**

T E S I S

PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

**LICENCIADA EN MANEJO
SUSTENTABLES DE LAS ZONAS
COSTERAS**

P R E S E N T A :

Sánchez González Alejandra



**DIRECTOR DE TESIS:
Dra. Elsa Noreña Barroso
Sisal, Yucatán 2023**



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Índice

I. Resumen	7
II. Introducción	8
III. Antecedentes	10
III.1 Agricultura en el estado de Yucatán	10
III.2 El karst de la Península de Yucatán	11
III.3 Plaguicidas	12
III.3.1 Plaguicidas organoclorados	13
III.3.2 Plaguicidas organofosforados	15
III.4 El uso de plaguicidas en México	16
III.5 Marco legal de los plaguicidas	16
III.5.1 Marco legal a nivel Internacional	16
III.5.2 Marco legal a nivel Nacional	18
III.5.3 Marco legal a nivel Estatal	21
III.6 Evidencia de la utilización de plaguicidas organofosforados y organoclorados	23
III.6.1 Evidencia de la presencia de plaguicidas en zonas agrícolas de México	23
III.6.2 Evidencia de la presencia de plaguicidas en zonas costeras de México	24
III.6.3 Evidencia de la presencia de plaguicidas en variables ambientales del estado de Yucatán	25
III.7. Importancia de los monitoreos para la toma de decisiones	28
IV. Justificación	30
V. Objetivo general	31
V.1 Objetivos específicos	31
VI. Hipótesis	31
VII. Zona de Estudio	32
VIII. Materiales y métodos	36
VIII.1 Tratamiento previo de muestras para determinación de plaguicidas en agua	39
VIII.2 Tratamiento previo a las muestras para determinación de plaguicidas en sedimentos	41
VIII.3 Identificación y cuantificación de los plaguicidas por CG-EM	44
VIII.4 Determinación de carbono orgánico en sedimentos	47
VIII.5 Análisis estadístico	48
IX. Resultados	49
IX.1 Plaguicidas en agua	49
IX.2 Plaguicidas en sedimento	55
IX.3 Contenido de carbono orgánico en sedimentos	63
X. Discusión	67
XI. Conclusiones	73
XII. Recomendaciones	74
XIII. Referencias	75

Índice de figuras

Figura 1. Mapa de los municipios de Yucatán productores de maíz en 2006	10
Figura 2. Mapa de flujo de la Península de Yucatán	12
Figura 3. Estructura del Dicloro difenil tricloroetano (DDT)	14
Figura 4. Estructura del clorpirifos	15
Figura 5. Importancia de Plaguicidas organofosforados entre los años 1988-1992	22
Figura 6. Etapas de un Monitoreo Integral de Plagas	29
Figura 7. Cenotes en el sistema Kárstico de la Península de Yucatán	32
Figura 8. Ubicación de Sisal respecto a la Península de Yucatán	33
Figura 9. Distribución espacial de los 14 puntos de muestreo en la localidad de Sisal, Yucatán	35
Figura 10. Fotos de algunos puntos de muestreo en Sisal en 2019	36
Figura 11. Procedimiento de extracción en fase sólida para extraer los plaguicidas de las muestras de agua	39
Figura 12. Cartucho con muestra de agua seco	40
Figura 13. Muestras de sedimento en la liofilizadora	40
Figura 14. Restos de una muestra de sedimento colectada en la ciénega al pasarla por el tamiz	41
Figura 15. Sonda para la USE	42
Figura 16. Sobrenadante recuperado de las muestras de sedimento	42
Figura 17. Cartuchos para realizar la extracción en fase solida de los sedimentos con la capa de cobre para eliminar sulfuros	43
Figura 18. Cromatógrafo utilizado para la inyección de las muestras	45
Figura 19. Concentraciones medianas en agua (ng/L) de los diferentes grupos de plaguicidas	51
Figura 20. Mapa de las concentraciones promedio de Plaguicidas Totales en agua (ng/L) en el puerto de Sisal en 2019	52
Figura 21. Análisis de Coordenadas Principales (PCO) de los datos de plaguicidas en agua, considerando tres muestreos y dos tipos de ambientes.	53
Figura 22. Concentraciones medianas en sedimento (ng/g) de los diferentes grupos de plaguicidas organoclorados detectados en Sisal en 2019	58
Figura 23. Mapa de las concentraciones promedio de Plaguicidas Totales en sedimento (ng/g) en el puerto de Sisal en 2019	59
Figura 24. Análisis de Coordenadas Principales (PCO) de los datos de plaguicidas en sedimento, considerando tres muestreos y dos tipos de ambientes.	60
Figura 25. Centroides obtenidos a partir del PERMANOVA al comparar las concentraciones de plaguicidas en sedimento por ambiente y por mes de muestreo.	61
Figura 26. Mapa de las concentraciones promedio en sedimento de plaguicidas Totales y materia orgánica en Sisal por estación en 2019	65
Figura 27. Mapa de las concentraciones promedio en sedimento de HCH's y materia orgánica por estación en Sisal 2019	65

Índice de tablas

Tabla 1. Clasificación de plaguicidas por grupo químico	12
Tabla 2. Clasificación para plaguicidas de acuerdo a la plaga sobre la que actúan	13
Tabla 3. Clasificación de los POC's de acuerdo al hidrocarburo del que derivan	14
Tabla 4. Plaguicidas reportados en zonas agrícolas mexicanas	23
Tabla 5. Plaguicidas reportados en zonas costeras de México	24
Tabla 6. Plaguicidas reportados en diferentes matrices para el Estado de Yucatán	26
Tabla 7. Coordenadas de los puntos de muestreo seleccionados	35
Tabla 8. Materiales empleados para el análisis de plaguicidas en agua y sedimentos	37
Tabla 9. Reactivos utilizados para el análisis de plaguicidas en agua y sedimentos	37
Tabla 10. Equipos utilizados para el análisis de plaguicidas en agua y sedimentos	38
Tabla 11. Parámetros del CG y SM para la inyección de muestras	44
Tabla 12. Plaguicidas considerados en este trabajo y los iones (m/z) empleados para su identificación mediante CG-EM	44
Tabla 13. Concentración de plaguicidas en agua (ng/L) en los diferentes puntos de muestreo en abril de 2019 (época de secas) en el puerto de Sisal, Yucatán	49
Tabla 14. Concentración de plaguicidas en agua (ng/L) en los diferentes puntos de muestreo en agosto de 2019 (época de lluvias) en el puerto de Sisal, Yucatán	49
Tabla 15. Concentración de plaguicidas en agua (ng/L) en los diferentes puntos de muestreo en diciembre de 2019 (época de nortes) en el puerto de Sisal, Yucatán	50
Tabla 16. Frecuencia con la que se detectaron los grupos de plaguicidas considerados en este estudio en los sitios de muestreo en las tres épocas climáticas	50
Tabla 17. Valores <i>p</i> por grupos de plaguicidas obtenidos de la prueba Mann-Whitney para evaluar diferencias significativas en concentraciones en agua entre ambientes (zona marina vs ciénega)	52
Tabla 18. Resultados de las pruebas pareadas realizadas con PERMANOVA para evaluar diferencias en los niveles de plaguicidas en agua entre muestreos para cada ambiente (zona marina y ciénega).	54
Tabla 19. Resultados de las pruebas pareadas realizadas con PERMANOVA para evaluar diferencias en los niveles de plaguicidas en agua entre ambientes para cada mes de muestreo.	54
Tabla 20. Concentración de plaguicidas en sedimentos (ng/g) en los diferentes puntos de muestreo en abril de 2019 (época de secas) en el puerto de Sisal, Yucatán	55
Tabla 21. Concentración de plaguicidas en sedimentos (ng/g) en los diferentes puntos de muestreo en junio de 2019 (época de secas/lluvias) en el puerto de Sisal, Yucatán	56

Tabla 22. <u>Concentración de plaguicidas en sedimentos (ng/g) en los diferentes puntos de muestreo en agosto de 2019 (época de lluvias) en el puerto de Sisal, Yucatán</u>	56
Tabla 23. <u>Concentración de plaguicidas en sedimentos (ng/g) en los diferentes puntos de muestreo en diciembre de 2019 (época de nortes) en el puerto de Sisal, Yucatán</u>	57
Tabla 24. <u>Frecuencia con la que se detectaron los grupos de plaguicidas considerados en este estudio en todas las estaciones y en los cuatro muestreos</u>	57
Tabla 25. <u>Valores p por grupos de plaguicidas obtenidos de la prueba Mann-Whitney para evaluar diferencias significativas en concentraciones en sedimento entre ambientes (zona marina vs ciénega)</u>	59
Tabla 26. <u>Resultados de las pruebas pareadas realizadas con PERMANOVA para evaluar diferencias en los niveles de plaguicidas en sedimento entre muestreos para cada ambiente (zona marina y ciénega).</u>	61
Tabla 27. <u>Resultados de las pruebas pareadas realizadas con PERMANOVA para evaluar diferencias en los niveles de plaguicidas en agua entre ambientes para cada mes de muestreo.</u>	61
Tabla 28. <u>Contenido de carbono orgánico (%) en sedimentos en cada muestreo por estación</u>	62
Tabla 29. <u>Valores de la correlación de Spearman entre el carbono Orgánico (%) y las concentraciones de los grupos de plaguicidas</u>	63
Tabla 30. <u>Valores de referencia para evaluar la importancia ambiental de los niveles de plaguicidas encontrados en este estudio.</u>	67
Tabla 31. <u>Comparación de valores máximos de plaguicidas en muestras de agua en diferentes estudios.</u>	70
Tabla 32. <u>Comparación de valores máximos de plaguicidas en muestras de sedimentos en diferentes estudios.</u>	71

Agradecimientos

A mis maestras, colegas y amigas la Doctora Elsa Noreña Barroso y la Doctora Gabriela Rodríguez Fuentes que fueron las primeras en creer en mí para realizar este trabajo y me acompañaron estos años, enseñándome, apoyándome y compartiendo lo mejor de sus habilidades profesionales y personales.

Al Laboratorio Nacional de Resiliencia Costera (LANRESC) y al Observatorio Costero Sisal por el apoyo académico brindado a lo largo del presente proyecto y los demás proyectos de los cuales pude formar parte.

A la UNAM por darme educación de calidad, amistades de años, espacios y oportunidades para desarrollarme académicamente desde el 2014 hasta la actualidad.

A mis profesores de toda la vida por sus conocimientos, tiempo dedicado y todas las aptitudes que me enseñaron.

A la parte administrativa de la UNAM, en especial la administración de la Unidad (Alicia M. Pérez Ramos) por la atención y auxiliarme a lo largo de mi carrera y en este proceso de titulación.

A mis padres Jessica y Fernando que me dejaron volar desde chiquita, por darme todo su apoyo y amor, gracias a ustedes celebro este logro.

A mi hermano Fernandito gracias por creer en mí y ser mi hermanito.

A mi abuelita Patricia que ha sido mi ángel de la guarda, que tanto adoro y que es un ejemplo de vida.

A mi compañero de vida Lucho Avilés Ramírez gracias por tanto amor y cariño.

A mis compañeros de laboratorio (Juan Arenas Juan, Luz Angela Salas Ramírez, Jaime Quiroz Deaquino, Manuel David Parra Valencia, Kathia Sarahí Carbajal) todos mis colegas (Ismael Alberto Ocegüera Vargas, Elizabeth Lamas Cosío, Luis Felipe Avilés Ramírez, María Concepción Gómez Maldonado, Gissela Moreno Ortiz, Karen Stephani Peralta Acosta y Brenda Susuky Molina Hernández “Martha”) que me enseñaron y compartieron conmigo tiempo, conocimiento y momentos que atesoraré toda la vida.

I. Resumen

En el presente trabajo, se llevó a cabo el monitoreo y la cuantificación de 21 plaguicidas organoclorados (POC's) y un plaguicida organofosforado (POF's) en dos matrices ambientales: agua y sedimento de la localidad costera de Sisal, municipio de Hunucmá, Yucatán. El monitoreo se realizó en 2019 considerando las tres épocas climáticas de la Península de Yucatán (secas, lluvias y nortes) y dos ecosistemas costeros (zona marina y ciénega), con el fin de evaluar posibles variaciones espacio-temporales. El análisis de plaguicidas en agua se realizó por extracción en fase sólida (EFS) y cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (CG-EM); mientras que para las muestras de sedimento se realizó una extracción asistida por ultrasonido (USE), seguida por EFS y CG-EM.

En agua se detectaron 15 plaguicidas organoclorados y el organofosforado clorpirifos, mientras que en el sedimento se identificaron 19 organoclorados individuales y clorpirifos. Las concentraciones más altas se encontraron en las muestras pertenecientes a la ciénega, obteniéndose diferencias significativas entre ambientes. En el agua el grupo de plaguicidas con mayor frecuencia fue el de los Endosulfanes (36/42 muestras totales), mientras que el grupo con la concentración más alta corresponde a los hexacloro-ciclohexanos (HCH's, 113.54 ng/L) en la estación 2 ubicada en la ciénega. Por otro lado, en los sedimentos el grupo de HCH's tuvo la mayor frecuencia (56/56 muestras totales) y el grupo de Endosulfanes tuvo la concentración más alta (2519 ng/g) en la estación 6 ubicada en la ciénega. Respecto a la variabilidad temporal, en el agua no se encontraron diferencias significativas entre los meses muestreados, mientras que, en el caso de los sedimentos, se presentaron diferencias significativas en el ecosistema marino a lo largo de las temporadas; en contraste, en la ciénega los niveles de plaguicidas se mantuvieron estables y no se observaron diferencias significativas, aun así se puede destacar que los plaguicidas clorpirifos y endosulfán tuvieron concentraciones elevadas en agua y sedimento respectivamente, de acuerdo con Stenlhe et al.(2015) estas concentraciones superaron el umbral de daño propuesto por un meta análisis de recolección de datos. Por último, se presentó una correlación significativa entre el contenido de materia orgánica en los sedimentos y los niveles de plaguicidas en esta matriz, pero no se encontraron correlaciones estadísticamente significativas en cuanto a la presencia de plaguicidas entre matrices (agua y sedimento). La presencia de estos plaguicidas restringidos o prohibidos tanto en el mar como en la ciénega del puerto de Sisal, ponen de manifiesto la necesidad de realizar monitoreos de estos y otros contaminantes de importancia por su toxicidad, para tener datos en series temporales largas, que ayuden a mejorar las herramientas legales ya existentes y buscar posibles mitigaciones que permitan preservar el ambiente.

II. Introducción

Las zonas costeras, son sistemas complejos de interacción e interfase entre el mar, la atmósfera y la lineal territorial, éstas interacciones que podemos encontrar van desde lo biogeoquímico hasta lo socio-económico, por lo mismo se considera una zona dinámica, pero limitada para sostener perturbaciones que comprometan su vitalidad (Iturria, 2012). México destaca en América Latina por tener acceso a los dos océanos más grandes del mundo, el océano Pacífico y Atlántico, con una extensión de 11,112 kilómetros de costas, esta extensión representa un papel vital para el desarrollo de diferentes actividades económicas, que incluye, el turismo, la industria petrolera, pesquera, minería marina, actividades portuarias, entre otras (CIMARES, 2018).

Las zonas costeras se representan en diversos ecosistemas, como estuarios, lagunas, dunas, ciénegas entre otros cuya biodiversidad es muy alta, sin embargo, son afectadas de forma grave por disturbios antropogénicos. Entre las alteraciones que diversos autores describen, se encuentra la presencia de contaminantes orgánicos persistentes por arrastre de agua y lavado de suelo. Los contaminantes orgánicos persistentes, son altamente tóxicos para el humano y pueden tardar décadas en degradarse, razones por lo cual el Convenio de Estocolmo, aborda la problemática generada por 21 contaminantes orgánicos persistentes, incluyendo varios plaguicidas entre los que destacan el DDT, el lindano y sus subproductos, el heptacloro, el dieldrín, el aldrín y el hexaclorobenceno. El propósito del convenio es comprometer a los países firmantes a eliminar y restringir en la medida de lo posible la utilización de este tipo de agroquímicos (Secretaría del Convenio de Estocolmo, 2010).

Por otro lado, el uso indiscriminado de plaguicidas organoclorados que buscan eliminar diferentes plagas, se sigue manifestando en diferentes lugares de la República Mexicana; para el caso del estado de Yucatán, Polanco et al. (2019) reportaron, mediante una investigación de corte socio ambiental descriptivo en poblaciones de agricultores en las comunidades de Tekáx, Oxkutzab y Dzán, que el 13% de los agricultores entrevistados siguen utilizando DDT y un 23% endosulfán y que el 68% tienen contacto directo con las sustancias de forma dérmica, así mismo confirman el uso en altas cantidades para garantizar una buena cosecha.

Yucatán es descrito como una plataforma calcárea formada por rocas carbonatadas, que conforman paisajes kársticos extensos con depresiones y fracturas de origen natural, dando lugar a diferentes paisajes, como la sierrita de Ticul, el anillo de cenotes y algunas cavernas. Estas características hacen a Yucatán vulnerable a cualquier contaminante de fácil transporte como los plaguicidas (Medina et al., 2019). Algunos autores definen la vulnerabilidad del sistema kárstico de Yucatán por lo fácil que es penetrar el suelo de la región (Rojas, 2015); por otro lado, se teme que los niveles de algunos contaminantes rebasen los límites establecidos por las autoridades sanitarias, ya que la reserva de agua más importante de la región se encuentra en el sistema kárstico de la península.

En diversos estudios se ha tratado de describir el sistema de flujo en el Karst de Yucatán, algunos de estos estudios (Carrillo 2006; Rojas, 2015; Marín et al., 2000) concluyen que la dirección del flujo viaja constantemente de sureste a noroeste con descarga al mar.

Por lo ya mencionado, en este trabajo se propuso evaluar la presencia de plaguicidas en un socio-ecosistema costero del estado de Yucatán, la localidad de Sisal perteneciente al municipio de Hunucmá, realizando muestreos en el año 2019, que contemplaran el dinamismo de las zonas costeras. Los muestreos se hicieron considerando las variables espaciales (mar y ciénega), temporales (épocas de secas, lluvias y nortes) y dos diferentes matrices (sedimento y agua).

III. Antecedentes

III.1 Agricultura en el estado de Yucatán

La península de Yucatán, tiene una gran diversidad edafológica la cual permite la presencia de múltiples cultivos de importancia comercial a nivel nacional y mundial (Bautista y Palacio, 2005; Eastmond et al., 2010).

A finales del siglo XIX, el monocultivo de henequén fue emblemático para el estado de Yucatán por más de 2 cuartos de siglo (Montalvo y Vallado, 1997; La Verdad, 2019), logrando reemplazar muchas de las actividades coloniales de la época (Cline, 1987), hasta su inminente caída comercial internacional; ante esto se empezó a diversificar y aumentar la producción agrícola en otros grupos de alimentos de los que destacan: el chile habanero, el chile jalapeño, el limón, el aguacate, la papaya y el pepino (Eastmond et al., 2010)

La agricultura representa el 4% del producto interno del estado de Yucatán y emplea a más de 117 mil personas. En 1995 el INEGI reportó que del 100% de la producción, el 59.2% pertenece al maíz, mientras que un 20.7% estaba representado por el frijol y un 16.9% para el cultivo de calabaza. Entre los municipios con mayor superficie de siembra destacan: Tekax, Yaxcabá, Valladolid, Tizimín, y Chemax. Una década después, Sarmiento et al. (2010) señalaron que la agricultura representaba un 20.2% del sector primario en el estado y que los cultivos más importantes corresponden a la milpa, frutos cítricos y a la calabaza (Villarreal et al., 2010).



Figura 1. Mapa de los municipios de Yucatán productores de maíz en 2006, tomado de Eastmond et al. (2010)

Se ha reportado que se ocupan más de 180,000 ha, para el cultivo de milpa de maíz (Figura 1), después le siguen el frijol y los chiles con más de 1,000 ha cada uno y que en total hay 794,145 ha sembradas (SAGARPA, 2006); sin embargo, de acuerdo a datos del INEGI el estado de Yucatán solo tiene registradas y aseguradas entre 8,000 y 9,000 hectáreas dedicadas a la agricultura (INEGI, 2021).

La revolución verde en México, obligó a los medios de producción a intensificarse, expandiendo las zonas de cultivo como la milpa y creando un sistema con base en maquinaria pesada, tala de selvas y otros ecosistemas y al uso desmedido de agroquímicos (Hernández, 2011; Ceballos, 2014).

La alta demanda que existe sobre los productos agrícolas ha desatado el uso inminente de diferentes compuestos químicos que garanticen una producción sana, es decir libre de plagas o cualquier enfermedad que pueda mermar la calidad del producto; el aumento en el uso de plaguicidas se debe a los programas gubernamentales aplicados desde 1959 (Pérez et al., 2012). Así mismo el uso de plaguicidas ha comprometido la calidad de elementos dentro del ecosistema: agua y suelo, que a su vez comprometen el equilibrio ecológico (Eastmond et al., 2010).

III.2 El karst de la península de Yucatán

Los sistemas kársticos son conocidos por estar compuestos en su mayoría por rocas de tipo soluble como el yeso, la halita y la anhidrita (Medina et al., 2019). En el mundo, aproximadamente un 14% del área corresponde a alguna zona kárstica (Halliday, 2007; Hollingsworth, 2009). México tiene cerca del 2.2% de las zonas kársticas del mundo, con un área de 391 700 km² (Gunn, 2004).

Yucatán tiene una desarrollada red acuífera, que es capaz de transportar litros de agua dulce hasta las costas del estado, tal como lo describen Gondwe et al. (2012); el suelo de la Península de Yucatán es muy permeable, ya que posee muchas fracturas de origen natural, como la presencia de la dolinas (Cenotes), que son descritas como un tipo de fracturas que conectan la superficie con la red subterránea; sumado a los altos valores de gradiente hidráulico que algunos autores describen, la estructura del karst favorece al arrastre de diferentes sustancias, incluidos los contaminantes (Figura 2) (Marín et al., 1999; Gottwein et al., 2011; Moreno et al., 2019a ; Moreno et al., 2019b). Cerca del 95% de los paisajes que componen a la Península de Yucatán son de tipo kárstico o están directamente relacionados con la presencia de rocas calizas (Williams, 2008).

El sistema kárstico de la península de Yucatán es reconocido como uno de los más grandes en el mundo, tiene un área de 35,000 Km², abarcando las entidades federativas de Campeche, Yucatán y Quintana Roo (Kueny y Day, 2002; Gottwein et al., 2011). Este complejo sistema permeable y kárstico es una cuenca carbonatada formada de rocas sedimentarias porosas, compuestas de carbonatos de calcio (Beddows et al., 2006).

La red kárstica es de vital importancia para la península de Yucatán ya que representa la única fuente agua dulce que abastece a la población (Rojas, 2015).

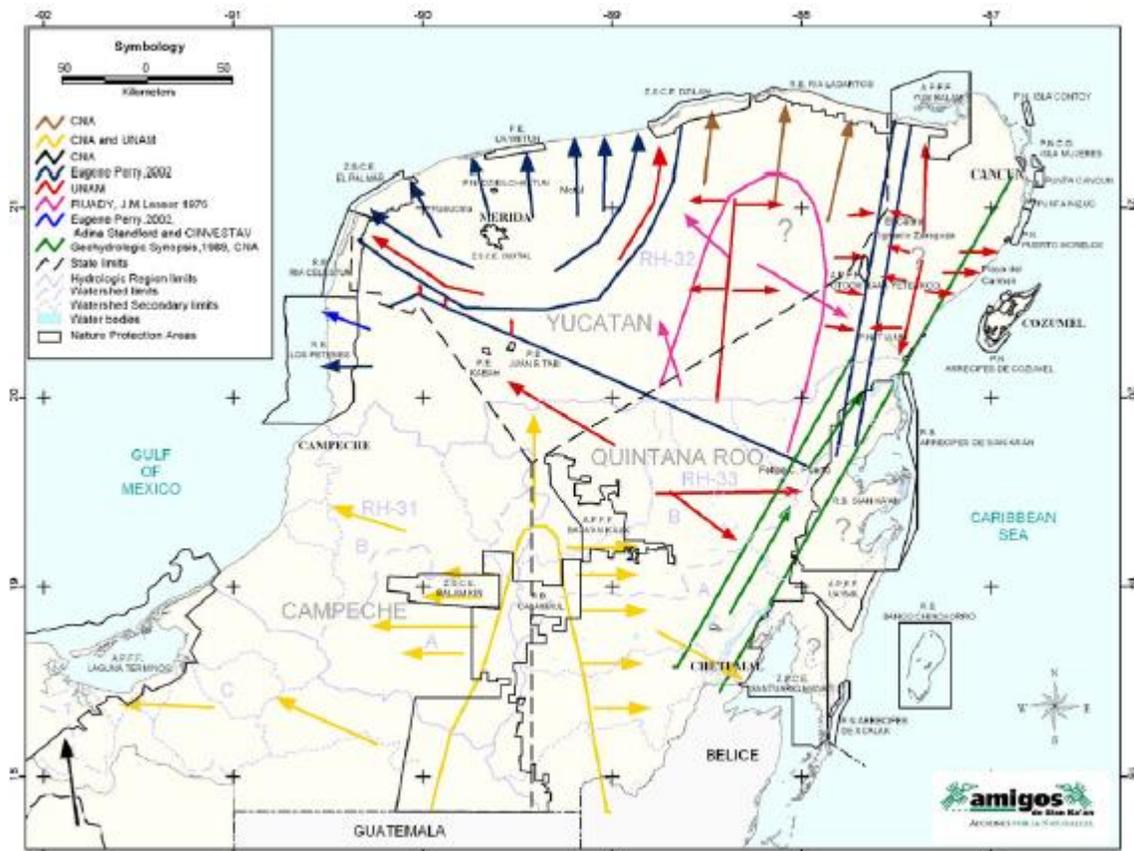


Figura 2. Mapa de flujo de agua en la Península de Yucatán, tomado de Gottwein et al. (2011).

III.3 Plaguicidas

Los plaguicidas tuvieron su auge en el siglo XVI, provocando un daño al ambiente. Los plaguicidas son definidos como cualquier compuesto químico o sustancia que buscan prevenir, controlar y destruir todo lo que sea considerado plaga. Una plaga puede incluir organismos no deseados, que afecten al humano o su calidad de vida, así como causar daño a plantas o animales de interés comercial en su producción y elaboración. Los plaguicidas se dividen principalmente en orgánicos e inorgánicos (FAO, 1990; Calva y Torres, 1998).

Existen diferentes clasificaciones para los plaguicidas, algunas de éstas se relacionan con su origen, es decir, si son naturales o sintéticos. También se pueden clasificar de acuerdo a su grupo químico (Tabla 1), por ejemplo: los plaguicidas organoclorados y los plaguicidas organofosforados, carbamatos y piretroides (Albert y Viveros, 2019).

Tabla 1. Clasificación de plaguicidas por grupo químico

Grupo	Ejemplo
Organoclorados	DDT, lindano, aldrin, endrin
Organofosforados	Clorpirifós, paraquat, malatión
Carbamatos	Carbofurán, carbosulfán, pirimicarb
Piretroides	Cipermetrina, ciflutrina, permetrina

Otra forma muy común que utilizan varios autores para poder clasificar a los plaguicidas consiste en determinar la plaga que atacan, es decir, los plaguicidas que atacan insectos se les conoce como insecticidas, los que controlan ácaros son llamados acaricidas (Tabla 2). También se pueden clasificar de acuerdo con su persistencia en el ambiente (no persistente, moderadamente persistente, altamente persistente y permanente). Por último, otra clasificación importante fue propuesta por la Organización Mundial de la Salud (OMS) de acuerdo con la dosis letal media de cada grupo y que los clasifica como: extremadamente peligroso, altamente peligroso, moderadamente peligroso y ligeramente peligroso (Albert y Viveros, 2019; Mireles, 2022).

Está documentado que la industria agrícola y ganadera utilizan estos químicos para asegurar la calidad de sus productos y subproductos, sin embargo, no solo se limitan hasta este punto, ya que también se utilizan en el mantenimiento de estructuras públicas, como escuelas, hospitales, cines, áreas verdes como parques y jardines (Ramírez y Lacasaña, 2001).

Tabla 2. Clasificación para plaguicidas de acuerdo a la plaga sobre la que actúan.

Plaguicida	Plaga
Insecticida	Insectos
Acaricida	Ácaros
Fungicida	Hongos
Molusquicida	Moluscos
Herbicida	Malezas
Rodenticida	Roedores
Nematicida	Nemátodos
Larvicida	Larvas
Ovicidas	Huevecillos

III.3.1 Plaguicidas organoclorados

Los plaguicidas organoclorados (POCs), son compuestos orgánicos de origen sintético derivados de hidrocarburos clorados, contienen carbono, hidrogeno, oxígeno y cloro, por lo tanto, sus moléculas tienen al menos un anillo con átomos de cloro; de ahí su nombre organoclorado (Pierre y Betancurt, 2007; Sparling, 2016). Entre las propiedades de los plaguicidas organoclorados, destaca su afinidad por los lípidos (lipofílicos), así como ser altamente persistentes (tienen un promedio de años para degradarse), son hidrofóbicos (valor alto de reparto octanol-agua K_{ow}), semivolátiles y son bioacumulables. Calva y Torres (1998) explican que tienen estructuras muy estables, lo cual hace que resistan la degradación química, biológica y fotolítica; estas características le dan a los organoclorados potenciales de transporte de largo alcance (Dvorščak et al., 2019). Generalmente estos compuestos son utilizados como insecticidas durante la siembra de múltiples alimentos, entre los que destacan plantaciones de piña, café, henequén, algodón, así como cítricos importantes como las naranjas y los limones (Pierre y Betancurt, 2007).

Se ha descubierto que los plaguicidas organoclorados pueden ocasionar intoxicación crónica por su acumulación en los tejidos grasos, afectando en gran medida el sistema nervioso (Pierre y Betancurt, 2007). Se sabe que los POC's, se pueden bioacumular fácilmente en los organismos ocasionando procesos de bioconcentración y biomagnificación. Por un lado, la bioconcentración, se refiere a la absorción del contaminante por el tejido del organismo, es decir una parte es “asimilada”; mientras que la biomagnificación consiste en el incremento de las concentraciones a lo largo de las redes tróficas, es decir, los depredadores topos son los que acumulan mayores cantidades de plaguicidas (Sparling, 2016).

El primer plaguicida organoclorado que se sintetizó fue el dicloro difenil tricloroetano o DDT (Figura 3) en 1874, su principal función fue combatir enfermedades como la malaria. Un siglo después se descubrieron sus efectos dañinos a la salud humana, sobre el material genético, funciones metabólicas y la reproducción (Calva y Torres 1998).

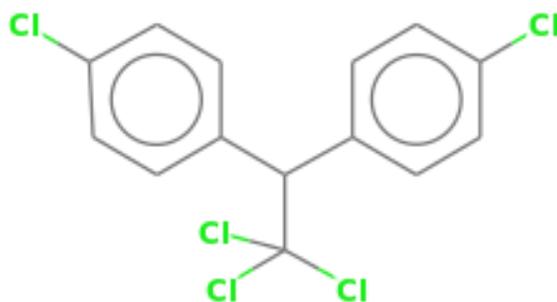


Figura 3. Estructura del Dicloro difenil tricloroetano (DDT), Fuente: Scopus

Los POC's se pueden clasificar de acuerdo al tipo de hidrocarburo del que derivan (Tabla 3) (Pierre y Betancurt, 2007; Sparling, 2016).

Tabla 3. Clasificación de los POC's de acuerdo al hidrocarburo del que derivan (Albert y Viveros, 2019)

Hidrocarburo del que derivan	Estructura	Ejemplo
Alicíclicos	Tres o más átomos de carbono se disponen en una estructura cíclica	α -HCH, β -HCH, γ -HCH; δ -HCH
Aromáticos	Anillo aromático clorado y el grupo triclorometileno	DDT, DDE, DDD, Metoxicloro
Ciclodiénicos	Existencia de por lo menos un puente endometilénico	Endrín, aldrín, dieldrín, heptacloro, endosulfán y clordano

III.3.2 Plaguicidas organofosforados

Los plaguicidas organofosforados (POFs) son liposolubles y muy tóxicos. Al igual que los organoclorados, también son compuestos orgánicos, empleados como plaguicidas, pero también se utilizaron en las guerras y fueron conocidos como gases nerviosos (Ferrer 2003).

Contienen fósforo que se combina con el oxígeno, carbono, azufre y nitrógeno; es decir, el grupo fosfato se encuentra unido a una molécula orgánica (Figura 4); sin embargo, a diferencia de los organoclorados, no son persistentes, son poco volátiles y pueden ser más inestables, afectan de igual manera el sistema nervioso y en casos extremos pueden ocasionar parálisis (Pierre y Betancurt, 2007). Su clasificación depende de su estructura molecular, pudiendo ser fosfatos, fosfitos, fosforotioatos, fosforoditioatos, fosfonatos y fosfinatos (Chaparro et al., 2018).

Los POFs inhiben de manera irreversible de la enzima acetilcolinesterasa, tanto en el sistema nervioso central como en el periférico, provocando una acumulación de acetilcolina y excesiva activación de receptores, lo cual lleva a la muerte de las plagas (Rodríguez-Fuentes et al., 2015). Eto (1979) menciona que los organofosforados pueden ser igual de tóxicos para los mamíferos que para los insectos, debido a su capacidad para inhibir las colinesterasas; algunas de estas inhibiciones pueden derivar en teratogénesis; por ejemplo, en el caso de las aves, puede ocasionar, deformaciones en patas, columna cervical, ausencia de plumas o acortamiento de pico.

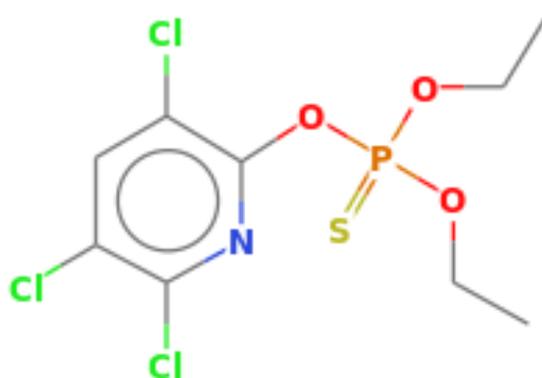


Figura 4. Estructura del clorpirifos, Fuente: Scopus

Algunos organofosforados se encuentran autorizados para diferentes aplicaciones urbanas, de jardinería y sistemas agrícolas, como destructores de malezas en cultivos de maíz, frijol, trigo, tomate, papa entre otros (López y Aldana, 2011). En el caso del Clorpirifos se utiliza en cultivos de frutas y algunos críticos, así como en uso veterinario con función insecticida (Chaparro et al., 2018). Tiene una vida media de 30 a 60 días en suelos y 4 semanas en el agua; Rubio (2016) describe que el clorpirifos es un potencial inhibidor de las enzimas colinesterasas (BChE y AChE), lo cual puede ocasionar severos daños al sistema nervioso; ambas enzimas están presentes en diversos organismos: invertebrados terrestres, invertebrados marinos, peces, reptiles, aves y mamíferos.

Recientemente en 2021, el clorpirifos fue agregado a la NOM-127 para determinar los límites permisibles en el agua para uso humano (SEGOB, Diario Oficial de la Federación, 2021).

III.4 El uso de plaguicidas en México

En México se siguen utilizando plaguicidas, según la página de gobierno “Servicio Nacional de Sanidad, Inocuidad y Calidad Agroalimentaria” (2020), para que un plaguicida pueda ser utilizado en agricultura necesita ser aprobado en tres conceptos de seguridad y sanidad que son:

- Cumplir con las características de patrón de uso (cultivo, plaga, dosis, número e intervalos de aplicación para los que fueron creados).
- Cumplir con los estándares de minoración de riesgos a la salud humana.
- Cumplir con los estándares de minoración de riesgos al ambiente.

Por otro lado, autores como Arellano y Rendón (2016), señalan que en México entre los años 2009 y 2010 se utilizaron en promedio cerca de 455 toneladas de plaguicidas por cada 1000 hectáreas; entre los compuestos que se mencionan destacan los fungicidas, los herbicidas y los insecticidas. En su trabajo en colaboración con Greenpeace, los autores mencionan que estados como Sonora, tienen prácticas de monocultivos intensivos, en donde las actividades agrícolas se encuentran industrializadas; caso parecido en la Península Yucatán, en donde existe un monocultivo intensivo en recursos ancestrales y con grandes rangos fito-genéticos, como el caso de la milpa. Para el caso particular de maíz, se tiene en cuenta que algunas especies de este grupo pueden tener mayor susceptibilidad a las plagas (Villareal et al., 2010)

III.5 Marco legal de los plaguicidas

Para conocer mejor la situación legal de los plaguicidas en México, se realizaron investigaciones bibliográficas por medio de herramientas digitales de búsqueda, se consultaron, normas, leyes, tesis, páginas oficiales del gobierno y artículos de revisión de plaguicidas en marco legal. Una vez recopilada la información se dividió de acuerdo a su nivel de gobierno en: 1) nivel internacional, 2) nivel nacional, 3) nivel estatal.

III.5.1 Marco legal a nivel Internacional

III.5.1.1 Convenio sobre la seguridad y la salud en la agricultura, OIT-2003

Adoptada en la celebración de la octogésima novena Conferencia General de la Organización Internacional del Trabajo en Ginebra, señala que es responsabilidad de las autoridades adoptar medidas para la recolección, el reciclado y la eliminación sobre los desechos químicos y productos que se consideren obsoletos, con el fin de garantizar la seguridad de los agricultores y del ambiente (Artículo 12); sobre la manipulación de estos químicos es responsabilidad de la legislación nacional y sus autoridades pertinentes de asegurar las medidas de protección a la hora de utilizar estos productos (manipulación, aplicación, almacenamiento y transporte), así como el cumplimiento de las normas nacionales para evitar riesgos de infección o intoxicación (Artículos 13 y 14) (Convenio 184, 2003)

III.5.1.2 Convenio de Rotterdam-2004

Ante el crecimiento del comercio por los plaguicidas, se adoptó este convenio en 1998 para crear herramientas legales de monitoreo y uso de estas sustancias, en países con huecos legales de esta índole, por lo cual la FAO y UNEP desarrollaron códigos de conducta de tipo voluntario para poder intercambiar y dar a conocer más información sobre el tema (INE-SEMARNAT, 2003).

Finalmente entró en vigor en 2004 en México, creando un mecanismo de autorización previa a las actividades de exportación e importación, dando como resultado el Consentimiento Fundamentado Previo (PIC), que busca que las partes interesadas tengan el conocimiento de los riesgos sobre el manejo de los plaguicidas (SEMARNAT, 2015).

III.5.1.3 Código Internacional de Conducta para el Manejo de Plaguicidas

Este Código creado por la OMS y la FAO en conjunto con el Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente, busca establecer normas sobre el manejo de plaguicidas tanto en entidades privadas como públicas, con el fin de garantizar la salud de la población y evitar degradaciones sobre el ambiente; también se plantea que el código busca adaptarse de acuerdo a la legislación nacional de forma voluntaria por los países (PNUMA, 2004).

III.5.1.4 Convención de Estocolmo

La Convención de Estocolmo se realizó en Suecia en mayo de 2001, donde 127 países adoptaron y aceptaron un tratado de las Naciones Unidas que busca prohibir o en gran medida reducir el uso de 12 contaminantes orgánicos persistentes clorados: Aldrin, bifenilos policlorados (PCBs), clordano, DDT, dieldrin, endrin, heptacloro, hexaclorobenceno, mirex, dioxinas y furanos. Este convenio fue de vital importancia para completar el manejo de productos químicos junto a otros convenios de importancia internacional como el convenio de Róterdam y el Convenio de Basilea (Yarto et al., 2003).

Como objetivo principal este tratado busca cuidar la salud humana y ambiental, así como crear herramientas legales que sean capaces de mitigar, reducir y de ser posible eliminar emisiones por contaminantes orgánicos persistentes. Así mismo menciona que las partes anexadas tienen el deber de promover prácticas ambientales que monitoreen la poca autorización permitida dependiendo del entorno económico de dicho país.

En México el convenio fue aprobado en diciembre del 2002 y entró en vigor oficialmente dos años después. A nivel nacional todavía se permite la utilización de algunos compuestos químicos con fines exclusivos y específicos. Como parte de los compromisos que se hicieron destaca el reglamentar el uso de nuevos plaguicidas siempre y cuando su uso sea aceptable y haya cumplido con toda la normativa previamente mencionada. Al permitir el uso de ciertos contaminantes, es necesaria la adecuada gestión sobre los desechos que se generen. Por último, se menciona que es importante que la aprobación, prohibición y monitoreo del uso de estos productos sea mediante conocimiento científico, así como la divulgación de los resultados que se obtengan (Sánchez, 2014).

III.5.2 Marco legal a nivel Nacional

III.5.2.1 La Ley General de Salud (2006)

Esta Ley protege la salud de los trabajadores y consumidores que pudieran estar expuestos a sustancias químicas peligrosas, ya sea directa o indirectamente. El encargado de reaccionar ante la gestión de estos productos es la Secretaría de Salud (SSA). Un ejemplo de sus funciones es ejercer un control sanitario en las diferentes etapas de comercio sobre los plaguicidas: producción, uso, importación, exportación y disposición final (Artículo 119, 198) (Ley General de la Salud, DOF 1984a).

III.5.2.2 Reglamento en Materia de Registros, Autorizaciones de Importación y Exportación y Certificados de Exportación de Plaguicidas, Nutrientes Vegetales, Sustancias y Materiales Tóxicos o Peligrosos (2003)

De acuerdo con Romero et al. (2009), se menciona que ningún plaguicida podrá ser producido, comercializado, exportado o importado si no cumple con el registro de autorización por parte de SSA. En el caso de la importación de plaguicidas que sean persistentes y bioacumulables, solo serán autorizados cuando no representen un peligro a la salud y no sea posible una sustitución del producto. También se menciona que quedan prohibidos para actividades de importación aquellas sustancias cuyo uso este negado por organismos internacionales (Artículos- 298 y 299 Ley y artículo 160 del Reglamento). Es importante señalar que la SEMARNAT en conjunto con la SSA son quienes expiden las autorizaciones sobre el producto y ambas partes tienen que autorizar estos permisos, de lo contrario no serán válidos.

Hay otras herramientas que son de vital importancia para la comercialización de los plaguicidas, como por ejemplo las Normas, que detallan que condiciones deben de tener los productos en fabricación, formulación, etiquetado, embalaje, transporte, entre otros. Algunas de estas normas se mencionan a continuación:

- NOM-044-SSA1-1993 / Etiquetado y embalaje
- NOM-045-SSA1-1993/ Requisitos para contener plaguicidas.
- NOM-046-SSA-1993/ Etiquetado en productos de uso agrícola, forestal, pecuario, jardinería, urbano e industrial.
- NOM-027-SSA1-1993/ Establece el método para evaluar los riesgos en la salud humana como consecuencia de agentes ambientales contaminados por plaguicidas.
- NOM-027-SSA1-1993 y NOM-031SSA1-1993/ Establece los límites máximos de residuos de POCs en productos pesqueros.

III.5.2.3 La Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente y sus Reglamentos (DOF 2007).

Busca preservar, restaurar y mejorar el ambiente, previniendo y controlando la contaminación del suelo, el agua y la atmósfera por residuos peligrosos. En cuanto al uso de plaguicidas, la LGEEPA menciona que el uso de éstos debe ser compatible con el equilibrio del ambiente y con el conocimiento previo de los efectos adversos que ocasionan, así como

prevenir daños irremediables; también debe existir un control sobre los residuos (Artículo 134).

Para poder controlar y prevenir la contaminación en los suelos es necesario que los productos que se estén empleando tengan todas las autorizaciones pertinentes, desde su fabricación, exportación y uso (Artículo 135). Es necesario que los plaguicidas estén sujetos a normas oficiales mexicanas de acuerdo al ámbito en el que son empleados con las secretarías pertinentes; por ejemplo, la Secretaría de Agricultura y Desarrollo Rural (Artículo 143).

En cuanto a la contaminación del agua, se consideran descargas derivadas de las actividades industriales, agropecuarias, las cuales están sujetas a una regulación federal o local según el caso (Artículo 120) (Romero et al., 2009; LGEEPA, 2007).

III.5.2.4 Ley General para Prevención y Gestión Integral de los Residuos y su Reglamento (2007)

Esta Ley es un instrumento legal de gestión sobre los residuos en los 3 niveles de gobierno (municipal, estatal y federal); su propósito es asegurar el aprovechamiento de los residuos mediante una responsabilidad compartida y a su vez considerando los diferentes planes de manejo aprobados para residuos (como el caso de los plaguicidas organoclorados y sus envases), teniendo como última opción la incineración (Artículo 31) (Romero et al., 2009).

Es importante recalcar que la disposición de los residuos tiene que estar aprobada por la SEMARNAT, así como cumplir con los criterios de la SSA, convenios, normas y tratados internacionales (Arts. 49, 50, 57 58, 61 y 62); se hace énfasis a que se tiene prohibido el confinamiento de los COPs (Art 67 y 105), (Ley General para la Prevención y Gestión Integral de los residuos, 2007; Romero et al., 2009).

Con base a la LGEEPA, la LGPGIR, la SEMARNAT ha podido proponer diferentes Normas:

- NOM-087-SEMARNAT-SSA1-2002: establece los criterios para el manejo de los residuos biológicos, infecciosos.
- NOM-098-2002: establece las medidas adecuadas para el proceso de incineración para residuos de tal forma que no afecte al medio ambiente.
- Para la identificación de posibles residuos peligrosos esta la NOM-052, NOM-053 y NOM-054, en caso de ser necesario el confinamiento de residuos peligrosos están las NOM-055, NOM-057 y NOM-058.
- Para los COPs casi no hay herramientas normativas que regulen la reutilización, el tratamiento químico o físico para el desecho o confinamiento de los contaminantes (Romero et al., 2009).

III.5.2.5 Ley de Aguas Nacionales (1992/ reformada en 2002)

La Ley de Aguas Nacionales se publicó el primero de diciembre en el año de 1992, con el fin de asegurar un mejor manejo sobre los cuerpos de agua que componen al país; por lo que se busca conservar los niveles óptimos en la calidad del recurso (Ávila, 2005).

Previene y controla la contaminación de las aguas nacionales ante los vertimientos de diferentes contaminantes. La SEMARNAT es la secretaria encargada de regular el uso y aprovechamiento adecuado de las aguas de restricción federal, para su conservación tanto en calidad como cantidad junto con la “Autoridad del Agua” (Artículo 1) (Romero et al., 2009). Se entienden como aguas nacionales todos los cuerpos de aguas superficiales y del subsuelo que pertenezca a la nación (Artículo 2), por lo cual la presente ley tiene autoridad en lagos, ríos, estuarios, cenotes, entre otros.

Por otro lado, es competencia de la “Autoridad del Agua” determinar los parámetros que deben de tener las descargas de agua y éstos se definirán de acuerdo a la capacidad de diluir, asimilar y de recuperación que tengan los cuerpos de agua (Artículo 87) (Ley de Aguas Nacionales, 2020).

III.5.2.7 NOM-127-SSA1-1994

La principal función de la Norma 127, es determinar los límites permisibles de calidad que debe tener el recurso agua para uso y consumo humano, así como la manera permitida para su potabilización. Entre los contaminantes que se mencionan, encontramos metales pesados, esteroides y el grupo de plaguicidas representado con nueve contaminantes con los siguientes límites máximos permisibles (LMP): Aldrín y dieldrín (juntos o separados)= 0.03 µg/L, clordano=0.20 µg/L, DDT=1.00 µg/L, Gamma-HCH (Lindano)=2.00 µg/L, hexaclorobenceno=1.00 µg/L, Heptacloro y epóxido de heptacloro=0.03 µg/L, Metoxicloro=200.00 µg/L y 2,4-D=30.00 µg/L (Artículo 4 de la NOM-127-SSA1-1994, SSA). Además, recientemente la norma agregó algunos plaguicidas organosforados como el clorpirifos, el dimetoato, el molinato y la simazina (NOM-127-SSA1-2021, SSA).

III.5.2.8 Catálogo Oficial de Plaguicidas (DOF, 1991)

Este catálogo enlista y categoriza el estado legal de los plaguicidas en México. Lo más destacable son las categorías que manejan: plaguicidas prohibidos o plaguicidas de uso restringido, ya sea para importación, exportación, fabricación, comercialización o uso. Este catálogo fue redactado por la Comisión Intersecretarial para el Proceso y Uso de Plaguicidas Fertilizantes y Substancia Tóxicas (CICLOPAFEST) (Hjort, 2019).

Teniendo 21 plaguicidas en categoría de prohibidos: Acetato o propionato de fenil mercurio, ácido 2,4,5-T, aldrín, cianofos, cloranil, DBCP, dialifor, dieldrín, dinitroamina, dinoseb, endrina, erbon, formotion, fluracetato de sodio, fumisel, kepone/clordecone, mirex, monuron, nitrofen, schradan, triamifos.

Mientras que 10 plaguicidas están restringidos: Aldicrab, dicifol, endosulfán, forato, Lindano, Metoxicloro, mevinfos, paraquat, pentaclorodenol, quintoceno. Los plaguicidas BHC y el DDT solo pueden ser utilizados para las campañas sanitarias por sus características bioacumulables (CAPLAG91, CICLOPLAFEST).

III.5.3 Nivel Estatal

III.5.3.1 Constitución Política del estado de Yucatán

A través de la Constitución Política que rige al estado y sus artículos se establecen las bases para garantizar el bienestar de su población; en el Artículo 86 párrafo cuatro, se menciona que el estado tiene la responsabilidad de garantizar el derecho humano a un ambiente sano y equilibrado por medio de sus poderes públicos, así como proteger los ecosistemas que forman parte del patrimonio natural de Yucatán (Constitución Política del Estado Libre y Soberano de Yucatán, 1918).

III.5.3.2 Ley de Protección al Medio Ambiente del Estado de Yucatán (DOF 2021)

Publicada en el 2010, la presente Ley vela por la conservación, protección y manejo de los sistemas ecológicos del Estado de Yucatán (Artículo 2). Se complementa con otras Leyes ya mencionadas y con la Constitución del estado (Artículo 3).

Entre las responsabilidades que tiene el Poder Ejecutivo como representante de dicha Ley, está la protección y preservación de los ecosistemas, más en específico de los cuerpos de agua importantes, como cenotes, cuevas y grutas, con el fin de prevenir su contaminación, de acuerdo con lo establecido en el Decreto 193 (Artículo 64).

El artículo 110 menciona que es responsabilidad de los ayuntamientos del estado aplicar las disposiciones jurídicas que busquen prevenir y controlar la contaminación en cuerpos de agua, así como las aguas nacionales que tengan dentro de su territorio.

Para el caso del suelo, la Ley menciona que se tienen que garantizar que el uso de contaminantes agroquímicos debe ser compatible con el equilibrio del ecosistema, considerándose los efectos sobre la salud y ajustándose al marco normativo vigente, sin dejar de lado la gestión integral de residuos para un manejo especial (Artículo 113, 114) (Ley de Protección al Medio Ambiente del Estado de Yucatán, 2021).

III.5.3.3 Decreto 193/2014 (DOF)- Reglamento de la Ley de protección al Medio ambiente de Yucatán en Materia de Cenotes, Cuevas y Grutas.

Este reglamento surge de la Ley para la Protección del medio ambiente, en cuanto a la protección, restauración y preservación de los ecosistemas acuáticos como cenotes, cuevas y grutas, así como prevenir su deterioro por contaminación (Artículo 1); por lo cual, la autoridad representativa de este reglamento tiene que colaborar con las autoridades pertinentes para el monitoreo de la calidad del agua, conforme a los límites máximos permisibles de las normas oficiales mexicanas (Artículo 4).

En el caso de Propietarios de granjas que requieran el uso de pesticidas, herbicidas o plaguicidas, deberán aplicar y almacenar el producto a una distancia de 75 metros de estos cuerpos de agua descritos (Artículo 8), así como tener registros anuales sobre el análisis del agua o aire (Artículo 17) (Decreto 193, 2014).

III.5.3.4 Decreto 415 (2021)

Basado en la Ley para la Protección de Medio Ambiente, el presente reglamento menciona que las emisiones de cualquier tipo de contaminante no podrán exceder los límites máximos permisibles según las Normas Oficiales Mexicanas, esto involucra a diferentes sectores industriales y sociales, entre ellos las actividades agrícolas (Artículos 134 y 135); así mismo, la actividad tendrá que contar con una Licencia Ambiental Única (Artículo 136).

No se menciona nada sobre el mantenimiento de suelos por actividades agrícolas o el uso de agroquímicos (Decreto 415, 2021).

III.5.4 Situación legal en plaguicidas organofosforados

Los plaguicidas organoclorados fueron prohibidos en México en 1991 (DOF, 1991) como lo explican Hernández y Hansen (2011), dando lugar a la constante utilización de plaguicidas organofosforados. Recientemente, la Comisión Federal para la Protección contra Riesgos Sanitarios (COFEPRIS) en el 2019 prohibió y canceló 80 productos de plaguicidas por tener compuestos activos dañinos a la salud. Sumado a esto, entre los años 1988 y 1992, el Tratado de Libre Comercio (TLC) en América del Norte (México, Estados Unidos y Canadá) contribuyó a que el consumo de herbicidas y otros compuestos químicos se acelerara de manera notable (Figura 5), debido a que los impuestos (aranceles) y restricciones por importación en las aduanas fueron eliminados (Ortega et al., 1994).

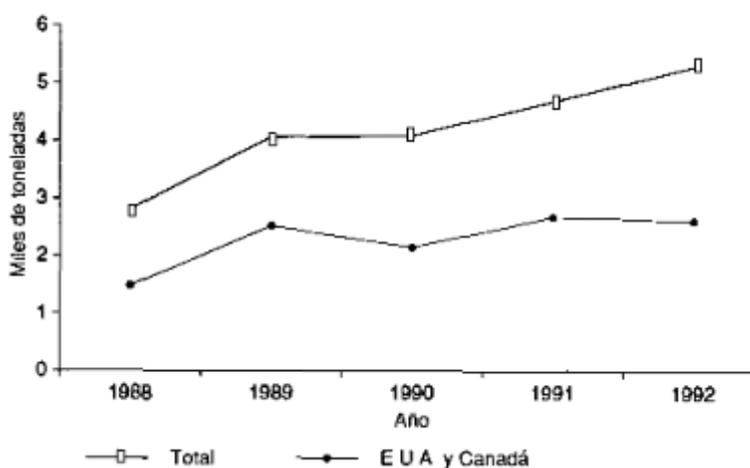


Figura 5. Importación de plaguicidas organofosforados entre los años 1988-1992 (Ortega et al., 1994)

Antiguamente los agroquímicos organofosforados no tenían una regulación marcada a nivel nacional, a pesar de que varios compuestos de esta familia ya han sido prohibidos en otros países (Arellano y Rendón, 2016). Recientemente, la NOM-127 agregó cuatro plaguicidas organofosforados con sus límites máximos permisibles, siendo el límite del clorpirifos de 30 $\mu\text{g/L}$ (NOM-127, 2021).

Aparte de la falta de legalidad y la presencia de varios blancos legales, autores como García y colaboradores (2018), Arellano y Rendón (2016) y Silveira et al. (2018), coinciden en que no hay datos exactos y precisos de la aplicación de los plaguicidas organoclorados y organofosforados a nivel nacional, no esclareciendo la cantidad de hectáreas que son utilizadas para fines agrícolas y mucho menos cantidades de cuantas toneladas de agroquímicos se aplican y con qué frecuencia, los pocos datos que se tienen datan de los 90's y de ahí no existen actualizaciones oficiales.

III.6 Evidencia de la utilización de plaguicidas organofosforados y organoclorados en México y Yucatán

A pesar de las restricciones que existen sobre los plaguicidas organoclorados y del conocimiento que rodea a los plaguicidas organofosforados y organoclorados sobre sus efectos en la salud humana, se tienen registros y estudios de casos de que se siguen aplicando en el ecosistema.

Para los antecedentes se optó por tomar algunas investigaciones y trabajos realizados por la comunidad científica, la información se resume en cuatro tablas, que abarcan escenarios diferentes pero que ya se han mencionado a lo largo de los antecedentes: presencia de plaguicidas en zonas agrícolas y zonas costeras de México (Tablas 4 y 5), reportes de plaguicidas el estado de Yucatán y estudios de plaguicidas en especies del estado de Yucatán (Tabla 6). La información presentada fue obtenida a través de la Bidi-UNAM, revisando diferentes bases de datos de revistas, tesis, boletines informativos, entre otros.

III.6.1 Evidencia de la presencia de plaguicidas en zonas agrícolas de México.

En México el uso de plaguicidas tiene como principal prioridad las actividades agrícolas, siendo un parteaguas el año 1960, cuando hubo un aumento en las toneladas de plaguicidas utilizadas de 14,000 toneladas a 60,000 para el año 1986. Como lo exponen Velasco et al. (2014), durante las dos últimas décadas se ha notado un reemplazo de plaguicidas organoclorados por plaguicidas organofosforados por el tema de la persistencia en el ambiente, razón por la que, en este estudio, los autores buscan identificar y cuantificar la cantidad de plaguicidas residuales que están quedando por las actividades agrícolas en Río Verde, en San Luis Potosí (Tabla 4).

Tabla 4. Plaguicidas reportados en zonas agrícolas mexicanas.

Zonas Agrícolas	Plaguicidas medidos	Tipo y No.de muestras	Año	Metodología	Plaguicidas más frecuentes encontrados	Fuente
Estado de Puebla y Estado de México, México	OC (6)	Muestras de suelos y plantas de centeno n=50	2003	Cromatografía de gases con detector de captura de electrón (GC-EDC)	Alfa y gamma (HCH), DDE y DDT	Waliszewski et al., 2004

Rio verde, San Luis Potosi, México	OC (16) y OF (9)	Muestra de suelo y de diferentes cultivos	-	Cromatografía de Gases (Método EPA 8270D) acoplado a Espectrometría de Masas (GC-MS)	OC=DDT, DDE, heptacloro, endosulfan y gamma HCH OF= Methyl y ethil paration	Velasco et al., 2014
Sistema Lacustre de Metztlán, Hidalgo	OC (16)	Muestras de sedimento y peces	secas (noviembre 2001 y abril 2002) y lluvias (julio 2002)	Extracción por Soxhler. Las muestras se limpiaron por columnas de vidrio (Florisil), se sacaron 2 fracciones. Para la cromatografía solo se analizó la fracción dos (CG-ECD)	Beta, gamma y delta (HCH), DDT, DDD y sulfato de endosulfán	Fernández, 2004
Zona agrícola de Tlaltizapan, Estado de Morelos, México	OC (16) y OF (9)	Muestras de sedimento n=141 y muestras de agua n=12	Noviembre 2008, 2009 (épocas de lluvias), abril 2010 (época de cultivo)	Sedimento: Extracción por ultrasonda método 3550C, pasadas por rotavapor. Agua: extracción líquido-líquido (método 3510C), OC's (GC-EDC) método 8081B, para la cuatificación de OF's (GC-SM)	OC=DDE, DDD y gamma HCH OF=Tionazin, sulfotep, forato, ethil, methyl (paration), disulfotón y dimetoato.	Velasco et al., 2012

OC=Organoclorados, OF= Organofosforados

III.6.2 Evidencia de la presencia de plaguicidas en zonas costeras de México

A pesar de los esfuerzos por controlar y prohibir el uso de estos compuestos químicos contaminantes, se ha encontrado evidencia de que se siguen aplicando y se detectan en otros ecosistemas; un ejemplo de esto fue el estudio de Hernández y Hansen (2011), quienes realizaron un inventario de plaguicidas organoclorados, hicieron pruebas en agua y sedimento en dos zonas agrícolas dentro de una zona costera al norte de Sinaloa (Tabla 5). Entre sus resultados destaca el DDT y sus metabolitos (DDE, DDD) los cuales superaron los límites basales de calidad en sedimentos (ISQG) propuestos por el Consejo de Ministros del Ambiente de Canadá.

Tabla 5. Plaguicidas reportados en zonas costeras de México

Zonas Costeras	Plaguicidas medidos	Tipo y No.de muestras	Año	Metodología	Plaguicidas más frecuentes reportados	Fuente
Bahía de Chetumal	OC	Muestras de sedimento n=17	1996	Extracción Soxhlet, extracción por silica gel, identificación de plaguicidas GC-ECD	Hexaclorociclohexanos y DDT's	Noreña et al., 1998

La zona de amortiguamiento de la Reserva de la Biosfera de Calakmul. Hopelchén, Campeche.	OC (17)	Muestras de agua n=11	Época de secas y de lluvia	Extracción en Fase Solida (SPE), identificación por GC-ECD.	Beta y gamma HCH y heptacloro	Polanco et al., 2020
Costa de Tulum y Puerto Aventuras	OC	Muestras de agua, agua subterránea y agua de cenote n=5 Muestras de agua subterránea n= 29, agua embotellada para consumo humano n=15	2008	Dispositivo de membrana semipermeable (SPMD), GC-ECD	Dieldrina, DDE y DDT	Metcalfe et al., 2011
Municipio de Hopelchén, Campeche	OF	Muestras de agua subterránea n= 29, agua embotellada para consumo humano n=15	-	Método ELISA	Glifosato	Rendón y Duzl, 2017
Sistemas de Lagunas de Alvarado, Veracruz	OC (16)	Muestras de sedimento	marzo del 2015	Extracción por microondas (Método EPA 3546 2001), cromatografía de florisil y se inyectaron en el Cromatógrafo de gases (GC-ECD)	alfa, beta, gamma y delta (HCH), Heptacloro, Dieldrina y DDE.	Botello et al., 2018
Complejo Lagunar de Alvarado, Veracruz	OC (16)	Muestras de sedimentos, ostiones n=50 y almejas n=62	Época de secas y lluvias en 2009	Extracción por Soxhlet, limpieza de columnas, inyectó en GC-ECD	alfa, beta (HCH), Heptacloro y epóxido de heptacloro.	Palmerín, 2010
Zona costera y agrícola del estado de Sinaloa	OC's y OF's	Muestras de agua superficial y subterránea Muestras de sedimento	Octubre 2008 y diciembre 2007	Método EPA-80801A y EPA-515.4, cromatografía de gases con detector de captura de electrones (ECD)	Clordano	Hernández y Hansen, 2011
Rio Palizada, Campeche	OC's (8)	Sedimento, camarones y bivalvos n=9	Enero del 1992	Método UNEP 1982, Liofilización, inyectadas en CG-ECD	Σ DTT, Heptacloro, Σ Endrin y Endosulfán	Gold et al., 1995

OC=Organoclorado, OF= Organofosforado

III.6.3 Evidencia de la presencia de plaguicidas en variables ambientales del Estado de Yucatán

Algunos otros casos de mediciones de las concentraciones de plaguicidas, en México datan de años recientes, sobre todo en cuerpos de agua de gran valor, cultural, como los cenotes. En el 2014 Polanco y colaboradores realizaron un estudio para determinar concentraciones

de plaguicidas organoclorados en el agua de 20 cenotes, en la zona denominada “anillo de cenotes”, los resultados indican una alta presencia de endosulfán, DDT y hexaclorociclohexanos (Tabla 6). Este estudio se realizó en dos épocas climáticas (lluvias y secas), en general los resultados marcan una mayor concentración en épocas de secas en promedio en los 20 cenotes (Polanco et al., 2015). También se ha encontrado evidencia de la presencia de los plaguicidas en organismos de importancia ecológica como la tortuga Carey (Muñoz y Vermeiren, 2018).

Tabla 6. Plaguicidas reportados en diferentes matrices para el Estado de Yucatán.

Yucatán	Plaguicidas medidos	Tipo y No.de muestras	Año	Metodología	Plaguicidas más frecuentes reportados	Fuente
Ciudad de Mérida y el Municipio de Progreso	OC (6)	Muestras de agua de pozos n=29	mayo y septiembre del 2012 y enero del 2013	Filtrado, Extracción en Fase Sólida (cartucho C18), Evaporación, CG-ECD	DDT, DDD, DDE, Lindano y endosulfán	Giácoman et al., 2017
Anillo de cenotes	OC (17)	Muestras de agua n=20	Junio-octubre del 2010 y noviembre-mayo del 2011	Extracción en fase solida (cartuchos C18 500mg), CG-ECD	Endrin aldehido, DDE, dieldrina,DDD y sulfato de endosulfán	Polanco, 2014
4 localidades de Yucatán Komchén, Xcanatún, Chablekal y Mochochá	OF (4)	Muestras de suelo n=10	Junio-Octubre	Extracción en fase sólida, análisis cromatográfico en un Thermo Trace GC 1300 Ultra	Sulfotep, dimetoato, methil paration y diazinon	Lorenzo et al., 2017
7 municipios de Yuctán, incluida la ciudad de Mérida y los municipios aledaños	OC	Muestras de agua del servicio público n=28	Temporada de lluvias	Se recolectó un litro de muestra, el cual se pasó por cartucho C-18 (EPS), se inyectó en un GC-ECD	Heptacloro, gamma HCH, endosulfán, DDT y endrin.	Polanco et al., 2022
Mérida y la periferia de la zona metropolitana	OC	Muestras de agua de pozo n=91	-	Filtrado con fibra de vidrio Whatman GF/B, Extracción en fase solida (cartuchos STRATA) inyección por cromatógrafo (CG-EM).	Hexaclorobenceno, clorpirifos, DDE y DDD	Ramos, 2014

6 cenotes de Yucatán pertenecientes al anillo de cenotes	OC (21)	Muestras de sedimento n=6 y <i>Gambusiana yucatanana</i> n=38	mayo del 2014	Extracción por cartucho Strata X (EFS), y se inyectaron por cromatografía (CG-EM)	HCH's, Cloradnos, drines, DDT y sus metabolitos.	Hernández, 2017
Kanasín, Maxcanu y Peto	OC (16)	Muestras de leche materna n=24	2011	Extracción en fase sólida. Se realizo una segunda extracción en cartuchos LC-Florisil. Se inyectaron por cromatografía (GC-ECD)	Dieldrin, DDD, epoxido de heptacloro, aldrin, endrin aldehido y endosulfan (II y I)	Polanco et al., 2017
Laguna de Términos, Celestún y Dzilam	OC (2)	Hígado de bagre n=61	Época de secas	Se inyectaron las muestras por cromatografía de gases usando un Beckman HPLC.	DDT's, Clordanos y HCHs	Zapata et al., 2007
3 costas de Yucatán: Celestún, el Cuyo y la Isla Holbox	OC (27)	Huevos de tortuga n=104	Temporada de anidación 2001 (mayo-junio)	Se abrieron y se drenó la albumina, su análisis según el protocolo de Sericano et al. (1990) y Wade et al. (1993). Las muestras se inyectaron en cromatografía de gases (Beckman HPLC).	Alfa HCH, alfa clordano y heptacloro	Muñoz y Vermeiren, 2018
11 localidades al noroeste del Estado de Yucatán.	OC (4)	Sangre de zarigüeya n=260	Junio 2015 a Julio 2016	A las muestras se les agregó EDTA, la sangre se trabajó con el método de extracción de plasma de González-Jauregui et al. (2012), cromatográfica con gel de sílice, cromatografía de gases con detector de captura de electrón (GC-ECD)	DDT's, Drines y grupo lindano	Escamilla et al., 2019

OC=Organoclorado, OF= Organofosforado.

III.7 Importancia de los monitoreos para la toma de decisiones

Actualmente existe un vacío legal, ya que la ley no indica qué organismos gubernamentales deberían coordinar y crear algún programa gubernamental de monitoreo sobre los plaguicidas, hay una falta de información sistemática que impide evaluar y retroalimentar toda la normativa existente sobre el tema (García, 2022).

Los pocos estudios que se han hecho han sido por iniciativa de diferentes investigadores, con diferentes metodologías; así mismo se han estudiado algunos de sus efectos en el ambiente y cómo pueden llegar a mermar la salud de las poblaciones, relacionándose con enfermedades letales como el cáncer, como lo explican Hoogesteyn et al. (2010), los cuales hicieron una búsqueda exhaustiva sobre el monitoreo de algunos plaguicidas y sus concentraciones de acuerdo a la normativa nacional. Los resultados por parte de bases de datos de SENASICA fueron inexistentes, por lo cual recomiendan la importancia de seguir monitoreando, regulando y crear políticas obligatorias que prioricen la calidad del agua, suelo y los alimentos.

La importancia de los monitoreos ambientales son descritos como herramientas para la toma de decisiones, como el Manejo Integral de Plagas (MIP), que busca mitigar los efectos tóxicos sobre el ambiente, utilizando diferentes herramientas para que sigan cumpliendo con su objetivo; esta idea, desarrollada por la FAO, es explicada en el manual para el buen uso y manejo de plaguicidas de campo (SADER, 2019), en donde se menciona que los programas de monitoreo ayudan a evaluar las condiciones de las plagas, las situaciones económicas sociales, los umbrales de daño y las acciones de control a considerar (Figura 6).

Por otro lado, autores como Walinszewski et al. (2004), mencionan la importancia de monitorear estos contaminantes con las condiciones del suelo, ya que éstas pueden influir en la deposición de compuestos y la acumulación que puede haber con los cultivos y los alimentos directamente.

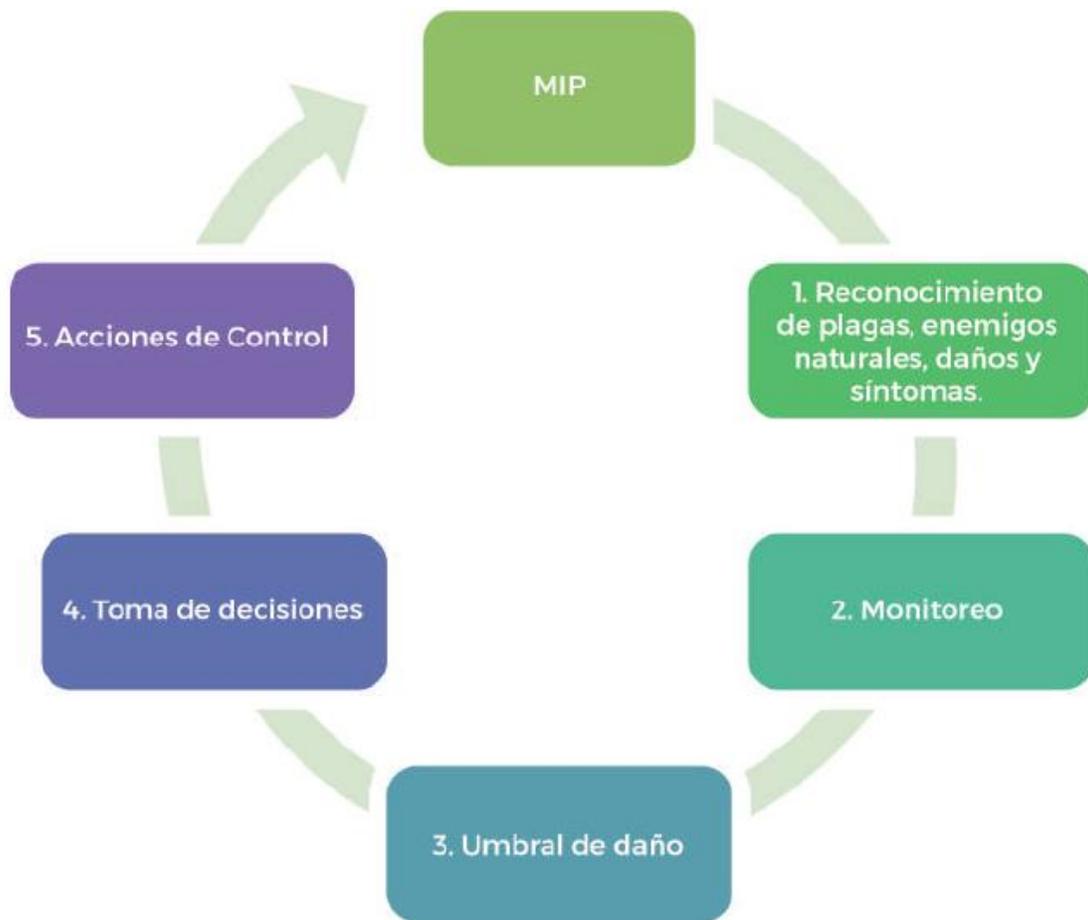


Figura 6. Etapas de un Monitoreo Integral de Plagas_(MIP), tomado de la SADER2019).

IV. Justificación

La contaminación por plaguicidas organoclorados y organofosforados se ha reportado en diferentes matrices ambientales, como el agua, el aire o en los seres vivos. En el caso de la península de Yucatán, ya hay reportes de la presencia de plaguicidas, algunos de ellos en concentraciones muy elevadas, en diferentes sistemas ambientales (pozos, cenotes, sedimentos, organismos) (Noreña et al., 1998, Lorenzo et al., 2017; Giacomán et al., 2017; Polanco et al., 2019) aun cuando en la actualidad hay normativas para la comercialización, uso y aplicación de estos productos, que restringen su uso.

En el estado de Yucatán se desarrollan actividades primarias de importancia comercial como la agricultura en cítricos, chile habanero y henequén; estas actividades han derivado en el uso de agroquímicos que buscan mantener los cultivos de calidad, que no contengan plagas y mantener buenos niveles de producción. Así mismo, queda claro, en la parte superior de este texto, la existencia de huecos legales a nivel estatal sobre el uso que se tienen en estos productos químicos, así como la falta de conocimiento sobre las autoridades encargadas de colaborar controles sobre el nivel de plaguicidas que son utilizados en la región.

Por otro lado, el relieve que predomina en la península es un suelo delgado, que puede absorber la mayoría de los contaminantes o, en este caso, los productos agroquímicos que se pongan en suelo. El sistema kárstico de la Península de Yucatán es altamente permeable, por lo que los contaminantes presentes en el suelo pasan al agua subterránea y pueden moverse a través de los conductos y fracturas del karst hacia la zona costeras; modificándose los flujos en relación con las condiciones climáticas y favoreciéndose el arrastre y lavado del suelo en la época de lluvias.

Si se siguen utilizando de manera indiscriminada los plaguicidas organoclorados y organofosforados; sin una regulación efectiva y un monitoreo de los niveles que tienen los suelos y cuerpos de agua de la región, podrían empezar a darse casos de intoxicación en la población, así como afectaciones al medio ambiente, ya que los productos mencionados son persistentes y su toxicidad podría ocasionar enfermedades graves como el cáncer.

V. Objetivo General

Determinar la presencia de plaguicidas organoclorados y clorpirifos en la localidad costera de Sisal, Yucatán México

V.1 Objetivos específicos

- Estimar los niveles de plaguicidas organoclorados y Clorpirifos en muestras de agua y de sedimentos de dos ecosistemas pertenecientes a la localidad de Sisal, Yucatán: manglar y litoral costero en tres épocas climáticas (secas, lluvias y nortes).
- Identificar si existen variaciones espacio-temporales en los niveles de plaguicidas organoclorados y clorpirifos en agua y sedimento en el puerto de Sisal.
- Determinar si existe una relación en cuanto a los plaguicidas encontrados y su concentración entre matrices ambientales (agua y sedimento).
- Identificar si existe una relación entre el contenido de carbono orgánico y las concentraciones de plaguicidas en los sedimentos.

VI. Hipótesis

Las características kársticas del acuífero del estado de Yucatán, los reportes de flujo del agua subterránea desde tierra adentro hacia la zona costera del estado, así como el empleo de plaguicidas en las actividades agrícolas y la información publicada sobre presencia de plaguicidas en cenotes y pozos en el estado de Yucatán; permiten suponer que se detectarán estos contaminantes persistentes, tanto en muestras de agua como en sedimentos, en la localidad costera de Sisal, Yucatán.

Los plaguicidas estudiados tienen un coeficiente de partición octanol/agua (K_{ow}) elevado, por lo que se trata de sustancias poco solubles en agua y altamente solubles en lípidos, por lo que se espera obtener niveles más altos de plaguicidas en los sedimentos. Asimismo, las concentraciones detectadas en los sedimentos se relacionarán con el contenido de carbono orgánico de los mismos, observándose concentraciones mayores en estaciones de muestreo con un mayor contenido de carbono orgánico.

Por otro lado, de acuerdo con la dinámica ambiental y las posibles fuentes de contaminación, se espera encontrar concentraciones más altas de plaguicidas en agua y sedimentos en las estaciones de muestreo ubicadas en la ciénega y en zonas de afloramiento de manantiales en contraste con el mar. Mientras que en escalas temporales esperamos encontrar concentraciones altas de plaguicidas en lluvias y nortes para la matriz de agua debido al arrastre de los contaminantes, por último, para la matriz de sedimentos esperamos encontrar las concentraciones más altas en épocas de secas, debido a la disminución del volumen del agua en la ciénega y la consecuente acumulación de plaguicidas que estaban en el agua.

VII. Zona de estudio

Los acuíferos kársticos constituyen la fuente de agua potable para un cuarto de la población mundial (Ford y Williams, 2007). Son resultado de los procesos de karstificación que implica generalmente las soluciones de minerales de carbonato como la calcita y dolomita, como consecuencia de la acidez que tiene el agua que a su vez contiene CO₂ disuelto (Kazakis et al., 2018). El proceso está impulsado por el clima y la zona en donde se desarrollan, frecuentemente el karst es alimentado por aportes superficiales que se filtran a través de las rocas carbonatadas.

La karstificación origina una red organizada de drenaje hacia la cual convergen los flujos subterráneos. Esta red finaliza en surgencias que, normalmente, presentan notables caudales. Esta jerarquización del drenaje es el motivo por el cual en los terrenos kársticos hay pocas, pero importantes, zonas de descarga (surgencias). Es por esta razón que los sistemas kársticos son vulnerables a la contaminación, los diferentes flujos, sus organizaciones, direcciones, contribuyen al arrastre de sustancias por esta red subterránea que termina en diferentes cuerpos de agua o el mar (Antigüedad et al., 2007).

Alrededor del mundo existen varias zonas kársticas acuíferas, unas más viejas que otras, por ejemplo, en Grecia y en Europa del este se sabe de la red de agua dulce que abarca gran parte del continente se formaron en el Plioceno (Kazakis et al., 2018). En el caso de México la red kárstica más grande corresponde a la península de Yucatán, conformada en su mayoría por roca caliza; los estratos de roca caliza de Yucatán corresponden a la era Cenozoica (periodos terciario y cuaternario). Tiene una superficie aproximada de 35,000 km², comprende cerca de cuatro estados federales (Campeche, Yucatán, Quintana Roo y Tabasco), así como la zona norte de Belice y Guatemala (Figura 7) (Gottwein et al., 2011).

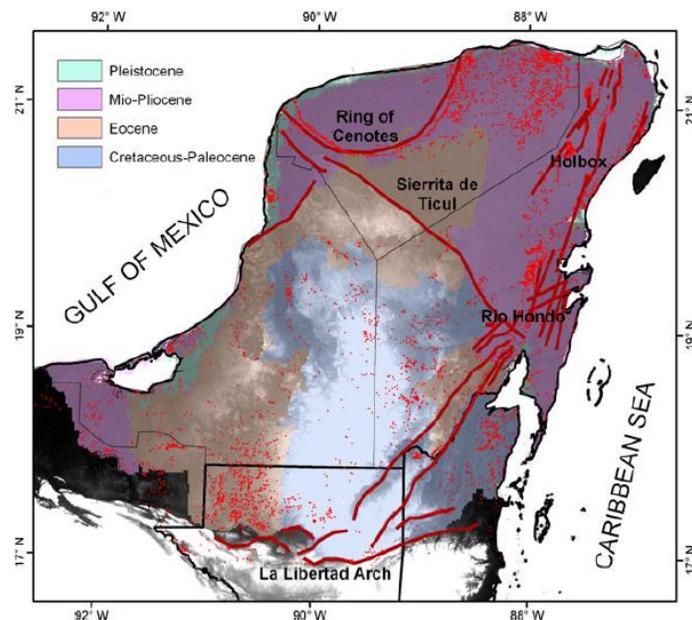


Figura 7. Cenotes en el sistema kárstico de la Península de Yucatán (Gottwein et al., 2011)

El presente estudio se realizó en el pueblo costero de Sisal, ubicado al noroeste del estado de Yucatán, a una hora de Mérida (capital del estado), en el Golfo de México y perteneciente al municipio de Hunucmá. En el pasado fue llamado también como Santa María de Sisal o ZiZal (Figura 8).

El clima que predomina generalmente es el semi-seco, según el INEGI (2021), con lluvias a partir de junio y secas desde febrero, razón por la cual se divide en tres temporadas, secas (febrero-mayo), lluvias (junio-septiembre) y nortes (septiembre-enero). El régimen de lluvias de verano es menor a los 600 mm, de los cuales entre 5 y 10% se presenta en la temporada de “nortes” y una precipitación invernal también entre 5 y 10% (Duch, 1988). La evaporación es de aproximadamente 1,682 mm. La temperatura media anual es de 26°C, la temperatura máxima promedio es alrededor de 36°C y se presenta en el mes de mayo, la temperatura mínima promedio es de 16°C y se presenta en el mes de enero (INEGI, 2021).

Los suelos de la zona costera, al igual que la mayor parte de los suelos de la península de Yucatán, son especialmente pobres en nutrientes debido a la presencia de suelos poco profundos, calcáreos, con abundante roca caliza, escasa materia orgánica y alta permeabilidad.

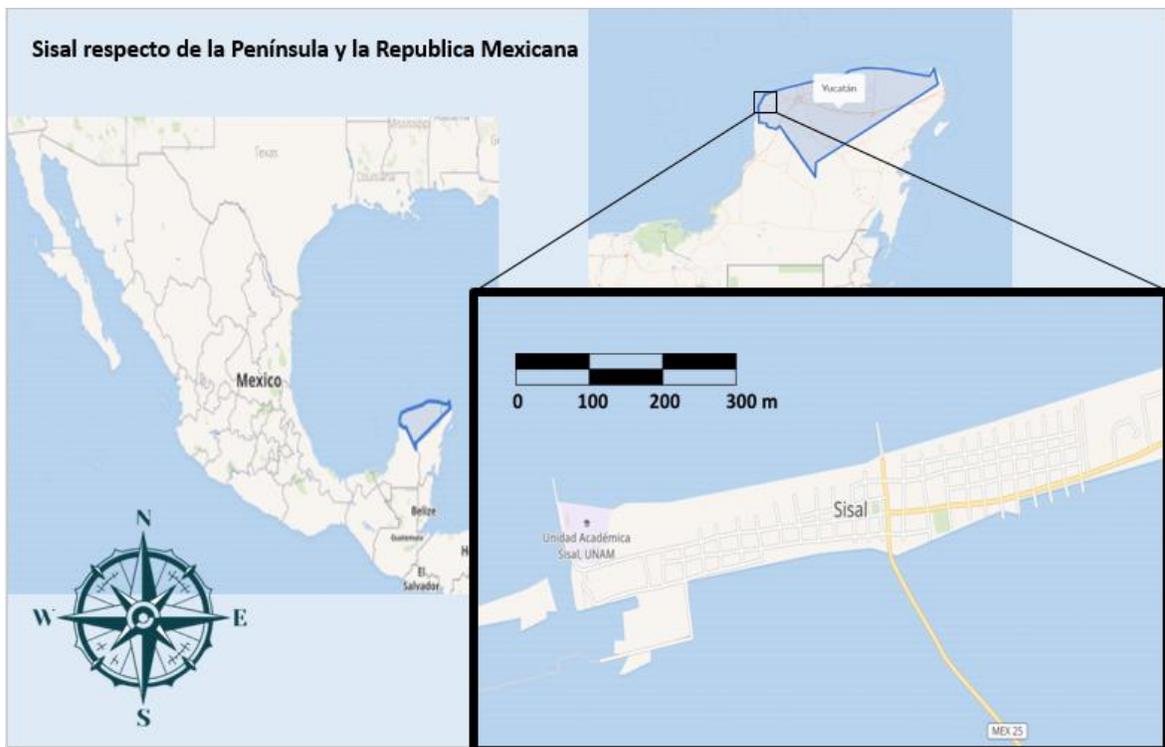


Figura 8. Ubicación de Sisal respecto a la Península de Yucatán y la República (Elaboración propia)

Sisal se encuentra entre dos reservas estatales, “Ciénegas y manglares de la costa norte de Yucatán”, al oeste con la Reserva Estatal El Palmar (REEP) y al este con el puerto de Chuburná. El ecosistema que más abunda es el manglar y hay una zona de humedales con gran biodiversidad (considerada como sitio Ramsar). Se sabe de la presencia de 4 especies de manglar, rojo (*Rhizophora mangle*), blanco (*Laguncularia racemosa*), negro (*Avicennia*

germinans) y botoncillo (*Conocarpus erectus*). En el resto del poblado también habitan otras especies como el agave sisalana (henequén de fibras gruesas) y especies exóticas como el coco (*Cocos nucifera*). Un estudio hecho en 2016 reveló la existencia de cuatro tipos de vegetación que se distribuyen desde la línea de costa hacia tierra adentro de la siguiente manera: matorral de duna costera, manglar bordeando toda la ciénaga, petenes de tipo selva y de tipo manglar distribuidos de forma dispersa entre la ciénaga y la laguna, y la selva baja inundable que se presenta con diferentes extensiones en los límites extremos de la reserva (Guadarrama et al., 2018).

Respecto a la fauna, esta zona es reconocida por ser el hábitat de muchas especies animales. Uno de sus atractivos (turísticos y económicos) es la cacería anual de pato, cerceta azul (*Anas discors*), cerceta de alas verdes (*Anas carolinensis*), cerceta americana de alas canela o café (*Anas cyanoptera*), pato golondrino (*Anas acuta*), Pato cuchara (*Ana clypeata*) (Santoyo, 2017). Otras especies que son importantes, es el flamenco rosado (*Phoenicopterus roseus*), el cocodrilo moreleti (*Crocodylus moreletii*), el zorro gris (*Lycalopex griseus*), papamoscas cardenalito (*Pyrocephalus rubinus*), tortuga carey (*Eretmochelys imbricata*), tlacuache (*Didelphis marsupialis*), coatí (*Nasua nasua*), jaguar (*Panthera onca*), pelícano (*Pelecanus onocrotalus*), iguana de cola espinosa (*Ctenosaura pectinata*), la nauyaca yucateca (*Porthidium yucatanicum*), rana arbórea (*Hyla arborea*), pájaro toh (*Eumomota superciliosa*), colibrí tijereta (*Doricha eliza*), etc.

En el 2020 en el municipio de Hunucmá se hizo un conteo población de 35,137 habitantes, mientras que la comisaría de Sisal tuvo en promedio 2,078 pobladores (INEGI, 2021). Las actividades económicas que más resaltan en la comunidad es la pesca artesanal (de pulpo principalmente) y el turismo (sol y playa, paseos de manglar).

Se sabe de la aplicación actual y en épocas pasadas de algunos plaguicidas. Antiguamente, Sisal era principal exportador y cultivador de sisal o henequén. En tiempos más modernos se sabe de su aplicación para cultivos de traspatio a nivel local y a nivel estatal (chile habanero, frijol, etc). De forma periódica, en temporadas de lluvias, las campañas de fumigación en Sisal son solicitadas por el Comisario en turno a la Secretaría de Salud, para el control de enfermedades destaca: el dengue, los piojos y las cucarachas como las plagas más comunes (Santoyo 2017).

Entre los parámetros de calidad del agua en la zona costera de Sisal se han registrado en la literatura lo siguiente: temperatura mediana=28.6°C, salinidad=36.4 UPS, oxígeno disuelto= 5.6 y TRIX=4.61, el índice TRIX es una combinación lineal de cuatro variables estacionales relacionadas con la producción primaria (chlorophyll- 1 y oxígeno) y el estado nutricional (nitrógeno disuelto inorgánico, fósforo inorgánico) (Silveria et al., 2009).

Para fines de la presente tesis se hicieron tres muestreos en el año 2019, que abarcaron las tres épocas climáticas en las fechas del 26 de abril (secas), el 2 de junio (lluvias) y el 9 de diciembre (nortes). Se establecieron 14 puntos de muestreo (Figura 9), abarcando el pueblo y los dos principales ecosistemas acuáticos: la zona de playa y la zona de ciénega. Las coordenadas de cada punto o estación de muestreo se presentan en la Tabla 7.

Tabla 7. Coordenadas de los puntos de muestreo seleccionados.

Estación	N	W	Observaciones
M0	21° 09.954'	090° 02.941'	Zona marina, enfrente de la UNAM, Sisal
M1	21° 09.553'	090° 02.872'	Ciénega, Laguna Cocodrilo
M2	21° 09.769'	090° 02.357'	Ciénega.
M3	21° 09.808'	090° 02.049'	Ciénega
M4	21° 09.741'	090° 02.850'	Ciénega, a un lado de la gasolinera
M5	21° 09.740'	090° 02.846'	Ciénega, a un lado de la gasolinera
M6	21° 09.866'	090° 02.621'	Ciénega.
M7	21° 09.909'	090° 02.368'	Ciénega.
M8	21° 09.132'	090° 02.404'	Zona marina.
M9	21° 09.080'	090° 02.656'	Zona marina
M10	21° 09.037'	090° 02.911'	Zona marina, a un lado del muelle
M11	21° 09.033'	090° 02.922'	Zona marina, a un lado del muelle
M12	21° 09.558'	090° 02.203'	Ciénega, Laguna Cocodrilo.
M13	21° 09.978'	090° 02.856'	Zona marina.

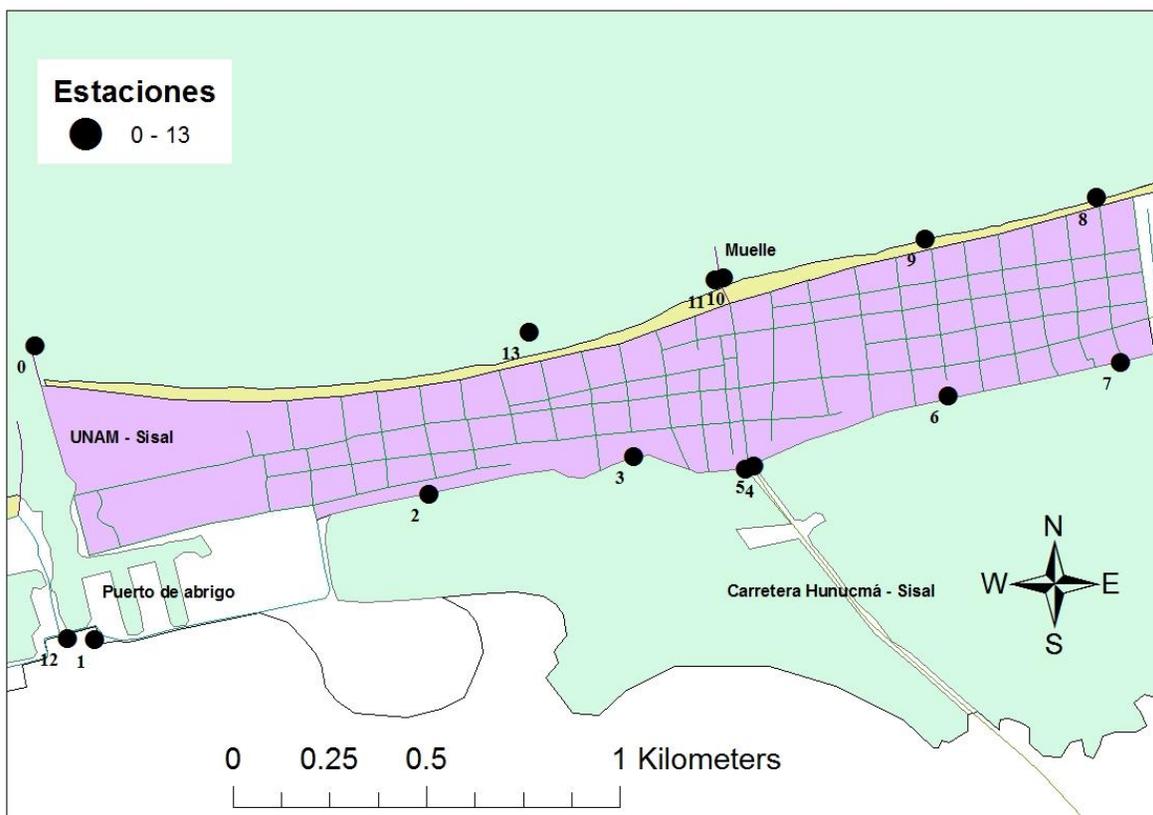


Figura 9. Distribución espacial de los 14 puntos de muestreo en la localidad de Sisal, Yucatán (Elaboración propia)

VIII. Materiales y métodos

El análisis se realizó en muestras de agua y sedimento, por lo cual se tomó 1 L de agua y 0.5 kg de sedimento en cada punto de muestreo (Figura 10). Las muestras de agua se colocaron en botellas ámbar de vidrio previamente lavadas y las de sedimento en bolsas ziploc. Las muestras se mantuvieron durante todo el muestreo a una temperatura promedio de 4°C en una hielera. Una vez llegadas al laboratorio se refrigeraron, posteriormente las muestras de sedimento se colocaron en bandejas de hielo y se congelaron para hacer más fácil el proceso de liofilización.

Las técnicas analíticas empleadas para el análisis de plaguicidas en agua y sedimentos se basaron en métodos propuestos por la US EPA (Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos), los cuales fueron modificados para ajustarse a las condiciones y materiales disponibles en el Laboratorio de Ciencias Ambientales Costeras de la Unidad de Química en Sisal de la Facultad de Química de la UNAM (UQS, FQ-UNAM). Los materiales, reactivos y equipos utilizados se presentan en las Tablas 8, 9 y 10, respectivamente. A continuación, se describirán por separado los procedimientos de tratamiento previo de muestra que se siguieron para la determinación de plaguicidas en agua y en sedimento.

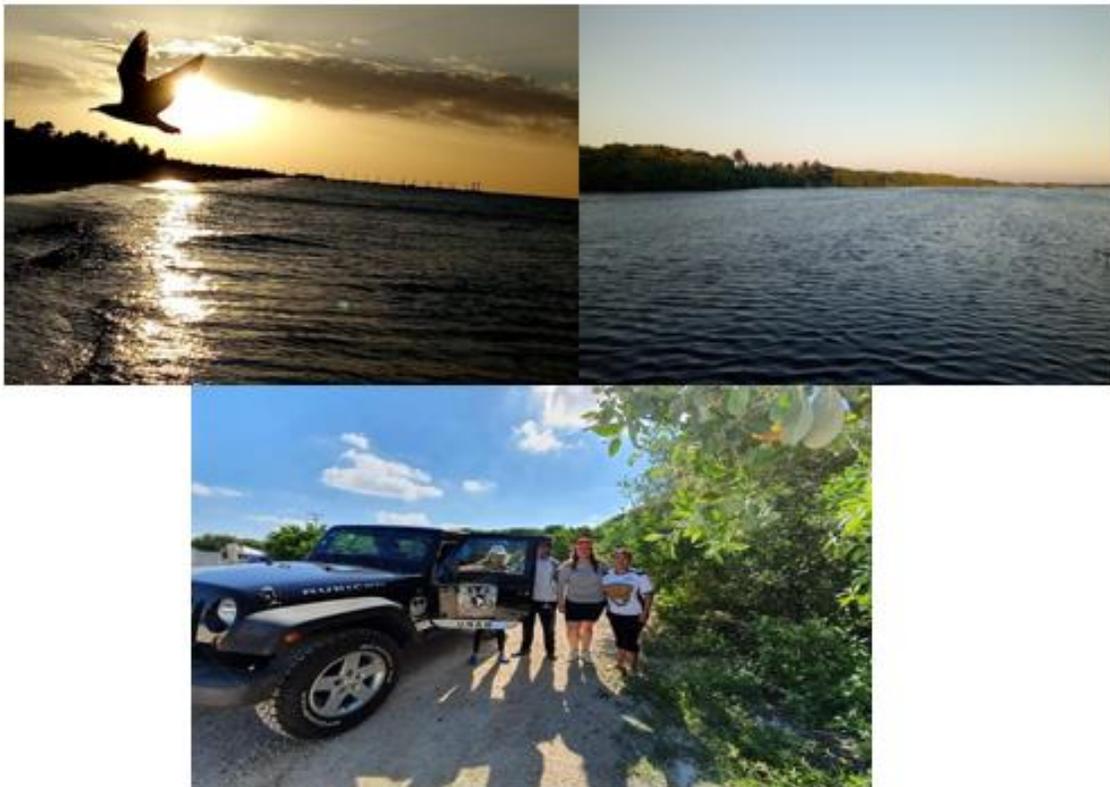


Figura 10. Fotos de algunos puntos de muestreo en Sisal, Yucatán en el año de 2019.

Tabla 8. Materiales empleados para el análisis de plaguicidas en agua y sedimentos.

Tipo de muestra	Materiales	Marca	Modelo/No.Catálogo
Agua	Cartuchos	Phenomex	Strata X 33 m, 500mg/6mL
	Viales (22 mL)	SUPELCO Analytical	
	Viales (7 mL)	SUPELCO Analytical	
	Viales (2 mL)	SUPELCO Analytical	
	Probetas graduadas (10 mL)	Corning	
Sedimento	Tamiz (500 µm)	Cole Parmer	
	Cartuchos	Phenomenex	Strata C18-E 1 g/ 6 mL (55 µm, 70 A)
	Matraz bola (250 mL)	Corning	
	Viales (7 mL)	SUPELCO Analytical	
	Viales(15mL)	SUPELCO Analytical	
	Viales (2mL)	Agilent Technologies	
	Pipetas Pasteur	Corning	
	Probetas graduadas (10mL)	Corning	

Tabla 9. Reactivos utilizados para el análisis de plaguicidas en agua y sedimentos.

Tipo de muestra	Reactivos	Descripción
Agua	EDTA	Grado HPLC
	Estándar	1)Fenantreno-d 10 en acetona. 2)Pesticides surrogete spike mix
	Acetato de etilo	Grado HPLC
	Metanol	Grado HPLC
	Agua destilada	Grado HPLC
	Sulfato de Sodio	Grado HPLC
Sedimento	Hexano	Grado HPLC
	Acetona	Grado HPLC
	Diclorometano	Grado HPLC
	Cobre	Grado HPLC
	Nitrógeno	Grado HPLC

Estándar

1) Fenantreno-d 10 en acetona.
2) Pesticidas surrogate spike mix
CRM48460

Tabla 10. Equipos utilizados para el análisis de plaguicidas en agua y sedimentos.

Tipo de muestra	Equipos	Marca	Modelo/ No. Catálogo
Agua	Manifold de vidrio	Phenomex	AH0-7502
	Bomba de vacío	CisLab	FE-1500 L
	Agitador vortex	Scientific Industries	G560
Sedimento	Liofilizadora	LABCONCO	7070620
	Báscula	Explorer Pro	EP214C
	Procesador ultrasónico	Cole Parmer	
	Centrifugadora	Thermo Scientific	SORVALL-ST 8
	Manifold de vidrio	Phenomex	AH0-7502
	Agitador Vortex	Labnet	
	Rotavapor	BUCHI SWITZERLAND	RT-215
	Cromatógrafo de gases	Agilent Technologies	G2630A
	Detector de masas	Agilent Technologies	
	Inyector automático	Agilent Technologies	
Columna capilar de CG	Agilent J&W	19091s-433	

VIII.1 Tratamiento previo de muestras para determinación de plaguicidas en agua

En el caso de las muestras de agua, las muestras se sacaron del refrigerador y se pusieron a temperatura ambiente para proceder directamente a realizar una extracción en fase sólida (EFS) con base en el método EPA 3535A, con modificaciones (EPA, 2007a)

VIII.1.2.1 Extracción en fase sólida (EFS)

A cada muestra se le agregaron 0.5 g de EDTA y 100 μL de estándar (Pesticide Surrogate Spike Mix, Sigma CRM48460) en una concentración de 1 $\mu\text{g/g}$. Se utilizaron cartuchos Strata-X de 500 mg/6mL marca Phenomex (8B-S100-HCH), los cuales se conectaron a un manifold de vidrio con bomba de vacío para poder pasar el litro de muestra de forma eficiente (Figura 11).



Figura 11. Procedimiento de extracción en fase sólida (EFS) para extraer los plaguicidas de las muestras de agua.

Cada cartucho se acondicionó con disolventes de creciente polaridad: 10 mL de acetato de etilo, 10 mL de metanol y 10 mL de agua destilada (Tipo I); posteriormente se emplearon mangueras de teflón y adaptadores para conectar cada botella con su respectivo cartucho y se dejó pasar el litro de muestra a través del cartucho, con un goteo lento pero constante (aproximadamente 2-3 horas). Una vez concluido el paso de la muestra, el cartucho se lavó con 10 mL de agua destilada y posteriormente se dejó secar el cartucho durante 2 horas con ayuda del vacío (Figura 12).

Cuando los cartuchos se secaron se procedió a la recuperación o elución de analitos, para esto se volvieron a colocar los cartuchos al manifold, se colocaron viales de vidrio de 22 mL que contenían 1.5 g de sulfato de sodio anhidro en una gradilla en el interior del manifold; los analitos extraídos en cada cartucho fueron eluidos con 15 mL de acetato de etilo y los extractos obtenidos se concentraron por medio de una corriente suave de nitrógeno (N_2). Las muestras se pasaron a viales de menor capacidad hasta colocarlas en viales ámbar de 2 mL con septum de teflón, para proceder al análisis cromatográfico.



Figura 12. Cartucho con muestra de agua seco

VIII.2. Tratamiento previo de muestras para determinación de plaguicidas en sedimentos:

Posterior a su congelamiento, se procedió a liofilizar las muestras de sedimento empleando una liofilizadora Labconco de sobremesa modelo FreeZone con capacidad de 6 litros, el proceso de liofilización de cada lote de muestras (6-8 muestras) duró de 48 a 72 horas, dependiendo el tipo de sedimento. Durante el proceso de liofilización, las muestras se mantuvieron a una temperatura de -40°C y con un vacío de 0.220 mBar (Figura 13). Al utilizar la liofilizadora se puede secar la muestra sin modificar su composición molecular.

Pasadas las 48-72 horas, se sacaron las muestras del equipo y se pasaron por un tamiz de 500 μm , para retirar material grueso como grava, cochas ramas y conservar las partículas arenosas y los limos y las arcillas (Figura 14). Las muestras tamizadas se guardaron en bolsas ziploc etiquetadas debidamente.



Figura 13. Muestras de sedimento en la liofilizadora.



Figura 14. Restos de una muestra de sedimento colectada en la ciénega al pasarla por el tamiz.

VIII.2.1) Extracción asistida por ultrasonido (USE)

Para la obtención de los analitos de interés en los sedimentos se realizó una extracción asistida por ultrasonido (USE) de acuerdo con el método 3550C de la EPA (EPA, 2007b) con modificaciones empleando un procesador ultrasónico Cole Parmer Modelo CPX500 (Figura 15). Para realizar la extracción se pesaron de 3 a 6 g de sedimento liofilizado (3 g para las estaciones con mayor contenido de materia orgánica, por ejemplo, aquellas de zona de manglar; 6 g para los sedimentos más arenosos, como aquellos de la zona marina) y se colocaron en viales de vidrio de 40 mL. Al igual que a las muestras de agua, se agregaron 100 μ L de estándar surrogado para plaguicidas (Pesticide Surrogate Spike Mix, Sigma CRM48460) en una concentración de 1 μ g/g., con el fin de mantener los parámetros de control de calidad sobre el procedimiento analítico.

Cada muestra fue extraída tres veces, empleando en cada caso una mezcla de disolventes orgánicos diferente: para la primera extracción se agregaron 10 mL de hexano; para la segunda extracción 10 mL de hexano: acetona 50:50 (v/v); para la tercera extracción 10 mL de hexano: diclorometano 50:50 (v/v). Cada extracción tuvo una duración de 3 minutos totales (alternando 1 minuto de extracción con 2 minutos de reposo y manteniendo el vial dentro de un recipiente con agua fría, para evitar una elevación excesiva de la temperatura del extracto y la pérdida de compuestos). Después de cada extracción, el disolvente se separó del sedimento mediante centrifugación a 3000 rpm durante 10 min; colocándose el sobrenadante en un matraz bola de 250 mL con ayuda de una pipeta Pasteur y juntándose el disolvente de las tres extracciones en un mismo matraz, para proceder a evaporar cada extracto empleando un rotavapor marca Büchi (Figura 16). Los extractos evaporados se pasaron a viales de 7 mL para proceder con el siguiente paso, separación de compuestos mediante extracción en fase sólida (EFS).



Figura 15. Sonda para la extracción asistida por ultrasonido (USE).



Figura 16. Sobrenadante recuperado de las muestras de sedimento.

VIII.2.2 Extracción en fase sólida (EFS)

Para la extracción en fase sólida (EFS) se aplicó el EPA 3535A (EPA, 2007a) con modificaciones, empleándose cartuchos Strata C-18 SPE (6mL/1g) y un manifold de vidrio. Para cada muestra se utilizó un cartucho que se acondicionó con 15 mL de hexano, posteriormente se agregó una capa delgada de cobre (previamente activado con una solución diluida de ácido clorhídrico y conservado en hexano) en la parte superior del cartucho, con la finalidad de evitar posibles interferencias de sulfuros presentes en los sedimentos marinos y obtener señales alteradas en los cromatogramas (Figura 17). Cada extracto se reconstituyó con 1 mL de hexano y se agregó al cartucho previamente acondicionado y con cobre agregado, dejando reposar la muestra 3 minutos para su interacción con el adsorbente de C-18, antes de proceder a la elución de las muestras. Se obtuvieron dos fracciones por muestra (las cuales fueron recuperadas en viales de vidrio de 15 mL que fueron colocados en una

gradilla dentro del manifold): en la fracción 1 se obtuvieron los alifáticos, eluyendo con 12 mL de hexano; en la fracción 2 se recuperaron los compuestos aromáticos (incluidos los plaguicidas de interés), eluyendo con 4 mL de hexano: acetona 7:3 (v/v), 4 mL de hexano: diclorometano 9:1 (v/v) y 4 mL de diclorometano. Una vez obtenidas ambas fracciones, se concentraron con una corriente suave de nitrógeno (N₂) y se pasaron a viales de menor capacidad hasta colocarlas en viales ámbar de 2 mL con septum de teflón, para proceder al análisis cromatográfico.



Figura 17. Cartuchos para realizar la extracción en fase sólida de los sedimentos con la capa de cobre para eliminar sulfuros.

VIII.3 Identificación y cuantificación de los plaguicidas por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (CG-EM)

La identificación y extracción de 20 plaguicidas organoclorados individuales y el plaguicida organofosforado (clorpirifos) se realizó mediante cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (CG-EM) de acuerdo con la técnica descrita para compuestos semivolátiles en el método EPA 8270D (EPA, 2007c).

Las muestras obtenidas mediante el tratamiento previo descrito en las secciones VII.1 y VII.2 (para agua y sedimento, respectivamente) se reconstituyeron con 50 μ L de acetato de etilo y fueron colocadas en insertos cónicos de vidrio de 250 μ L, para posteriormente inyectarse en un cromatógrafo de gases 7890B con detector selectivo de masas 5977 de la marca Agilent Technologies (Figura 18). Las condiciones en las que se realizó el análisis cromatográfico para la determinación de los plaguicidas se resumen en las Tablas 11 y 12.

Tabla 11. Parámetros del CG y SM para la inyección de muestras

PARAMETRO	VALOR
CROMATÓGRAFO DE GASES	
Columna	J&W HP-5MS de Agilent, 30 m de longitud, 0.25 de diámetro interno y 0.25 μm de grosor de película
Gas acarreador	Helio con pureza de 99%
Temperatura inicial del horno	50°C, 0 min
Rampa 1	10°C/min hasta 180°C durante 0 min
Rampa 2	1.5°C/min hasta 200°C durante 2 min
Rampa 3	6°C/min hasta 290°C durante 1 min
Temperatura de inyector	280°C
Modo de inyección	Splitless, 0.5 min Inyección automática, 1 μL
Volumen de inyección	1 μL
Temperatura de la línea de transferencia	290°C
ESPECTRÓMETRO DE MASAS	
Modo de análisis	Detección en modo de barrido total del espectro (SCAN) de 50 a 550 m/z

Tabla 12. Plaguicidas considerados en este trabajo y los iones (m/z) empleados para su identificación mediante CG-EM

Compuesto	Ion cuantificación	Iones calificadores
a-HCH	181	183, 219, 111
b-HCH + g-HCH	181	183, 219, 109
d-HCH	181	183, 219, 109
Heptacloro	100	66, 272, 274
Aldrín	66	91, 263, 265
Clorpirifos	199	97, 197
Heptacloro Epóxido	353	81, 355, 351
Trans-Clordano	373	375, 377
Endosulfán I	195	170, 237, 239
Cis-Clordano	373	375, 377, 66
Dieldrín	79	263, 81, 77
DDE	246	248, 318, 316
Endrín	67	281, 175, 139
Endosulfán II	195	193, 241, 207
DDD	235	237, 165, 178
Endrín aldehído	67	345, 347, 343
Endosulfán sulfato	272	274, 239, 229
DDT	235	237, 176, 165
Endrin cetona	67	317, 139, 315
Metoxicloro	227	274, 152, 240

Para considerar que la identificación de los plaguicidas era positiva se consideraron 3 criterios:

1. Presencia del ion de cuantificación y de los iones calificadores.
2. Coincidencia del tiempo de retención de los iones en las muestras y en los estándares analíticos empleados como referencia.
3. Coincidencia en la proporción de las áreas del ion de cuantificación y los iones calificadores, de acuerdo con lo observado en los estándares analíticos empleados como referencia.



Figura 18. Cromatógrafo utilizado para la inyección de las muestras.

La cuantificación de los compuestos se realizó a partir de curvas de calibración preparadas a partir de estándares analíticos (Clorpirifos PESTANAL® 45395-100MG, Pesticide 8081 Std Mix Supelco CRM46845).

VIII.4. Determinación de carbono orgánico en sedimentos

Es bien sabido que la cantidad de materia orgánica explica parte de los procesos de retención que los contaminantes orgánicos persistentes tienen respecto al suelo. Los plaguicidas, al ser hidrofóbicos, tienen una afinidad de adherirse a los sedimentos. La determinación del contenido de carbono orgánico en las muestras de sedimento de los diferentes puntos de muestreo se realizó mediante la técnica de oxidación húmeda de Walkley-Black, descrita en Ocaña et al. (2023), que consiste en la oxidación del carbono orgánico presente en las muestras de sedimento, empleando una mezcla oxidante preparada con dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$) y ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4) con sulfato de plata (para evitar interferencias potenciales por presencia de cloruros).

Para la determinación de materia orgánica se pesó 1g de sedimento para muestras de la zona marina y aproximadamente 0.5 g para muestras de la zona de la ciénaga; en el caso de las muestras manglar el peso de las muestras varió según su localización geográfica y la época climática. Las muestras de sedimento se colocaron en matraces Erlenmeyer de 250 mL.

Después se les agregó 5 mL de dicromato de potasio (mezclamos la muestra), 10 mL de ácido sulfúrico concentrado con sulfato de plata (mezclamos la muestra), lo dejamos reposar por 30 minutos para garantizar la reducción del carbono. Una vez pasado el tiempo de reposo se agregaron: 100 mL de agua destilada y mezclamos, 5 mL de ácido fosfórico y mezclamos y, finalmente, 0.5 mL de difenilamina como indicador y mezclamos.

Para la determinación del contenido de carbono orgánico, cada muestra se tituló con una solución de sulfato ferroso 1 N ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$), agregando previamente 0.5 mL de difenilamina ($C_6H_5NHC_6H_5$) como indicador. La titulación se realizó empleando un valorador automático Karl Fischer-Pharm Titrande de la marca Mettler, el matraz se colocó en un Stirrer 801 con una barra agitadora magnética, en un Titrande 842, se colocó la solución de sulfato ferroso hepta hidratado, apuntándose la cantidad de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ requerido para

hacer virar la muestra de un color negro a un color verde esmeralda. Mientras más volumen de sulfato se requiera, menor será el porcentaje de carbono orgánico que tiene la muestra. Al final se recopilaron los datos del peso de la muestra y el volumen del sulfato ferroso y se analizaron 2 blancos de referencia (se sigue todo el procedimiento analítico, pero sin agregar sedimento), para conocer el nivel máximo de sulfato que se puede utilizar y sacar el factor F (valoración del sulfato ferroso).

El factor (F) para conocer el contenido de carbono orgánico en las muestras se calculó por medio de la siguiente formula:

$$Factor = \frac{5.0}{\text{mL de sulfato ferroso}}$$

El porcentaje de carbono orgánico se determinó utilizando el factor y los datos de peso y volumen de sulfato ferroso que se emplearon en cada titulación, de acuerdo con la siguiente formula:

$$Carbono\ orgánico\ (\%) = \frac{[5 - (V2 * F)] \times 0.3}{\text{gramos de sedimento}}$$

En donde F se entiende que es el factor previamente calculado y V2 el volumen de sulfato ferroso por muestra.

VIII.5 Análisis estadístico

Se generaron los valores de estadística descriptiva (media, mediana, desviación estándar, rango intercuartílico, mínimo y máximo), así como las gráficas correspondientes empleando el programa STATISTICA 12. Para el análisis univariado de los datos se evaluaron diferencias estadísticamente significativas empleando las pruebas no paramétricas de Mann-Whitney y de Kruskal Wallis. Asimismo, se hicieron pruebas de correlación de Spearman para evaluar relaciones estadísticamente significativas entre variables.

También se realizó un análisis multivariado de los datos empleando los programas Primer 7.0 y PERMANOVA add-on. Se corrió un Análisis de Varianza Multivariado (MANOVA) Permutacional o PERMANOVA y se realizó un Análisis de Coordenadas Principales (PCO). Los datos fueron transformados ($\text{Log}(X+1)$) y normalizados; se calculó una matriz de similitud utilizando Distancia Euclidiana (Legendre, 2019). El PERMANOVA se realizó usando la permutación de los residuales con 9999 permutaciones para generar una Pseudo-F (Anderson, 2001). Se hizo una comparación múltiple para comparar los centroides de la combinación de dos factores: ambiente (zona marina vs ciénega) y el mes de muestreo (época climática). Por último, se hicieron mapas con los valores promedio de los plaguicidas utilizando el software Arcgis, para explicar su distribución espacial.

IX. Resultados

De la misma forma como se redactó en la metodología, los resultados se dividieron en dos secciones: a) agua y b) sedimento. Para facilitar el análisis de resultados de las concentraciones de los plaguicidas, se agruparon de acuerdo a la similitud en características químicas, se obtuvieron en total seis grupos de plaguicidas organoclorados y 1 grupo de plaguicidas organofosforados:

- 1.- Metoxicloro: Formado únicamente por Metoxicloro.
 - 2.- HCH's: Sumatoria de los isómeros α -HCH, β -HCH, γ -HCH y δ -HCH.
 - 3.-Clordanos: Sumatoria de heptacloro, epóxido de heptacloro, trans-clordano y cis-clordano.
 - 4.-Drines: Sumatoria de aldrín, endrín, dieldrín, endrín acetona y endrín aldehído.
 - 5.- Endosulfanes: Sumatoria de los isómeros α -endosulfán, β -endosulfán y sulfato de endosulfán.
 - 6.-DDT's: Sumatoria de los isómeros p,p'-DDE, p,p'-DDD y p,p'-DDT.
 - 7.-Clorpirifos: Compuesto únicamente por el plaguicida organofosforado CLOROPIRIFOS.
- Plaguicidas Totales: Sumatoria de todos los plaguicidas individuales.

IX.1. Plaguicidas en agua

En las muestras de agua se lograron identificar y cuantificar 16 de los 21 plaguicidas propuestos previamente; los compuestos individuales que no estuvieron presentes en las muestras de agua (considerando todos los muestreos) fueron los siguientes: Aldrín, Epóxido de Heptacloro, Trans y cis-clordano y DDE. El Dieldrín solamente se detectó en la época de lluvias en la estación 3, con una concentración de 0.46 ng/L.

En las Tablas 13, 14 y 15 se presentan las concentraciones de los diferentes grupos de plaguicidas presentes en las muestras de agua de Sisal para los muestreos de abril, agosto y diciembre de 2019, respectivamente. En abril (época de secas), los plaguicidas totales tuvieron una concentración media (\pm una desviación estándar) de 99.18 ± 97.33 ng/L, con un mínimo de 31.97 ng/L en la estación 8 (en la zona marina al final del trazado principal del pueblo) y el máximo en la estación 2 (ubicada en la ciénega) con 416.89 ng/L (Tabla 13). En agosto (época de lluvias), el promedio de plaguicidas totales disminuyó (65.47 ± 33.37 ng/L); el mínimo y el máximo fueron detectados en estaciones ubicadas en la ciénega en los extremos del pueblo, con 20.49 ng/L en la estación 7 y 155.66 ng/L en la estación 12, cerca del puerto de abrigo (Tabla 14). En el muestreo realizado en diciembre (época de nortes), la media de plaguicidas totales se incrementó a 239.00 ± 424.55 ng/L, especialmente porque se detectaron niveles de clorpirifos por encima de 1000 ng/L en las estaciones ubicadas en la ciénega en el lado este del pueblo (Tabla 15); registrándose un mínimo de plaguicidas totales de 15.08 ng/L en la estación 8 en la zona marina (igual a lo observado en abril) y un máximo de 1354.03 ng/L en la estación 7 (ubicada en la ciénega al final del trazado principal del pueblo, al este de la zona de estudio).

Tabla 13. Concentración de plaguicidas en agua (ng/L) en los diferentes puntos de muestreo en abril de 2019 (época de secas) en el puerto de Sisal, Yucatán.

Est	HCHs	Clordanos	Drines	Endosulfanes	DDTs	Metoxicloro	Clorpirifos	Plag Tot
0	18.38	n.d.	n.d.	17.61	20.69	15.89	n.d.	72.57
1	n.d.	5.82	n.d.	45.83	20.95	15.62	n.d.	88.22
2	113.54	n.d.	n.d.	12.72	27.32	16.24	247.07	416.89
3	36.09	5.70	0.46	3.75	19.68	16.46	n.d.	82.14
4	111.44	n.d.	n.d.	3.43	29.41	15.08	n.d.	159.36
5	16.65	n.d.	n.d.	24.03	14.21	16.22	n.d.	71.12
6	9.29	n.d.	n.d.	17.41	6.94	n.d.	12.12	45.76
7	27.63	n.d.	n.d.	n.d.	19.93	14.98	n.d.	62.54
8	17.65	n.d.	n.d.	1.01	13.31	n.d.	n.d.	31.97
9	14.63	n.d.	n.d.	18.45	19.53	n.d.	10.31	62.93
10	n.d.	n.d.	106.95	2.79	n.d.	n.d.	16.69	126.42
11	n.d.	n.d.	2.10	n.d.	6.12	15.29	18.84	42.34
12	24.47	n.d.	n.d.	6.64	21.89	16.16	n.d.	69.16
13	5.85	n.d.	n.d.	33.94	n.d.	17.34	n.d.	57.13
Media	28.26	0.82	7.82	13.40	15.71	11.38	21.79	99.18
Dsv.Est	37.27	2.09	28.54	13.90	9.33	7.49	65.21	97.33
Mínimo	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	31.97
Máximo	113.54	5.82	106.95	45.83	29.41	17.34	247.07	416.89

n.d.= no detectado

Tabla 14. Concentración de plaguicidas en agua (ng/L) en los diferentes puntos de muestreo en agosto de 2019 (época de lluvias) en el puerto de Sisal, Yucatán.

Estación	HCHs	Clordanos	Drines	Endosulfanes	DDTs	Metoxicloro	Plag Tot
0	n.d.	n.d.	8.69	8.62	19.71	15.31	52.33
1	56.67	n.d.	n.d.	27.43	21.65	n.d.	105.75
2	6.56	n.d.	n.d.	18.42	20.30	15.50	60.78
3	32.05	n.d.	n.d.	9.86	20.75	15.95	78.61
4	45.03	n.d.	25.75	2.48	6.50	n.d.	79.75
5	28.16	n.d.	n.d.	8.13	21.60	n.d.	57.89
6	17.91	n.d.	n.d.	1.57	30.45	n.d.	49.92
7	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	20.49	n.d.	20.49
8	6.69	n.d.	n.d.	23.16	n.d.	15.41	45.26
9	5.74	n.d.	n.d.	39.79	14.46	15.80	75.80
10	6.95	n.d.	n.d.	34.94	6.24	n.d.	48.13
11	6.23	n.d.	9.49	n.d.	14.11	15.27	45.10
12	110.81	n.d.	n.d.	2.94	24.38	17.54	155.66
13	8.25	n.d.	n.d.	1.94	13.70	17.20	41.09
Media	23.65	n.d.	3.14	12.81	16.74	9.14	65.47
Dsv.Est	30.52	n.d.	7.29	13.57	8.14	8.24	33.37
Mínimo	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	20.49
Máximo	110.81	n.d.	25.75	39.79	30.45	17.54	155.66

n.d.= no detectado

Tabla 15. Concentración de plaguicidas en agua (ng/L) en los diferentes puntos de muestreo en diciembre de 2019 (época de nortes) en el puerto de Sisal, Yucatán.

Est	HCHs	Clordanos	Drines	Endosulfanes	DDTs	Metoxi	Clorpir	Plag Tot
0	36.35	n.d.	n.d.	1.71	n.d.	15.21	n.d.	53.27
1	59.95	n.d.	n.d.	31.77	19.60	18.58	n.d.	129.90
2	55.49	n.d.	n.d.	17.60	6.33	16.10	n.d.	95.53
3	61.49	n.d.	n.d.	19.07	14.14	15.55	n.d.	110.25
4	46.20	n.d.	n.d.	5.12	16.15	15.26	n.d.	82.73
5	42.42	n.d.	35.16	0.81	n.d.	n.d.	n.d.	78.39
6	42.02	n.d.	n.d.	1.73	19.54	n.d.	1046.34	1109.63
7	7.19	n.d.	11.02	n.d.	19.72	n.d.	1316.10	1354.03
8	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	15.08	n.d.	15.08
9	n.d.	n.d.	5.90	22.49	19.98	n.d.	n.d.	48.37
10	7.72	n.d.	n.d.	32.52	n.d.	15.04	n.d.	55.28
11	n.d.	n.d.	2.72	5.72	n.d.	19.73	n.d.	28.17
12	29.44	n.d.	n.d.	11.35	19.80	15.13	n.d.	75.73
13	24.17	n.d.	n.d.	50.41	19.86	15.15	n.d.	109.58
Media	29.46	n.d.	3.91	14.31	11.08	11.49	168.75	239.00
Dsv.Est	23.02	n.d.	9.55	15.48	9.29	7.67	432.19	424.55
Mínimo	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	15.08
Máximo	61.49	n.d.	35.16	50.41	19.98	19.73	1316.10	1354.03

n.d.= no detectado; Metoxi=Metoxicloro; Clorpir=Clorpirifos

En la Tabla 16 se presentan los grupos de plaguicidas de acuerdo a la frecuencia con que fueron detectados en el agua en este estudio en cada muestreo y de manera general (de mayor a menor frecuencia, considerando todos los muestreos); siendo el grupo de los Endosulfanes el que tuvo más presencia, detectándose en 36 de las 42 muestras colectadas durante todo el estudio, mientras que los clordanos solamente se detectaron en 2 de las 42 muestras totales y únicamente durante la época de secas (siendo el grupo detectado con menor frecuencia).

Tabla 16. Frecuencia con la que se detectaron los grupos de plaguicidas considerados en este estudio en los sitios de muestreo en las tres épocas climáticas en Sisal, Yucatán.

Frecuencia (14 estaciones por muestreo, Total: 42 muestras)				
Compuesto	Abril (Secas)	Agosto (Lluvias)	Diciembre (Nortes)	TOTAL
Endosulfanes	12/14	12/14	12/14	36/42
HCH's	11/14	12/14	11/14	34/42
DDT's	12 /14	13/14	9/14	34/42
Metoxicloro	10/14	8/14	10/14	28/42
Drines	3/14	3/14	4/14	10/42
Clorpirifos	5/14	0/14	2/14	7/42
Clordanos	2/14	0/14	0/14	2/42

En la Figura 19 se presenta la variación de los grupos de plaguicidas organoclorados en los diferentes muestreos (medianas y rango intercuartílico), observándose que las concentraciones más altas en las tres épocas climáticas corresponden a los HCHs, con niveles

máximos de 113.54, 110.81 y 61.49 ng/L para secas, lluvias y nortes, respectivamente, con una gran dispersión de valores en cada muestreo. El grupo de los DDTs y el de los Endosulfanes fueron los siguientes en concentración en el agua, con [DDTs] > [Endosulfanes] en abril y en agosto y [Endosulfanes] > [DDTs] en diciembre. No se observaron diferencias estadísticamente significativas ($p < 0.05$) en cuanto a la concentración de los diferentes grupos de plaguicidas entre épocas climáticas, de acuerdo con los valores obtenidos al correr una prueba de Kruskal-Wallis.

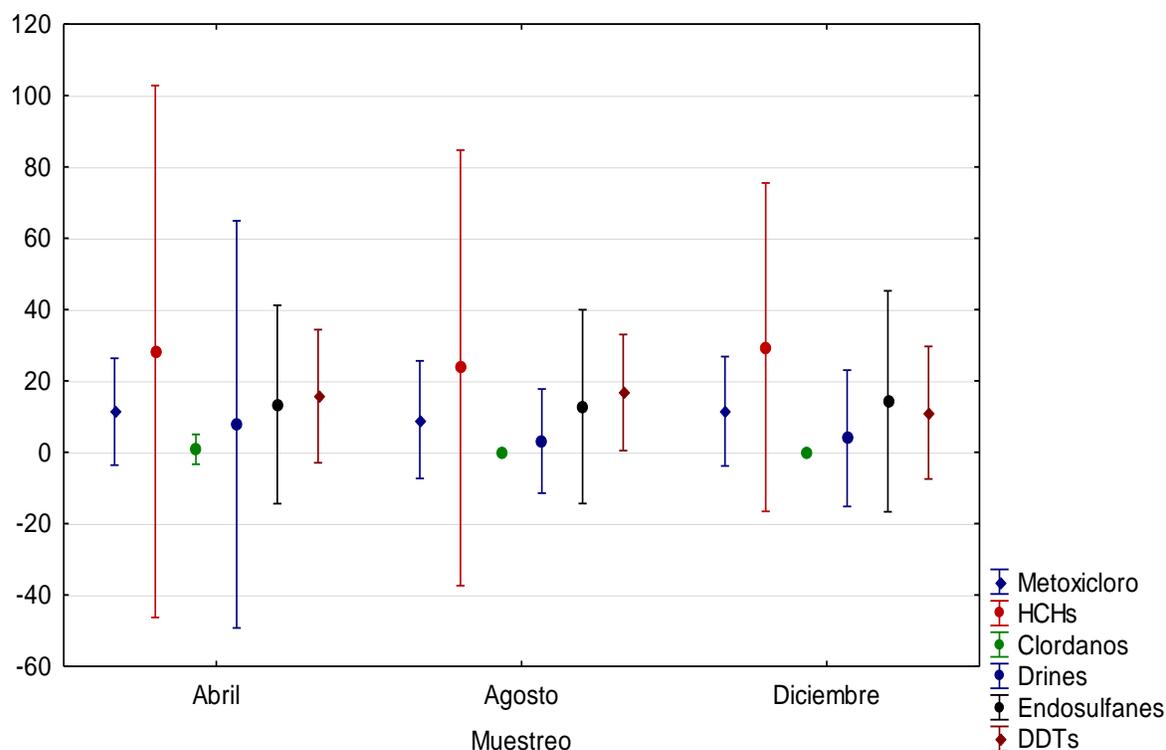


Figura 19. Concentraciones medianas en agua (ng/L) de los diferentes grupos de plaguicidas organoclorados detectados en Sisal en 2019.

Además de explorar diferencias entre épocas climáticas, también se evaluó si había diferencias entre las concentraciones de plaguicidas en agua entre ambientes (zona marina vs ciénaga), por lo que se realizó una prueba de Mann-Whitney (diferencia de medianas), encontrándose diferencias estadísticamente significativas ($p < 0.05$) en las concentraciones de HCH's, DDT's y Plaguicidas Totales entre ambientes (Tabla 17).

Para ilustrar la diferencia en concentraciones entre ambientes, en la Figura 20 se presenta un mapa de la zona de estudio con las concentraciones de Plaguicidas Totales (ng/L) marcadas con círculos de diferente color y diámetro dependiendo de la concentración de estos contaminantes. Se puede observar que en la zona marina todas las concentraciones están por debajo de 100 ng/L, mientras que en la zona de la ciénaga, en la mayoría de los sitios de muestreo se detectaron niveles de Plaguicidas Totales entre 100 y 800 ng/L.

Tabla 17. Valores p por grupos de plaguicidas obtenidos de la prueba Mann-Whitney para evaluar diferencias significativas en concentraciones en agua entre ambientes (zona marina vs ciénega).

Variable	Valor p
Metoxicloro	0.959459
*HCH's	0.000118
Clordanos	0.656474
Drines	0.408785
Endosulfanes	0.492560
*DDT's	0.000601
*PLAGUICIDAS TOTALES	0.000573

* Diferencias estadísticamente significativas entre ambientes.

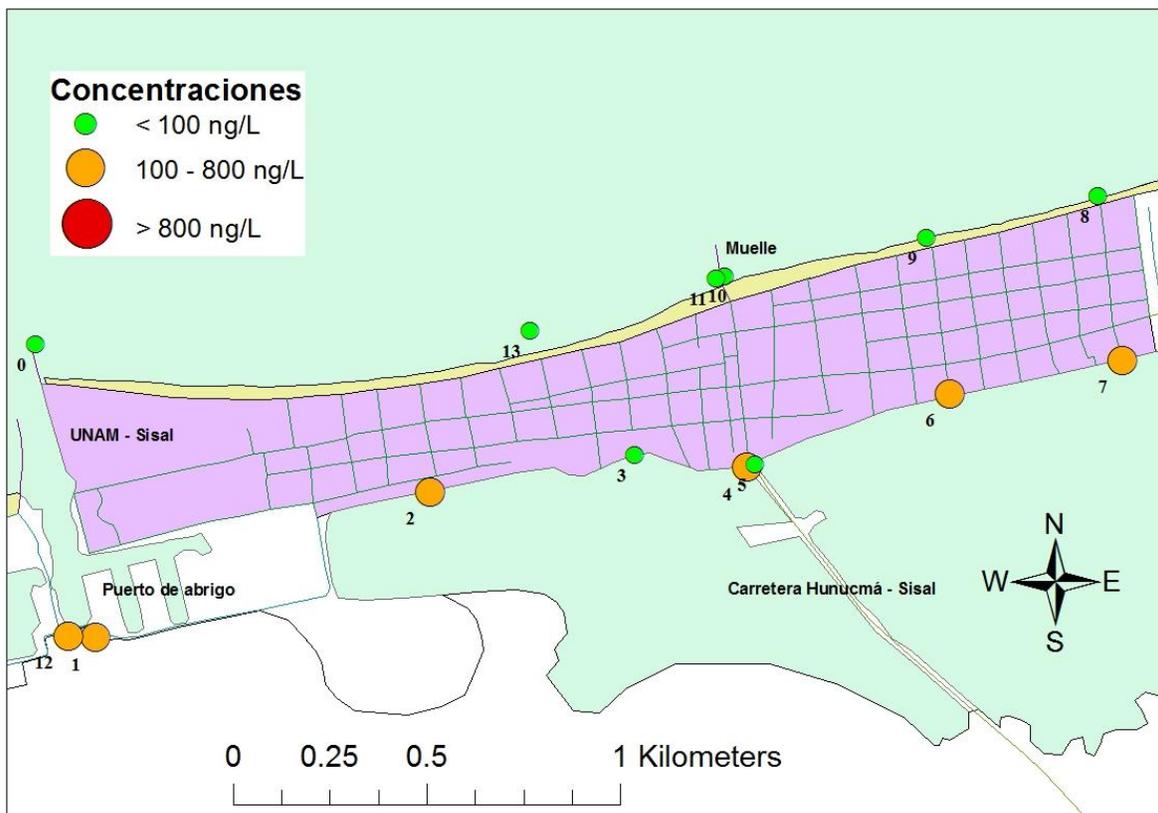


Figura 20. Mapa de las concentraciones promedio de Plaguicidas Totales en agua (ng/L) en el puerto de Sisal, Yucatán en 2019 (considerando los tres muestreos realizados).

Además de las pruebas univariadas, se realizó un análisis multivariado de los datos, considerando las concentraciones de los grupos de plaguicidas en los diferentes ambientes (zona marina vs ciénega) y los meses de muestreo. En la Figura 21 se presenta el gráfico obtenido al realizar un Análisis de Coordenadas Principales (PCO, Principal Coordinates Analysis), con 31.7 y 20.8% de la variación total representada en el eje 1 y el eje 2, respectivamente. Se observa una buena separación de los valores obtenidos en la zona marina (triángulos) y en la ciénega (círculos); mientras que la separación de acuerdo con la época climática no es clara.

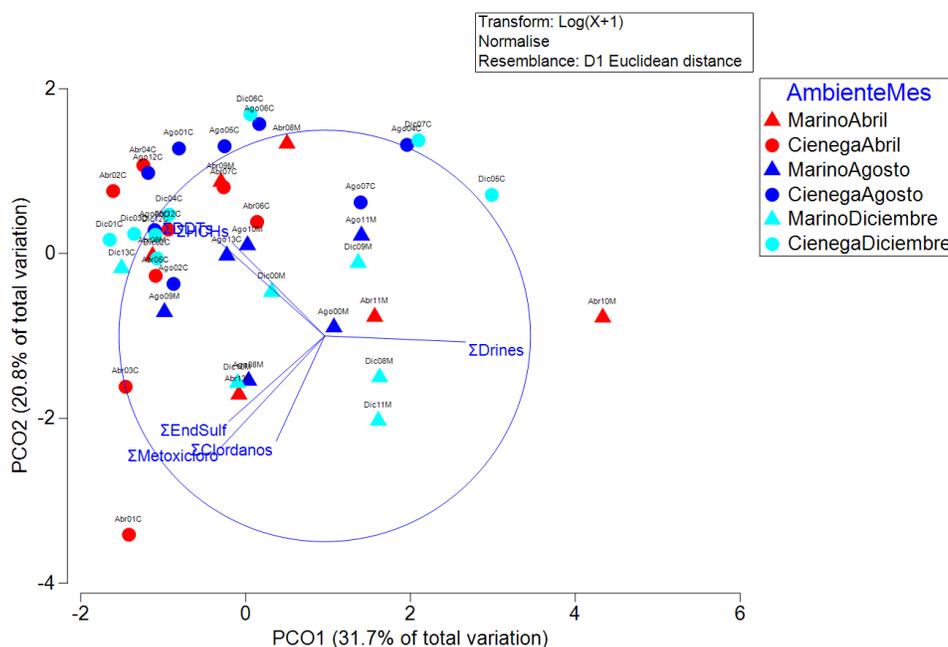


Figura 21. Análisis de Coordenadas Principales (PCO) de los datos de plaguicidas en agua, considerando tres muestreos y dos tipos de ambientes.

La prueba de PERMANOVA indicó que no hay diferencias estadísticamente significativas en la concentración de plaguicidas en agua entre muestreos (Pseudo-F=0.69; $p(\text{perm})=0.7568$); en la Tabla 18 se presentan los resultados de las pruebas pareadas realizadas entre meses, tanto para el ambiente marino como para la ambiente ciénega, obteniéndose valores p superiores a 0.05. Por otro lado, sí se encontraron diferencias estadísticamente significativas en los niveles de plaguicidas en agua entre ambientes (Pseudo-F=4.44; $p(\text{perm})=0.0005$); las pruebas pareadas indicaron diferencias en los niveles de plaguicidas entre la zona marina y la ciénega en el muestreo de abril y en diciembre, mientras que en agosto (época de lluvias), las concentraciones entre ambientes no fueron diferentes desde el punto de vista estadístico (Tabla 19).

Tabla 18. Resultados de las pruebas pareadas realizadas con PERMANOVA para evaluar diferencias en los niveles de plaguicidas en agua entre muestreos para cada ambiente (zona marina y ciénega).

Marino	t	p(permutaciones)
Abril, Agosto	1.3619	0.9054
Abril, Diciembre	1.2575	0.7481

Agosto, Diciembre	0.8285	0.6762
Ciénega	t	p(permutaciones)
Abril, Agosto	1.3619	0.0952
Abril, Diciembre	1.2575	0.1668
Agosto, Diciembre	0.8285	0.5613

Tabla 19. Resultados de las pruebas pareadas realizadas con PERMANOVA para evaluar diferencias en los niveles de plaguicidas en agua entre ambientes para cada mes de muestreo.

Pair-Wise Tests	p (permutaciones)	t
Marino vs Ciénega		
Abril	0.0457	1.4368
Agosto	0.0758	1.4135
Diciembre	0.043	1.5942

IX.2. Plaguicidas en sedimento

Para la determinación de plaguicidas en sedimentos se realizó un muestreo adicional, en junio de 2019, mes en el que dieron inicio las lluvias. En las muestras de sedimento se cuantificaron 20 de los 21 plaguicidas propuestos, 19 de los plaguicidas encontrados pertenecen al grupo de los organoclorados, también se encontró clorpirifos; al igual que en las muestras de agua, no se detectó epóxido de heptacloro en los sedimentos. El endrín aldehído solamente se detectó en la época de lluvias en la estación 9, con una concentración de 2.21 ng/g.

En las Tablas 20, 21, 22 y 23 se presentan las concentraciones de los diferentes grupos de plaguicidas presentes en las muestras de sedimento de Sisal para los muestreos de abril, junio, agosto y diciembre de 2019, respectivamente. En abril (época de secas), los plaguicidas totales tuvieron una concentración media (\pm una desviación estándar) de 486.06 ± 725.16 ng/g, con un mínimo de 4.52 ng/g en la estación 11 (en la zona marina del lado izquierdo del muelle principal) y el máximo en la estación 6 (ubicada en la ciénega) con 2724.09 ng/g (Tabla 20). En junio (transición entre la época de secas y de lluvias), los plaguicidas totales estuvieron en un intervalo de 11.17 a 2543.51 ng/g, en la estación 0 (en la zona marina cerca de la entrada al puerto de abrigo, donde se encuentra la Unidad Académica Sisal de la UNAM) y en la estación 6 (ciénega), respectivamente; el promedio fue 501.36 ± 672.95 ng/g (Tabla 21). En agosto (época de lluvias), el promedio de plaguicidas totales se elevó ligeramente (576.85 ± 535.14 ng/g); el mínimo fue de 44.45 ng/g y fue detectado en la estación 10 (zona marina a lado derecho del muelle), el máximo fue de 1583.14 ng/g y fue detectado en la estación 5, ubicada en la ciénega en la entrada al pueblo (Tabla 22). En el muestreo realizado en diciembre (época de nortes), la media de plaguicidas totales disminuyó a 253.15 ± 297.94 ng/g, registrándose un mínimo de plaguicidas totales de 39.88 ng/g en la estación 10 en la zona marina (igual a lo observado en agosto) y un máximo de 1100.14 ng/g en la estación 4 (ubicada en la ciénega a la entrada del pueblo, cerca de la gasolinera) (Tabla 23).

Por grupo, las concentraciones más altas fueron de Endosulfanes en el mes de abril, con 2519 ng/g en la estación 6 (ciénaga), el resto del año las concentraciones empezaron a disminuir; mientras que el grupo de HCH's también presentó concentraciones altas en abril en las estaciones 4 y 7 con 221.36 ng/g y 101.18 ng/g, respectivamente, sin embargo, las concentraciones más altas se detectaron en agosto (527.68 ng/g en la estación 3). De igual manera, el grupo de los DDT's presentó concentraciones altas en agosto en la estación 4 (543.65 ng/g).

Tabla 20. Concentración de plaguicidas en sedimentos (ng/g) en los diferentes puntos de muestreo en abril de 2019 (época de secas) en el puerto de Sisal, Yucatán.

Est.	HCHs	Clordanos	Drines	Endosulfanes	DDTs	Clorpirifos	Metoxicloro	Plag Tot
0	1.37	1.16	8.39	1.40	0.47	n.d.	n.d.	12.79
1	32.13	3.48	452.47	8.90	30.90	2.13	3.35	533.35
2	77.97	0.41	75.84	53.16	3.46	n.d.	n.d.	210.84
3	18.23	3.24	119.40	18.09	417.52	n.d.	1.57	578.05
4	221.36	1.29	111.93	55.83	37.07	675.83	n.d.	1103.31
5	56.30	1.81	260.28	28.28	45.18	221.56	1.11	614.52
6	79.11	25.02	43.85	2519.00	0.30	56.01	0.80	2724.09
7	101.18	1.13	134.68	67.94	158.93	n.d.	n.d.	463.86
8	2.62	0.30	n.d.	11.81	483.66	n.d.	n.d.	498.39
9	3.52	0.47	17.10	2.52	0.58	n.d.	n.d.	24.19
10	2.68	3.51	n.d.	1.71	0.60	n.d.	n.d.	8.49
11	3.24	0.41	0.32	n.d.	0.55	n.d.	n.d.	4.52
12	4.82	0.31	n.d.	5.59	11.42	n.d.	n.d.	22.15
13	4.94	0.31	n.d.	0.45	0.53	n.d.	n.d.	6.23
Media	43.53	3.06	87.45	198.19	85.08	68.25	0.49	486.06
Dsv.Est	61.81	6.43	129.61	668.37	160.93	184.76	0.97	725.16
Mínimo	1.37	0.30	n.d.	n.d.	0.30	n.d.	n.d.	4.52
Máximo	221.36	25.02	452.47	2519.00	483.66	675.83	3.35	2724.09

n.d.= no detectado

Tabla 21. Concentración de plaguicidas en sedimentos (ng/g) en los diferentes puntos de muestreo en junio de 2019 (época de secas/lluvias) en el puerto de Sisal, Yucatán.

Est.	HCHs	Clordanos	Drines	Endosulfanes	DDTs	Clorpirifos	Metoxicloro	Plag Tot
0	7.14	0.44	1.85 275.1	1.14	0.60	n.d.	n.d.	11.17
1	49.41	2.58	8	9.98	100.64	n.d.	1.86	439.64
2	39.76	n.d.	41.64	91.03	68.63	n.d.	n.d.	241.06
3	527.68	15.27	n.d.	15.01	393.07	n.d.	n.d.	951.03
4	218.98	1.05	n.d.	24.69	134.18	727.37	44.04	1150.31
5	102.77	1.41	54.17	60.20	57.34	n.d.	3.09	278.97
6	184.25	0.31	49.08 149.1	2309.87	n.d.	n.d.	n.d.	2543.51
7	73.97	n.d.	0	11.66	31.95	n.d.	n.d.	266.68
8	3.18	1.24	57.41	2.22	288.97	n.d.	n.d.	353.02
9	2.71	1.27	85.76	3.41	1.13	n.d.	n.d.	94.28

10	2.82	0.37	66.44	1.26	0.54	n.d.	n.d.	71.43
11	2.76	0.30	59.47	1.49	0.48	n.d.	n.d.	64.50
12	6.42	0.49	340.0 3	6.31	3.46	n.d.	n.d.	356.71
13	3.88	0.45	190.9 4	1.52	n.d.	n.d.	n.d.	196.80
Media	87.55	1.80	97.93 104.3	181.41	77.21	51.96	3.50	501.36
Dsv.Est	144.97	3.94	1	613.18	121.43	194.40	11.70	672.95
Mínimo	2.71	n.d.	n.d.	1.14	n.d.	n.d.	n.d.	11.17
Máximo	527.68	15.27	340.0 3	2309.87	393.07	727.37	44.04	2543.51

n.d.= no detectado

Tabla 22. Concentración de plaguicidas en sedimentos (ng/g) en los diferentes puntos de muestreo en agosto de 2019 (época de lluvias) en el puerto de Sisal, Yucatán.

Est.	HCHs	Clordanos	Drines	Endosulfanes	DDTs	Clorpirifos	Metoxicloro	Plag Tot
0	3.20	0.96	136.11	1.63	0.42	n.d.	n.d.	142.31
1	18.11	0.69	290.57	18.22	14.20	n.d.	0.86	342.65
2	402.33	0.95	53.62	52.30	204.56	n.d.	2.16	715.93
3	462.38	14.08	324.87	153.58	403.08	n.d.	6.57	1364.56
4	340.15	1.00	263.29	51.38	543.65	21.59	44.78	1265.85
5	473.29	6.67	597.11	109.59	111.38	280.73	4.36	1583.14
6	266.33	4.90	292.06	83.23	24.87	n.d.	n.d.	671.39
7	515.63	1.25	317.18	88.30	148.21	n.d.	5.20	1075.77
8	2.76	0.60	34.74	n.d.	284.03	n.d.	n.d.	322.13
9	5.88	1.23	65.84	0.32	0.92	n.d.	n.d.	74.19
10	2.87	7.36	33.54	n.d.	0.68	n.d.	n.d.	44.45
11	7.43	2.03	133.45	5.05	0.92	n.d.	n.d.	148.88
12	7.26	0.48	163.84	15.72	9.68	n.d.	0.98	197.96
13	3.01	0.76	151.85	2.04	11.05	n.d.	n.d.	168.71
Media	179.33	3.07	204.15	41.53	125.55	21.59	4.64	579.85
Dsv.Est	215.27	3.93	155.43	49.74	174.38	74.81	11.77	535.14
Mínimo	2.76	0.48	33.54	n.d.	0.42	n.d.	n.d.	44.45
Máximo	515.63	14.08	597.11	153.58	543.65	280.73	44.78	1583.14

n.d.=no detectado

Tabla 23. Concentración de plaguicidas en sedimentos (ng/g) en los diferentes puntos de muestreo en diciembre de 2019 (época de nortes) en el puerto de Sisal, Yucatán.

Est.	HCHs	Clordanos	Drines	Endosulfanes	DDTs	Clorpirifos	Metoxicloro	Plag Tot
0	2.96	0.26	87.03	3.18	0.63	n.d.	n.d.	94.06
1	29.20	5.45	170.76	3.04	23.92	n.d.	1.10	233.48
2	208.21	3.65	174.58	229.29	58.87	n.d.	2.79	677.39
3	138.54	3.76	84.93	n.d.	147.50	n.d.	n.d.	374.72
4	163.88	9.96	155.75	267.04	60.95	442.56	n.d.	1100.14
5	28.27	0.43	200.32	16.02	1.49	n.d.	n.d.	246.53
6	88.79	3.92	18.28	2.89	33.94	n.d.	0.94	148.77

7	31.66	0.66	214.68	6.28	0.92	n.d.	1.12	255.32
8	8.36	0.31	55.82	19.36	0.76	n.d.	n.d.	84.60
9	1.83	1.71	56.06	1.13	0.18	n.d.	n.d.	60.91
10	3.15	1.69	28.56	5.84	0.64	n.d.	n.d.	39.88
11	2.60	1.46	69.37	1.44	0.66	n.d.	n.d.	75.53
12	12.17	0.96	67.46	6.97	0.65	n.d.	n.d.	88.20
13	3.21	0.15	58.07	2.96	0.16	n.d.	n.d.	64.56
Media	51.63	2.45	102.98	40.39	23.66	31.61	0.43	253.15
Dsv.Est	69.55	2.73	65.97	88.51	41.90	118.28	0.81	297.94
Mínimo	1.83	0.15	18.28	n.d.	0.16	n.d.	n.d.	39.88
Máximo	208.21	9.96	214.68	267.04	147.50	442.56	2.79	1100.14

n.d.= no detectado

En la Tabla 24 se presentan los grupos de plaguicidas de acuerdo a la frecuencia con que fueron detectados en los sedimentos en este estudio en cada muestreo y de manera general (de mayor a menor frecuencia, considerando todos los muestreos); siendo el grupo de los HCH's el que tuvo más presencia, detectándose en todas las muestras de sedimento colectadas durante 2019; mientras que el plaguicida organofosforado clorpirifos fue el que menos frecuencia presentó, se detectó en 8 de las 56 muestras totales, aunque sí estuvo presente en todos los muestreos.

Tabla 24. Frecuencia con la que se detectaron los grupos de plaguicidas considerados en este estudio en todas las estaciones y en los cuatro muestreos.

Frecuencia (14 estaciones por muestreo, Total: 56 muestras)					
Compuesto	Abril (Secas)	Junio (Secas/Lluvias)	Agosto (Lluvias)	Diciembre (Nortes)	TOTA L
HCH's	14/14	14/14	14/14	14/14	56/56
DDT's	14/14	12/14	14/14	14/14	54/56
Clordanos	14/14	12/14	14/14	14/14	54/56
Endosulfanes	13/14	14/14	12/14	13/14	52/56
Drines	10/14	12/14	14/14	14/14	50/56
Metoxicloro	4/14	3/14	7/14	4/14	18/56
Clorpirifos	4/14	1/14	2/14	1/14	8/56

En la Figura 22 se presenta la variación de los grupos de plaguicidas organoclorados en los diferentes muestreos (medianas y rango intercuartílico), observándose que las concentraciones más altas en abril y junio corresponden a los Endosulfanes, con niveles máximos de 2519.00 y 2309.87 ng/g, respectivamente, con una gran dispersión de valores en cada muestreo. El grupo de los Drines presentó mayores concentraciones en agosto y diciembre (Lluvias y nortes) con máximos de 597.11 y 214.68 ng/g, respectivamente. De acuerdo a los resultados obtenidos al realizar una prueba de Kruskal-Wallis para evaluar diferencias en la concentración de plaguicidas en sedimento entre muestreos, únicamente se

encontraron diferencias estadísticamente significativas ($p=0.0349$) en cuanto a los niveles de Drines en las muestras de sedimento entre meses.

Como en el caso de las muestras de agua, además de explorar diferencias entre épocas climáticas, también se evaluó si había diferencias entre las concentraciones de plaguicidas en sedimento entre ambientes (zona marina vs ciénega), por lo que se realizó una prueba de Mann-Whitney (diferencia de medianas), encontrándose diferencias estadísticamente significativas ($p < 0.05$) en las concentraciones de todos los grupos de plaguicidas organoclorados y totales (HCH's, Clordanos, Drines, Endosulfanes, DDT's, Metoxicloro y Plaguicidas Totales), mientras que los niveles del organofosforado clorpirifos no presentaron diferencias estadísticamente significativas entre ambientes (Tabla 25).

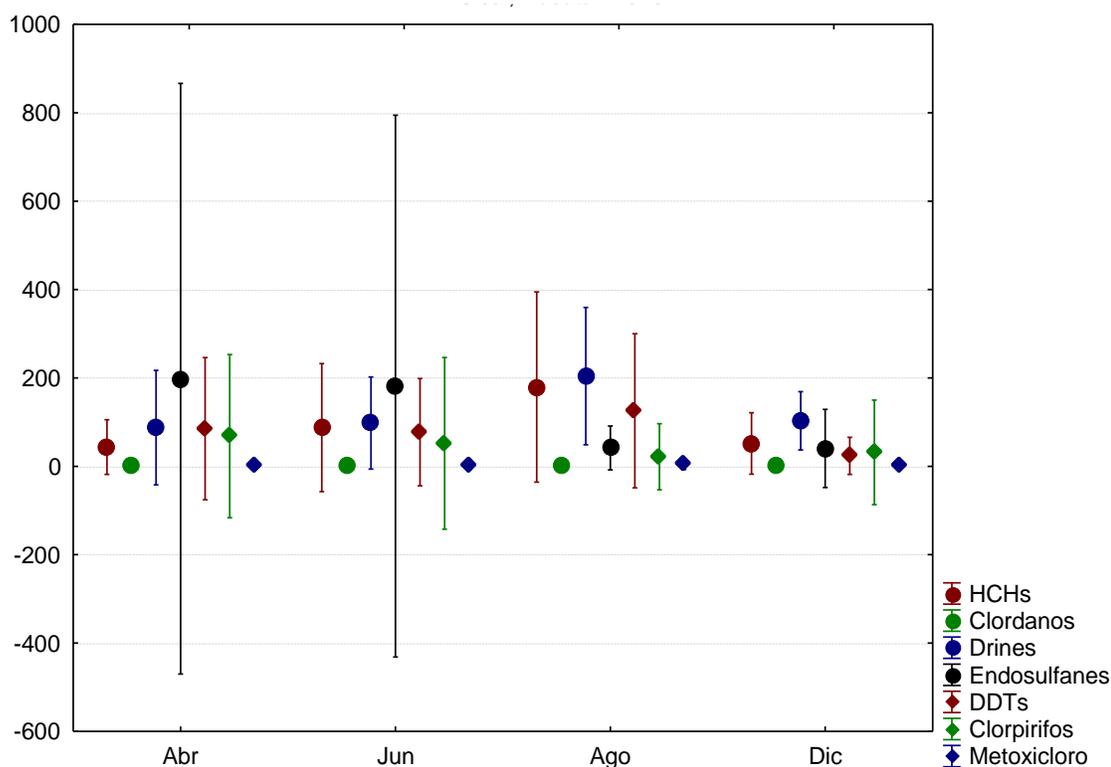


Figura 22. Concentraciones medianas en sedimento (ng/g) de los diferentes grupos de plaguicidas organoclorados detectados en Sisal en 2019.

Tabla 25. Valores p por grupos de plaguicidas obtenidos de la prueba Mann-Whitney para evaluar diferencias significativas en concentraciones en sedimento entre ambientes (zona marina vs ciénega).

Variable dependiente	Valor p
*HCH's	0.000000
*Clordanos	0.032027
*Drines	0.001396
*Endosulfanes	0.000000
*DDT's	0.000050
Clorpirifos	0.113842

*Metoxicloro	0.000360
*PLAGUICIDAS TOTALES	0.000000
* Diferencias estadísticamente significativas entre ambientes.	

Para ilustrar la diferencia en concentraciones entre ambientes, en la Figura 23 se presenta un mapa de la zona de estudio con las concentraciones de Plaguicidas Totales en sedimento (ng/g) marcadas con círculos de diferente color y diámetro dependiendo de la concentración de estos contaminantes. Se puede observar que en la zona marina cerca del muelle y en la entrada al puerto de abrigo, las concentraciones están por debajo de 100 ng/g, mientras que, en la zona de la ciénega en las estaciones cercanas a la entrada del pueblo, los niveles de plaguicidas estuvieron por encima de 800 ng/g (coincidiendo con las concentraciones máximas de los Endosulfanes, DDT's y HCH's).

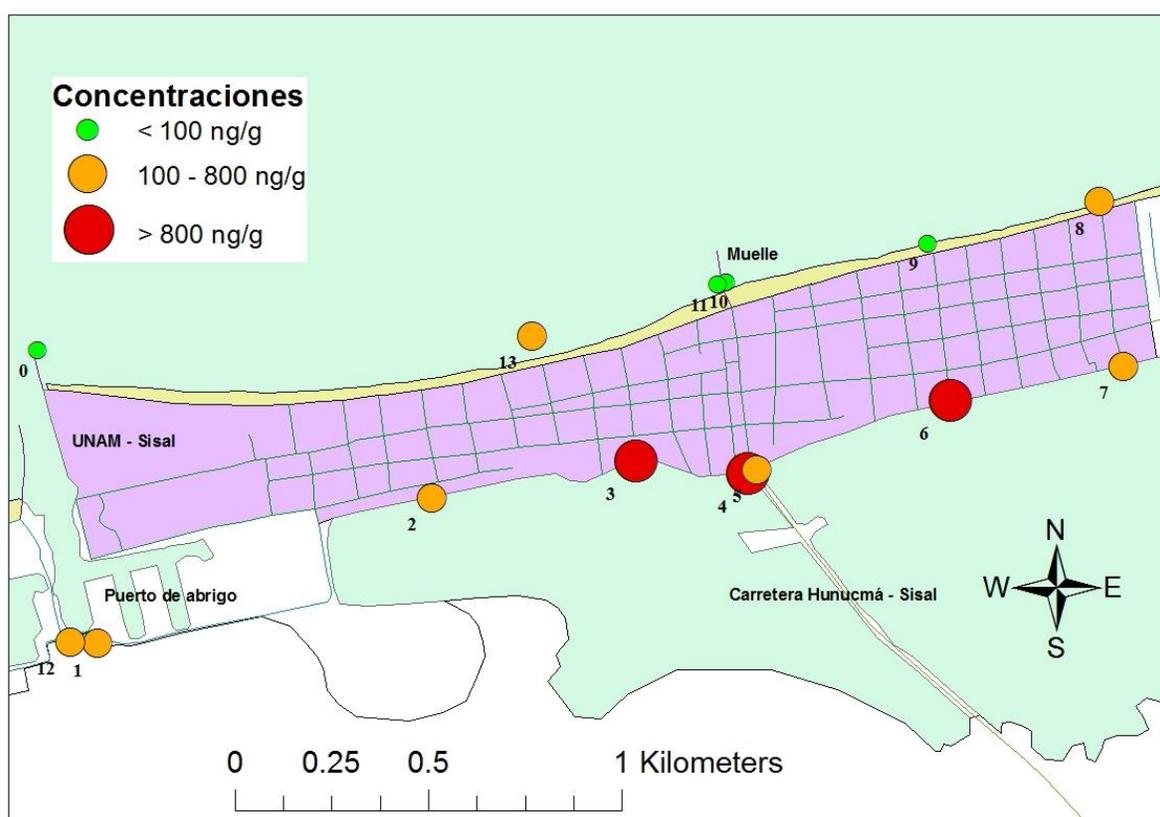


Figura 23. Mapa de las concentraciones promedio de plaguicidas totales en sedimento (ng/g) en el puerto de Sisal en 2019 (considerando los cuatro muestreos realizados).

Se realizó un análisis multivariado de los datos de sedimento, considerando las concentraciones de los grupos de plaguicidas en los diferentes ambientes (zona marina vs ciénega) y los meses de muestreo. En la Figura 24 se presenta el gráfico obtenido al realizar un PCO, con los dos primeros ejes representando 67.9% de la variación total (55.2 y 12.7% en el eje 1 y el eje 2, respectivamente). Se observa una clara separación de los valores obtenidos en la zona marina (triángulos) y en la ciénega (círculos); con una fuerte relación entre la presencia de plaguicidas y los sitios de muestreo localizados en la ciénega. Al igual

que para las muestras de agua, la separación entre épocas climáticas no es tan clara, pero sí hay separación. Es importante aclarar que, para efectos de comparación, en el PCO de sedimentos únicamente se consideraron los mismos meses de muestreo que se tienen para agua (abril, agosto y diciembre). Asimismo, en la Figura 25 se el PCO con centroides para observar más claramente las diferencias entre meses y ambientes.

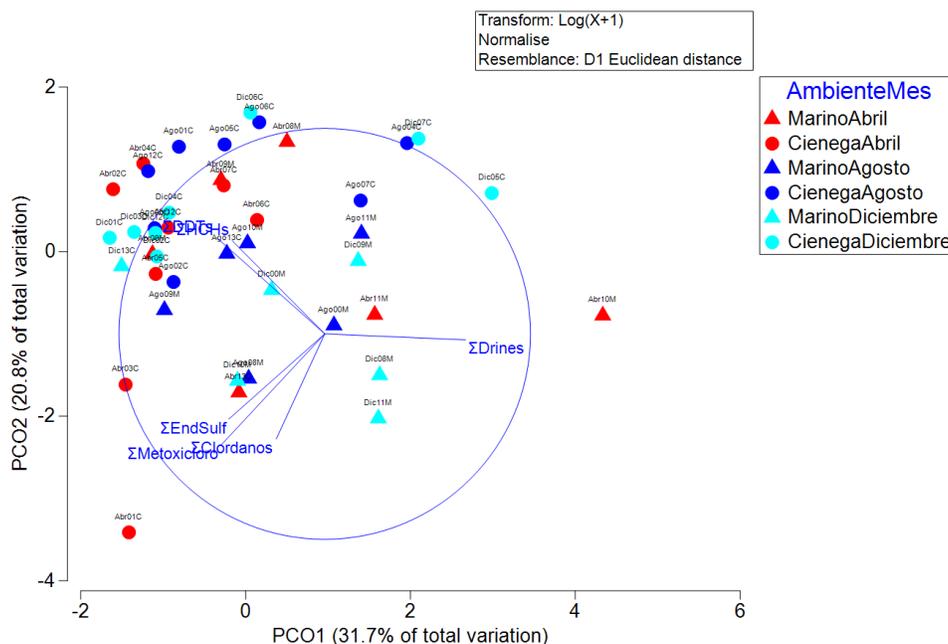


Figura 24. Análisis de Coordenadas Principales (PCO) de los datos de plaguicidas en sedimento, considerando tres muestreos y dos tipos de ambientes.

La prueba de PERMANOVA indicó sí hay diferencias significativas en la concentración de plaguicidas en sedimento, tanto entre muestreos (Pseudo-F=2.51; p(permutaciones)=0.0054), como entre ambientes (Pseudo-F=24.33; p(permutaciones)=0.0001). En la Tabla 26 se presentan los resultados de las pruebas pareadas realizadas entre meses, tanto para el ambiente marino como para el ambiente ciénega, obteniéndose diferencias significativas en la concentración de plaguicidas en el ambiente marino entre abril y agosto (secas vs lluvias) y abril y diciembre (secas vs nortes); mientras que en la ciénega no se observaron diferencias estadísticamente significativas entre muestreos, es decir, los valores se mantuvieron similares a lo largo de 2019.

Tabla 26. Resultados de las pruebas pareadas realizadas con PERMANOVA para evaluar diferencias en los niveles de plaguicidas en sedimento entre muestreos para cada ambiente (zona marina y ciénega).

Marino	t	p(permutaciones)
Abril, Agosto	2.3843	0.0017
Abril, Diciembre	2.6274	0.002
Agosto, Diciembre	1.4377	0.0709
Ciénega	t	p(permutaciones)
Abril, Agosto	1.2964	0.1273

Abril,Diciembre	0.84567	0.6404
Agosto, Diciembre	1.5185	0.0625

Por otro lado, las comparaciones múltiples pareadas sí indican diferencias estadísticamente significativas en los niveles de plaguicidas en sedimento entre ambientes para los tres muestreos (abril, agosto y diciembre) (Tabla 27). Para ilustrar mejor las diferencias observadas, en la Figura 25 se presentan los centroides de los dos factores considerados en el PERMANOVA para el contenido de plaguicidas en sedimento.

Tabla 27. Resultados de las pruebas pareadas realizadas con PERMANOVA para evaluar diferencias en los niveles de plaguicidas en agua entre ambientes para cada mes de muestreo.

Pair-Wise Tests	t	p (permutaciones)
Abril	2.8895	0.0027
Agosto	3.3517	0.0009
Diciembre	2.7199	0.0016

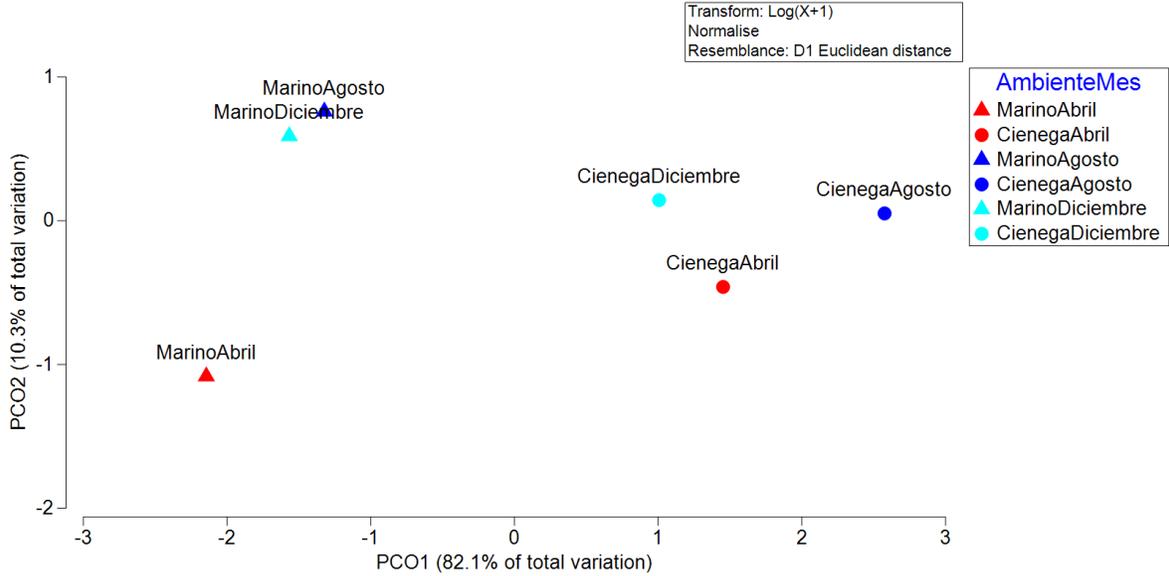


Figura 25. Centroides obtenidos a partir del PERMANOVA al comparar las concentraciones de plaguicidas en sedimento por ambiente y por mes de muestreo.

Se realizaron pruebas de correlación de Spearman (una por época climática) para evaluar si había correlaciones estadísticamente significativas en las concentraciones de plaguicidas en agua y las concentraciones en el sedimento; como resultado se encontraron correlaciones estadísticamente significativas entre los niveles de HCH's y de Plaguicidas Totales registrados en el mes de diciembre, con coeficientes de correlación de 0.743937 y 0.560440, respectivamente. Para los otros meses (abril y agosto), no se obtuvieron correlaciones significativas.

IX.3. Contenido de carbono orgánico en el sedimento

En la Tabla 28 se presentan los datos de contenido de carbono orgánico (%) en los sedimentos en los cuatro muestreos realizados. Se puede observar que no hay una gran variación en la media de carbono orgánico entre épocas climáticas, con valores que van de 2.46 % (en diciembre) a 3.47 % (en junio). El contenido de carbono orgánico de los sedimentos colectados en las estaciones localizadas en la zona marina fue < 0.5 % sin importar la época climática, mientras que el porcentaje de carbono orgánico de los sitios de muestreo ubicados en la ciénega tuvieron valores más altos, siendo la estación 12, ubicada cerca del puerto de abrigo, el punto de muestreo en la ciénega con menor contenido de carbono orgánico (0.46-0.65%).

Los porcentajes más altos de carbono orgánico se registraron en la estación 6 en los muestreos de abril, junio y agosto coincidiendo con las concentraciones máximas de plaguicidas como el Endosulfán; mientras que en diciembre el contenido mayor de carbono orgánico se registró en la estación 4, en la ciénega a la entrada del pueblo. Los máximos de carbono orgánico en abril, junio y diciembre coinciden con los máximos de plaguicidas totales en sedimentos (Tablas 20, 21 y 23).

Tabla 28. Contenido de carbono orgánico (%) en sedimentos en cada época de muestreo por estación.

Estación	Abril (Secas)	Junio (Secas/Lluvias)	Agosto (Lluvias)	Diciembre (Nortes)
0	0.18	0.23	0.27	0.18
1	2.49	2.36	1.97	1.91
2	9.82	8.05	7.88	7.63
3	2.19	3.71	4.85	2.10
4	6.81	8.26	6.69	8.78
5	4.72	5.27	4.89	2.21
6	9.72	11.30	8.97	5.12
7	8.25	7.95	7.47	5.02
8	0.27	0.38	0.20	0.10
9	0.25	0.15	0.47	0.15
10	0.26	0.15	0.12	0.26
11	0.25	0.19	0.21	0.18
12	0.65	0.46	0.46	0.64
13	0.24	0.17	0.22	0.22
Media	3.29	3.47	3.19	2.46
Desv.Est	3.80	3.95	3.43	2.98
Mínimo	0.18	0.15	0.12	0.10
Máximo	9.82	11.3	8.97	8.78

Estaciones de ambiente marino= 0, 8-11,13. Estaciones de ambiente ciénega= 1-7 y 12

Se corrieron pruebas de correlación de Spearman por muestreo para verificar si había relaciones estadísticamente significativas entre el contenido de carbono orgánico y la concentración de los diferentes grupos de plaguicidas. En la Tabla 29 se presentan los coeficientes de correlación (ρ) de Spearman obtenidos (marcándose con rojo las correlaciones significativas).

Se puede observar que, salvo el clorpirifos cuya concentración en los sedimentos no tuvo una correlación significativa con el contenido de carbono orgánico en ninguno de los muestreos, los grupos de plaguicidas organoclorados sí presentaron correlaciones significativas con el porcentaje de carbono orgánico, sobre todo en la época de lluvias (agosto) y en la época de nortes (diciembre). Destaca el caso de los HCHs y de los Plaguicidas Totales, que tuvieron correlaciones significativas con el carbono orgánico en los cuatro muestreos y con coeficientes de correlación mayores a 0.8 y 0.7, respectivamente. En la Tabla 29 se puede observar que todas las correlaciones entre el contenido de plaguicidas y el de carbono orgánico (excepto clordanos y drines en el muestreo de junio), son positivas (correlaciones directas).

Tabla 29. Valores de la correlación de Spearman entre el carbono Orgánico (%) y las concentraciones de plaguicidas (por grupo) por época climática en sedimento.

Coefficiente de Correlación Spearman	Abril Carbono Org (%)	Junio Carbono Org (%)	Agosto Carbono Org (%)	Diciembre Carbono Org (%)
HCHs	0.849285	0.851486	0.832967	0.888889
Clordanos	0.294830	-0.118943	0.182418	0.563257
Drines	0.616271	-0.440529	0.613187	0.486249
Endosulfanes	0.921893	0.882289	0.814082	0.376238
DDTs	0.360836	0.374449	0.556044	0.761277
Clorpirifos	0.509853	0.378828	0.299315	0.447706
Metoxicloro	0.347251	0.394937	0.607866	0.556704
Plag Tot	0.730473	0.726073	0.727473	0.814082

Valores en rojo indican correlaciones estadísticamente significativas ($p < 0.05$).

Para ilustrar de mejor manera la relación entre el contenido de carbono orgánico y las concentraciones de HCH's y de Plaguicidas Totales en los sedimentos y su variación espacial, se graficaron las concentraciones promedio de estas variables (considerando los cuatro muestreos realizados en 2019) y se colocaron en un mapa de la zona de estudio (Figura 26 y Figura 27, respectivamente).

Las concentraciones más altas para ambos compuestos se registraron en la ciénega, coincidiendo con contenidos de carbono orgánico $\geq 5\%$; mientras que en las estaciones de la zona marina se presentaron menores concentraciones de plaguicidas y bajas concentraciones de carbono orgánico.

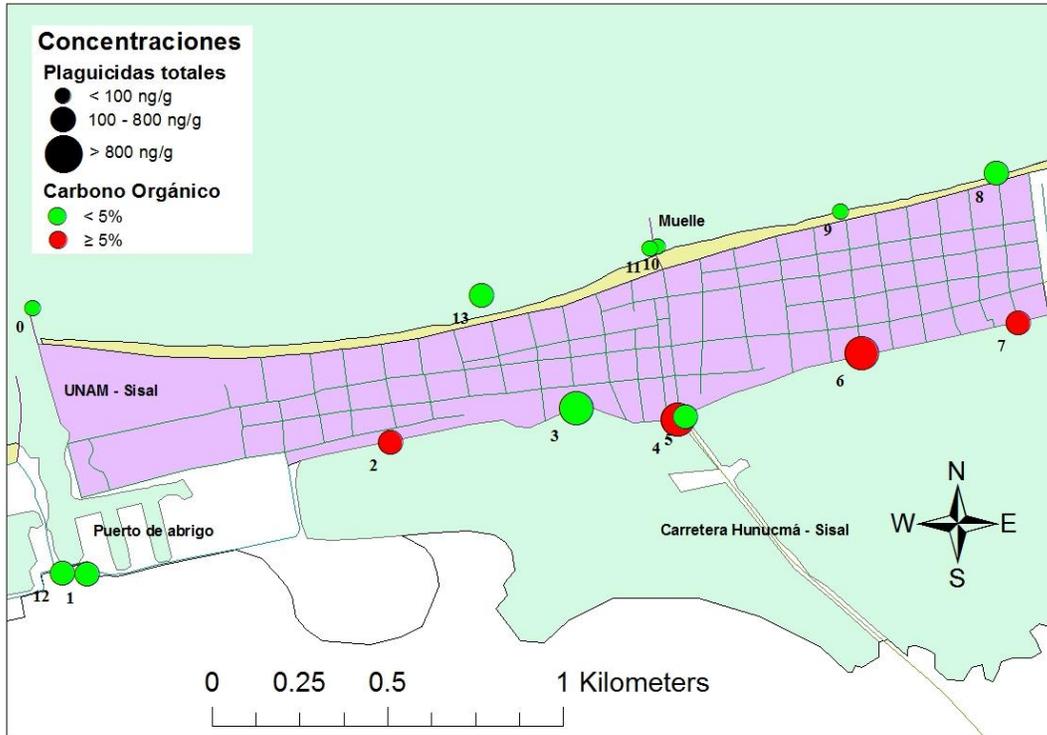


Figura 26. Mapa de las concentraciones promedio en sedimento de Plaguicidas Totales (ng/g) y carbono orgánico (%) por estación de muestreo en Sisal, Yucatán en 2019.

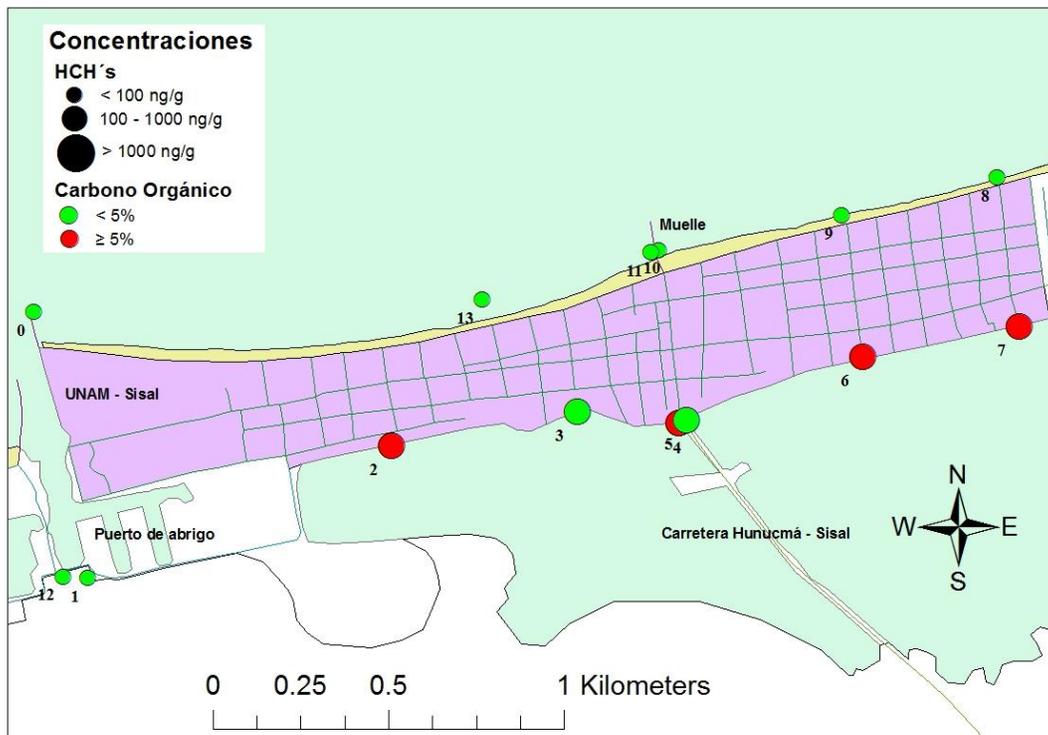


Figura 27. Mapa de las concentraciones promedio en sedimento de HCH's (ng/g) y carbono orgánico (%) por estación en Sisal en 2019.

X. Discusión

En el presente trabajo se cuantificaron 19 plaguicidas organoclorados, un plaguicida organofosforado; de los 21 plaguicidas contemplados en la investigación, únicamente el epóxido de heptacloro no fue detectado en ninguna de las dos matrices estudiadas. De manera congruente con las propiedades fisicoquímicas de los plaguicidas y como se mencionó en la hipótesis, las concentraciones de plaguicidas en sedimento fueron superiores a las encontradas en el agua (aproximadamente tres órdenes de magnitud de diferencia): ng/g o partes por billón (ppb) y ng/L o partes por trillón (ppt), respectivamente. También se observó un comportamiento diferente en cuanto a variación espacio-temporal, dependiendo de la matriz estudiada, encontrándose mayores diferencias entre ambientes y épocas climáticas en el contenido de plaguicidas en el sedimento. Los plaguicidas estudiados tienen una baja solubilidad en agua (altos coeficientes de reparto octanol-agua) y tienen la tendencia a adsorberse a los sedimentos (Calva y Torres, 1998), por lo que esta matriz proporciona información más representativa de lo que puede estar ocurriendo en la zona costera de Sisal en cuanto a presencia de estas sustancias tóxicas.

Como era de esperarse y como se planteó también en la hipótesis, en general, las concentraciones más altas de compuestos se registraron en estaciones de muestreo ubicadas en la ciénega, probablemente debido a que la zona marina es mucho más dinámica y las corrientes pueden disipar y diluir más rápidamente los aportes de plaguicidas transportados con el agua subterránea. Asimismo, en la ciénega hay varios ojos de agua o manantiales que pueden ser la ruta de entrada de estos contaminantes a la zona de estudio. Se encontraron diferencias significativas en las concentraciones de plaguicidas entre la ciénega y la zona marina en agua y sedimento en todos los muestreos, excepto en los datos obtenidos en agosto en las muestras de agua; en este caso es posible que hubiera una dilución de los contaminantes por las lluvias (también fue el muestreo en el que se registraron las menores concentraciones de plaguicidas en agua), enmascarándose las diferencias entre ambientes. Otro detalle a considerar es el transporte atmosférico o efecto saltamontes que permite a los contaminantes orgánicos el movimiento entre el aire y los ecosistemas, viajando kilómetros y depositándose en ecosistemas acuáticos. Como lo describe Gouin et al. (2004) una fracción de los POC's es volatilizada a la atmósfera y es depositada a través de las precipitaciones, razón por la cual una vez terminada la época de lluvias las concentraciones de plaguicidas aumentaron en la matriz de agua

En cuanto a la variación temporal, los plaguicidas en agua no presentaron variaciones estadísticamente significativas entre meses de muestreo, mientras que en los sedimentos sí se observaron variaciones entre los niveles registrados en secas (abril) y los demás muestreos. En agua, los Plaguicidas Totales tuvieron su máximo (1354.03 ng/L) en la época de nortes, mientras que la concentración más baja (20.49 ng/L) se registró en la época de lluvias, ambos valores encontrados en la estación 7 en la ciénega; lo cual ilustra la alta variación y dispersión de los datos, relacionada con una matriz que no tiene las características fisicoquímicas ideales para contener a estos contaminantes.

No se encontraron correlaciones significativas entre los niveles de plaguicidas en agua y sedimento, coincidiendo con lo reportado por Islas (2008) para un estudio realizado en Laguna Brava en el estado de Nayarit. Por otro lado, los niveles de plaguicidas en sedimento (tanto los Plaguicidas Totales, como la mayoría de los grupos) tuvieron una relación directa (positiva) significativa con el contenido de carbono orgánico en las muestras, ya que la presencia de materia orgánica favorece la adsorción de estos compuestos a las partículas de sedimento (partículas más pequeñas, como limos y arcillas en la ciénega; versus partículas de mayor tamaño, como arenas en la zona marina); también, mayores aportes de materia orgánica podrían asociarse con mayor entrada de contaminantes hacia la zona de estudio.

Entre los plaguicidas con mayor frecuencia y con concentraciones altas, están los Endosulfanes, los DDT's y los Lindanos (HCH's). Los Endosulfanes tienen fuertes propiedades como insecticidas en las zonas agrícolas (Menezes et al., 2017), son insolubles en agua al igual que el DDT y el Lindano; estos plaguicidas están conformados por diferentes analitos según sea el caso, por ejemplo, el Endosulfán está conformado por alfa endosulfán (endosulfán I) y beta endosulfán (endosulfán II); mientras que el Lindano técnico se conforma de alfa, beta, delta y gamma-lindano. Estas sustancias se pueden biodegradar, pero, al ser estables químicamente, tardan mucho en ser removidos por completo y mientras esto sucede dan lugar a otros plaguicidas; por ejemplo, el DDT, al degradarse se convierte en DDD y finalmente DDE (Naqvi y Vaishnavi, 1993; Quintero, 2011; Velasco, 2017). Los tres grupos de plaguicidas se encuentran prohibidos y/o restringidos de acuerdo al Convenio de Estocolmo (Yarto, 2003); a pesar de esto, existe evidencia de su utilización en zonas agrícolas del Estado de Yucatán, Polanco et al. (2019) encontraron que 13 a 23% de los plaguicidas usados en este estado, corresponden al endosulfán, DDT y Lindano.

Por otro lado, ya se han reportado concentraciones de plaguicidas en plasma de organismos de importancia ecológica como la tortuga marina (*Eretmochelys imbricata*) y la tortuga verde (*Chelonia mydas*); mencionándose que los HCH's pueden disminuir el éxito de eclosión en estas especies (Rivas et al., 2023; Salvarani et al., 2023), ser disruptores endócrinos en bagres (*Ariopsis felis*) (Zapata et al., 2007) o estar biodisponibles en cuerpos de agua, y por lo tanto, ser bioacumulables para algunos organismos filtradores como los mejillones (Gutiérrez et al., 1991). Las concentraciones reportadas en estos organismos por los autores mencionados son las siguientes: 0.204 - 3.429 ng/g de HCH's en tortuga y 6.9 ng/g en bagre (Golfo de México); 5.78-105.3 ng/g de DDTs en mejillón para DDT (Golfo de California).

Stenhle y Schulz (2015) determinaron mediante un meta-análisis las concentraciones umbrales para daños y efectos ecotoxicológicos, a través de filtrar diversas concentraciones dadas por otros autores, dando como resultado un umbral de daño de 0.66-0.675 µg/L (agua) y 0.026 µg/Kg (sedimento) para Endosulfán y 0.05875-0.075 µg/L (agua) y 1.1 µg/Kg (sedimento) para clorpirifos. Por otro lado, la Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-2021 establece límites máximos permisibles en agua de algunos de los plaguicidas considerados en este estudio, para agua de uso y consumo humano: 1.0 µg/L para los DDT's, 2.0 µg/L para Lindanos y 3.0 µg/L para clorpirifos.

En la Tabla 30, se resumen los valores umbral mencionados por Stenhle y Schultz (2015), los máximos permisibles en agua de acuerdo con la NOM-127-SSA1-2021 y las concentraciones máximas obtenidas en este estudio, con la intención de tener valores de referencia que nos sirvan para evaluar la contaminación por plaguicidas en el puerto de Sisal en el contexto de daño potencial a la biota y afectación para el ser humano. Cabe señalar que, si bien el agua colectada para realizar este estudio no es para consumo humano, sí puede tratarse de zonas recreativas en donde se realizan actividades turísticas que implican interacción con el agua (natación, pesca, etc).

El presente estudio no supera los límites propuestos por la NOM-127-SSA1-2021, pero el clorpirifos en agua y el endosulfán en sedimentos sí superaron los umbrales de posibles efectos ecotoxicológicos reportados por Stenhle y Schulz (2015). Por otro lado, en la Tabla 31 y en la Tabla 32 se presentan valores de plaguicidas reportados en otros estudios en agua y sedimentos, respectivamente; para tener la información resumida y poder hacer comparaciones con lo encontrado en este trabajo en Sisal para el año 2019.

Tabla 30. Valores de referencia para evaluar la importancia ambiental de los niveles de plaguicidas encontrados en este estudio.

Matriz	Plaguicida	Fuente		
		Este estudio	Stenhle y Schulz (2015)	NOM-127 (2021)
Agua (ng/L)	Endosulfán	50.41	0.675	nd
	Clorpirifos	1316.1*	75	3000
	DDT's	30.45	1.0	1000
	Lindano	113.54	2.0	2000
Sedimento (ng/g)	Endosulfán	2519*	26	nd
	Clorpirifos	675.83	1,100	nd

*Valores máximos que superan algún límite establecido, nd=concentraciones no determinadas

A pesar de que los plaguicidas organoclorados han sido usados con fines agrícolas, y actualmente son identificados como contaminantes cuya fabricación y comercialización está restringida/prohibida y de que Sisal no es una comunidad con vocación agrícola, sino más bien pesquera y turística, todos los grupos de plaguicidas se detectaron en agua y sedimento. La presencia de estos contaminantes en la zona de estudio no es una sorpresa ya que, como se mencionó en los antecedentes, el acuífero kárstico de Yucatán es altamente permeable y vulnerable a la contaminación, habiendo un transporte subterráneo de agua (y los contaminantes asociados a ella) desde tierra adentro hacia la costa, con salidas en los ojos de agua dulce o manantiales. Hay reportes, tesis y trabajos previos publicados de la presencia de organoclorados en el agua subterránea de Yucatán.

Polanco et al. (2022) observaron que, en época de lluvias, 82.1% de las muestras de agua del sistema público (agua potable) de siete municipios de Yucatán (considerando a Mérida y la zona metropolitana) presentaron plaguicidas organoclorados, donde el heptacloro registró

valores de 0.097 ppm, siendo éste el compuesto de mayor concentración en comparación con Endrín, heptacloro, endosulfán, DDT y gamma HCH, que también fueron identificados. En el presente estudio se detectaron: heptacloro, endosulfán, DDT y gamma HCH en frecuencias altas, en época de lluvias, lo cual coincide con lo reportado por Polanco et al (2022). Las concentraciones reportadas por Polanco son muy elevadas, tres órdenes de magnitud por encima de los valores encontrados en las muestras de agua de Sisal en este trabajo (Tabla 31).

En el estudio de Giacomán et al. (2017), de igual forma se consideraron las 3 épocas climáticas de dominancia en la Península Yucatán, en pozos de agua entre Progreso y Mérida: mayo del 2012 (secas), septiembre 2012 (lluvias) y enero 2013 (nortes); en este caso, los análisis de plaguicidas se realizaron mediante cromatografía de gases con detector de captura de electrones (GC-ECD). Estos autores encontraron que más del 60% de los pozos muestreados no son aptos para consumo humano, así como un aumento en frecuencias para el grupo de los DDT's, que pasó de un 10% a un 83%, de mayo del 2012 a enero del 2013 con valores que superan los límites permisibles por la NOM-127-SSA1-2021 para agua de uso y consumo humano. Mientras que contaminantes como el Lindano y el Endosulfán, tuvieron las concentraciones más altas en épocas de nortes y lluvias, respectivamente. En contraste, las concentraciones más altas de Lindano que se obtuvieron en este estudio fueron en épocas de secas, mientras que el grupo de Endosulfanes presentó las concentraciones más altas en época de nortes. Giacomán et al. (2017) exponen que el aumento en frecuencia de algunos contaminantes evidencia un proceso de lixiviación y arrastre, así como la justificación en el uso de endosulfán para plagas y actividades agrícolas, ya que para ese entonces se encontraba autorizado. Al igual que el estudio de Polanco et al. (2022), las concentraciones de HCH's, DDT's y Endosulfán sulfato reportadas por Giacomán et al. (2017) son mucho más elevadas que los valores detectados en este trabajo.

En contraste, la investigación realizada en 2012-2013 (en lluvias y secas) por Ramos (2014) en Mérida y su Zona Metropolitana (ZMM), tomando muestras de agua en pozos de la red de abastecimiento de agua potable de Yucatán; reporta que 39% de las 97 muestras analizadas de la ZMM, contenían plaguicidas organoclorados, de los compuestos encontrados que de igual manera se encontraron en el presente estudio se pueden mencionar el α -lindano, γ -lindano, aldrín, dieldrín, endrín cetona, α -endosulfán, DDE, DDD y metoxicloro. La primera diferencia que podemos sintetizar es que Ramos (2014) no reportó la presencia de DDT, solo de sus isómeros; esto puede ser debido a la naturaleza de degradación que tiene este compuesto, ya que el DDE y DDD son isómeros resultantes cuando el DDT ya ha sufrido biodegradación; por otro lado, el autor menciona la presencia de clorpirifos en un alto porcentaje de los pozos estudiados, mientras que en este estudio, el clorpirifos fue detectado en pocas muestras; sin embargo, es importante resaltar que Ramos (2014) tampoco reporta presencia de clorpirifos en los pozos de los municipios costeros de Progreso y Chicxulub y en contraste menciona que este organofosforado estuvo presente en 100% de los pozos analizados ubicados en la ciudad de Mérida, capital del estado.

Metcalf et al. (2011) reportaron la presencia de algunos plaguicidas organoclorados en la zona costera de Quintana Roo, el estudio se realizó en cinco puntos de muestreo cerca de dos

comunidades (Puerto Aventuras y Tulum), cubriendo diferentes áreas (marina, hotelera, cenotes poco profundos, cuevas y condominios), empleando muestreadores pasivos. Estos autores detectaron los plaguicidas dieldrín, DDE y DDT en el primer punto de Puerto Aventuras, con concentraciones promedio de 5.9 ng/L, 3.3 ng/L y 2.1 ng/L respectivamente. Cabe señalar que este punto se encuentra ubicado un cenote y que la zona fue escogida por el autor, que argumenta el alto grado de conectividad hidrogeología de la zona con el resto del sistema kárstico.

Tabla 31. Comparación de valores máximos por plaguicidas en muestras de agua reportados por diferentes autores.

Fuente	Zona de estudio	γ -HCH (ng/L)	DDT (ng/L)	Heptacloro (ng/L)	Endosulfán sulfato (ng/L)	Endrín (ng/L)
Este estudio	Zona costera de Sisal, Yucatán	13.25	18.69	5.82	49.84	35.16
Polanco y colaboradores (2022)	Pozos de agua en la zona Metropolitana y en Mérida	18,960	5,190	97,410	57,960	1,250
Giacomán y colaboradores (2017)	Pozos de agua profundos entre Mérida y Progreso	42,390	1,159	nd	4,595	nd
Ramos (2014)	Pozos de agua en la zona Metropolitana	77.69	nd	1.04	nd	16
Metcalfe y colaboradores (2011)	Zona costera de Quintana Roo.	nd	2.1*	nd	nd	nd
Sac (2012)	Rio Cuitzamala, Jalisco	1.42	2.1	1.99	18.28	3.41

*Valores promedio que reportó el autor, nd=concentraciones no detectables

En la Tabla 32 se presentan valores de plaguicidas en sedimentos reportados en cuerpos de agua de zonas agrícolas en el Pacífico mexicano, así como en muestras colectadas en el anillo de cenotes en Yucatán. Se puede observar que las concentraciones en Sisal son superiores a las encontradas en los otros trabajos, aun tratándose de zonas agrícolas. Otros estudios realizados en sedimento al sur de México entre el 2003 y 2006 por Wong et al. (2008), reportan concentraciones elevadas de DDT en muestras de suelos pertenecientes a Tabasco, Chiapas y Veracruz, así como una abundancia del 44/46 de las muestras que se tomaron. Las muestras de playa de Veracruz presentaron concentraciones más bajas que las zonas con baja altitud en Chiapas (0.014 ng/g) (Wong et al., 2008). En otros estudios se ha encontrado que si existe variación temporal, respecto a las épocas climáticas, se consideraron dos tipos de muestras agua y sedimentos, pertenecientes al Sistema Lagunar de Agua Brava ubicada al noroeste de la planicie costera del Estado de Nayarit en el 2006; las concentraciones más altas se encontraron durante la época de secas, posteriormente se notó un descenso conforme cambiaba la época hasta llegar a lluvias; asimismo, las concentraciones más altas se encontraron en sedimentos (al igual que en este trabajo).

Tabla 32. Comparación de valores máximos por plaguicidas en muestras de sedimentos reportados por diferentes autores.

Fuente	Zona de estudio	Clorpirifos (ng/g)	Endosulfán II (ng/g)	Endosulfán Sulfato (ng/g)	DDT (ng/g)	Heptacloro (ng/g)	γ -HCH (ng/g)
Este estudio	Zona costera Sisal, Yucatán	<u>727.37</u>	<u>2,473.08</u>	<u>259.97</u>	<u>543.65</u>	<u>25.02</u>	<u>29.33</u>
Hernandez y Hansen (2011)	Zona agrícola en Sinaloa	nd	nd	nd	20	nd	10
Islas (2008)	Laguna de agua Brava, Nayarit	nd	3.26	14.08	5.89	2.38	51.62
Sac (2012)	Rio Cuitzamala, Jalisco	nd	1.06	4.78	3.72	0.31	0.64
Hernandez (2017)	Cenotes del anillo de cenotes en Yucatán	3.6	nd	nd	27	nd	<u>1596</u>

nd=concentraciones no detectables

En cuanto a los valores de carbono orgánico encontrados en este estudio, son más bajos que los reportados por Iturria (2012), quien colectó núcleos de sedimento en el Puerto de Abrigo de la localidad de Sisal, siendo su estación E3 un punto que coincide con la estación 1 y 12 del presente trabajo; esta autora reportó 9% de carbono orgánico, mientras que en 2019 el promedio de porcentaje de carbono orgánico fue de 2.18 % (estación 1) y 0.55 % (estación 12).

Por otro lado, la Bocana es una zona aledaña a la comunidad de Sisal, conformada de petenes y manglares y que comparte similitud con la zona estudiada en el poblado; en 2009 y 2010 Camarena (2011) analizó el porcentaje de materia orgánica en sedimento durante 12 meses, reportando contenidos promedio de MO en el año 2009 para los meses de abril, junio, agosto y diciembre de 4.22%, 5.24%, 3.49%, 6.72%, respectivamente; mientras que en el año 2019, en este trabajo, se obtuvieron valores de 3.29%, 3.47%, 3.19% y 2.46% en los mismos meses, es decir, menor variación en el contenido de carbono orgánico que la observada hace más de una década en un ecosistema ubicado en la frontera entre el puerto de Sisal y el puerto de Chuburná.

La presencia de la mayoría de los plaguicidas registrados en este trabajo refleja que, aunque existe un marco legal internacional y nacional, el uso indiscriminado de estos contaminantes sigue siendo un problema vigente, que involucra diferentes sectores de la sociedad, ya que, como abordamos Sisal no es un pueblo que practique activamente la agricultura como actividad económica en contraste con otros municipios que sí producen una derrama económica en este sector. Entonces, ante el cuestionamiento de por qué una localidad que depende activamente de la pesquería y el turismo puede presentar estos plaguicidas, la respuesta es la interacción entre ecosistemas, ya que la Península de Yucatán está formada

en más de un 70% por suelo kárstico, capaz de absorber litros de agua y, aunado a esto, las tres épocas climáticas hacen que diferentes ecosistemas estén en constante dinamismo. La gran variedad de plaguicidas organoclorados detectados en Sisal en 2019, hace evidente la necesidad de incluir la realización de monitoreos de calidad del agua en los planes de manejo costeros, considerando no solamente parámetros de rutina como algunas variables fisicoquímicas y concentraciones de nutrientes, sino también compuestos específicos y altamente tóxicos como son los Contaminantes Orgánicos Persistentes (POPs), los plaguicidas organofosforados y otros contaminantes orgánicos. Los monitoreos son una herramienta que permitirá evaluar las interacciones de los sistemas y, combinados con estudios ecotoxicológicos, se podrán proponer posibles umbrales de daño para la biota.

XI. Conclusiones

Se encontraron 15 y 19 plaguicidas organoclorados individuales en muestras de agua y sedimento, respectivamente; así como el plaguicida organofosforado clorpirifos en agua y sedimento en la comunidad de Sisal, Yucatán en 2019.

Los plaguicidas en agua presentaron una variación espacial, registrándose concentraciones más altas en la ciénega que en la zona marina; en contraste, no se observó una variación temporal estadísticamente significativa, es decir, no hubieron cambios significativos entre meses de muestreo (épocas climáticas).

Los plaguicidas en sedimento presentaron variación tanto espacial como temporal, registrándose concentraciones más altas en la ciénega y en la época de secas (abril). Se encontró que la ciénega (en contraste con la zona marina) se mantuvo más estable en cuanto a la presencia de plaguicidas, a pesar de que las concentraciones más altas se detectaron en este ecosistema.

Las concentraciones y frecuencias de plaguicidas organoclorados más altas se encontraron en el sedimento de la ciénega.

Se encontraron correlaciones directas y significativas entre el contenido de carbono orgánico y la concentración de plaguicidas en los sedimentos; asimismo los valores más altos de carbono orgánico estuvieron presentes en la ciénega.

Los plaguicidas encontrados en este estudio ya se han reportado en el agua subterránea de Yucatán en estudios previos realizados por otros autores.

Los niveles máximos de clorpirifos en agua y de Endosulfanes en sedimento detectados en Sisal, están por encima de umbrales reportados a partir de los cuales puede haber un efecto ecotoxicológico.

A pesar de no ser una comunidad dedicada preponderantemente a la agricultura, la presencia en agua y sedimentos de plaguicidas restringidos/prohibidos en Sisal, pone de manifiesto la necesidad de realizar monitoreos constantes de la presencia de estos contaminantes en la zona, como parte de los planes de manejo costero.

XII. Recomendaciones

En investigaciones futuras, se puede profundizar el movimiento de los plaguicidas propuestos por flujo de agua, ya que como sabemos es muy difícil entender el movimiento del agua por la Península de Yucatán, si bien la teoría aquí propuesta como justificación se basa en estudios ya realizados, la realidad es que se conoce parcialmente como es que funciona la dinámica de flujo en el sistema kárstico. Por otro lado, es importante recalcar que el presente estudio se llevó a cabo en una zona costera, y que los plaguicidas medidos son de uso agrícola; sin embargo, no podemos dejar de lado que también se pueden estar utilizando de manera más puntual en la localidad, ya sea para fines de medidas sanitarias (control de mosquito) u otro vector que no se mencionó en esta tesis por lo cual es importante seguir con los monitoreos para complementar la información ya recabada.

Por lo anterior, se recomienda que la toma de muestras se haga considerando diferentes distancias de la costa, e incluir la toma de muestras en zonas directas de descargas como los ojos de agua, por último, se deben medir parámetros físico químicos de la zona de estudio para entender la dinámica que pueden presentar los plaguicidas en las zonas costeras y cualquier otro ambiente de interés.

XIII. Referencias.

Albert, L.; Viveros, A. 2019. Plaguicidas y Ambiente. RAPAM, CCMSS, Asociación de Consumidores Orgánicos y la Red Temática de Toxicología de Plaguicidas. Xalapa, Veracruz 335pp.

Anderson, MJ. 2001. A new method for non-parametric multivariate analysis of variance. *Austral Ecol* 26:32–46.241

Antigüedad, I.; Morales, T.; Uriarte, J. 2007. Los acuíferos kársticos. Casos del país vasco. *Enseñanza de las Ciencias de la Tierra*. 15.3: 325-332 pp.

Arellano, O.; Rendón J. 2016. La huella de los plaguicidas en México. Greenpeace.

Avila Rojas, S. 2005. Convenio de Estocolmo sobre contaminantes orgánicos persistentes y sus implicaciones en el sector agua para México. Tesis de Licenciatura. Universidad Nacional Autónoma de México 165 pp.

Bauer-Gottwein, P.; Gondwe, B.; Charvet, G.; Marín, L.; Rebolledo-Vieyra, M.; Merediz-Alonso, G. 2011. Review: The Yucatán Peninsula karst aquifer, Mexico. *Hydrogeology Journal*. 19: 507–524 pp.

Bauer-Gottwein, P.;Gondwe, B.; Charvet, C.; Marín, L.; Rebolledo, M.; Merediz, G. 2011. Review: The Yucatán Peninsula karst aquifer, Mexico. *Hydrogeology Journal* 19:507-524 pp.

Bautista Zúñiga, F.; Palacio, A. 2005. Caracterización y manejo de los suelos de la Península de Yucatán: implicaciones agropecuarias, forestales y ambientales. Universidad Autónoma de Campeche, Universidad Autónoma de Yucatán, Instituto de Ecología. 282 p.

Beddows, P.; Blanchon, P.; Ecobar, E.; Torres, O. 2007. Los cenotes de la Península de Yucatán. *Arqueología Mexicana* 83: 32-35pp

Botello, A.; Villanueva, F.; Rivera, R.; Velandia, A.; Lanza, G. 2018. Analysis and Tendencies of Metals and POPs in a Sediment Core from the Alvarado Lagoon System (ALS), Veracruz, Mexico. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 75:157-173pp.

Calva, L.; Torres, M. 1998. Plaguicidas Organoclorados. Departamento de Hidrobiología 30: 35-46 pp.

Camarena Fernández, M. 2011. Estudio de la variación espacio-temporal de la composición de la materia orgánica, por medio de la especiación de esteroides en la bocana en la costa norte de Yucatán. Tesis de Maestría. UNAM-PCMyL 125pp.

Catálogo Oficial de Plaguicidas, 1991. DOF-19991 309pp.

Ceballos Hernandez, F. 2014. Productores orgánicos, desarrollo sustentable y redes de conocimiento en Yucatán. Instituto Tecnológico de Mérida. Tesis de Maestría 165 pp.

- CIMARES, 2018.** Política Nacional de Mares y Costas.
- Cline, H. 1987.** El episodio del henequén en Yucatán. Secuencia. Revista de historia y ciencias sociales 2:186-203 pp.
- COFEPRIS, 2019.** Gobierno de México establece medidas para eliminar uso de plaguicidas de alta peligrosidad. SEGOB.
- Constitución Política del Estado de Yucatán, 1918.** DOF-2021 209 pp.
- Decreto 193, 2014.** Reglamento de la Protección al Medio Ambiente del Estado de Yucatán en Materia de Cenotes, Cuevas y Grutas. DOF-2017 14 pp.
- Decreto 415, 2011.** Reglamento de la Protección al Medio Ambiente del Estado de Yucatán. DOF-2021 77 pp.
- DOF 1994.** Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-2021. Agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de la calidad del agua 123pp.
- DOF 2010.** Ley de Protección al Medio Ambiente del estado Yucatán, Versión 2021 64pp.
- DOF, 1984.** Ley General de Salud, Versión 30-03-2022.
- DOF, 1988.** Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente (LEEGERA), Versión 09-01-2015 128pp.
- DOF, 1991.** Plaguicidas prohibidos para su importación, fabricación, formulación, comercialización y uso en México.
- DOF, 1992.** Ley de Aguas Nacionales, Versión 06-01-2020 112pp.
- DOF, 2003.** Ley General para la Prevención y Gestión de los Residuos, Versión 01-2021 56 pp.
- Duch Gary, J. 1988.** La conformación territorial del estado de Yucatán. Universidad Autónoma de Chapingo.
- Dvorščak, M.; Fingler, S.; Mendaš G., Stipičević S., Vasilić Z.; Drevenkar V. 2019.** Distribution of Organochlorine Pesticide and Polychlorinated Biphenyl Residues in Lake Sediment Cores from the Plitvice Lakes National Park. Archives of Environmental Contamination and Toxicology 77:537-548 pp.
- Eastmond, A.; García, A. 2010.** Impacto de los sistemas agropecuarios sobre la biodiversidad in: Biodiversidad y Desarrollo Humano en Yucatán, Mérida (Durán, R. y Méndez M.) CICY, PPD-FMAM, CONABIO, SEDUMA 98-104 pp.
- EPA, 2007a.** METHOD-3535A Solid-Phase Extraction (SPE), 23 pp.
- EPA, 2007b.** METHOD-3550C Ultrasonic Extraction, 17pp.
- EPA, 2007c.** METHOD-8270D Semivolatile Organic Compounds By Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS), 72pp.

- Escamilla-López, A.; Ruiz, H.; Rendón, J. 2019.** Organochlorine Pesticides Residues in Blood of Peridomestic Populations of Virginia Opossum (*Didelphis virginiana*) from Ex-Henequen Rural Localities of Yucatan, México. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 78: 303-309.
- Eto, M., 1979.** Organophosphorus Pesticides: Organic and Biological Chemistry. CRC Pesticide Series, Fukuoka, Japan 400pp.
- FAO, 2002.** Código internacional de conducta para la distribución y utilización de plaguicidas 39pp.
- Fernández Bringas, L. 2004.** Evaluación de plaguicidas organoclorados en el sistema lacustre de Metztitlán, Hidalgo. Tesis de Maestría. UAM 130pp.
- Ferrer, A., 2003.** Intoxicación por plaguicidas. *ANALES Sis San Navarras* 26: 155-171 pp.
- Ford, D.; Williams, P. 2007.** Karst Hydrogeology and Geomorphology. John Wiley & Sons Ltd. Chichester. 578 pp.
- García Hernández, J. 2022.** Monitoreo de Plaguicidas en ecosistemas. Los Plaguicidas en México: Realidad y Perspectivas. Seminario del CONACYT, 27 de abril de 2022.
- García Hernández, J.; Leyva, J.; Martínez, I.; Hernández, M.; Aldana, M.; Rojas, A.; Betancourt, M.; Pérez, N.; Perera J. 2018.** Estado Actual de la Investigación sobre Plaguicidas en México. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental* 34: 29-60pp.
- Giácoman Vallejos, G.; Lizárraga, I.; Hernández, E.; Ponce, M. 2017.** Presencia de Plaguicidas en el Acuífero Kárstico entre los municipios de Mérida a Progreso, Yucatán, México. *Revista Centro Azúcar* 44:1-13pp.
- Gold-Bouchot, G.; Silva, T.; Zapata, O. 1995.** Organochlorine Pesticide Residue Concentrations in Biota and Sediments from Rio Palizada, Mexico. *Bull. Environ. Contam. Toxicol* 54:554-561pp.
- Gondwe, B.; Ottowitz, D.; Supper, R.; Motschka, K.; Merediz, G.; Bauer, P. 2012.** Regional-scale airborne electromagnetic surveying of the Yucatan karst aquifer (Mexico): geological and hydrogeological interpretation. *Hidrogeology Journal* 20: 1407-1425 pp.
- Gouin, T.; Mackay, D.; Jones, K.; Harner, T.; Meijer, S. 2004.** Evidence for “grasshopper” effect and fractionation during long-range atmospheric transport of organic contaminants. *Environmental Pollution*, 128: 139-148 pp.
- Guadarrama, P.; Salinas-Peba, L.; Chiappa-Carrara, X.; Ramos-Zapata J. 2018.** Florística, composición y estructura de las comunidades vegetales de la porción occidental de la Reserva Estatal Ciénegas y Manglares de la Costa Norte de Yucatán. *Revista Mexicana de Biodiversidad*. 89: 784-805 pp.
- Gunn, J. 2004.** Encyclopedia of caves and karst science. Taylor and Francis Books

- Gutiérrez, E.; Flores, G.; Ortega, M.; Villaescusa. 1991.** Pesticidas en las aguas costeras del Golfo de California: Programa de vigilancia con mejillón 1987-1988. *Ciencias Marinas* 18:77-99 pp.
- Halliday, W. 2007.** Pseudokarst in the 21st Century. *Journal of cave and karst studies* 69: 101-113 pp.
- Hernández Juárez, R. 2011.** Planeación del uso de Suelo en un paisaje de bosque Tropical Seco en el Suroeste de Yucatán. CICY. Tesis de Maestría 10-11 pp.
- Hernández Márquez, E. 2017.** Plaguicidas organoclorados en sedimentos y biomarcadores en *gambusiana yucatanana* en cuerpos de agua de Yucatán, México: Aplicaciones para manejo ambiental. Tesis de Licenciatura. UNAM 84pp.
- Hernández, A.; Hansen, A. 2011.** Uso de plaguicidas en dos zonas agrícolas de México y evaluación de la contaminación de aguas y sedimentos. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental* 27: 115-127 pp.
- Herrera-Silveria, J.; Morales-Ojeda, S. 2009.** valuation of the health status of a coastal ecosystem in southeast Mexico: Assessment of water quality, phytoplankton and submerged aquatic vegetation. *Marine Pollution Bulletin*. 59: 72–86 pp.
- Hjort Colunga, E. 2019.** Detección de plaguicidas en muestras ambientales mediante la técnica de cromatografía de gases. Tesis de maestría. Universidad Nacional Autónoma de México 96 pp.
- Hollingsworth, E. 2009.** Karst regions of the world (krow)-populating global karst datasets and generating maps to advance the understanding of the karst occurrence and protection of karst species and habitats worldwide. Universidad de Arkansas. Tesis de Maestría 153 pp.
- Hoogesteijn, A.; Pérez, S.; Febles, J.; Ceja, V.; Gold-Bouchot, G. 2010.** Contaminación: la necesidad de crear sistemas de monitoreo. In: *Biodiversidad y Desarrollo Humano en Yucatán* (Durán, R.; Méndez, M.) CICY, PPD-FMAM, CONABIO, SEDUMA. 322-326 pp.
- INEGI, 1995.** Atlas agropecuario de Yucatán 21-26 pp.
- INEGI, 2021.** Anuario estadístico y geográfico por entidad federativa, 404 pp.
- INE-SEMARNAT, 2015.** Convenio de Róterdam.
- Islas García, A. 2008.** Distribución de plaguicidas organoclorados en agua y sedimento durante la época de secas y lluvias en la Laguna Brava, Nayarit. Tesis de Maestría. UNAM, PCMyL, 91 pp.
- Iturria Dawn, R. 2012.** Contaminación histórica por hidrocarburos en el Puerto de Abrigo Sisal, Yucatán. Universidad Nacional Autónoma de México. Tesis de Licenciatura. Manejo Sustentable de Zonas Costeras. 121 p.
- Kazakis, N.; Chalikakis, K.; Mazzilli, N.; Ollivier, C.; Manakos, A.; Voudouris, K. 2018.** Management and research strategies of karst aquifers in Greece: Literature overview

and exemplification based on hydrodynamic modelling and vulnerability assessment of a strategic karst aquifer. *Science of the Total Environment* 643: 592–609 pp.

Kueny, J.; Day, M. 2002. Designation of protected karstlands in Central America: A regional assesment. *Journal of Cave and Karst Studies* 3:165-174pp.

La Verdad, 2019. Agricultura aporta el 4% del PIB e Yucatán.

Legendre, P.2019. Numerical Ecology. *Encyclopedia of Ecology* 487–493.

Lorenzo- Flores, A.; Giácoman, G.; Ponce, C.; Hossein, G. 2017. Adsorption of organophosphorus pesticides in tropical soils: The case of karst landscape of northwestern. *Chemosphere* 166:292-299pp.

Marín, L.; Steinich, B.; Pacheco, J.; Escolero, O. 2000. Hidrogeology of contaminated sole-source karst aquifer, Merida, Yuctan, Mexico. *Geofísica Internacional* 39:359-365 pp.

Medina Estrada, H.; Jiménez, J.; Álvarez, O.; Barrientos, R. 2019. El karst de Yucatán: su origen, morfología y biología. *Acta Universitaria Multidisciplinary Scientific Journal* 29:1-18.

Menezes, R.; Qadir, T.; Moin, A.; Huda, F.; Hussain A.; Madadin, M.; Pasha, S.; Rubaish, F.; Senthilkumaran, S. 2017. Endosulfan posining: An overview. *Journal of Forensic and Legal Medicine* 51:27-33 pp.

Metcalf, C.; Beddows, P.; Gold, G.; Metcalfe, T.; Li, H.; Lavieren, H. 2011. Contaminants in the coastal karst aquifer system along the Caribbean coast of the Yucatan Peninsula, Mexico. *Environmental Pollution* 159:991-997pp.

Mireles Bernabé, I. 2022. Uso de plagucidas y riesgos potenciales a la salud y el ambiente en la agricultura periurbana del area conurbada Morelia-Tarímbaro, Michoacán. *Universidas Nacional Autónoma de México. Tesis de Maestría. Posgrado en Geografía* 150 pp.

Montalvo Ortega, E.; Vallado Fajardo, I. 1997. Yucatán: Sociedad, economía, política y cultura. *Universidad Nacional Autónoma de México. Centro de Investigaciones Interdisciplinarias en Ciencias y Humanidades. México D.F 1ed: 15-43pp*

Moreno-Gómez, M.; Liedl, R.; Stefan, C. 2019(a). A new GIS-Based model for Karst dolines mapping using LiDAR; application of a multidepth threshold approach in the Yucatan Karst, Mexico. *Remote sensing Journal* 11.

Moreno-Gómez, M.; Martínez, C.; Walid, A.; Liedl, R.; Stefan, C.; Pacheco, J. 2019 (b). First step into an integrated Karst aquifer vulnerability (IKAV). Intrinsic groundwater vulnerability analysis of the Yucatan Karst, Mexico. *Water Journal* 11.

Muñoz, C.; Vermeiren, P. 2018. Profiles of environmental contaminants in hawksbill turtle egg yolks reflect local to distant pollution sources among nesting beaches in Yucatan Peninsula, Mexico. *Marine Environmentak Research* 135:43-54pp.

- Naqvi, S.; Vaishnavi, C. 1993.** Bioaccumulative Potential and Toxicity of Endosulfan Insecticide to Non-Target Animals. *Comp. Biochem, Physiol* 105:347-361pp.
- Noreña-Barroso, E.; Zapata, O.; Ceja, V.; Gold, G. 1998.** Hydrocarbon and Organochlorine Residue Concentrations in Sediments from Bay of Chetumal, Mexico. *Bull. Environ. Contam. Toxicol* 61: 80-87pp.
- Ocaña, FA; Olmos-García, RE; De Jesús-Carrillo, RM; Noreña-Barroso, E; Guerra-Castro, E. 2023.** Spatiotemporal patterns of macrophyte subsidies to sandy beaches of Yucatán, Mexico. *Regional Studies in Marine Science* 63: 102979.
- OIT, 2003.** Convenio sobre la seguridad y la salud en la agricultura (Convenio 184).
- OMS y FAO, 2015.** Código Internacional de Conducta para la Gestión de Plaguicidas, 56pp.
- Ortega-Ceseña, J.; Espinosa, F.; López, L. 1994.** El control de los riesgos para la salud generados por los plaguicidas organofosforados en México: Retos ante el tratado de libre comercio. *Salud Pública de México* 366:624-632 pp.
- Palmerín Ruiz, C. 2010.** Evaluación de Plaguicidas Organoclorados en la Laguna de Alvarado, Veracruz, México. Tesis de Maestría. UNAM 109pp.
- Pérez Herrera, N.; Alvarado, J.; Castillo, M.; González, R.; Quintanilla, M. 2012.** Efectos reproductivos en agricultores expuestos a plaguicidas en Muna, Yucatán in: Género, ambiente y contaminación por sustancias químicas (Coello, L.; Cano, F.) SEMARNAT-Instituto Nacional de Ecología 79-94 pp.
- Pierre, F.; Betancourt, P. 2007.** Residuos de plaguicidas organoclorados y organofosforados en el cultivo de cebolla en la depresión de Quíbor, Venezuela. *Biagro* 19:69-78 pp.
- Polanco Rodríguez, A.; Araujo, J.; López, R; Álvarez, F.; Barache, U.; Rosas, D. 2022.** Organochlorine pesticides in the drinking water of Merida and its Metropolitan Zone, a karst Region. *Urban Water Journal* 19: 40-50pp.
- Polanco Rodríguez, A.; Magaña, T.; Cetz, J.; Quintal, R. 2019.** Uso de agroquímicos cancerígenos en la región agrícola de Yucatán, México. *Centro agrícola* 46:72-83.
- Polanco Rodríguez, A.; Navarro, J.; Solorio, J.; Mena, G.; Marrufo, J.; Del Valls, T. 2014.** Contamination by organochlorine pesticides in the aquifer of the Ring of Cenotes in Yucatán, México. *Water and Environmet Journal* 29:140-150pp.
- Polanco Rodríguez, A.; Riba, M.; DelValls, A.; Araujo, J.; Kumar, B.; Álvarez, J. 2017.** Levels of persistent organic pollutants in breast milk of Maya women in Yucatan, Mexico. *Environ Monit Asses* 189:59pp.
- Polanco-Rodríguez, A.; Arcega, F.; Araujo, J.; Lamas, E. 2020.** Organochlorine Pesticides and Potentially Toxic Elements in groundwater from a Protected Reserve in the Maya Region of Hopelchen, Mexico. *Bulletin of Enviromental Contamination and Toxicology* 104: 568-574pp.

Quintero, J. 2011. Revisión de Plaguicidas Mediante Hongos de la Pudrición Blanca de la Madera. Rev. Fac. Nal. Agr. Medellín 64:5867-5882.

Ramírez, A.; Lacasaña, M. 2001. Plaguicidas: Clasificación, uso, toxicología y medición de la exposición. Arch Prev Riesgos Labor 4:67-75.

Ramos Alcocer, J. 2014. Determinación de Plaguicidas Organoclorados en Agua de Pozos de abastecimiento de la zona Metropolitana de la Ciudad de Mérida. Tesis de Licenciatura. Tecnológico de Tizimín 117pp.

Rendón, J.; Dzul, R. 2017. Glyphosate Residues in Groundwater, Drinking water and Urine of Subsistence Farmers from Intensive Agriculture Localities: A Survey in Holpechén, Campeche, Mexico. International Journal of Environmental Research and Public Health 14:13pp.

Rey, J.; Otálvaro A.; Chaparro, M.; Prieto, L. López, A. 2018. Perfil de riesgo de residuos de plaguicidas organofosforados en la cadena productiva del brócoli (*Brassica oleracea* L.var.italica) y del coliflor (*Brassica oleracea* L.var.botrytis) en Colombia: Aproximación a un perfil de riesgo. Revista Colombiana de Ciencias Hortícolas 12:156-165pp.

Rivas-Hernández, G.; Rodríguez-Fuentes, G.; Noreña-Barroso, E.; Cobos-Gasca, V. 2023. Biomarkers of Oxidative Stress and Persistent Organic Pollutants in Plasma and Eggs of *Chelonia mydas* Nesting in the Southern Gulf of Mexico. Estuaries and Coast.

Rodríguez-Fuentes, G; Rubio-Escalante, FJ; Noreña-Barroso, E; Escalante-Herrera, KS; Schlenk, D. 2015. Impacts of oxidative stress on acetylcholinesterase transcription, and activity in embryos of zebrafish (*Danio rerio*) following Chlorpyrifos exposure. Comparative Biochemistry and Physiology, Part C 172-173: 19-25 pp.

Rojas Fabro, A. 2015. Propuesta metodológica para la delimitación de perímetros de protección de pozos en un acuífero kárstico. Universidad Autónoma de Yucatán. Tesis de Doctorado. Unidad de Posgrado en Investigación. 118p.

Romero Torres, T.; Cortinas, C.; Gutiérrez, V. 2009. Marco Jurídica de las sustancias químicas peligrosas y de los contaminantes orgánicos persistentes: Avances y Necesidades in: Diagnóstico Nacional de los contaminantes orgánicos persistentes en México. SEMARNAT-INE. México, D.F 24-105 pp.

Rubio Escalante, F. 2016. Toxicidad de clorpirifos y el efecto de anti y pro oxidantes en la actividad y expresión de la acetilcolinesterasa en embriones de pez cebra (*Danio rerio*). Universidad Nacional Autónoma de México. Tesis de maestría Porgrado en ciencias del Mar y Limnología 101 pp.

Sac Monsiváis, A. 2012. Determinación de la presencia de plaguicidas organoclorados y organofosforados en agua y sedimento del río Cuitzmala, Jalisco. Tesis de Licenciatura. UNAM, 85pp.

SADER, 2019. Manejo Integrado de Plagas in: Manual para el buen uso y manejo de plaguicidas en campo. SADER-SENASICA 17-25pp.

SAGARPA, 2006. Evaluación para el campo 2005- Informe de Evaluación Estatal del Programa de Fomento Agrícola en Yucatán 10-13pp.

Salazar, N.; Aldana, M. 2011. Herbicida glifosato: Usos, toxicidad y regulación. Revista de Ciencias Biológicas y de la Salud 8:23-28 pp.

Salvarani, P.; Vieira, L.; Rendón-Von, J.; Morgado, F. 2023. Hawksbill Sea Turtle (*Eretmochelys imbricata*) Blood and Eggs Organochlorine Pesticides Concentrations and Embryonic Development in a Nesting Area (Yucatan Peninsula, Mexico). *Toxics* 11:1-19 pp.

Sánchez García, M. 2014. El Convenio de Estocolmo en México. Trabajo Monográfico. Facultad de Química UNAM 357pp.

Santoyo Palacios, A. 2017. Esbozo Monográfico de Sisal. Reporte Técnico. LANRESC. 119 pp.

Sarmiento Franco, J.; Ulbarri, H.; Canto, A. 2010. Actividades productivas: Estructura y dinámica económica del sector primario in: Biodiversidad y Desarrollo Humano en Yucatán, Mérida (Durán, R. y Méndez M.) CICY, PPD-FMAM, CONABIO, SEDUMA 90-94 pp.

Secretaria del Convenio de Estocolmo, 2010. Eliminando los COP del mundo: Guía del Convenio de Estocolmo sobre contaminantes orgánicos persistentes. Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente 23pp.

SEGOB, 2022. Norma Oficial Mexicana NOM127-SSA1-2021, Agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de la calidad del agua.

SENASICA, 2020. Plaguicidas de uso de agrícola. Servicio Nacional de Sanidad, Inocuidad y Calidad Agroalimentaria.

Silveria, M.; Aldana, M.; Piri, J.; Valenzuela, A.; Jasa, G.; Rodríguez G. 2018 Plaguicidas Agrícolas: Un Marco de Referencia para Evaluar Riesgos a la salud en Comunidades Rurales en el Estado de Sonora, México. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental* 34: 7-21pp.

Sparling, D. 2016. Organochlorine Pesticides in: *Ecotoxicology Essentials: Environmental Contaminants and their Biological Effects on Animals and Plants* (Sparling, D.). Academic Press 69-107 pp.

Stehle, S.; Schulz, R. 2015. Supporting Information for Agricultural Insecticides Threaten Surface Waters at the Global Scale. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 112.

Velasco, A.; Hernández, S; Ramírez, M.; Ortíz, I. 2014. Detection of residual organochlorine and organophosphorus pesticides in agricultural soil in Rio Verde region of San Luis Potosi, México, *Journal of Environmental Science and Health* 49: 498-504 pp.

Velasco, A.; Rodríguez, J.; Castillo, R.; Ortíz, I. 2012. Residues of organochlorine and organophosphorus pesticides in sugarcane crop and river water. *Journal of Environmental Science and Health* 47: 833-841pp.

Velasco, J. 2017. Estudio de los Mecanismos de Degradación del DDT y sus Intermediarios en Suelos Contaminados Mediante la Bioestimulación de Poblaciones Microbianas para Proponer Estrategias de Remediación. Tesis de Dcotorado UAM Cuajimalpa 163 pp.

Villarreal, D.; Colunga, P.; May, F.; Martínez, J.; Mijangos, J. 2010. Recursos fito-genéticos para la alimentación y la agricultura in: Biodiversidad y Desarrollo Humano en Yucatán, Mérida (Durán, R. y Méndez M.) CICY, PPD-FMAM, CONABIO, SEDUMA 334-339pp.

Waliszewski, S.; Carvajal, O.; Infanzon, R.; Trujillo, P.; Aguirre, A.; Maxwell, M. 2004. Levels of Organochlorine Pesticides in Soils and rye Plant Tissues in a Field Study. Journal of Agricultural and Food Chemistry 52: 7045-7050pp.

Williams, P. 2008. World heritage caves and karst: a thematic study. International Union for Conservation of Nature (IUCN), World Comission on Protected Areas (WCPA), UNESCO 2edición: 57pp.

Wong, F.; Alegria, H.; Jantunen, L.; Bidleman, T.; Figueroa, M.; Gold, G.; Ceja, V.; Waliszemski, S.; Infanzon, R. 2008. Organochlorine pesticides in soils and air of southern Mexico: Chemical profiles and potential for soil emissions. Atmospheric Encviroment 42:7737-7745.

Yarto, M.; Gavilán, A.; Barrera J. 2003. El Covenio de Estocolmo sobre contaminantes orgánicos persistentes y sus implicaciones in: Gaceta Ecológica. INE-SEMARNAT Número 69: 7-29 pp.

Zapata-Pérez, O.; Ceja, V.; Roca, M.; Pérez, M.; Río, M.; Mendoza, A.; Ize, A.; Gavilán, A.; Sánchez, F.; Gold, G. 2007. Ecotoxicological effects of POP son ariide *Ariodsis Feliz* (Linnaeus, 1766) from three coastal ecosystems in the Southern Gulf of Mexico and Yucatan Peninsula. Journal of Environmental Science and Health, Part A 42:10pp.