



Universidad Autónoma de San Luis Potosí
Facultad de Ingeniería
Centro de Investigación y Estudios de Posgrado

**Evaluación espacio temporal de plaguicidas
organoclorados y organofosforados en el agua subterránea
del transecto Mérida-Progreso**
T E S I S

Que para obtener el grado de:
Maestra en Tecnología y Gestión del Agua

Presenta:
Ing. Mónica Marisol Carrillo Monsrreal

Asesor:
Dr. Antonio Cardona Benavides

Co-asesor:
Dr. Germán Giácoman Vallejos

San Luis Potosí, S. L. P.

Julio de 2019





Universidad Autónoma de San Luis Potosí
Facultad de Ingeniería
Centro de Investigación y Estudios de Posgrado

**Evaluación espacio temporal de plaguicidas
organoclorados y organofosforados en el agua subterránea
del transecto Mérida-Progreso**

T E S I S

Que para obtener el grado de:
Maestra en Tecnología y Gestión del Agua

Presenta:

Ing. Mónica Marisol Carrillo Monsrreal

Asesor:

Dr. Antonio Cardona Benavides

Co-asesor:

Dr. Germán Giácoman Vallejos

Comité titular:

Dr. Hermann Rocha Escalante.

Dr. Alfonso Lorenzo Flores.

San Luis Potosí, S. L. P.

Julio de 2019





16 de mayo de 2019

**ING. MÓNICA MARISOL CARRILLO MONSRREAL
P R E S E N T E.**

En atención a su solicitud de Temario, presentada por los **Dres. Antonio Cardona Benavides y Germán Giacomán Vallejos** *Asesor y Co-asesor de la Tesis* que desarrollará Usted, con el objeto de obtener el Grado de **Maestra en Tecnología y Gestión del Agua**. Me es grato comunicarle que en la Sesión del H. Consejo Técnico Consultivo celebrada el día 16 de mayo del presente, fue aprobado el Temario propuesto:

TEMARIO:

"Evaluación espacio temporal de plaguicidas organoclorados y organofosforados en el agua subterránea del transecto Mérida- Progreso"

Introducción.

1. Antecedentes, justificación y objetivos
2. Marco teórico de referencia
3. Descripción de la zona de estudio
4. Metodología de trabajo
5. Evaluación espacial y temporal de las concentraciones de plaguicidas
6. Análisis estadístico de las concentraciones de plaguicidas
7. Discusión de resultados

Conclusiones.

Referencias.

"MODOS ET CUNCTARUM RERUM MENSURAS AUDEBO"

A T E N T A M E N T E

**M. I. JORGE ALBERTO PÉREZ GONZÁLEZ
DIRECTOR.**

DIRECCIÓN

www.uaslp.mx

Copia. Archivo.
*etn.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ.
FACULTAD DE INGENIERÍA.
CENTRO DE INVESTIGACIONES Y ESTUDIOS DE POSGRADO.

TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRA EN TECNOLOGÍA Y GESTIÓN DEL AGUA.

TEMA:
“EVALUACIÓN ESPACIO TEMPORAL DE
PLAGUICIDAS ORGANOCORADOS Y ORGANOFOSFORADOS EN EL AGUA
SUBTERRÁNEA DEL TRANSECTO MÉRIDA-PROGRESO”.

PRESENTA:
ING. MÓNICA MARISOL CARRILLO MONSREAL.

SINODALES:

PRESIDENTE: DR. ANTONIO CARDONA BENAVIDES.

SECRETARIO: DR. HERMANN ROCHA ESCALANTE.

VOCAL: DR. GERMÁN GIÁCOMAN VALLEJOS

VOCAL: DR. ALFONSO LORENZO FLORES.

SUPLENTE: DR. HILARIO CHARCAS SALAZAR.



CRÉDITOS INSTITUCIONALES.

**PROYECTO REALIZADO EN:
ÁREA DE CIENCIAS DE LA TIERRA DE LA FACULTAD DE INGENIERÍA DE LA
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ**

**CON FINANCIAMIENTO DEL PROYECTO 280769 “CONSOLIDACIÓN DEL
LABORATORIO NACIONAL DE ESPECTROMETRÍA DE MASAS CON
ACELERADORES”, 2017
RESPONSABLE TÉCNICO: DR JAVIER CASTRO LARRAGOITIA.**

**PROYECTO 294537, LEMA 2018, “LABORATORIO DE ESPECTROMETRIA DE MASAS
CON ACELERADORES”, 2018,
RESPONSABLE TÉCNICO: DR JAVIER CASTRO LARRAGOITIA.**

**PROYECTO FAI, 2018, CONVENIO C18-FAI-05-08.08. “PRESENCIA DE PLAGUICIDAS
ORGANOCORADOS Y ORGANOFOSFORADOS EN EL AGUA SUBTERRÁNEA DE
LA ZONA AGRÍCOLA EL REFUGIO: ACUÍFERO 2415, RIOVERDE, SAN LUIS
POTOSÍ”.
RESPONSABLE: DR. ANTONIO CARDONA BENAVIDES**

Y

**ÁREA DE UNIDAD DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN DE LA FACULTAD DE
INGENIERÍA DE LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE YUCATÁN**

**AGRADEZCO AL CONACYT EL OTORGAMIENTO DE LA BECA TESIS
BECARIA NO. 816390**

**AL PROGRAMA DE MAESTRÍA EN TECNOLOGÍA Y GESTIÓN DEL AGUA A
TRAVÉS DEL PROGRAMA NACIONAL DE POSGRADOS DE CALIDAD (PNPC).**

**A LA SECRETARIA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO DE LA UASLP POR LA BECA
OTORGADA PARA REALIZAR UNA ESTANCIA NACIONAL EN YUCATÁN, MÉXICO.**

**AL LABORATORIO DE INGENIERÍA AMBIENTAL DE LA FACULTAD DE
INGENIERÍA DE LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE YUCATAN POR LA
FACILIDADES OTORGADAS PARA EL TRABAJO DE CAMPO Y LABORATORIO.
RESPONSABLE: DR. GERMÁN GIÁCOMAN VALLEJOS. DEL CUERPO ACADÉMICO
DE INGENIERÍA AMBIENTAL DE LA FACULTAD DE INGENIERÍA DE LA
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE YUCATÁN.**

**AL LABORATORIO DE ANÁLISIS DE AGUA Y SUELO ÁREA DE CIENCIAS DE LA
TIERRA DE LA FACULTAD DE INGENIERÍA DE LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE
SAN LUIS POTOSÍ.
RESPONSABLE: DRA. MARÍA ELENA GARCÍA ARREOLA**

Agradecimientos

A todo el personal académico y administrativo del posgrado en Tecnología y Gestión del Agua.

Al director de tesis Dr. Antonio Cardona Benavides por su apoyo académico y en los trabajos de campo y experimentales para el desarrollo del trabajo durante mi estadía en SLP. De igual manera al codirector Dr. Germán Giacomán Vallejos, jefe del laboratorio de ingeniería ambiental de la FIUADY, por su apoyo académico y en los trabajos de campo y experimentales durante la estancia en UADY. Por último, a mis asesores Dr. Hermann Rocha Escalante y Dr. Alfonso Lorenzo Flores por su apoyo y por ser guías en la elaboración de éste trabajo.

Al Dr. Eduardo Hidalgo Graniel Castro (q.e.p.d.) que, aunque físicamente no se encuentra con nosotros, pero fue una de las personas que me inspiró a realizar esta meta de vida.

A la Dra. María Elena García Arreola, M.C. Ana María Guadalupe López Hernández y a Miguel Ángel Cortina Rangel por su apoyo en la realización de los análisis químicos del agua por parte de la UASLP.

Al M.C. Jorge Aceves de Alba por su apoyo en la capacitación de los SIG, al M.C. Sócrates Alonso Torres y al M.C. Cristian Rivera Armendáriz por sus asesorías y apoyo durante la estadía en UASLP.

Al M.C. Roberto Pat Canul académico del laboratorio de ingeniería ambiental, M.C. Avel González Sánchez responsable del laboratorio de cromatografía, Q.F.B. Olga Briceño responsable del laboratorio de microbiología, a la Ing Selene Audevees académica del área de construcción y a la Sra. Aleida Pérez por su apoyo en los trabajos de campo y laboratorio durante la estadía en FIUADY.

A mis compañeras de maestría en especial Maribel, Carolina, Noemí, Miriam y Claudia. También a las compañeras de FIUADY Adela y Adriana.

En especial a mi familia por su apoyo y comprensión en esta meta, a mi esposo Raúl, a mi madre, hermanos, amigos cercanos y a Génesis por esperarme.

Resumen

El presente estudio tuvo como objetivo evaluar la distribución espacio temporal de plaguicidas organoclorados y organofosforados en muestras de agua someras, a lo largo del transecto Mérida Progreso en el estado de Yucatán. Éste se localiza hacia la costa en la zona norte y está conformado por los municipios de Mérida, Progreso, Ixil, Conkal, Ucú y Mococho. Se realizaron 3 muestreos en diferentes temporadas del año (marzo, septiembre y noviembre) (estiaje, lluvias y nortes) . La zona de estudio se encuentra en un medio geológico kárstico donde la precipitación o escorrentía superficial se infiltra alcanzando directamente el manto freático haciéndolo vulnerable a la contaminación por plaguicidas. También se realizó la piezometría para conocer el comportamiento de la dirección de flujo y la carga hidráulica durante el periodo de estudio. En temporada de estiaje (marzo), cuya característica son las escasas precipitaciones, se encontraron en general concentraciones de plaguicidas organoclorados y organofosforados en diversos pozos de observación pese a la ausencia de infiltración por precipitación. En temporada de lluvias (septiembre), donde la precipitación es mayor en todo el año, se encontraron concentraciones bajas por la dilución por la precipitación, pero la detección en los pozos de la zona fue mayor debido a que la precipitación genera una mayor velocidad de infiltración y un mayor flujo en dirección a la costa. En temporada de nortes (noviembre), la precipitación disminuyó en comparación con la de lluvias, se encontraron concentraciones bajas y la frecuencia de detección en la zona no fue grande en comparación con la de lluvias. En general las concentraciones estuvieron por debajo del límite de detección del método utilizado, esto porque al ser muestras someras, presentaban una dilución que en algunos casos fueron indetectables para el equipo. La suma del plaguicida DDT y sus isómeros DDD y DDE (Σ DDT) superó la normatividad en las 3 temporadas de muestreo.

La información más relevante de este estudio fue que a pesar de que los plaguicidas estudiados se encuentran prohibidos , se siguen encontrando por la propiedad que tienen de difícil degradación y por la característica del tipo de suelo yucateco.

Índice general.

INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO 1.- ANTECEDENTES, JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS	4
1.1.-Antecedentes.	4
1.2.-Justificación.....	7
1.3.- Objetivos.....	7
1.3.1.-Objetivo general.	7
1.3.1.1.-Objetivos específicos.	7
CAPÍTULO 2.- MARCO TEÓRICO DE REFERENCIA.	9
2.1.- Agua subterránea y acuífero.	9
2.2.-Acuífero kárstico de Yucatán y la contaminación del agua subterránea.....	9
2.2.1-Dirección de flujo del agua subterránea.	9
2.3.-Características fisicoquímicas del agua subterránea.	10
2.3.1.-Iones mayoritarios en el acuífero.	11
2.4.-Propiedades y clasificación de los plaguicidas.....	13
2.4.1-Plaguicidas organofosforados (POF's).	15
2.4.2-Plaguicidas organoclorados (POCL's).....	16
2.5.- Mecanismo de toxicidad de los plaguicidas organoclorados y organofosforados.	16
2.6.-Reacciones de transformación de los plaguicidas.	17
2.7.- Procesos que definen el destino de los plaguicidas en el ambiente.....	17
2.8.-Técnicas de detección de plaguicidas en muestras de agua.....	20
2.9.- Condiciones que influyen en la presencia de plaguicidas en el agua subterránea. ...	21
2.10.-Sistema de Información Geográfica y la gestión de plaguicidas.	21
CAPÍTULO 3.-DESCRIPCIÓN DE LA ZONA DE ESTUDIO.	22
3.1.-Ubicación.	22
3.1.1.-Uso de suelo en la zona de estudio.	23
3.2. Clima.....	24
3.3.-Hidrogeología.....	28
3.4.-Geología.	29
CAPÍTULO 4.- METODOLOGÍA DE TRABAJO.	31
4.1.-Muestreo de agua subterránea.	31
4.2.-Características fisicoquímicas de los plaguicidas seleccionados.....	35
4.3.- Preparación de reactivo.	36
4.4.-Extracción y análisis de plaguicidas en muestras de agua.	37

4.5.- Método de determinación de plaguicidas por cromatografía de gases.	38
4.6.- Preparación de curva de calibración.	38
4.7.-Determinación de componentes químicos inorgánicos.	39
4.8.- Análisis de datos	40
CAPÍTULO 5.-EVALUACIÓN ESPACIAL Y TEMPORAL DE LAS CONCENTRACIONES DE PLAGUICIDAS.	42
5.1.- Validación del método analítico en la determinación de plaguicidas.	42
5.1.1.- Detección y cuantificación de plaguicidas.....	45
5.2.- Evaluación temporal.....	53
5.3.-Marco hidrogeológico de referencia en la zona de estudio.	56
5.4.-Evaluación espacial de plaguicidas organoclorados y organofosforados	59
CAPÍTULO 6.- ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE LAS CONCENTRACIONES DE PLAGUICIDAS.	71
6.1.-Análisis estadístico descriptivo.....	71
6.2.- Coeficientes de correlaciones.	73
6.3.- Estadística multivariada.	74
CAPÍTULO 7.- DISCUSIÓN DE RESULTADOS.	82
CONCLUSIONES	84
REFERENCIAS	85
APÉNDICE	94

Índice de figuras.

Figura 1.-Valores de importaciones de plaguicidas en México desde los años 50's hasta la actualidad (Fuente: FAO, 2018)	5
Figura 2.-Transporte de plaguicidas en el medio ambiente (Fuente: Cruz Guzmán, 2007)	18
Figura 3.- Zona de estudio (Fuente: Elaboración propia con datos de CONABIO)	22
Figura 4.-Uso de suelo del transecto (Fuente: Elaboración propia con datos de INEGI, 2017)	24
Figura 5.-Clasificación del clima en la zona de estudio (Fuente: Köppen modificado de García)	25
Figura 6.-Comparación de temperatura y precipitación del año 1961-2018 del observatorio Mérida y Progreso (Fuente: Elaboración propia con datos de CONAGUA, 2018)	27
Figura 7.-Hidrogeología de la zona de estudio (Fuente: Reinsinger, 2013)	28
Figura 8.-Tipos de suelo del transecto (Fuente: Elaboración propia con datos de CONABIO, 2012)	30
Figura 9.-Botella muestreadora tipo Bailer.	33
Figura 10.-Toma de la muestra y preservación de esta en botella muestreadora color ámbar.	33
Figura 11.- Esquema de pozos de observación (Fuente: Informe de CONAGUA, 2018)	34
Figura 12.- Composición química de DDT, DDD, DDE y HCH(α , β , δ , γ) (Fuente: INEC,2012)	35
Figura 13.- Composición química de sulfotep, dimetoato y paratión metílico. (Fuente: INEC,2012)	36
Figura 14.- Acondicionamiento de cartucho C18 (Fuente: Valls, 2004)	37
Figura 15.- Perfil cromatográfico de los compuestos organoclorados y organofosforados analizados.	45
Figura 16.- Concentraciones máximas en algún pozo de metabolitos DDT, DDE y DDD en temporada de estiaje, lluvias y nortes.	53
Figura 17.-Concentraciones máximas en algún pozo de metabolitos (α , β , δ , γ) HCH's en temporada de estiaje, lluvias y nortes.	54
Figura 18.- Concentración de plaguicidas organofosforados en temporada de estiaje, lluvias y nortes.	55
Figura 19.- Dirección de flujo y elevación del nivel freático durante las diferentes temporadas de muestreo (Estiaje y lluvias)	57
Figura 20.- Climograma de la cuenca del área de estudio (Fuente: Elaboración propia con datos de CONAGUA)	58
Figura 21.- Concentraciones de Σ DDT para las diferentes temporadas de muestreo (Estiaje, Lluvias y nortes)	60
Figura 22.- Concentraciones de Σ HCH's para las diferentes temporadas de muestreo (Estiaje, lluvias y nortes)	63
Figura 23.- Concentraciones de Sulfotep para las diferentes temporadas de muestreo (Estiaje, lluvias y nortes)	65
Figura 24.-Concentraciones de Dimetoato para las diferentes temporadas de muestreo (Estiaje, lluvias y nortes)	67

Figura 25.- Concentraciones de Paratión metílico para las diferentes temporadas de muestreo (Estiaje, lluvias y nortes)	69
Figura 26.- Porcentajes de electroneutralidad de las muestras para temporada de estiaje y nortes.	72
Figura 27.- Gráfico de ACP para plaguicidas organoclorados en temporada de estiaje.	78
Figura 28.- Gráfico de ACP para plaguicidas organoclorados en temporada de nortes.	79
Figura 29.-Gráfico de ACP para plaguicidas organofosforados en temporada de estiaje.	80
Figura 30.- Gráfico de ACP para plaguicidas organofosforados en temporada de nortes.	81

Índice de tablas.

Tabla 1.- Propiedades de plaguicidas organofosforados del estudio. (Fuente: Agencia para sustancias tóxicas y registro de enfermedades).....	14
Tabla 2.- Propiedades de plaguicidas organoclorados del estudio. (Fuente: Agencia para sustancias tóxicas y registro de enfermedades).....	14
Tabla 3.- Uso de suelo en la zona de estudio (Fuente: Elaboración propia con datos de INEGI 2017)	24
Tabla 4.- Clasificación del clima en el transecto según Köppen modificado por García	25
Tabla 5.- Clasificación de tipo de suelo (Fuente: https://sites.google.com/site/geohidrologia1234/Inicio/ci)	29
Tabla 6.- Localización de pozos.....	31
Tabla 7.- Concentraciones utilizadas para la curva de calibración	38
Tabla 8.- Concentraciones de la muestra estándar.	39
Tabla 9.- Límites de detección y cuantificación de los plaguicidas estudiados.....	43
Tabla 10.- Porcentajes de recuperación para los métodos de extracción en fase sólida.....	43
Tabla 11.- Resumen estadístico para el método de extracción en fase sólida	44
Tabla 12.- Resumen estadístico y porcentajes de recuperación para el método en fase sólida del α -HCH	44
Tabla 13.- Estadística descriptiva de parámetros fisicoquímicos de campo y de la composición química inorgánica de las muestras de agua subterránea somera en temporada de estiaje y nortes.	71
Tabla 14.- Matriz de carga de componentes principales de plaguicidas organoclorados en temporada de estiaje y nortes.	75
Tabla 15.- Matriz de carga de componentes principales de plaguicidas organofosforados en temporada de estiaje y nortes.....	76

Índice de ecuaciones.

Ecuación 1	42
Ecuación 2	42

Índice de apéndices.

Apéndice 1.- Concentraciones de plaguicidas organoclorados y organofosforados en temporada de estiaje.....	95
Apéndice 2.- Concentraciones de plaguicidas organoclorados y organofosforados en temporada de lluvias.....	96
Apéndice 3.- Concentraciones de plaguicidas organoclorados y organofosforados en temporada de nortes.....	98
Apéndice 4.- Uso de suelos en temporada de estiaje.....	100
Apéndice 5.- Uso de suelos en temporada de lluvias.....	102

Apéndice 6.- Parámetros físico químicos de campo y concentraciones de elementos mayoritarios para temporada de estiaje.....	104
Apéndice 7.- Parámetros fisicoquímicos de campo y concentraciones de elementos mayoritarios para temporada de lluvias.....	105
Apéndice 8.- Parámetros físico químicos de campo y concentraciones de elementos mayoritarios para temporada de nortes.....	106
Apéndice9.- Precipitaciones del periodo de estudio por estaciones meteorológicas ubicadas dentro de la zona de estudio.	108
Apéndice10.- Matriz de correlaciones de Pearson para concentraciones de plaguicidas organoclorados en temporada de estiaje vs composición química inorgánica.....	109
Apéndice11.- Matriz de correlaciones de Pearson para concentraciones de plaguicidas organoclorados en temporada de nortes vs composición química inorgánica ...	110
Apéndice12.- Matriz de correlaciones de Pearson para concentraciones de plaguicidas organofosforados en temporada de estiaje vs composición química inorgánica ...	111
Apéndice13.- Matriz de correlaciones de Pearson para concentraciones de plaguicidas organofosforados en temporada de nortes vs composición química inorgánica ...	112
Apéndice 14.- Valores de Eigen Value para plaguicidas organoclorados en temporada de estiaje y nortes.....	113
Apéndice 15.- Valores de Eigen Value para plaguicidas organofosforados en temporada de estiaje y nortes.....	114

Listado de abreviaturas

Análisis de Componentes Principales **(ACP)**
Comisión Federal para la Protección contra Riesgos Sanitarios **(COFEPRIS)**
Conductividad Eléctrica **(CE)**
Contaminantes Orgánicos Persistentes **(COP)**
Cromatógrafo de Gases acoplado a la espectrometría de Masas **(CG-MS)**
Cromatografía de Gases con Detector de Captura de Electrones **(CG-ECD)**
Cromatógrafo de gases **(CG)**
Detector nitrógeno-fósforo **(NPD)**
Dicloro Difenil Tricloroetano **(DDT)**
Diclorodifenildicloroetano **(DDD)**
Diclorodifenildicloroetileno **(DDE)**
Extracción en Fase Sólida **(EFS)**
HexaClorocicloHexano **(HCH)**
Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático **(INECC)**
Instituto Nacional de Investigaciones Forestales, Agrícolas y Pecuarias **(INIFAP)**
International Agency for Research on Cancer **(IARC)**
International Union of Pure and Applied Chemistry **(IUPAC)**
Inverse Distance Weighing **(IDW)**
Isómero del HCH (α -HCH)
Isómero del HCH (β -HCH)
Isómero del HCH (δ -HCH)
Límites de cuantificación **(LC)**
Límites de detección **(LD)**
Lindano Isómero del HCH (γ -HCH)
Metil-terbutil éter **(MTBE)**
National Oceanic and Atmospheric Administration **(NOAA)**
Oxígeno disuelto **(OD)**
Pesticide Action Network **(PAN)**
Plaguicidas Altamente Peligrosos **(PAP)**
Plaguicidas Organoclorados **(POCL)**
Plaguicidas Organofosforados **(POF)**
potencial de Hidrógeno **(pH)**
Potencial redox **(ORP)**
Probable Effect Level **(PEL)**
Región Hidrológica-Administrativa **(RHA)**
Sistemas de Información Geográfica **(SIG)**
Solid Phase Microextraction **(SPME)**
Sólidos Totales Disueltos **(STD)**
Suma de los isómeros DDT, DDE y DDD (Σ DDT)
United Nations Food Organization **(FOA)**

INTRODUCCIÓN.

La superficie del planeta Tierra se conforma de un 29% de Tierra firme y de un 71% de agua, siendo que el 97% es salada y el 3% es dulce. El agua dulce se diferencia del agua salada por las bajas concentraciones de sales disueltas y total de sólidos disueltos (Gleick,2006). Del porcentaje de agua dulce, únicamente el 0.04% está disponible para consumo humano (Gómez et al., 2010). Por su localización en la corteza terrestre se divide en aguas superficiales y aguas subterráneas.

El agua superficial es la que se encuentra encima de la corteza terrestre y circula a través de ríos, riachuelos, etcétera (Gómez et al., 2005). Por su ubicación es muy vulnerable a la contaminación por residuos de origen antropogénico en su mayoría o por desechos de animales.

El agua subterránea es la que se encuentra debajo de la corteza terrestre. Parte de esta llega a través de la infiltración (recarga del agua de lluvia) por la zona no saturada a través del suelo hasta llegar a la zona saturada (Candela, 2015). Se almacena en poros, fracturas y cavidades kársticas.

Los sistemas kársticos abarcan aproximadamente el 20% de la superficie terrestre (Ford y Williams, 1989). La formación de los acuíferos kársticos ocurre por la disolución de la roca carbonatada por acción del agua ligeramente acidificada por dióxido de carbono (CO₂), que fluye a través de los espacios entre las rocas en escalas de tiempo muy grandes (Steinich et al., 1996). La distribución de los sistemas kársticos en el mundo es la siguiente: En Europa abarca el 35% respecto a su superficie (Golscheider & Andreo, 2007); en Estados Unidos es mayor al 20% respecto a su superficie (Davis et al., 2002); en Centroamérica y México abarca aproximadamente el 23% de sus superficies (Kueny y Day,2002). Las aguas subterráneas de acuíferos kársticos abastecen alrededor del 25% de la población mundial (Duarte et al., 2013). Los acuíferos kársticos tienen características particulares (Bakalowicz, 2005) que determinan su vulnerabilidad a la presencia o al derrame de contaminantes. La vulnerabilidad se refiere a la propiedad intrínseca del sistema de agua subterránea que depende de la sensibilidad del mismo a los impactos humanos y/o naturales (Auge,2004). La urbanización, industria y actividades agropecuarias que se realizan en la superficie del karst, son fuentes de contaminación debido a que algunos residuos son esparcidos suelo o al acuífero o al aire libre (De Waele et al., 2009).

La península de Yucatán es una planicie kárstica; pertenece a la región hidrológica-administrativa es la XII (RHA XII PY) y esta ubicada al sureste de México. En esta región, se encuentra una de las reservas de agua subterránea más importante del continente americano (CONAGUA, 2012). El ambiente geológico es altamente permeable por ser un sistema de tipo kárstico. En esta región el agua subterránea

es la principal fuente de abastecimiento de agua dulce, para la agricultura sustenta el desarrollo de los sectores tales como público-urbano (589 hm³/año), múltiple (631.7 hm³/año), industrial (57 hm³/año), de servicios (463.6 hm³/año, entre otros (CONAGUA, 2012). Debido a las características hidrogeológicas del lugar, el volumen disponible de agua es mayor a la demanda y el mayor porcentaje se utiliza para agua potable (57.3%) y en segundo lugar para uso agrícola (CONAGUA, 2012). La contaminación del agua subterránea en la península de Yucatán va en aumento, debido al incremento poblacional (3.1 a 3.5 millones de personas en el periodo 2002-2009), (INEGI, 2017) (CONAGUA, 2012). El sector agropecuario es una de las actividades económicas más importantes del estado de Yucatán, siendo productores de cítricos con una producción de 21,401 toneladas anuales en una superficie de 1,043 km². La producción apícola asciende a 11,019 colmenas. La producción porcícola asciende a 2,000,000 de cabezas de cerdo distribuidos en una superficie de 4,184 km²; respecto a la avicultura su producción asciende a 17x10⁶ de aves (INEGI, 2017).

Para la preservación de las cosechas y el combate de las plagas que afectan a la agricultura se utilizan agroquímicos como los plaguicidas debido a su bajo costo y nivel de efectividad temporal (Del Puerto et al., 2014). Sin embargo, no existe un adecuado uso por parte de los usuarios y/o administradores y los que se encargan de la aplicación de estos.

Según la FAO, el término plaguicida se refiere a *“aquella sustancia o mezcla empleada para eliminar o controlar el crecimiento excedido de una población de organismos (plagas)”* (FAO, 2016). El uso irracional de estas sustancias ha traído consigo problemas como la contaminación del suelo, de aguas superficiales y subterráneas, así como efectos a largo plazo en la fauna y la salud de los humanos (Lizárraga, 2014). De acuerdo a su composición química los plaguicidas se clasifican en carbamatos, piretrinas, derivados del ácido fenoxiacético, los POF's y los POCL's cuya característica es la degradación y alta toxicidad, así como afectaciones neurotóxicas para los primeros y para los segundos persistencia ambiental, así como los efectos nocivos que presenta en ambientes acuáticos y terrestres. Después de su aplicación y debido a su toxicidad, estas sustancias pueden incorporarse a la cadena alimenticia y generar graves consecuencias directa o indirectamente para los seres vivos que los consumen (Del Puerto et al., 2014).

En 2012 se inició el proyecto denominado “Evaluación de la calidad del agua subterránea en la ciudad de Mérida y su impacto en la zona costera” en el que participaron CONACYT, CONAGUA y la FIUADY donde se definió una red de monitoreo conformada por 29 pozos de observación distribuidos en el transecto Mérida-Progreso y 8 piezómetros brotantes ubicados en la zona costera. Considerando la importancia económica, social y ecológica del agua subterránea y la toxicidad de los plaguicidas que se aplican en la región, se plantea la necesidad de monitorear las concentraciones de POCL's y POF's presentes en el agua subterránea, debido a que la gran mayoría se encuentran en la lista de PAP según la PAN (PAN, 2018) y se requiere determinar si cumplen los límites máximos

permisibles para el consumo humano según la normatividad internacional y la de México. Los resultados del presente trabajo servirán para la gestión de una mejor distribución y aplicación de los plaguicidas y para un mejor manejo sostenible del agua subterránea del estado de Yucatán.

CAPÍTULO 1.- ANTECEDENTES, JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS

1.1-Antecedentes.

La contaminación del agua subterránea por los productos y residuos agroquímicos es uno de los problemas más importante en casi todos los países desarrollados y, cada vez más, en muchos países en desarrollo (FAO, 2016).

El uso de los plaguicidas en la agricultura y la ganadería provoca la contaminación del agua dulce con compuestos neurotóxicos a causa de los POF's y cancerígenos debido a los POCL's. La aplicación de plaguicidas también reduce la biodiversidad, ya que destruye hierbas e insectos no objetivo y con ellos las especies que sirven de alimento a pájaros y otros animales (Del Puerto et al., 2014).

El uso de plaguicidas en el mundo se ha incrementado considerablemente a lo largo de los últimos 35 años, alcanzando tasas de crecimiento del 4 al 5.4 % en algunas regiones de Europa (Ranjel, 2009). En los años 1990's se registró una disminución hasta de un 50% del uso de insecticidas, tanto en países desarrollados, como Francia, Alemania y el Reino Unido, como en unos cuantos países en desarrollo, como la India (Pérez, 2018). En contraste, el uso de herbicidas continuó aumentando en un 50% en la mayoría de los países desarrollados como Francia, Alemania y Reino Unido(Ranjel, 2009).

En los países desarrollados, su uso se restringe cada vez más mediante leyes e impuestos. Además, su uso será mitigado por la creciente demanda de cultivos orgánicos, producidos sin la adición de productos químicos (Chapagain, 2011). Es probable que en el futuro aumente el uso de plaguicidas "inteligentes", variedades de cultivos resistentes y métodos ecológicos de control de plagas (FAO, 2016).

La IARC declaró entre otros a los plaguicidas organofosforados al diazinón, malation, paratión metílico y tetraclorvinfos como posibles causantes de cáncer. (OMS, 2015).

Más de 30 por ciento de los plaguicidas que se comercializan en México, están prohibidos en otras naciones por ser altamente peligrosos como el DDT (PAN, 2018). Los agricultores están expuestos a los plaguicidas, pero también la población en general, ya que se pueden encontrar en el champú para perros o en los insecticidas domésticos y estos se utilizan en el país con el aval de las autoridades. En la figura 1 se ilustran las importaciones de plaguicidas a través de los años.

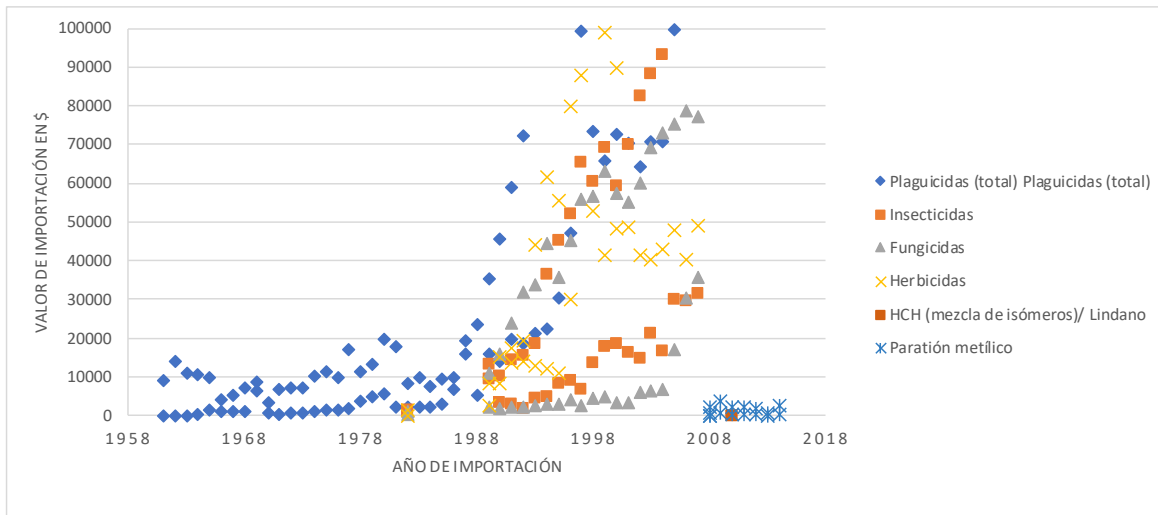


Figura 1.-Valores de importaciones de plaguicidas en México desde los años 50's hasta la actualidad (Fuente: FAO, 2018)

La COFEPRIS clasifica en el catálogo de los plaguicidas utilizados y distribuidos en México a 183 de uso restringido y de alto riesgo y que se presentan en más de 3 mil fórmulas comerciales, de esta clasificación, 140 están prohibidos en otros países por los efectos dañinos a la salud, ya que pueden ser cancerígenos u ocasionar daños en el metabolismo y alergias, entre otros impactos.

En la actualidad, en el estado de Yucatán, el empleo de plaguicidas es muy recurrente debido a que es común que se siga practicando la actividad agropecuaria y para la preservación de esta actividad se requiere del uso de plaguicidas para la protección de cultivos contra plagas de insectos y/o enfermedades que pudieran causar que los cultivos ya no sean aptos para su distribución y posterior consumo humano (Lorenzo, 2017). La aplicación de estos productos sin un adecuado control, así como el desconocimiento de su potencial tóxico, constituye el origen de problemas de contaminación en el acuífero de la península de Yucatán (Lizárraga, 2014). Los plaguicidas alcanzan el agua subterránea mediante mecanismos de transporte tales como arrastre, infiltración y erosión de los suelos (López et. al., 1992).

El INIFAP (INIFAP, 2017) y el Servicio de Información Agroalimentario 2012-2018 (2018), menciona que en la zona hacia el norte donde se ubica la costa, donde se cultiva la soya que tiene como principal predador la plaga del gusano de terciopelo por lo que para su control se recurre al uso del plaguicida paratión metílico.

En el estado de Yucatán se han realizado estudios de investigación para detectar plaguicidas en el agua subterránea (Polanco et al., 2017), sin embargo, no se le da la correcta difusión de la aplicación de los plaguicidas. El riesgo de contaminación es inminente por el medio geológico kárstico, constituido por estratos de rocas carbonatadas que presentan doble porosidad (grietas, fisuras, conductos de disolución), permitiendo así el transporte hacia el acuífero (Rodríguez, 2011). Por

otro lado, los flujos de agua subterránea podrían estar influyendo en la movilidad de estos plaguicidas, expandiendo la contaminación y deteriorando la calidad del agua en otras zonas (Pacheco, 2004).

Los efectos del uso de plaguicidas en Yucatán han quedado evidenciados en diferentes estudios. En los municipios de Peto, Tzucacab y Tekax, que forman parte de la zona sur del estado de Yucatán, así como en la zona metropolitana de la ciudad de Mérida, se han registrado elevados casos de cáncer de ovarios, mama y testículos, así como también se han encontrado rastros de plaguicidas en la leche materna (Cervera et al., 2017), esto como consecuencia de la exposición directa o indirecta a los plaguicidas (Lizárraga, 2014). En 2014 se realizó un estudio para detectar concentraciones de plaguicidas organoclorados en muestras de leche materna de mujeres lactantes en 3 zonas rurales del estado, clasificándose en zona sur (agrícola), zona norte (área metropolitana) y zona nororiente (zona costera) las mayores concentraciones de identificaron en la zona metropolitana con un valor de 18.43 ppm de heptacloro epóxido, en la zona agrícola presentó valores de 2.10 ppm de dieldrin y finalmente en Maxcanú el nivel máximo encontrado fue de 0.127ppm de endrin aldehído (Polanco. et al., 2017). Otro estudio (Polanco et al., 2017) consistió en detectar concentraciones de plaguicidas en muestras de sangre de mujeres con cáncer cervicouterino, la zona de estudio se dividió en zona nororiente(metropolitana), zona sur (agricultura) y zona norponiente(ganadera). Las concentraciones más altas se identificaron en la zona ganadera con un valor de 7.35ppb de endosulfan I, seguido de la zona agrícola con un valor de 1.26 ppb de 4'DDE, un metabolito del compuesto DDT que es un plaguicida de la clase organoclorado. En la zona metropolitana se encontraron las concentraciones más altas con un valor de 18.43ppb de heptacloro epóxido y el dieldrin en el 90% de las muestras (Polanco. et al., 2017). El método de detección utilizado fue el de CG-ECD.

En sistemas lagunares como los de Celestún y Dzilam Bravo, ubicados en la zona norponiente de la zona costera de Yucatán, se han reportado concentraciones de Σ HCHs y Drines, que son POCL's, que excedían el PEL de la NOAA, cabe señalar que estos dos últimos sistemas lagunares se encuentran ubicadas en zonas donde no existe actividad agrícola (Gold Bouchot et al., 2005). Estos plaguicidas también se han detectado en sedimentos y crustáceos en Río Lagartos y en Chelem, localizados en la zona nororiente y norte de la zona costera de Yucatán, en este último se encontraron altas concentraciones del plaguicida DDT, un metabolito del compuesto Σ DDT que es un plaguicida de la clase organoclorado (Ardisson et al., 2012). En cenotes ubicados en las comunidades de Celestún y Buctzotz, los plaguicidas han tenido un impacto sobre la fauna silvestre en donde se han detectado alteraciones reproductivas en el metabolismo de los peces debido a la presencia de DDT, endosulfan y heptacloro (Chi et al., 2011).

Un estudio en 40 municipios en el interior del estado, se encontró presencia de diversos plaguicidas organoclorados en el agua potable (Heredia et al., 2017).

En 2012 se inició el proyecto denominado “Evaluación de la Calidad del Agua Subterránea que subyace a la ciudad de Mérida y su impacto en la zona costera”, financiado por el Fondo Sectorial CONAGUA-CONACYT. En este proyecto se estableció una red de pozos de observación a lo largo de un transecto conformado por varios municipios que conurban el transecto Mérida-Progreso y se han monitoreado desde el 2012. Se ha establecido la periodicidad de los monitoreos en base a las precipitaciones presentes durante el año siendo 3 temporadas las más relevantes: Estiaje, lluvias y nortes (Alcaraz et al., 2013). Los estudios realizados incluyen la calidad del agua por elementos traza, coliformes, metales pesados, fisicoquímicos por mencionar algunos y la determinación de plaguicidas.

1.2.-Justificación.

Debido a los resultados de estudios anteriores donde se demuestra que existen concentraciones elevadas de plaguicidas en el agua subterránea donde se practica la actividad agropecuaria y debido a la vulnerabilidad del acuífero kárstico de Yucatán, única fuente de abastecimiento para consumo humano, es necesario dar seguimiento al monitoreo de la presencia de los plaguicidas en el agua subterránea del transecto Mérida-Progreso, para caracterizar el impacto del uso de éstos agroquímicos en el recurso hídrico y conocer la evolución de las concentraciones de plaguicidas en el agua subterránea han incrementado o disminuido.

1.3.- Objetivos

1.3.1.-Objetivo general.

Evaluar la distribución espacial y temporal a lo largo del transecto Mérida-Progreso, Yucatán, mediante herramientas de análisis estadístico y mapas realizados en SIG's para describir el comportamiento de las concentraciones de POCL's y POF's en el agua subterránea somera del acuífero kárstico.

1.3.1.1.-Objetivos específicos.

- Determinar, cuantificar y evaluar el comportamiento espacio temporal de la presencia de plaguicidas organoclorados \sum DDT (DDT, DDD, DDE) y \sum HCH's (α -HCH, β -HCH, γ -HCH y δ -HCH) así como los organofosforados (Dimetoato, paratión metílico y sulfotep) en muestras de agua subterránea somera durante la temporada de estiaje, lluvias y nortes.

- Establecer el marco hidrogeológico de referencia para definir la dirección de flujo durante el periodo de estudio.
- Relacionar los resultados de las concentraciones de los plaguicidas detectados con la composición química inorgánica del agua subterránea somera a través de herramientas de análisis estadístico.
- Establecer si las concentraciones encontradas de los plaguicidas analizados cumplen con la normatividad Canada Drinking Water Standards and Criteria, EPA y Unión Europea y la NOM-127-SSA1-1994 para los POF's y POCL's.

CAPÍTULO 2.- MARCO TEÓRICO DE REFERENCIA.

2.1.- Agua subterránea y acuífero.

Se conoce como agua subterránea a la que se encuentra debajo de la corteza terrestre y se mueve a través de la zona saturada llenando espacios porosos de rocas, arena, grava y otros materiales que conforman el subsuelo (Price, 2003). A las capas de roca o de material no consolidado lo suficientemente poroso para almacenar agua y con la permeabilidad necesaria para permitir que el agua fluya a través de ellas en cantidades económicas y de calidad deseable se le denomina acuífero (Price, 2003). En un acuífero la relación entre los intersticios, interconexión y arreglos están dados por su estructura geológica. La geología del medio subterráneo controla el movimiento y almacenamiento del agua subterránea. En los acuíferos libres, el agua tiene una superficie libre donde la presión hidrostática es igual a la presión atmosférica, llamado nivel freático, que constituye la frontera entre la zona no saturada o de aireación y la saturada o freática. El nivel freático varía durante el año abatiéndose por extracciones o por descargas a otros cuerpos de agua o recuperándose a través de la recarga de agua por de la precipitación o intrusión de flujos subterráneos por ríos o corrientes de agua superficiales o subterráneas (Pulido, 1993).

2.2.-Acuífero kárstico de Yucatán y la contaminación del agua subterránea.

El subsuelo de Yucatán se encuentra formado por rocas calizas de diferentes características y depósitos de litoral. La alta permeabilidad de las rocas del subsuelo de Yucatán es el resultado de su porosidad, del grado de fracturamiento y la presencia de conductos de disolución (Perry et al, 1989). Los conductos de disolución presentes en la roca carbonatada son el producto de la reacción de carbonato de calcio y la acidez del agua de lluvia y se le conoce como karstificación, el cual propicia que el almacenamiento y el movimiento de agua se presente a través de oquedades, cavernas y una red de cavidades interconectadas entre sí (Sawyer et.al., 2003). La roca caliza al disolverse forma espacios intersticiales los cuales facilitan el paso de contaminantes hacia el agua subterránea. El transporte de los contaminantes es muy rápido en este tipo de medio geológico (Ford, 2008)

2.2.1-Dirección de flujo del agua subterránea.

Las características del acuífero kárstico en Yucatán son propicias para el movimiento de contaminantes los cuales pueden extenderse a grandes distancias (Carballo et al., 2015). El movimiento de un contaminante a través de un sistema natural se le denomina transporte de contaminantes y a los procesos que intervienen en su traslado se les llama mecanismo de transporte (Price, 2003). Los mecanismos que intervienen en el en el movimiento de contaminantes pueden ser

por advección y dispersión (Price, 2003). El primero se presenta cuando el contaminante se mueve por efecto de la velocidad del agua subterránea, por lo que se desplaza en una misma dirección. El segundo se presenta cuando un pequeño volumen de contaminante se introduce de forma instantánea en un punto determinado de un acuífero, este volumen no mantendrá su volumen ni su concentración inicial. Debido a la difusión molecular; cuando el soluto tiende a desplazarse por diferencias de concentración desde las regiones donde se encuentra mayor a menor concentración, y a la dispersión mecánica, que es el proceso de diseminación y dilución de contaminantes (Price, 2003).

El primer modelo de flujo regional realizado en la península de Yucatán fue reportado por Villasuso y Méndez (2000) en el que se contempla un carácter radial del flujo subterráneo a partir de las zonas de mayor elevación en el centro de la península hacia la costa.

2.3.-Características fisicoquímicas del agua subterránea.

Las características fisicoquímicas del agua subterránea permiten definir sus diferentes usos. Existen parámetros fisicoquímicos que permiten caracterizar la calidad del agua subterránea como son: Temperatura, pH, C.E., O.D., O.R.P., la alcalinidad y la cuantificación de los iones mayoritarios (Pérez,2008). La determinación de estos parámetros es necesaria ya que el paso del tiempo genera cambios en ellos como indicadores de la calidad del agua, por lo que la medición en laboratorio no sería representativa(Pérez,2008). Esta información es básica ya que los parámetros de alcalinidad se modifican por algunos carbonatos y los cambios en las condiciones redox son una representación de la precipitación de óxidos (Pérez, 2008). Estos parámetros se pueden relacionar con las concentraciones de plaguicidas.

- La temperatura del agua subterránea, en un punto y momento determinado, representa un estado de equilibrio entre los "aportes" y las "extracciones" caloríficas en ese punto. La distribución espacial de temperaturas en un acuífero depende de la conductividad térmica e hidráulica del medio, de la relación longitud/profundidad de la cuenca. configuración del nivel freático, distribución de la temperatura ambiente respecto a las zonas de recarga y descarga, entre otros. La temperatura de las aguas subterráneas es muy poco variable.
- El pH influye en muchos procesos químicos y biológicos de las aguas subterráneas naturales (equilibrio carbonatado. procesos redox. etc.). Es fácilmente alterable por lo que su determinación debe hacerse en el momento de la toma de muestra. La influencia del pH en la adsorción de los plaguicidas depende de la naturaleza de los compuestos y tipos de enlaces involucrados en la adsorción. En las prácticas agrícolas, se modifica el pH del suelo (López et.al.,1992).

- La C.E. expresa la capacidad de transportar corriente eléctrica. Se relaciona con la actividad iónica total y ésta a su vez es afectada por la temperatura la cual al aumentar genera un incremento en la conductividad eléctrica. Se mide en $\mu\text{S}/\text{cm}$. Como consecuencia de su contenido iónico. el agua se hace conductora de la electricidad (Freeze y Cherry, 1979).
- El O.D. en el agua indica una reciente exposición del agua a la influencia atmosférica éste puede estar en mg/l o en %. El contenido en oxígeno disuelto sirve como indicador de las condiciones bioquímicas del agua en un lugar y momento determinado (Freeze y Cherry, 1979).
- El O.R.P. permite caracterizar las condiciones del agua y está relacionado con el pH. La oxidación acidifica al medio y la reducción reduce su pH. Es positivo cuando se produce una oxidación y negativo cuando se produce una reducción (Freeze y Cherry, 1979).
- La alcalinidad se define como la suma de equivalentes en forma de base que reaccionan con ácido fuerte. Están presentes en formas de carbonatos, bicarbonatos, hidróxidos, silicatos, boratos, entre otros. Este parámetro sufre alteraciones al entrar en contacto con la atmósfera por lo que conviene realizar su medición en campo para evitar interferencias. Para la determinación de la alcalinidad en campo se utiliza el método de titulación de Gran cuyo principio consiste en que cuando el pH tiende a 4.3, punto de equivalencia, los bicarbonatos (HCO_3^-) se transforman en ácido carbónico (H_2CO_3) (Freeze y Cherry, 1979).

2.3.1.-Iones mayoritarios en el acuífero.

Los iones mayores se conocen como aquellos con mayor presencia en las aguas subterráneas y permiten caracterizarla, clasificarla en familias y estimar el impacto a la calidad de los cultivos y los riesgos a la salud de acuerdo a sus concentraciones (Perez, 2008). Los iones mayoritarios que generalmente se encuentran en las aguas subterráneas son los siguientes: Ca^{+2} , Na^+ , Mg^{+2} , K^+ , SO_4^{-2} , HCO_3^- , Cl^- , NO_3^- y dureza. La presencia de estos iones nos permite conocer la interacción agua-medio geológico, así como nos permite identificar la prevalencia de las concentraciones de plaguicidas. Permiten en algunos casos el enriquecimiento de contaminantes orgánicos (Ansah, 2018).

- Ca^{+2} El calcio suele ser el catión principal en la mayoría de las aguas naturales debido a su amplia difusión en rocas ígneas. sedimentarias y metamórficas. La concentración de Ca^{+2} en el agua subterránea se resume con carbonatos. La concentración de Ca^{+2} varía con concentraciones entre 10 y 250 mg/l (Freeze y Cherry, 1979).
- Na^+ es liberado por la meteorización de silicatos y la disolución de rocas sedimentarias de origen marino. Una fuente importante de Na la constituyen los aportes de agua marina en regiones costeras. tanto por fenómenos de

intrusión en acuíferos costeros como por infiltración del agua de lluvia a la que se incorpora desde el mar. Las sales de Na son altamente solubles y tienden a permanecer en solución ya que no se producen entre ellas reacciones de precipitación. La presencia de sodio en cantidades elevadas es muy perjudicial para la agricultura ya que tiende a impermeabilizar los suelos, especialmente en zonas de drenaje deficiente (Freeze y Cherry, 1979).

- Mg^{+2} es menos abundante que el Ca^{+2} en las aguas naturales, procede de la disolución de rocas carbonatadas, evaporitas y de la alteración de silicatos ferromagnesianos, así como de agua marina. Los procesos de intercambio iónico influyen también en las concentraciones de Mg en aguas subterráneas. El Mg es retenido con preferencia al Ca^{+2} en suelos y rocas (Freeze y Cherry, 1979).
- K^{+} tiende a ser fijado irreversiblemente en procesos de formación de arcillas y de adsorción en las superficies de minerales con alta capacidad de intercambio iónico: por ello su concentración en aguas subterráneas naturales es generalmente mucho menor que la del Na. Sus concentraciones no suelen sobrepasar 10 mg/l, aunque en casos excepcionales pueden alcanzarse 100,000 mg/l (salmueras) (Freeze y Cherry, 1979).
- SO_4^{-2} procede del lavado de terrenos formados en ambiente marino, de la oxidación de sulfuros que se encuentran ampliamente distribuidos en rocas ígneas y sedimentarias, de la descomposición de sustancias orgánicas, entre otros. El ión sulfato está sometido a procesos de reducción especialmente en presencia de bacterias y de materia orgánica. La mayoría de las aguas subterráneas sulfurosas presentan contenidos apreciables de HS^{-} o H_2S . En aguas dulces la concentración normal de SO_4^{-2} puede variar entre 2 y 150 mg/l. En aguas salinas, puede llegar a 5000 mg/l y finalmente en salmueras. puede alcanzar hasta 200 000 mg/l (Freeze y Cherry, 1979).
- HCO_3^{-} constituyente mayoritario proviene del anhídrido carbónico (CO_2). En aguas con un pH menor a 8.3 predomina éste ión. En estas aguas la concentración varía de 50 a 400 mg/l o hasta 800 mg/l (Freeze y Cherry, 1979).
- El Cl^{-} está de manera natural en el aire como gas que al ser liberado reacciona al agua formando ácidos que son removidos y disueltos fácilmente por la lluvia. No forma sales de baja solubilidad, no se oxida ni reduce ni pasa a formar parte de los ciclos biogeoquímicos, Los valores de las concentraciones en el agua subterránea es muy variable desde menos de 10 mg/l hasta 3000 mg/l (Freeze y Cherry, 1979).

- El NO_3 presente en las aguas naturales está relacionado con el ciclo del nitrógeno. La mayor parte del nitrógeno aparece en forma gaseosa en la atmósfera, suelos y sustancias orgánicas. Pueden estar presentes en las aguas subterráneas bien como resultado de la disolución de rocas que los contengan, lo que ocurre raramente, por la oxidación bacteriana de materia orgánica. Su concentración en aguas subterráneas no contaminadas varía ampliamente, aunque no suele sobrepasar los 10 mg/l. Son indicadores de contaminación alcanzando elevadas concentraciones y presentando una estratificación clara con predominio de las concentraciones más elevadas en la parte superior de los acuíferos libres. El tipo de contaminación a la que es debida su presencia en el agua subterránea está relacionado con las actividades urbanas, industriales y ganaderas y muy frecuentemente, con carácter no puntual y con las prácticas de abonados intensivos inadecuados con compuestos nitrogenados. La concentración de nitrato en el agua de infiltración depende del tipo de fertilizante y, además, de la frecuencia, cantidad y modo de aplicación, así como del nitrógeno orgánico o inorgánico ya existente en el suelo, así como de su permeabilidad, grado de humedad, entre otros (Freeze y Cherry, 1979).
- La dureza depende del medio geológico que el agua ha atravesado en su camino al acuífero. Las concentraciones de Ca^{+2} y Mg^{+2} determinan la dureza total en términos de CaCO_3 (Freeze y Cherry, 1979).

2.4.-Propiedades y clasificación de los plaguicidas.

Las fuentes potenciales de contaminación por plaguicidas son sitios donde se aplican, mezclan, almacenan, cargan, disponen y limpieza derivada de actividades urbanas, industriales y agropecuarias. Según Geyikzi (2011), son muchos los daños que ocasiona la exposición a los mismos tales como:

- a) Daño indirecto a organismos.
- b) Generación de plagas secundarias.
- c) Organismos resistentes a los plaguicidas.
- d) Inclusión en la cadena alimenticia.

Las propiedades de los plaguicidas estudiados se resumen como a continuación se presentan en las tablas 1 y 2 según la ATSDR:

Tabla 1.- Propiedades de plaguicidas organofosforados del estudio. (Fuente: Agencia para sustancias tóxicas y registro de enfermedades).

Plaguicida	Nombre químico	Tipo	Cultivo afectado	Daño a la salud	Daño al ambiente	Persistencia en el ambiente
Paratión metílico	O,O-dimetil-O-(4-nitrofenil) fosforotioato	Insecticida y acaricida	Aguacate, calabaza, chile, ciruelo, cítricos, frijol, jitomate, mango, melón, pepino, soya, frijol, maíz	Neurotóxica	Sistema nervioso de animales acuáticos	4-6 semanas
Dimetoato	O,O-dimetil S-(N-metilcarbamoilmetil)-fosforoditioato,	Insecticida y acaricida	Frijol, Jitomate, melón, trigo	Neurotóxica	Neurotóxica	3 semanas
Sulfotep	C ₈ H ₂₀ O ₅ P ₂ S ₂	Insecticida y acaricida	Homópteros en hortalizas y ornamentales	Neurotóxica	Sistema nervioso de animales	7-8 semanas

Según el PAN (2018) solo el dimetotato se puede utilizar en concentraciones bajo vigilancia. Los demás plaguicidas ya se encuentran prohibidos y solo se permiten en caso de contingencia.

Tabla 2.- Propiedades de plaguicidas organoclorados del estudio. (Fuente: Agencia para sustancias tóxicas y registro de enfermedades).

Plaguicida	Nombre químico	Tipo	Plaga	Daños a la salud	Daños al ambiente	Persistencia en el ambiente
DDT, DDD, DDE	Diclorodifeniltricloroetano (C ₁₄ H ₉ Cl ₅) Diclorodifenildicloroetano (C ₁₄ H ₁₀ Cl ₄)	Insecticida	Vectores (Malaria, Paludismo), Insectos (Plaga agrícola)	Carcinógeno, Sistema reproductivo	Sistema nervioso de animales	2-15 años

HCH ($\alpha\beta\delta\gamma$)	Hexaclorociclohexano ($C_6H_6Cl_6$)	Insecticida	Insectos (Parásitos de animales y plaga agrícola)	Carcinógeno, Sistema endocrino	Sistema nervioso de animales	20-50 días
--------------------------------------	--	-------------	---	--------------------------------------	------------------------------------	------------

Según el PAN (2018) solo el δ -HCH y el γ -HCH se puede utilizar en concentraciones bajo vigilancia. Los demás plaguicidas ya se encuentran prohibidos y solo se permiten en caso de contingencia.

2.4.1-Plaguicidas organofosforados (POF's).

Los POF's son compuestos del fosforilo y/o tiofosforilo. La mayoría son derivados de esteres, por lo que pueden realizar con facilidad la hidrólisis (Sing B., 2006).

Se trata de compuestos, en general, marcadamente apolares, lo que significa que desde el punto de vista químico la mayoría tiene baja solubilidad, aunque con grandes diferencias de un compuesto a otro, desde el punto de vista biológico tienden a disolverse en grasas. Por tal motivo, la piel con una importante capa de tejido con elevado contenido en lípidos puede constituirse en una importante vía de entrada. La estabilidad de los organofosforados depende del pH del medio; a pH alcalino se descomponen, lo que puede ser utilizado para destruirlos (Obiols, 1999).

Una vez absorbidos, los POF's y sus metabolitos se distribuyen rápidamente por todos los órganos y tejidos, aunque las concentraciones más elevadas se alcanzan en el hígado y los riñones, antes de ser eliminados de manera prácticamente total por la orina y las heces. No obstante, los compuestos más lipofílicos pueden almacenarse en pequeña proporción en los tejidos grasos y el tejido nervioso, de donde pueden ser posteriormente liberados (Obiols, 1999).

Los POF's son poco persistentes en el ambiente, por lo que sus efectos se observan a corto plazo (Badii y Varela, 2008). La interacción plaguicida-suelo-agua es muy importante por el impacto ambiental que genera, sobre todo en áreas donde un porcentaje considerable del producto llega al suelo o a cuerpos de agua, pueden ser degradados biológica y químicamente en forma rápida en las plantas, animales y en el suelo. Generalmente son degradados mediante hidrólisis. La tasa de transformación química y bioquímica puede depender de factores como la naturaleza del compuesto, método de aplicación, estado de desarrollo del cultivo, clima y propiedades fisicoquímicas del compuesto.

2.4.2.-Plaguicidas organoclorados (POCL's).

Los contaminantes orgánicos persistentes (COP) pertenecen a dos subgrupos: los hidrocarburos poliaromáticos y los hidrocarburos halogenados, por lo general estos últimos contienen uno a más átomos de halógenos (cloro o bromo) unidos a átomos de carbono. Son de alta toxicidad para los insectos (Sánchez, 1984), son poco reactivos, (resisten a la degradación biológica y fotolítica), lo que les confiere una característica de persistencia. De este modo una vez liberados al ambiente, su descomposición ocurre en tiempos relativamente largos. Lo anterior es debido a que sus estructuras químicas son muy estables y se degradan lentamente bajo condiciones ambientales extremas. Los plaguicidas organoclorados forman parte de los COP y entre los compuestos más persistentes y su duración en el agua, destacan el toxafeno (11 años), el DDT (30 años), endrín (10 años), clordano (8 años), dieldrín (7 años), aldrín (5 años), heptacloro (4 años) y lindano (2 años), (Calva, 1998). En cuanto a su toxicidad, son altamente tóxicas, mutagénicas, teratogénicas y alteran una gran variedad de actividades metabólicas y reproductivas tanto al hombre como a la mujer (Goldberg, 1995). Estos compuestos tienen la característica de tener una baja solubilidad en el agua y una alta solubilidad en lípidos. Además, poseen baja presión de vapor, siendo por tanto volátiles. Su volatilización es más rápida en los climas tropicales y más lentos en los fríos (Albert, 2005). Debido a su solubilidad en la grasa, provoca su acumulación principalmente en los tejidos adiposos, hígado, riñones, cerebro, etc., de los seres vivos y dificulta la excreción por vía urinaria al ser poco solubles en agua. Por esta razón genera biomagnificación que consiste en el aumento continuo de las concentraciones de estas sustancias en los sucesivos eslabones de la cadena alimentaria (Escolástico, 2005).

2.5.- Mecanismo de toxicidad de los plaguicidas organoclorados y organofosforados.

Para los seres humanos y el medio ambiente los plaguicidas organoclorados y sus metabolitos han sido asociados con potencial de bioacumulación, disfunciones inmunológicas, disrupción endocrina, mutagenicidad, defectos reproductivos y carcinogenicidad; así como con mortalidad de organismos y microorganismos acuáticos (Preston, 2002). Los principales efectos adversos asociados con la sobreexposición a plaguicidas organoclorados en seres humanos son hiperactividad del sistema nervioso central (por ejemplo, dolor de cabeza, mareo, parestesias, temblor o convulsiones) y en intoxicaciones agudas la muerte por paro respiratorio (Martínez y Gómez, 2007).

“El mecanismo de toxicidad de los plaguicidas organofosforados en los insectos y mamíferos es a través de la inhibición de la actividad de la enzima acetilcolinesterasa, debido a la formación de un enlace directo entre la enzima y el plaguicida (fosforilación), que produce un aumento de la acetilcolina en la sinapsis

del nervio, zona de transferencia de información de una neurona a otra, con los consiguientes signos clínicos de toxicidad (Ragnarsdottir, 2000)”.

El uso indiscriminado de los plaguicidas trajo como consecuencia dos fenómenos; la resistencia de las especies a los plaguicidas y la acumulación de residuos en el ambiente. Estos pueden permanecer en el ambiente hasta por 30 años como en el caso del DDT, esta característica propicia su incorporación a la cadena trófica, la acumulación en los tejidos grasos, humano y animal, así como la biomagnificación (Escobar, 2010). Las fuentes de contaminación por plaguicidas en el medio ambiente pueden ser de dos tipos directa e indirecta, la primera se relaciona principalmente con las actividades agrícolas y sanitarias, la indirecta hace referencia a la industria de síntesis y transformación así como también a las condiciones climáticas (Verdes, 1990) pero en ambas interviene la acción antropogénica.

2.6.-Reacciones de transformación de los plaguicidas.

Los plaguicidas incurren en reacciones comunes de transformación y algunos de estos son la reducción, la oxidación, la hidrólisis, entre los más importantes. Estas reacciones pueden degradar a los plaguicidas organofosforados en muchos subproductos, algunos podrían ser más tóxicos que el compuesto original y otros inofensivos (Manzanilla et al., 1997). Asimismo, la transformación de los plaguicidas puede favorecer la migración de metabolitos hacia la columna de agua subterránea, debido al cambio de polaridad y afinidad por el suelo (Narváez et al., 2012). Las reacciones de acoplamiento oxidativo están influidas por catalizadores abióticos (productos químicos inorgánicos, arcilla, etc.) y enzimas vegetales y microbianas (Manzanilla, 1997). La actividad de los microorganismos presentes en suelo juega un papel relevante en la degradación de los plaguicidas (Arias et al., 2008). Algunas propiedades del sistema suelo-agua como la temperatura, el pH, la conductividad y el potencial de óxido-reducción, alteran la interacción de los plaguicidas con los sedimentos y favorecen su liberación hacia la columna de agua (Ragnarsdottir, 2000). El pH altera el carácter iónico de numerosos compuestos orgánicos y su solubilidad; el potencial redox afecta la estabilidad química de las sustancias, lo que conduce a cambios en la afinidad por el sedimento (Narváez et al., 2012).

2.7.- Procesos que definen el destino de los plaguicidas en el ambiente.

La presencia de los plaguicidas en el suelo tiene diversas fuentes. La primera y principal es debido a la aplicación directa al suelo y cuando se aplican en las partes aéreas de las plantas. En menor proporción, pueden llegar también por medio de restos vegetales que quedan en el suelo al recolectar el cultivo, o de restos suspendidos en la atmósfera y que son transportados por el viento y la lluvia (Cruz-Guzmán, 2007). La presencia de los plaguicidas en el suelo también depende de otros factores, como la fórmula y la presentación del producto (líquido, polvo, gel,

gas, etc.), así como de la técnica de aplicación (aérea, terrestre, etc.). Los vientos fuertes, las temperaturas altas y los terrenos poco estables favorecen el arrastre del producto.

El comportamiento de los plaguicidas en el medio ambiente comprende diferentes mecanismos de transporte: la adsorción-desorción, lixiviación, escorrentía, volatilización, y la descomposición o degradación química y biológica por plantas y microorganismos (Navarro y Barba, 1996). En la figura 2 se ilustran los posibles mecanismos de transporte y transformación de los plaguicidas en el ambiente, desde la fuente emisora del plaguicida hasta los puntos donde existe exposición para el ser humano o medio ambiente. El transporte ambiental involucra movimientos de gases, líquidos y partículas sólidas dentro de un medio determinado y a través de las interfaces entre el aire, el agua, sedimento, suelo, plantas y animales.

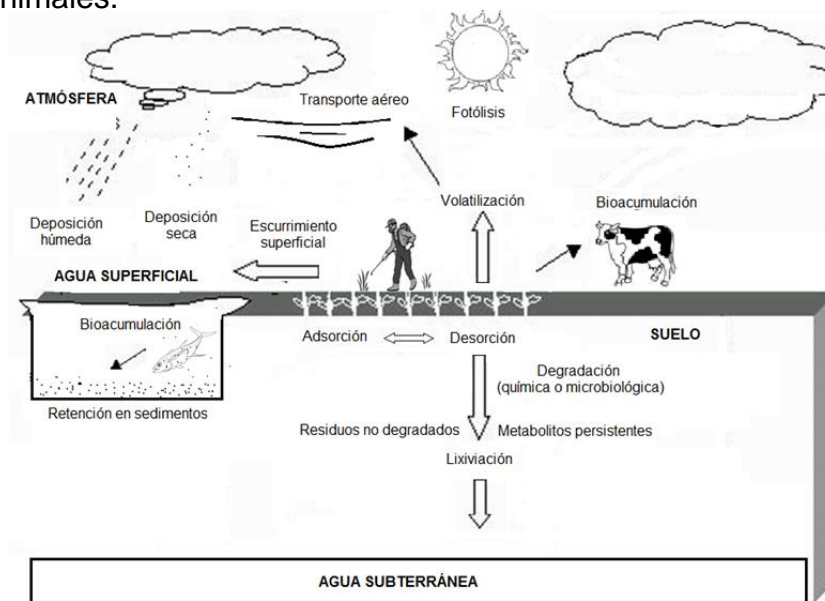


Figura 2.-Transporte de plaguicidas en el medio ambiente (Fuente: Cruz Guzmán, 2007)

Los mecanismos de transporte de plaguicidas en el medio ambiente se describen a continuación:

- Adsorción-desorción: Proceso dinámico por el cual las moléculas están continuamente pasando de la superficie del suelo a la solución y viceversa. La adsorción del plaguicida al suelo consiste en su acumulación en la interface sólido-agua o sólido-aire, la desorción el proceso inverso. La adsorción afecta al resto de los procesos que influyen en el comportamiento del plaguicida en el suelo, determinando su movimiento, actividad biológica

y persistencia, ya que normalmente hace que el plaguicida no esté disponible para su transporte o degradación (Cruz-Guzmán, 2007). La retención de los plaguicidas en los suelos depende de las características físico-químicas de las moléculas y de las propiedades del suelo, en particular, de sus diferentes constituyentes (Madrigal-Monarez, 2004). En cuanto a la desorción, esta puede ser total, en cuyo caso se trata de la adsorción reversible, o puede no serlo en gran medida, hablando en este caso de la adsorción irreversible. Estos mecanismos son también esenciales en la evaluación de los riesgos de transferencia hacia las aguas superficiales y subterráneas (Wauchope, 2002).

- Lixiviación: La presencia de los plaguicidas en el agua subterránea se debe principalmente a la lixiviación a través del suelo. El transporte de solutos en el suelo se produce por medio del flujo del agua y está influenciado por la adsorción. Una vez que los plaguicidas están en el ecosistema acuático pueden ser transportados en el agua por advección o por dispersión, que involucra la mezcla de estas sustancias en el agua donde experimentan reacciones físicas, químicas o biológicas. Otras características que podrían influir en la lixiviación de los plaguicidas es el volumen de las precipitaciones, la profundidad de las aguas subterráneas, la cubierta vegetal y el modo de aplicación de los mismos (Levanon et al., 1993).
- Escorrentías: Es el movimiento de los plaguicidas en agua sobre una superficie inclinada. Entre las rutas de entrada está el arrastre, infiltración y erosión de los suelos, principalmente de los agrícolas que fueron rociados con plaguicidas, el lavado de dichos suelos hace que estos alcancen los ríos y ecosistemas costeros y marinos (Calva y Torres, 1998). También está el agua utilizada para lavar el material de rociado y que es vertida en estanques, ríos y lagunas; otra ruta es a través de la precipitación proveniente de la atmósfera o por transporte atmosférico (OPS, 2004).
- Volatilización: Consiste en el paso del plaguicida de la fase líquida a la fase gaseosa, a través de la cual puede transportarse a lugares muy alejados del lugar de aplicación, este fenómeno se da principalmente al momento de la aplicación (Cruz-Guzmán, 2007). También desde el agua puede contaminarse la atmósfera, ya que la mayoría de estos compuestos son poco solubles en agua por lo que tienden a situarse en la interfase agua-aire (Verdes, 1990). Sin embargo, una vez en la atmósfera, los compuestos pueden ser depositados en el suelo o vertidos en los cuerpos de agua por la precipitación pluvial. En este caso los organismos expuestos pueden ser organismos terrestres y acuáticos (OMS/OPS, 1979).
- Descomposición química y biológica: En la descomposición química intervienen los procesos de oxidación, reducción, hidroxilación, de alquilación, rotura de anillos, hidrólisis, hidratación (Sánchez y Sánchez, 1984). Puede ocurrir en la fase acuosa o en los componentes del suelo (arcilla y materiales orgánicos). La degradación de los plaguicidas también se ve inducida por la radiación solar (foto descomposición), en la cual influyen factores como la presencia de catalizadores fotoquímicos, intensidad y tiempo de exposición a la radiación (Navarro y Barba, 1996). La mayoría

de los plaguicidas se transforman principalmente por reacciones bioquímicas como resultado de la acción de los organismos vivos en el suelo. En general la degradación de los plaguicidas por los microorganismos está relacionada con la temperatura y la humedad (Verdes, 1990).

2.8.-Técnicas de detección de plaguicidas en muestras de agua.

El análisis de plaguicidas involucra la identificación y determinación de concentraciones de analitos en muestras de agua. El análisis requiere un proceso de extracción y concentración para obtener un extracto simultáneo con el método analítico a utilizar. Previo a la obtención del extracto, se realiza la toma de la muestra en campo, la cual se almacena en una botella de vidrio color ámbar de 1 L. La botella debe ser lavada con un procedimiento específico para almacenar muestras para análisis cromatográfico a fin de evitar contaminar la muestra con impurezas que pudieran contener.

Para la detección de concentraciones de plaguicidas en leche de consumo, se emplea una metodología mediante cromatografía de gases y extracción en fase sólida, que fue empleada para determinar residuos de organofosforados. En dicha metodología de análisis, se obtuvieron porcentajes de recuperación cercanos al 100% y límites de detección inferiores a 20 µg/L para 13 plaguicidas analizados. Este método presentó ventajas relevantes en comparación con metodologías convencionales de extracción líquido-líquido por su alta sensibilidad a la hora de analizar el analito (Romero Blanco et al, 2004).

En Brasil se determinaron concentraciones de plaguicidas en muestras de agua superficial y subterránea con el método basado en la micro extracción de fase sólida; conocido como SPME, seguido del CG-MS, el cual fue desarrollado para la detección simultánea de 16 plaguicidas de 7 grupos químicos (Menezes et.al., 2010). La validación del método dio como resultado un coeficiente de correlación lineal de 0.9992 a 0.9998, lo cual hace el método confiable para la extracción de las concentraciones de los plaguicidas.

La SPE es una de las más atractivas e interesantes para el aislamiento y concentración de analitos ya que es la más empleada para el tratamiento de muestras por CG. La SPE consiste en pasar una muestra diluida a través de un cartucho, que contiene de relleno un material que extrae selectivamente el analito de interés, desechando así los compuestos que pueden producir inferencias en el análisis (Valls, 2004).

Una de las técnicas para el análisis de compuestos orgánicos es la CG que permite separar los componentes de una muestra debido a su diferente afinidad entre dos fases, una estacionaria (sólido) y otra móvil (un gas como el helio o nitrógeno) (Sawyer C., 2003).

2.9.- Condiciones que influyen en la presencia de plaguicidas en el agua subterránea.

La actividad agrícola a través del riego generalmente constituye un medio de contaminación difusa que influye en el deterioro de la calidad de las aguas. Los plaguicidas pueden llegar a los diferentes ecosistemas acuáticos por procesos como la escorrentía, lixiviación, por mencionar algunos (Orta,2002). Las aguas que fluyen sobre la corteza terrestre, ya sea por precipitación, irrigación u otras fuentes y que se infiltra en el manto acuífero, en su avance disuelven los plaguicidas presentes en el suelo. Por otra parte, en su movimiento tanto el agua como el viento erosionan los suelos y arrastran consigo partículas, las cuales llevan plaguicidas absorbidos (Criswell,1998), que una vez en el agua, se disuelve.

La vulnerabilidad de un ambiente acuático a un compuesto químico depende de varios factores tales como:

- Propiedades físico – químicas del compuesto y de sus productos de degradación.
- Duración y tipo de entrada.
- Propiedades del ecosistema (Rand,1995).

2.10.-Sistema de Información Geográfica y la gestión de plaguicidas.

Los SIG, son una herramienta en el campo de investigación, cuya utilidad se ha incrementado rápidamente e implican el desarrollo de aplicaciones acompañadas de tecnología computacional y moderna orientadas a la adquisición, almacenaje y procesamiento de información espacial, haciendo uso de conceptos y procedimientos geográficos (Bosque, 2000). En la actualidad estos sistemas son utilizados para el análisis de estrategias del uso sostenible de recursos naturales y para la evaluación del riesgo de la exposición humana a las sustancias contaminantes. Nos permite interpretar de manera visual el análisis de una base de datos de resultados obtenidos en campo. El uso de los SIG's nos permite representar el comportamiento de las concentraciones de plaguicidas en el agua subterránea a través de mapas de isoconcentraciones.

CAPÍTULO 3.-DESCRIPCIÓN DE LA ZONA DE ESTUDIO.

3.1.-Ubicación.

El estado de Yucatán está situado en el extremo norte de la Península del mismo nombre, en el sureste de la República Mexicana. Colinda al norte con el Golfo de México, al este y sureste con Quintana Roo y al oeste y suroeste con Campeche.

El estado yucateco posee una orografía plana, clasificada como llanura de barrera; sus suelos son rocosos o cementados. El tipo de suelo en la zona metropolitana es Leptosol (espesor reducido).

La zona de estudio abarca 1617.06 km² que se conforma por los municipios de Mérida, Progreso, Ucú, Ixil, Conkal, Mocochoá y Chicxulub como se observa en la figura 3.

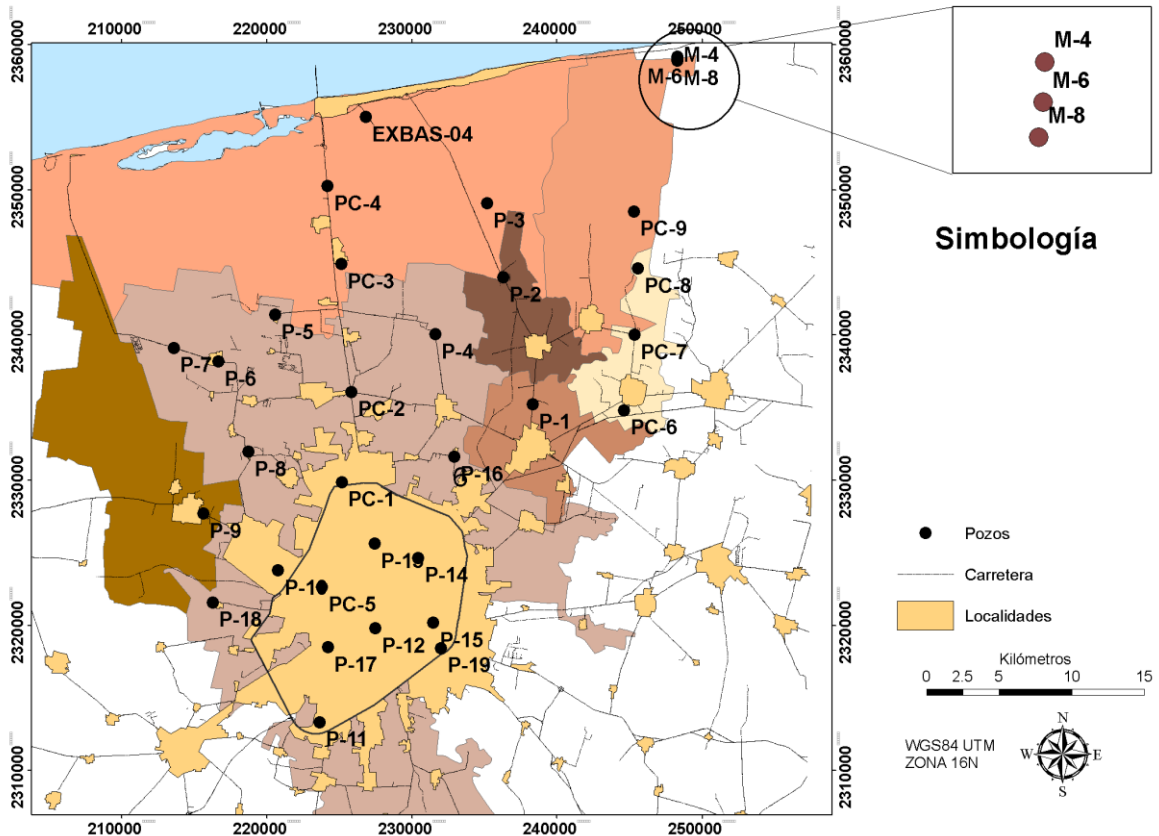
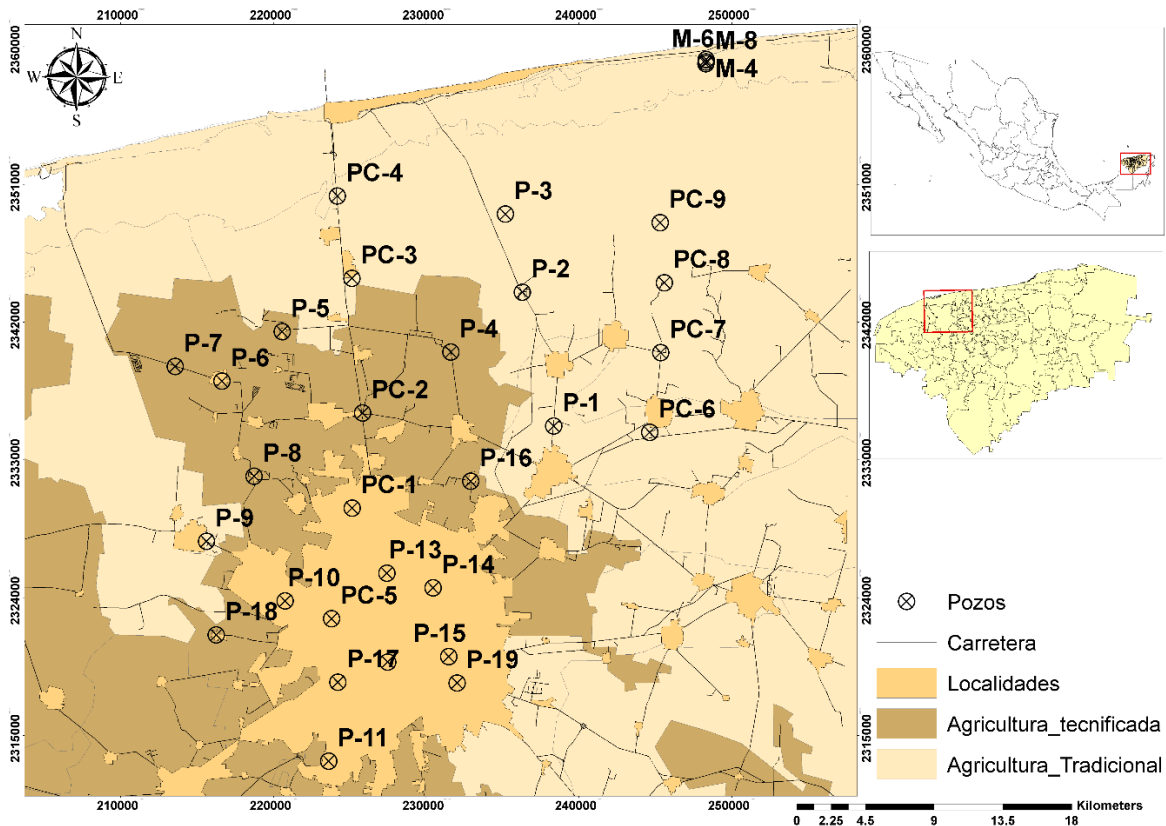


Figura 3.- Zona de estudio (Fuente: Elaboración propia con datos de CONABIO)

3.1.1.-Uso de suelo en la zona de estudio.

Las comisarías de los municipios que conforman la zona de estudio, ubicadas comúnmente hacia el norte y en la periferia de la zona urbana, se dedican principalmente a actividades agropecuarias y agrícolas (INEGI, 2017). Es usual encontrar ranchos ganaderos y plantíos de cítricos como en la zona de Sierra Papacal. En la figura 4 y en la tabla 3 se observa el uso de suelo en la zona de estudio.

El aprovechamiento del suelo en Yucatán de acuerdo a la explotación del terreno se clasifica en grandes rasgos en: agrícola, ganadero, silvícola, minero, pesquero, turístico, conservacionista, urbano y vial según datos de INEGI (2017).



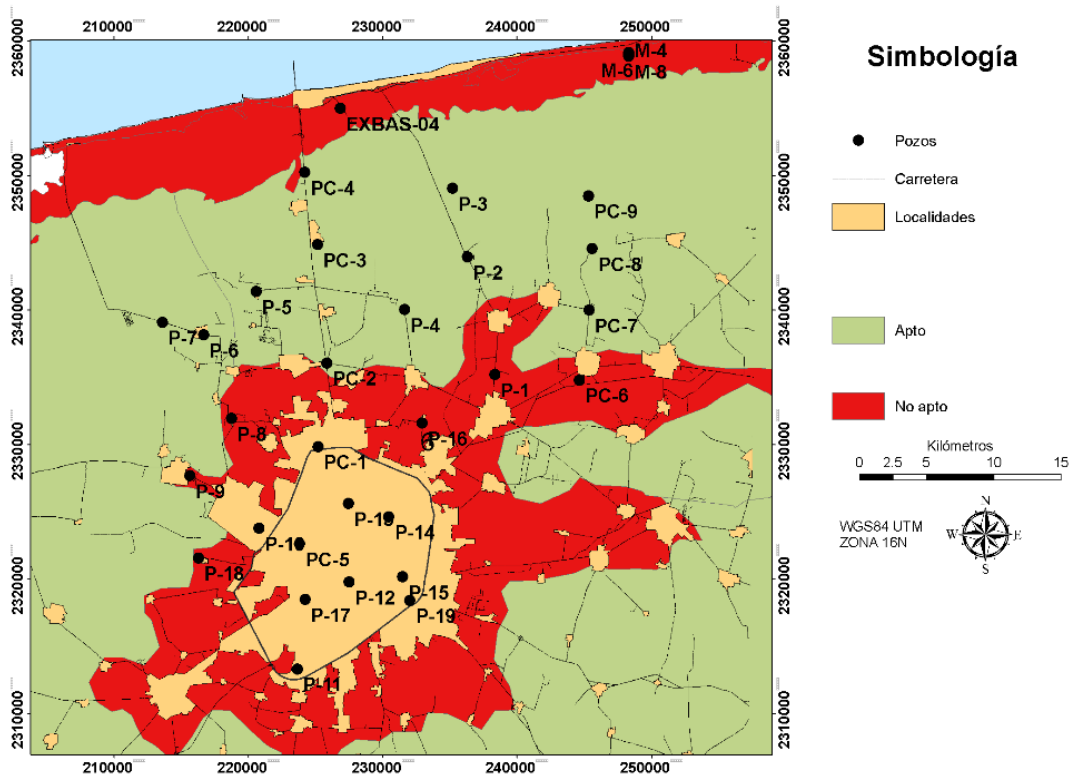


Figura 4.-Uso de suelo del transecto (Fuente: Elaboración propia con datos de INEGI, 2017)

Tabla 3.- Uso de suelo en la zona de estudio (Fuente: Elaboración propia con datos de INEGI 2017)

Actividad	Pozo
Agricultura tecnificada	P13 P14 PC5 P15 P17 P11 P12 P19
Agricultura tradicional	P10 P18 P9 P8 PC1 P16 P1 PC6 PC7 PC2 P6 P7 P5 P4 P3 PC4 PC8 PC9 P2 M6 M7 M8 EXBAS04
Ganadería	P10 P18 P9 P8 PC1 P16 P1 PC6 PC7 PC2 P6 P7 P5 P4 P3 PC4 PC8 PC9 P2 M6 M7 M8 EXBAS04

3.2. Clima.

El estado de Yucatán tiene 2 tipos de clima, el cálido subhúmedo que abarca el 90% de su territorio con temperatura anual fluctuante entre 24.6 y 27.7° C en promedio y el cálido semiseco que corresponde a la franja costera en el norte del Estado. En la zona de Mérida se presenta una mayor cantidad de agua precipitada, por lo que el

acuífero en la temporada de lluvias se recarga de manera más rápida, alcanzando aproximadamente 1200 mm de precipitación anual (CONAGUA, 2012).

Köppen en 1900 clasifico el clima con una identificación que abarca letras y números. En la zona de estudio se presenta la siguiente clasificación:

Tabla 4.- Clasificación del clima en el transecto según Köppen modificado por García

Clasificación	Descripción
$BS_o(h') (x')$	Árido cálido
$BS_I(h')_w$	Semiárido cálido
Aw_o	Cálido subhúmedo

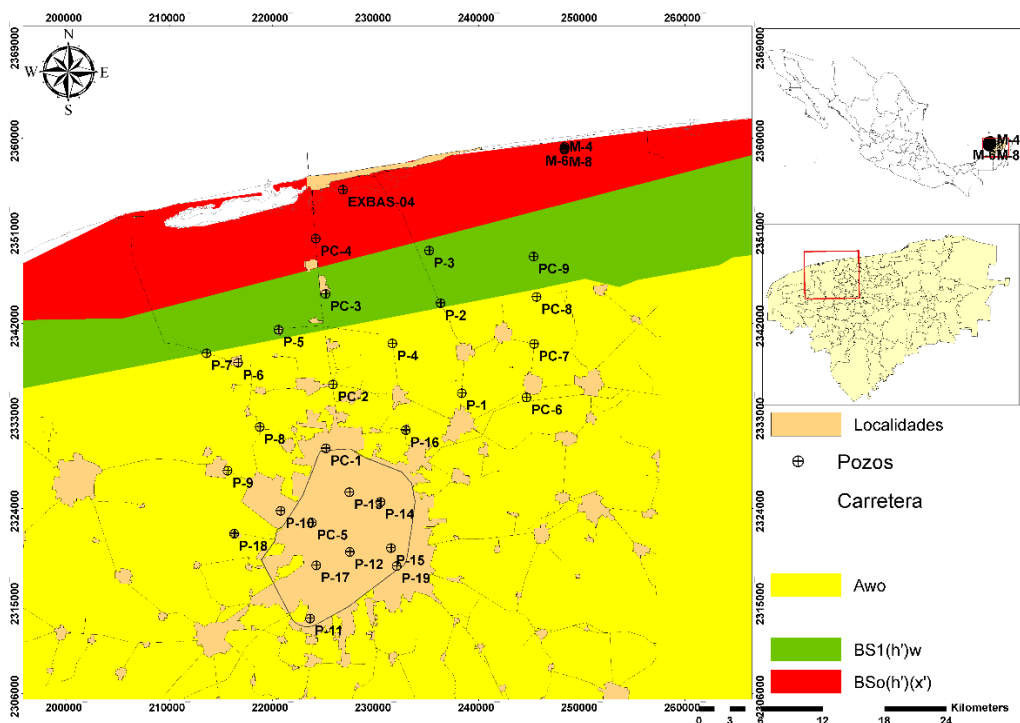


Figura 5.-Clasificación del clima en la zona de estudio (Fuente: Köppen modificado de García)

Al finalizar la primavera caen lluvias generalmente moderadas, que se aprovechan para las siembras; las cuales se les denomina lluvias orientales, por venir en su mayor parte con una inclinación desde ese punto cardinal y están acompañadas generalmente por vientos en esa dirección. Las lluvias son más abundantes en el sur y menos frecuentes en las costas, pues la escasez de árboles y brisas marítimas evitan en muchas ocasiones que las nubes se aproximen al litoral.

En el puerto de Progreso las precipitaciones son escasas comparadas con la zona de Mérida, esto se debe al clima que se presenta en la zona costera que es de tipo seco, aproximadamente se tiene un espesor de 690 mm de lluvia al año (CONAGUA, 2012).

Los principales fenómenos climatológicos que se presentan en el Estado están relacionados con la época del año; en invierno se pueden observar los nortes que vienen acompañados por vientos fuertes y bajas temperaturas (noviembre-febrero). En verano se observa el mayor porcentaje de lluvia (junio - octubre) debido a que está situado en la zona ciclónica del Caribe, la cual presenta ondas tropicales o huracanes, aportando un gran volumen de agua al acuífero. Finalmente, en los meses de abril y mayo se presenta un periodo relativamente seco con lluvias ocasionales (CONAGUA, 2012).

Según los datos de la estación climatológica de la CONAGUA 2018 las variaciones de temperatura y precipitación para las estaciones del observatorio de Mérida y Progreso para los años 1956-2018 se presentan en la figura 6:

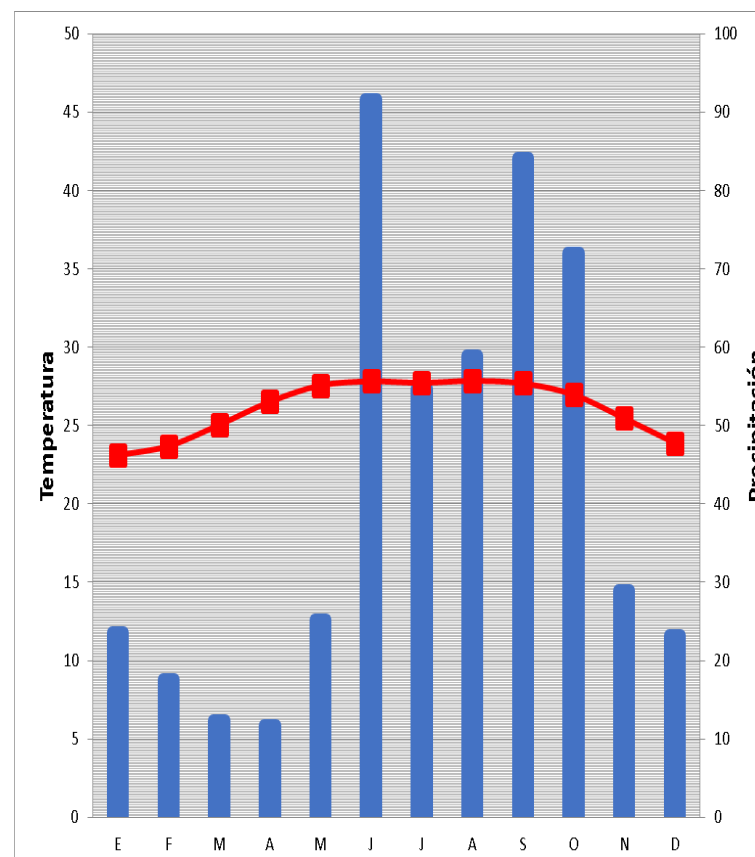
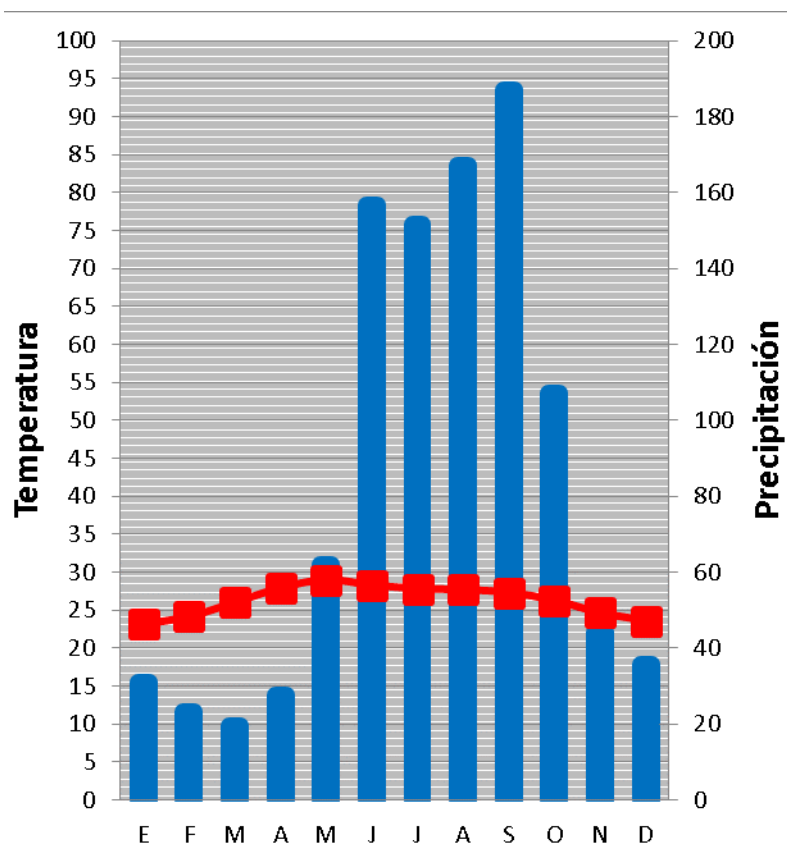


Figura 6.-Comparación de temperatura y precipitación del año 1961-2018 del observatorio Mérida y Progreso (Fuente: Elaboración propia con datos de CONAGUA, 2018)

3.3.-Hidrogeología.

En Mérida, el espesor del agua dulce es de aproximadamente 40 m de espesor. (Graniel *et al*; 1990) y los flujos preferenciales del agua ocurren en aquellos horizontes donde esta fracturado el suelo.

El subsuelo del área de estudio se encuentra formado por calizas de diferentes características y depósito de litoral en acuíferos kársticos, la alta conductividad hidráulica es una combinación de la permeabilidad hidráulica de la roca, y la permeabilidad ocasionada por el agua de lluvia, grado de fracturamiento y conductos de disolución (Perry. *et. al.*, 1990)

El agua subterránea se mueve de las zonas de mayor carga hidráulica a menor hidráulica; desde el sur del estado, dispersándose hacia el norte, noreste y noroeste.

El estado carece de cuerpos superficiales (ríos, lagos) debido al tipo de rocas de la superficie (karst); por otro lado, dispone de una red de corrientes subterráneas que se manifiestan a lo largo y ancho de la geografía estatal en grutas y aguadas llamadas cenotes y que, a nivel del manto freático, están conectados con otros flujos laminares subterráneos que desembocan en el océano (Graniel *et al.*, 2004).

Las costas de Yucatán se limitan al golfo de México, que en realidad son playas de bajo nivel sobre el mar constituido por bancos de arena, submarinos o visibles, que dificultan la navegación marítima notablemente (SEDUMA,2010). El litoral que separa al territorio estatal comienza desde el municipio de Celestún y culmina en los límites orientales de Rio Lagartos y Tizimín; con una longitud aproximada de 378 km, el 3,8% del total de litorales de México(SEDUMA;2010).

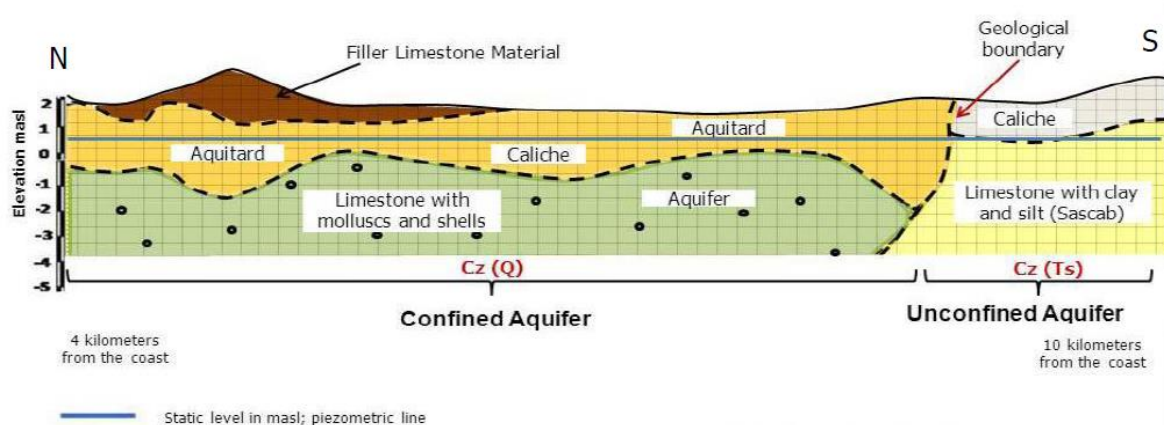


Figura 7.-Hidrogeología de la zona de estudio (Fuente: Reinsinger, 2013)

3.4.-Geología.

Fisiográficamente la península de Yucatán se caracteriza por una superficie kárstica originada por los procesos geológicos ocurridos en el Terciario; sin embargo, la falta de arcillas y margas del Terciario Superior sobre la caliza ha provocado que la lluvia se infiltre disolviendo la roca y formando un relieve denominado “karst” o kárstico (Villasuso & Méndez, 2000). Por lo tanto, no hay cursos de agua superficiales, las lluvias saturan el terreno, colman el bajo relieve y se infiltran en el subsuelo dando origen a las aguas subterráneas en cavernosidades complejas, sin dar lugar a que se formen corrientes superficiales (Graniel et al, 2004)

Con un escenario de erosión dentro de su ciclo geomorfológico, existen cavidades y conductos en las rocas calcáreas variando desde poros y fracturas, hasta grandes cavernas cuya profundidad va de los 12 a 30 m, el colapso de los techos de las cavernas ha formado numerosas depresiones llamadas “dolinas”, estas formaciones son conocidas como “reholladas” o “sumideros” cuando no poseen agua, y se les llama cenotes cuando el agua es visible. (Graniel *et al.* 1999).

Tabla 5.- Clasificación de tipo de suelo (Fuente: <https://sites.google.com/site/geohidrologia1234/Inicio/ci>)

Clasificación	Descripción
Regosol	Suelos poco desarrollados, constituidos por material suelto semejante a la roca.
Litosol	Suelos muy delgados, su espesor es menor de 10 cm, descansa sobre un estrato duro y continuo, tal como roca, tepetate o caliche.
Rendzina	Suelos poco profundos (10 - 15 cm) que sobreyacen directamente a material carbonatado (ejemplo roca caliza).

Debido a las condiciones geológicas imperantes, el acuífero es considerado como libre a excepción de una franja estrecha paralela a lo largo de toda la costa, lo que lo hace confinado (Perry *et al.*, 1989).

Debido a las características de gran conductividad hidráulica del medio geológico se tiene un gradiente hidráulico extremadamente bajo de 5 a 10 mm/km (Marín *et al.*, 1987; Marín y Perry, 1994). En las cercanías de Mérida el cuerpo de agua dulce

es de aproximadamente 40 m de espesor, sobreyace a agua de mayor contenido de sales que el agua marina actual (Graniel *et al.* 1999). En la figura 8 y en la tabla 5 se observan los tipos de suelo en la zona de estudio.

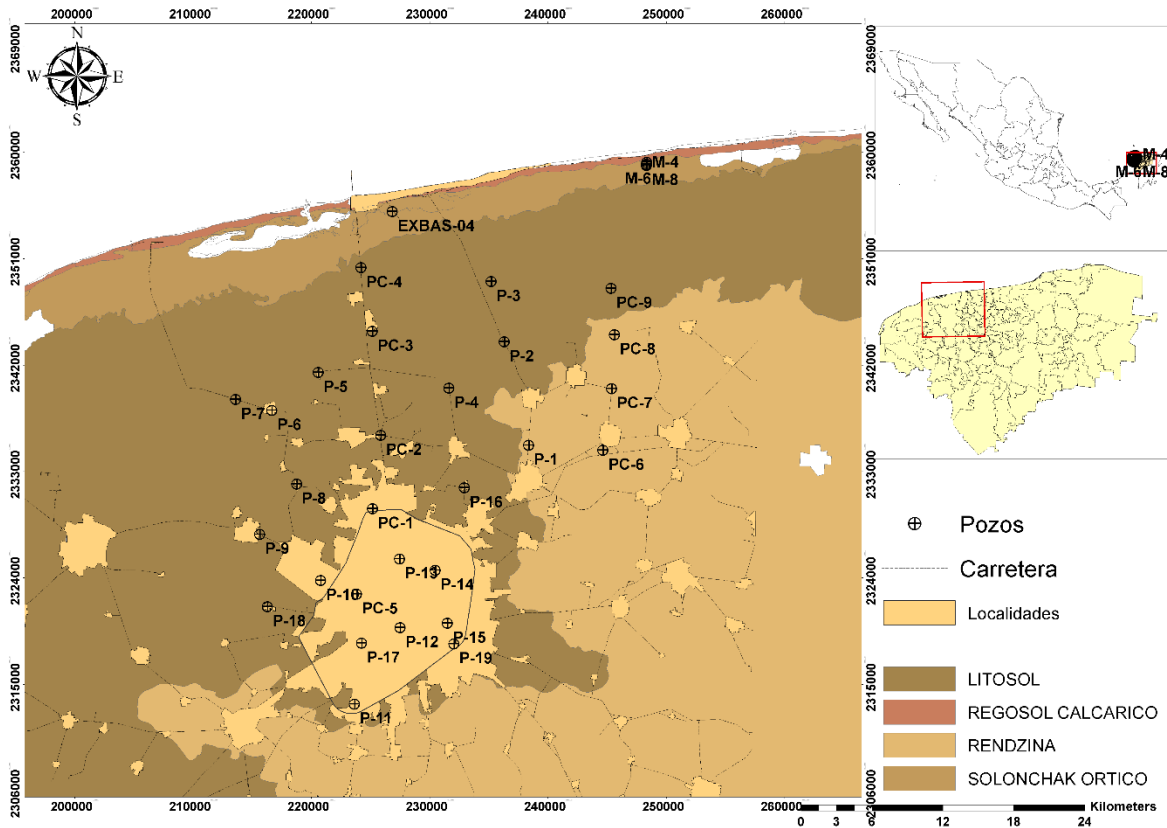


Figura 8.-Tipos de suelo del transecto (Fuente: Elaboración propia con datos de CONABIO, 2012)

CAPÍTULO 4.- METODOLOGÍA DE TRABAJO.

4.1.-Muestreo de agua subterránea.

El material de cristalería utilizado en la preservación y determinación de las concentraciones de plaguicidas fue sometida a lavado cromatográfico para evitar interferencia con otros contaminantes. Las botellas de cristal ámbar con tapa de teflón se protegieron de la luz solar para prevenir la degradación de los analitos a analizar. La muestra de agua consistió en 1litro: 500 ml para la extracción y concentración de los plaguicidas a través de un cartucho C18 y 500 ml de reserva, preservado en un cuarto oscuro a una temperatura de 4°C para repetir el análisis en caso de ser necesario. El lavado de las botellas se realizó con detergente (Extran diluido al 10%), seguido de un lavado con agua de la llave y agua destilada. Se seco y enjuago con el solvente no polar (hexano) seguido de un solvente polar (acetona) para finalizar.

El muestreo de agua subterránea somera se llevó a cabo en la red de pozos de monitoreo (Tabla 6). La muestra se tomó en la superficie del espesor de agua dulce. El muestreo se llevó a cabo en tres temporadas del año:

- Estiaje (marzo-abril 2018)
- Lluvias (septiembre 2018)
- Nortes (noviembre 2018)

Estas temporadas se eligieron porque existe variación de la precipitación. En temporada de estiaje la ausencia de la precipitación es característica. En temporada de lluvias, el aumento de la precipitación es apreciable. Finalmente, en temporada de nortes.

Tabla 6.- Localización de pozos

ID	Nombre	Z altitud (msnm)	Profundidad total (m)	CH Estiaje (Marzo)	NE Estiaje (Marzo)	CH Lluvias (Septiembre)	NE Lluvias (Septiembre)	CH Nortes (Noviembre)	NE Nortes (Noviembre)
P-1	Megalita	6.71	44.9	0.64	6.07	0.64	6.07	0.67	6.04
P-2	Granjas Crío	4.93	37	0.16	4.77	0.24	4.7	0.26	4.67
P-3	BAAG	3.68	36.99		N.M.	0.1	3.58	0.13	3.55
P-4	Sac-Nicté	5	51.74		N.M.	0.45	4.55	0.48	4.52
P-5	Dzizilché	4.49	35.01		N.M.	0.16	4.33	0.19	4.31
P-6	Sierra Papacal	4.23	39.57		N.M.	0.31	3.92	0.35	3.88
P-7	San Miguel	4.03	35.4	0.17	3.86	0.27	3.76	0.3	3.73
P-8	Cheuman	4.56	45.82		N.M.	0.66	3.9	0.65	3.91
P-9	Ucú	4.78	60.04		N.M.	0.67	4.11	0.67	4.12
P-10	Anicabil	7.41	28.08		N.M.	0.86	6.55	0.86	6.55

EVALUACIÓN ESPACIO TEMPORAL DE PLAGUICIDAS ORGANOCLORADOS Y ORGANOFOSFORADOS EN EL AGUA SUBTERRÁNEA DEL TRANSECTO MÉRIDA-PROGRESO

P-11	Unidad Deportiva del Sur	9.8	49.7	0.83	8.97	0.86	8.94	0.88	8.92
P-12	Bomberos	8.57	34.8	0.74	7.83	0.83	7.74	0.81	7.76
P-13	Tecnológico	7.68	49.9		N.M.	0.85	6.83	0.82	6.86
P-14	Sagarpa	8.1	55.77		N.M.	0.82	7.27	0.79	7.31
P-15	Pacabtun	8.58	51.72		N.M.	0.86	7.73	0.83	7.75
P-16	Tixcuytun	6.16	50	0.75	5.41	0.76	5.4	0.78	5.38
P-17	Observatorio	9.06	53.29		N.M.	0.83	8.24	0.78	8.29
P-18	Chalmuch	7.19	43.3	0.69	6.5	0.78	6.41	0.76	6.43
P-19	Acuaparque	8.44	47.3	0.92	7.52	1.06	7.38	1.05	7.39
PC-1	Matemáticas	6.7	54.2	0.98	5.72	1.31	5.39	1.04	5.66
PC-2	Komché	5.13	36.16		N.M.	0.52	4.61	0.55	4.58
PC-3	PREDECO	4	21.4	0.13	3.87	0.64	3.36	0.27	3.73
PC-4	Contenedores	1.27	10.98		N.M.	0.07	1.2	0.1	1.17
PC-5	CONAGUA	7.59	56.37		N.M.	0.91	6.68	0.85	6.74
PC-6	Mococha	7.24	49.27		N.M.	0.67	6.57	0.7	6.54
PC-7	Hda. Too	5.89	35.8	0.51	5.38	0.53	5.36	0.56	5.33
PC-8	X'luch	4.49	24.69		N.M.	0.24	4.25	0.29	4.2
PC-9	Vázquez	4.18	15.7	0.06	4.12	0.07	4.11	0.05	4.13
<p align="center"><i>N.M. No Muestreado msnm Metros Sobre el Nivel del Mar C.H. Carga Hidráulica N.E. Nivel Estático m metros</i></p>									

Para la determinación de la dirección de flujo se requirió calcular la carga hidráulica en cada pozo. Para ello se realizó la piezometría la cual consistió en medir los niveles estáticos de los pozos de observación a partir del nivel del terreno durante las diferentes temporadas de muestreo con un nivel piezométrico. La fórmula para el cálculo de la carga hidráulica es la siguiente:

Carga hidráulica: Cota de los pozos – Profundidad del nivel estático.

Donde la cota de los pozos es del punto de referencia a partir de donde se mide la profundidad al nivel estático y la profundidad del nivel estático es la distancia tomada a partir del nivel del terreno hasta el nivel freático.

La muestra de agua se obtuvo en condiciones estáticas utilizando una botella muestreadora de 1 lt tipo Bailer (Figura 9). Para su transporte y preservación, la muestra de agua se colocó en una botella de vidrio color ámbar de 1 L (Figura 10) y se refrigeró en campo para ser llevadas posteriormente al laboratorio donde se preservó en una nevera para la extracción de plaguicidas. En botellas de polietileno de 500 mL y 2 botellas de 60 mL (éstas dos últimas fueron acidificadas con HNO₃ y H₂SO₄ respectivamente) se tomaron muestras para el posterior análisis de

elementos mayoritarios y elementos traza tales como Ca^{+2} , Na^{+} , Mg^{+2} , K^{+} , SO_4^{-2} , HCO_3^{-} , Cl^{-} y NO_3^{-} y la dureza respectivamente en el ICP-OES y MS.



Figura 9.-Botella muestreadora tipo Bailer.



Figura 10.-Toma de la muestra y preservación de esta en botella muestreadora color ámbar.

Después de la recolección de las muestras, estas se preservaron en el cuarto frío de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Autónoma de Yucatán, hasta la realización de los análisis pertinentes.

Durante la toma de la muestra se midieron los parámetros fisicoquímicos de campo a la profundidad del muestreo con un equipo Hydrolab DS5 – Multiparameter Data Sonde, el cual mide Temperatura, pH, CE, ORP y OD en mg/L y %. Para la determinación de alcalinidad en campo se utilizó un titulador marca HACH el cual consiste en una jeringa graduada y ampolletas de ácido sulfúrico de 0.16N. Se tomó un volumen de 25 ml de agua el cual se acidificaba y posteriormente se tomaba la lectura del pH hasta que éste llegará al punto de equivalencia de 4.3, poder determinar la alcalinidad.

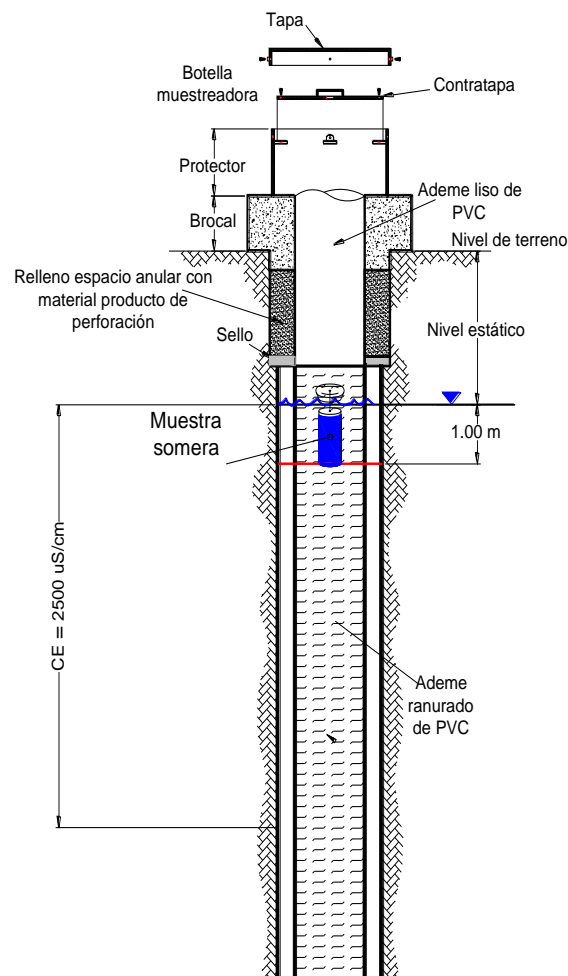


Figura 11.- Esquema de pozos de observación (Fuente: Informe de CONAGUA, 2018)

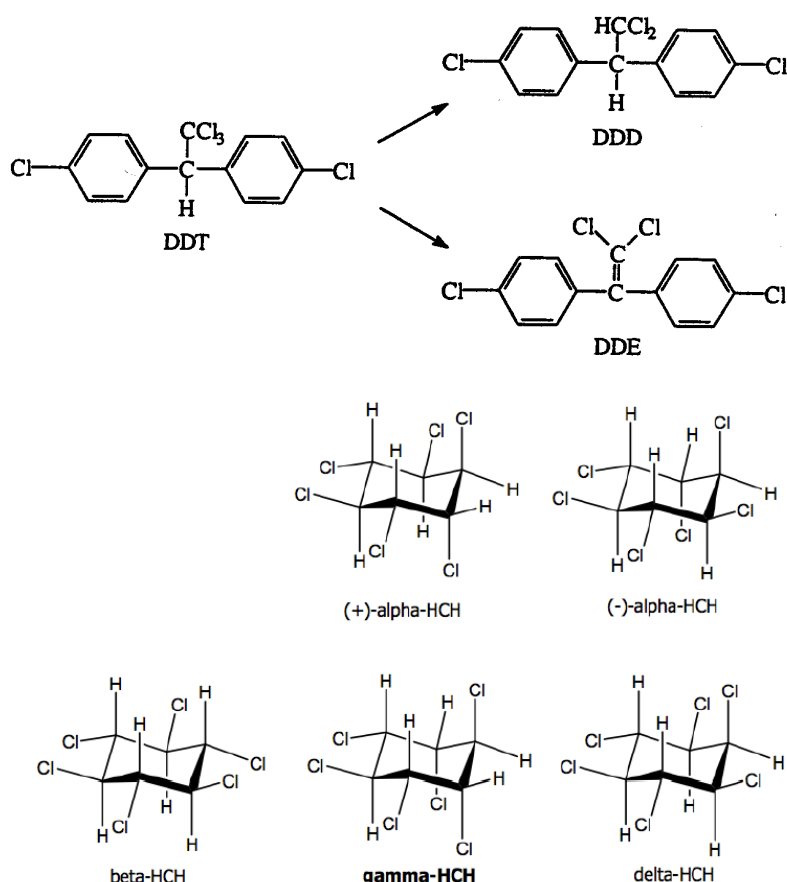
4.2.-Características fisicoquímicas de los plaguicidas seleccionados.

El INECC (INEC 2012) cataloga a los plaguicidas organoclorados y organofosforados de uso agrícola, industrial, pecuario, urbano y doméstico. Los plaguicidas organofosforados para este estudio son el sulfotep, dimetoato y el paratión metílico.

Los POCL's para este estudio son: la Σ DDT y sus isómeros DDT, DDE y DDD; así como la Σ HCH y sus isómeros α -HCH, β -HCH, γ -HCH y δ -HCH.

Es importante mencionar que la molécula del plaguicida no permanece intacta por tiempo indefinido en el ambiente, con el tiempo sufre una degradación influenciada por microorganismos, actividad química, pH, clima, contenido de materia orgánica, entre otros (Del Toro, 2014).

En las figuras 12 y 13 se ilustra la composición química de los algunos plaguicidas organoclorados y organofosforados respectivamente.



Fuente: CECOP 2006

Figura 12.- Composición química de DDT, DDD, DDE y HCH(α , β , δ , γ) (Fuente: INEC,2012)

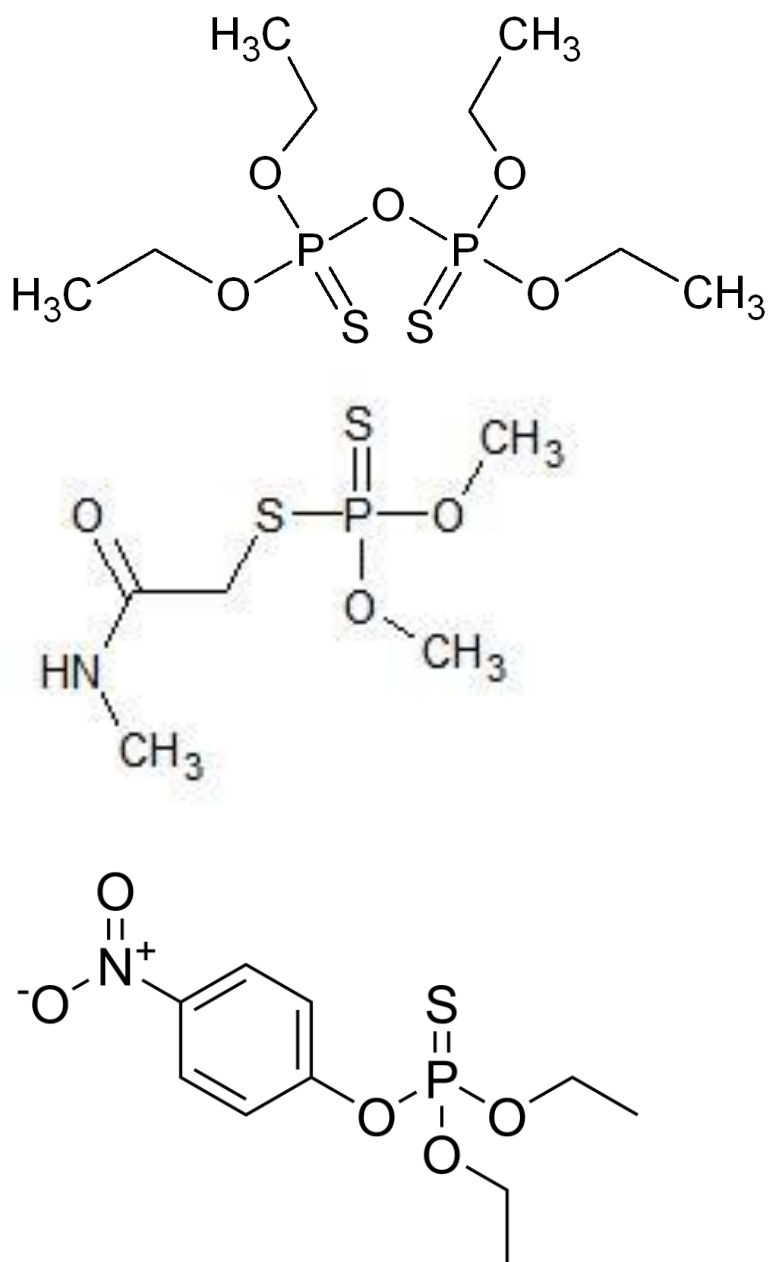


Figura 13.- Composición química de sulfotep, dimetoato y paratión metílico.
(Fuente: INEC,2012)

4.3.- Preparación de reactivo.

Se utilizó como estándar para la preparación de la curva de calibración los estándares analíticos: Organochlorine Pesticide Mix (CLP) y de Organophosphorous Pest Mix A (OPP), los cuales contenían: Lindano, heptacloro,

heptacloro epóxido, clordano, endosulfan, DDT, aldrin, dieldrin, endrin y metoxicloro para los organoclorados y dimetoato, paratión metílico, sulfotep, disulfoton, famfur, paratión metílico, forate, tionazin y trietil tiofosfato para los organofosforados. Cada uno con concentración de 2,000 µg/mL.

Para el método de extracción se utilizaron los solventes metanol, MTBE y hexano, todos de grado cromatográfico respectivamente. Agua destilada y agua MiliQ o grado HPLC, marca J.T. Baker (USA).

4.4.-Extracción y análisis de plaguicidas en muestras de agua.

La metodología para la extracción en fase solida (Figura 14) se describe continuación:

Antes de dar inicio a la extracción se realizó el filtrado de las muestras que presentaban impurezas que pudieran interferir con la extracción con un filtro microporo.

Se extrajo un volumen de 500 ml de muestra de cada botella de vidrio color ámbar y posteriormente se concentró a 1ml para que el equipo pudiera detectar las concentraciones contenidas; se pasó a través de un cartucho C18 de extracción CHROMABOND de Macherey-Nagel con 500 mg de sílice y con un volumen de 6 mL, con un poro de 60 Å, con un tamaño de partícula de 45 µm, con una superficie específica de 500 m²/g, que contaba con estabilidad de pH entre 2 y 8, mediante una bomba de vacío. Previamente acondicionada con 5 ml de metanol, hexano y MTBE respectivamente. Luego se lavaron las impurezas con 10 ml de agua HPLC y se expone a secado por lo menos 5 minutos. Seguidamente los compuestos se extrajeron con MTBE (5 ml). El residuo extraído se concentró a sequedad con un rota vapor. El residuo se disolvió con 1 mL de hexano y se trasvasó a un vial que se selló para su inyección y determinación por cromatografía de gases.

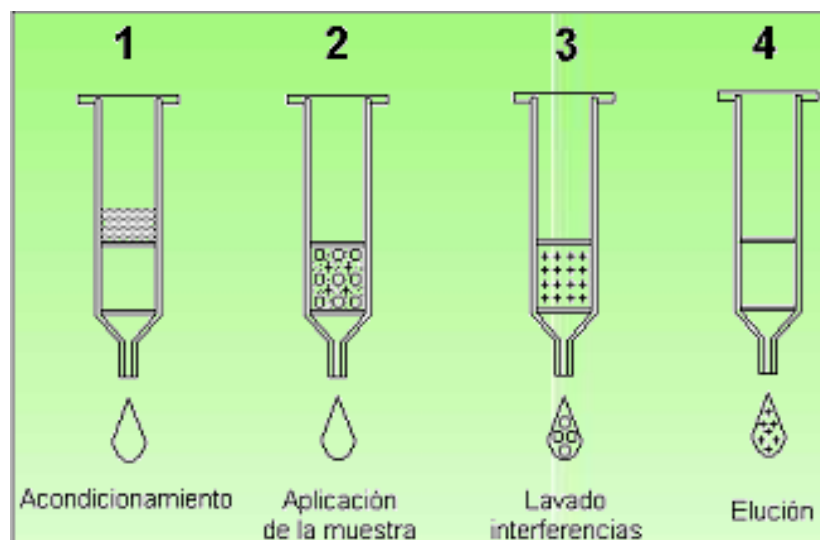


Figura 14.- Acondicionamiento de cartucho C18 (Fuente: Valls, 2004)

4.5.- Método de determinación de plaguicidas por cromatografía de gases.

Se extrajeron los plaguicidas a través de un proceso químico y de igual forma se conservó la muestra para posterior análisis. Este proceso es el cromatógrafo de gases en el cual la muestra se volatiliza y se inyecta en el inyector de una columna cromatográfica (Polanco et al., 2017). La elución se produce por el flujo de una fase móvil de gas inerte. A diferencia de los otros tipos de cromatografía, la fase móvil no interactúa con las moléculas del analito; su única función es la de transportar el analito a través de la columna.

El equipo de cromatografía de gases es de marca Thermo Trace GC 1300 Ultra con auto muestreador, marca Thermo Scientific, acoplado a un NPD. En la separación de los compuestos se utilizó una columna cromatográfica capilar marca Altech Heliflex® AT-5MS, de 30 m de longitud x 0.25 mm de diámetro interno con espesor de fase de 0.25 micrómetros. Se utilizó como gas acarreador helio de ultra alta pureza a un flujo de 1.3 ml/min y nitrógeno cromatográfico como gas "Make up" a un flujo de 15 ml/min. El volumen de inyección de la muestra fue de 1 µL. La temperatura inicial para el horno fue 60 °C manteniéndose durante un minuto, posteriormente se usó una rampa de temperatura con incrementos de 30 °C min⁻¹ hasta 130 °C, manteniéndose dicha temperatura un minuto, a continuación, se realizaron incrementos de 2 °C min⁻¹ hasta alcanzar los 200 °C y se mantuvo por 2 min. Finalmente, se realizaron incrementos de 10 °C min⁻¹ hasta 240°C y se mantuvo por 3.50 min. El tiempo de corrida fue de 65 min. El inyector utilizó una temperatura de 250°C en la modalidad sin división "splitless" 1:50 (50 mL min⁻¹ de gas helio), con un tiempo de espera de 2 min. En el detector NPD, se utilizó una temperatura de 270°C, hidrógeno a 3 mL min⁻¹ y aire cero a 80 mL min⁻¹. La cuantificación de los plaguicidas se realizó por el método de patrón externo, mediante la integración automática de las áreas de los picos del cromatograma, correspondientes a cada plaguicida. Las curvas de calibración utilizadas para los plaguicidas tuvieron un rango de los 1 a los 50 µg L⁻¹.

4.6.- Preparación de curva de calibración.

Se preparó la curva de calibración con 6 puntos (1ppb, 2,5ppb, 10ppb, 25ppb y 50 ppb) como sigue:

Tabla 7.- Concentraciones utilizadas para la curva de calibración

Estándar	Concentración (ppb)	Volumen de la solución (ml)	Volumen de aforo (ml)
1	1	0.025	5
2	2	0.05	5
3	5	0.125	5

4	10	0.25	5
5	25	0.625	5
6	50	1.25	5

Se utilizó como estándar para la preparación de la curva la mezcla del reactivo Organochlorine Pesticide Mix (CLP) 2,000 µg/mL y de Organophosphorous Pest Mix A (OPP) 2,000 µg/mL, se preparó la solución que se aforó con hexano misma que serviría para la curva de calibración:

Tabla 8.- Concentraciones de la muestra estándar.

Estándar	Concentración µg/L	Concentración µg/L	V _{2000ppm} , ml	V _{aforo} , ml
Solución A	80	80000	1	25

Estándar	Concentración µg/L	V _{80ppm} , ml	V _{80ppm} , µl	V _{aforo} , ml
Solución B	200	0.025	25	10

En donde la solución A lleva cada uno de los plaguicidas y la solución B lleva la mezcla de ambos.

4.7.-Determinación de componentes químicos inorgánicos.

Se determinaron las concentraciones de los elementos mayoritarios y traza para posteriormente analizar si existía relación alguna con la persistencia de plaguicidas en las muestras de agua subterránea.

Se realizaron mediciones de pH, C.E. y S.T.D. en laboratorio con el potenciómetro y conductímetro marca YS modelo #30/10 FT respectivamente y se tomaron de la muestra de aniones, esto con el fin de verificar que tanto cambian las propiedades de la muestra del campo a laboratorio.

El Na⁺ y K⁺ se determinaron por el método espectroscópico de flamometría (Pickering, 1980), cuyo fundamento consiste en que, al quemar un elemento, este emite una longitud de onda y en cantidad proporcional a la masa quemada.

Para la determinación de la dureza total se utilizó el negro de eriocromo como indicador y se tituló con EDTA y cambia de color rojo a azul. Para la determinación de la dureza cálcica se utilizó el indicador Murexida y se tituló con EDTA. La dureza magnésica se obtiene de la diferencia de la dureza total y cálcica:

$$Dt: D_{Ca} + D_{Mg} \quad (1)$$

Para las determinaciones de alcalinidad en el laboratorio se utilizó el método de titulación con fenolftaleína, con el cual, a muestras de 25 ml, se le añade el indicador fenolftaleína y el mixto y finalmente se titula con el H_2SO_4 . Cuando llega al punto de equivalencia cambia del color azul a incolora.

Para la determinación de cloruros (Cl^-) se les colocó el indicador cromato de potasio a las muestras de 25ml y se tituló con $AgCl$. De un color amarillo tornaba a un rojo al llegar al punto de equivalencia.

Para la determinación de fluoruros se utilizó el método SPADNS.

Para la obtención de SO_4^{2-} se utilizó el método turbidimétrico utilizando el estándar SulfaVer

Para la obtención de $N-NO_3^-$ se utilizó el reactivo Nitruver para resultados de 0 a 30 mg/L. Se tomó la muestra acidificada con HSO_4^{2-} la cual previamente se neutralizó para poder realizar la determinación. Todos estos anteriores se basan en el manual de análisis del agua HACH (HACH, 2000).

Posteriormente la muestra acidificada con HNO_3^- sirvió para la determinación de elementos mayoritarios y traza en el ICP-OES y el ICP-Masas respectivamente cuyo fundamento radica en que las masas pueden medir metales y cantidades pequeñas de los elementos analizados (Girum Habte et.al., 2015).

4.8.- Análisis de datos

Se analizaron los datos de cada campaña y se obtuvieron los resultados interpretados con información relevante como serían posibles orígenes de agentes contaminantes, así como la evaluación de la contaminación a través del tiempo.

Se evaluó la distribución temporal a lo largo del transecto mediante herramientas estadísticas para poder relacionar la presencia de los plaguicidas con los parámetros físicos-químicos tales como temperatura, pH, C.E., STD, ORP y OD en % y mg/L y de los iones mayoritarios como son Ca^{+2} , Mg^{+2} , Na^+ , K^+ , HCO_3^- , $CaCO_3$, SO_4^{2-} , Cl^- y el NO_3^- y la dureza. La variabilidad espacial de las concentraciones de los plaguicidas encontrados en el área de estudio se evaluó a través de un SIG para la interpretación de resultados de una manera más sencilla.

Se utilizó el Surfer 13 y el ArcMap 10.3 así como el método de interpolación IDW por que estima los valores de las celdas calculando promedios de los valores de los puntos de datos de muestra en la vecindad de cada celda de procesamiento.

El sistema se proyectó en el sistema coordenado WGS1984 UTM 16N, ya que ahí se ubica la zona de estudio. Parte de la información se obtuvo de la base de datos del SIG realizado en el año 2014, siendo esta la información histórica del proyecto.

Se plasmaron los parámetros fisicoquímicos tales como temperatura, pH, CE, ORP y OD, así como concentraciones de plaguicidas organofosforados y organoclorados para tener un panorama general de la calidad del agua, así como determinar si existen concentraciones de plaguicidas y en caso afirmativo, informar y asociarlo a los problemas toxicológicos que han ocasionado a usuarios del agua subterránea.

Se valoraron las concentraciones obtenidas para conocer si cumplen con la normatividad establecida (NOM-127-SSA1-1994, EPA, la Canada Drinking Water Standards and Criteria, y la norma europea) para las concentraciones de POF's y POCL's respectivamente.

CAPÍTULO 5.-EVALUACIÓN ESPACIAL Y TEMPORAL DE LAS CONCENTRACIONES DE PLAGUICIDAS.

5.1.- Validación del método analítico en la determinación de plaguicidas.

La validación de un método radica en la confiabilidad que presentan los datos obtenidos. El método de extracción en fase sólida del analito para su posterior lectura en el CG-ECD, se caracteriza por su sensibilidad, amplio rango lineal y por su poca afectación ante la fluctuación de temperaturas. Por lo anterior que se considera un método adecuado para la cuantificación de plaguicidas en concentraciones traza.

Para verificar la confiabilidad de los datos se tomaron en cuenta los criterios de validación tales como la exactitud, repetibilidad y precisión de los resultados obtenidos al efectuar repetidas veces la cuantificación del analito y los límites de detección y cuantificación del método aplicado.

La exactitud del método se evaluó para cada plaguicida estudiado a 2 niveles de concentración: 10ppb y 45 ppb. Por cada nivel se prepararon 3 réplicas a partir de un estándar con una concentración de 2000 ppb ya mencionado en la metodología.

La repetibilidad, que es la variación causada por un dispositivo de medición luego de varias mediciones, se estimó de la misma manera.

Los L.D. y L.C. se calcularon con un método validado por la IUPAC, utilizando 6 niveles de concentración 1ppb, 2ppb, 5ppb, 10ppb, 25 ppb y 50 ppb. Se calcularon con las siguientes ecuaciones:

Ecuación 1

$$LD = \frac{Y_{bl} + 3S_{bl}}{b} \frac{1}{\sqrt{n}}$$

Ecuación 2

$$LC = \frac{Y_{bl} + 10S_{bl}}{b} \frac{1}{\sqrt{n}}$$

Calculadas con la pendiente (b) y con la desviación estándar (Sbl) de la ecuación de regresión lineal de respuesta analítica del blanco (Ybl) contra el valor de la concentración (X). En la tabla 9 y 10 se presentan los límites de detección y cuantificación así como los promedios y desviaciones estándar de los porcentajes de recuperación los cuales tuvieron una variación de 74% a 109%.

Tabla 9.- Límites de detección y cuantificación de los plaguicidas estudiados.

	<i>LD</i>	<i>LC</i>
<i>α-BHC</i>	<i>0.1433±0.0746</i>	<i>0.3615±0.1881</i>
<i>β-BHC</i>	<i>0.1679±0.0296</i>	<i>0.4236±0.0747</i>
<i>δ-BHC</i>	<i>0.5423±0.2334</i>	<i>1.3680±0.35888</i>
<i>γ-BHC</i>	<i>0.2776±0.0707</i>	<i>0.7003±0.1784</i>
<i>DDE</i>	<i>0.044±0.0343</i>	<i>0.1109±0.0866</i>
<i>DDD</i>	<i>0.1662±0.0313</i>	<i>0.4191±0.0791</i>
<i>DDT</i>	<i>0.3116±0.0562</i>	<i>0.7860±0.1417</i>
<i>Sulfotep</i>	<i>0.4509±0.3090</i>	<i>1.1375±0.7796</i>
<i>Dimetoato</i>	<i>0.2288±0.0732</i>	<i>0.5772±0.1847</i>
<i>Paratión Metílico</i>	<i>0.3670±0.0212</i>	<i>0.9259±0.0535</i>

LD - Límite de Detección LC - Límite de Cuantificación Unidades
en ppb (Partes por billón)

Calculadas con la pendiente (b) y con la desviación estándar (Sbl) de la ecuación de regresión lineal de respuesta analítica del blanco (Ybl) contra el valor de la concentración (X). En la tabla 10 se presentan los promedios y desviaciones estándar de los porcentajes de recuperación los cuales tuvieron una variación de 74% a 109%.

Tabla 10.- Porcentajes de recuperación para los métodos de extracción en fase sólida.

No	Nombre	% recuperación EFS		Repetibilidad EFS DE
		10 (ppb)	45 (ppb)	
1	DDT	84	95	0.073
2	DDE	76	88	0.138
3	DDD	93	85	0.121
4	α -HCH	82	106	0.146
5	β -HCH	74	91	0.128
6	δ -HCH	83	96	0.144
7	γ -HCH	86	86	0.074
8	Sulfotep	76	87	0.067
9	Dimetoato	85	93	0.072

10	Paratión metílico	109	93	0.169
----	-------------------	-----	----	-------

EF Extracción en fase sólida ppb Partes Por Billón DE Desviación Estándar

En cuanto a la repetibilidad, ningún valor excedió al 20%. En la tabla 11 se presenta un resumen estadístico del análisis.

Tabla 11.- Resumen estadístico para el método de extracción en fase sólida

Método.	Recuento	Promedio	Desviación estándar	Coefficiente de variación	Mediana
EFS	10	88.40	9.0228	0.1021	86.50

En la tabla 12 se presenta un resumen estadístico y porcentajes de recuperación del α -HCH en fase sólida.

Tabla 12.- Resumen estadístico y porcentajes de recuperación para el método en fase sólida del α -HCH

Nivel	Cantidad adicionada	Cantidad recuperada	% recuperación Promedio	Promedio	Desviación estándar	Coefficiente de variación
N1	10	72.00	72.00	81.67	9.07	0.11
	10	90.00	90.00			
	10	83.00	83.00			
N2	45	107.00	107.00	106.00	1.73	0.02
	45	107.00	107.00			
	45	104.00	104.00			

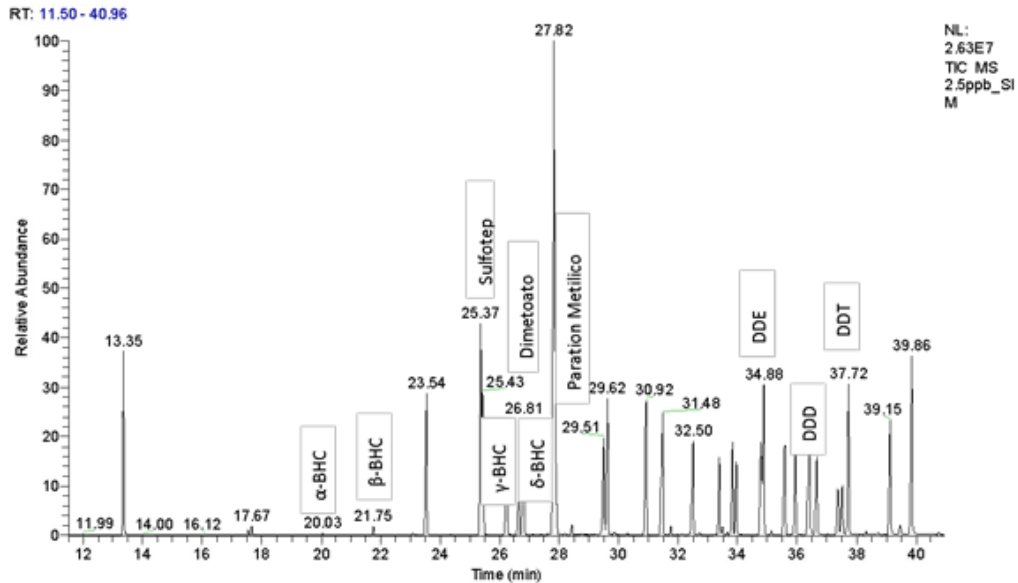


Figura 15.- Perfil cromatográfico de los compuestos organoclorados y organofosforados analizados.

5.1.1.- Detección y cuantificación de plaguicidas

Las muestras de agua subterránea somera recolectadas en las diferentes temporadas fueron analizadas mediante la técnica de extracción en fase sólida. El extracto de los analitos no excedió los 15 días posteriores a la toma de la muestra.

Posteriormente fueron analizados en un cromatógrafo de gases. En la tabla 12, 13 y 14 se presentan los límites máximos permisibles según la normatividad aplicada para muestras de agua potable y de consumo humano según la NOM-127-SSA1-1994, EPA, WHO y Canadian Drinking Water y los rangos de concentraciones obtenidos en los 29 pozos muestreados y en los 3 piezómetros brotantes ubicados en la costa. Las 3 temporadas se describen a continuación :

Estiaje (marzo 2018) donde se muestrearon 12 pozos y un piezómetro, Lluvias (septiembre 2018) fueron 28 pozos y 3 piezómetros y finalmente Nortes (noviembre 2018) donde fueron 28 pozos y un piezómetro.. Se obtuvieron rangos de concentraciones, así como los porcentajes de los pozos que presentaron tales concentraciones.

EVALUACIÓN ESPACIO TEMPORAL DE PLAGUICIDAS ORGANOCLORADOS Y ORGANOFOSFORADOS EN EL AGUA SUBTERRÁNEA DEL TRANSECTO MÉRIDA-PROGRESO

Tabla 12.- Frecuencia de detección de Σ DDT durante la temporada de muestreo

Plaguicida	Muestreo	N	Rango de concentraciones detectada	% de pozos donde se detectó	Normatividad									
					NOM-127-SSA1-1994	Canadian Council of Ministers of Environment (2003)	Comisión Nacional del Agua. DOF,1989	Norma Chilena Oficial 409/1.Of.84 Estocolmo sobre contaminantes	UNEP (2007). Convenio de Estocolmo sobre contaminantes orgánicos	British Columbia Approved Water Quality Guidelines, 2006 Edition	EPA – National Primary and Secondary Drinking Water Standards Unión Europea. Directiva 98/83/EC-1998	DOF, (1989)	WORLD HEALTH ORGANIZATION WHO (2011)	EU WATER QUALITY LIMIT(2013)
DDT	Estiaje	13	0.0012-0.0012	8%										
	Lluvias	31	0.0012	0%			1	1			Plaguicida individual (0,1)	1	1	0.1
	Nortes	29	0.0012	0%										
DDE	Estiaje	13	0.00004-0.0107	15%										
	Lluvias	31	0.00004-0.1037	19%							Plaguicida individual (0,1)	10	1	0.1
	Nortes	29	0.00004-0.0746	7%										
DDD	Estiaje	13	0.0006-0.0118	31%										
	Lluvias	31	0.0006-0.0903	16%			0.0002				Plaguicida individual (0,1)	10	1	0.1
	Nortes	29	0.0006-0.1077	10%										
Σ DDT	Estiaje	13	0.0012-0.0134	23%										
	Lluvias	31	0.0012-0.1940	26%	1	0.01				30	Total de plaguicidas (0,5)			
	Nortes	29	0.0012-0.1882	17%										
					LD - Límite de Detección	LC - Límite de Cuantificación	Unidades en ppb (Partes por billón)				N/A No Aplica			

La presencia del plaguicida organoclorado Σ DDT (Suma de los isómeros DDT, DDE y DDD) se pudo apreciar durante las 3 temporadas de muestreo en la zona de estudio, siendo la temporada de lluvias que presentó concentraciones elevadas en comparación de las demás temporadas. Las concentraciones detectadas se compararon con los límites máximos permisibles de la norma mexicana NOM-127-SSA1-1994, encontrándose que no rebasaban los límites máximos permisibles que ésta define para el agua potable. También se procedió a comparar con otras normas internacionales para verificar si existía contaminación o no, encontrándose que algunas concentraciones si rebasan el límite máximo permisible de la norma Canadian Council of Ministers of Environment (2003).

Para la temporada de estiaje el 23% de los pozos presentaron concentraciones de la Σ DDT, siendo el pozo PC1(Matemáticas) el que presentó un valor arriba de la norma *Canadian Council of Ministers of Environment (2003)* con una concentración de 0.0134ppb, este pozo se localiza hacia el norte en la periferia de la zona urbana. Para el DDT, el 8% de los pozos muestreados presentaron concentraciones arriba del límite de detección, siendo el pozo PC7 (Hacienda Too) el que presentó la concentración máxima durante todo el muestreo y en esta época, con un valor de 0.0012 ppb; este pozo se encuentra cerca de un rancho ganadero en dirección hacia la costa. Para el metabolito DDE se detectaron concentraciones en el 15% de los pozos siendo el PC1(Matemáticas) cuya concentración máxima tiene un valor de 0.0107 ppb. Finalmente, el metabolito DDD se encontró en el 31% de los pozos muestreados, siendo el pozo PC9(Rancho Vázquez) donde se detectó la concentración máxima de este metabolito con un valor de 0.0118ppb.

En la temporada de lluvias la Σ DDT se detectó en el 26% de los pozos monitoreados y el piezómetro M6(Manantial 6) localizado en la costa, presentó la máxima concentración durante la temporada con un valor de 0.1940 ppb rebasando la norma *Canadian Council of Ministers of Environment (2003)*. El plaguicida DDT presentó concentraciones menores a los límites de detección del método utilizado. El porcentaje de detección del DDE en los pozos fue del 19%, siendo el piezómetro M6(Manantial 6) el de la concentración máxima para esta temporada y durante todo el muestreo de ese metabolito con un valor de 0.1037ppb. Finalmente, el DDD se presentó en el 16% de los pozos y la concentración máxima fue de 0.0903ppb para el piezómetro M6(Manantial 6).

En la temporada de nortes la Σ DDT se detectó en el 17% de los pozos monitoreados y el pozo P8(Cheuman) localizado en la periferia de la ciudad, presentó la máxima concentración durante la temporada con un valor de 0.1882 ppb rebasando la norma *Canadian Council of Ministers of Environment (2003)*. El plaguicida DDT presentó concentraciones menores a los límites de detección del método utilizado. El porcentaje de detección del DDE en los pozos fue del 19%, siendo el piezómetro M6(Manantial 6) el de la concentración máxima de ese metabolito con un valor de 0.1037ppb. Finalmente, el DDD se presentó en el 10% de los pozos y la concentración máxima para esta temporada y durante todo el muestreo fue de 0.1077ppb para el pozo P8(Cheuman).

El piezómetro M6(Manantial 6) presentó concentraciones elevadas de este plaguicida durante las temporadas de lluvias y nortes, rebasando la norma *Canadian Council of Ministers of Environment (2003)*. Esto indica que éste plaguicida se movilizó hacia la zona costera. La prevalencia de este plaguicida durante las temporadas de lluvias y nortes se puede asociar a campañas no recientes de fumigación contra los moscos que brotan en estas temporadas por la falta de prevención que provocan enfermedades propias de la región producidas por vectores como los mosquitos transmisores del dengue, chikunguya, malaria, paludismo por mencionar algunos. También puede deberse al uso de este plaguicida a través de ventas ilegales.

EVALUACIÓN ESPACIO TEMPORAL DE PLAGUICIDAS ORGANOCLORADOS Y ORGANOFOSFORADOS EN EL AGUA SUBTERRÁNEA DEL TRANSECTO MÉRIDA-PROGRESO

Tabla 13.- Frecuencia de detección de Σ HCH durante la temporada de muestreo.

Plaguicida	Muestreo	N	Rango de concentraciones detectada	% de pozos donde se detectó	Normatividad									
					NOM-127-SSA1-1994	Canadian Council of Ministers of Environment (2003)	Comisión Nacional del Agua. DOF,1989	Norma Chilena Oficial 409/1.Of.84 Estocolmo sobre contaminantes orgánicos	UNEP (2007). Convenio de Estocolmo sobre contaminantes orgánicos	British Columbia Approved Water Quality Guidelines, 2006 Edition	EPA – National Primary and Secondary Drinking Water Standards Unión Europea. Directiva 98/83/EC-1998	DOF, (1989)	WORLD HEALTH ORGANIZATION WHO (2011)	EU WATER QUALITY LIMIT(2013)
α -HCHs	Estiaje	13	0.0003	0%										
	Lluvias	31	0.0003.-0.0921	13%							Plaguicida individual (0,1ppb)	2ppb	0.1ppb	
	Nortes	29	0.0003	0%										
β -HCHs	Estiaje	13	0.0006	0%										
	Lluvias	31	0.0006-0.0640	29%							Plaguicida individual (0,1 ppb)	2ppb	0.1ppb	
	Nortes	29	0.0006-0.0201	3%										
δ -HCHs	Estiaje	13	0.0020-0.0262	15%										
	Lluvias	31	0.0020-0.0606	13%							Plaguicida individual (0,1 ppb)	2ppb	0.1ppb	
	Nortes	29	0.0020-0.0432	7%										
γ -HCHs	Estiaje	13	0.0010-0.0895	8%										
	Lluvias	31	0.0010-0.0159	6%							Plaguicida individual (0,1 ppb)	0.95ppb	2ppb	0.1ppb
	Nortes	29	0.0010-0.0058	4%										
Σ HCH	Secas	13	0.0020-0.0895	23%										
	Lluvias	31	0.002-0.146	85%	2ppb						Total de plaguicida (0,5ppb)			
	Nortes	29	0.0020-.0633	7%										
					LD - Límite de Detección	LC - Límite de Cuantificación	Unidades en ppb (Partes por billón)			N/A No Aplica				

La presencia del plaguicida organoclorado Σ HCH (Sumatoria de isómeros α -HCH, β -HCH, δ -HCH y γ -HCH) en la zona de estudio se presentó durante las 3 temporadas de muestreo. Siendo la temporada de lluvias donde prevaleció en casi todos los pozos y presentó las concentraciones más elevadas en todo el muestreo para este plaguicida. Durante la temporada de estiaje, la Σ HCH se presentó en un 23% de los pozos siendo el pozo P7(Sn Miguel) localizado en un rancho hacia el noreste de la zona de estudio, el que presentó la mayor concentración con un valor de 0.0895ppb. Los metabolitos α -HCH y β -HCH estuvieron por debajo de los límites de detección del método analítico. Para el metabolito δ -HCH, el 15% de los pozos presentaron concentraciones de este y el pozo P19(Acuaparque) presentó la concentración más elevada con un valor de 0.0262ppb. El metabolito γ -HCH estuvo presente en un 8% de los pozos siendo el P7(Sn Miguel); localizado a un costado de la carretera hacia Sierra Papacal en una granja ganadera, el de la máxima concentración para esta temporada y durante todo el muestreo con un valor de 0.0895ppb.

Durante la temporada de lluvias se encontró la Σ HCH en el 85% de los pozos siendo el PC4 (Contenedores) el de la mayor concentración 0.1468ppb. Para α -HCH el 13% de los pozos presentaron concentraciones siendo el PC4(Contenedores); localizado en una brecha en la carretera cerca de la entrada del puerto de Progreso, el de la concentración máxima para esta temporada y durante todo el muestreo 0.0921ppb. El β -HCH se presentó en el 29% de los pozos, siendo P2 (Granjas Crío) el de la concentración máxima para esta temporada y durante todo el muestreo de 0.0640ppb, el δ -HCH en el 13% de los pozos con una concentración de 0.060ppb en el pozo P8(Cheuman); comisaría de la Cd de Mérida a la periferia de la zona urbana hacia el poniente justo al lado de una planta de productora de cal, y el plaguicida γ -BHC en el 6% de los pozos con un valor máximo para esta temporada y durante todo el muestreo de 0.0895ppb en el pozo P7(Sn Miguel), en una granja ganadera rumbo a Sierra Papacal.

Durante la temporada de nortes, la presencia del Σ HCH se encontró en el 7% de los pozos, siendo el P12 (Bomberos), justo en el centro de la zona urbana, el que presentó la mayor concentración con un valor de 0.0633ppb. El metabolito α -HCH presentó valores menores al límite de detección por lo que no se cuantificaron concentraciones. Para el β -HCH, se detectaron concentraciones en el 3% de los pozos siendo el P12(Bomberos) el de mayor concentración 0.020ppb. Para el δ -HCH el 7% de los pozos presentaron concentraciones siendo el pozo P12(Bomberos) el de la mayor concentración con un valor de 0.0432ppb. Finalmente, el γ -BHC se presentó en un 8% de los pozos, siendo el pozo PC3(PREDECO) el de la concentración máxima con un valor de 0.0058ppb.

Durante la temporada de lluvias y nortes se presentaron las concentraciones más elevadas y mayor persistencia en los pozos. En esas temporadas los insectos que atacan al sector ganadero tienden a aparecer en demasía por lo que el lindano se surte de uso veterinario (INEGI, 2017). Por eso se detectan en la zona urbana.

EVALUACIÓN ESPACIO TEMPORAL DE PLAGUICIDAS ORGANOCLORADOS Y ORGANOFOSFORADOS EN EL AGUA SUBTERRÁNEA DEL TRANSECTO MÉRIDA-PROGRESO

Tabla 14- Frecuencia de detección de plaguicidas organofosforados durante la temporada de muestreo.

Plaguicida	Muestreo	N	Rango de concentraciones detectada	% de pozos donde se detectó	Normatividad			
					Canada Drinking Water Standards and Criteria	EPA – National Primary and Secondary Drinking Water Standars Directiva 98/83/EC-1998	WORLD HEALTH ORGANIZATION WHO (2011)	EU WATER QUALITY LIMIT(2013)
Sulfotep	Estiaje	13	0.0007.-0.0184	8%				
	Lluvias	31	0.0007	0%	20ppb	Plaguicida individual (0.1ppb)	N/A	N/A
	Nortes	29	0.0007-0.0493	3%				
Dimetoato	Estiaje	13	0.0007-0.0374	23%				
	Lluvias	31	0.0007	0%	20ppb	Plaguicida individual (0.1ppb)	6ppb	0.1ppb
	Nortes	29	0.0007-0.0739	3%				
Paratión Metílico	Estiaje	13	0.0017-0.0185	50%				
	Lluvias	31	0.0017-0.059	19%	30ppb	Plaguicida individual (0.1ppb)	N/A	N/A
	Nortes	29	0.0017-0.0421	17%				
			LD - Límite de Detección	LC - Límite de Cuantificación	ppb (Partes por billón)	N/A No Aplica		

Los POF's se presentaron en las 3 temporadas de muestreo. Siendo la temporada de nortes la que presentó las concentraciones más elevadas y donde se presentaron concentraciones en la mayoría de los pozos.

Para el plaguicida Sulfotep durante la temporada de estiaje, el 8% de los pozos presentaron concentraciones, siendo el PC1(Matemáticas) el de la mayor concentración con un valor de 0.0184ppb. Para la temporada de lluvias el Sulfotep presentó valores menores al límite de detección por lo cual no se pudo cuantificar. Durante la temporada de nortes, el 3% de los pozos presentó concentraciones siendo el pozo P12(Bomberos) el de la concentración máxima para esta temporada y durante todo el muestreo, con un valor de 0.0493ppb.

El Sulfotep es utilizado por agricultores para combatir plagas que afecten directamente al cultivo (ATSDR,2018), las bajas concentraciones de este plaguicida prohibido (PAN,2018) encontradas en la temporada de nortes pueden deberse a que durante la temporada de lluvias comienzan las siembras en la parte noreste y noroeste de cultivos como el chile, frijol, por mencionar algunos (INIFAP,2017) y se aplicó de manera no reciente éste plaguicida. Las lluvias generadas durante la temporada de nortes, las cuales son de menor intensidad que las de la temporada de lluvias, esto se observa en la figura 25 (Climograma de la cuenca correspondiente al área de estudio) generan una velocidad baja de infiltración y mayor tiempo del plaguicida y del agua. La ausencia de concentraciones en temporada de lluvias puede deberse a que, durante el lapso de estiaje a lluvias, estas concentraciones se degradaron a concentraciones casi nulas y cuando la precipitación por infiltración se hizo presente en nortes se detectaron las concentraciones antes reportadas dado que una de las propiedades de los plaguicidas organofosforados es la degradación temprana en el suelo.

En cuanto al Dimetoato, en temporada de estiaje se detectaron en el 23% de los pozos, siendo el pozo P11(UDS); ubicado al Sur de la periferia de la zona urbana, el de la mayor concentración con un valor de 0.0374ppb. En temporada de lluvias no se detectaron concentraciones que se pudieran cuantificar. En la temporada de nortes, se detectó en el 3% de los pozos siendo el pozo P8 (Cheuman) el de mayor concentración para esta temporada y durante todo el muestreo, con un valor de 0.0739ppb.

El uso de este plaguicida es para combatir plagas como gusanos, ácaros que afecten a diversos cultivos de cítricos o plantíos ornamentales. Las concentraciones elevadas se presentan en nortes, por lo que la aplicación e intrusión al manto acuífero pudo ser reciente, siendo que la infiltración por la acción de la precipitación removiera las grandes concentraciones hacia otra dirección. En lluvias no se detectan concentraciones ya que el tiempo entre estiaje y lluvias permite a estas concentraciones degradarse (Badii & Varela, 2008).

El paratión metílico presentó concentraciones durante las 3 temporadas, siendo la temporada de estiaje donde se detectó con mayor frecuencia. Durante esa temporada,

presentó concentraciones en el 50% de los pozos, siendo el P11(UDS) el de la mayor concentración con un valor de 0.0185ppb. En la temporada de lluvias, el 19% de los pozos presentaron concentraciones, siendo el pozo PC5(CONAGUA) el de la concentración más elevada para esta temporada y durante todo el muestreo, con un valor de 0.0590ppb. Finalmente, en la temporada de nortes, el 17% de los pozos presentaron concentraciones siendo el pozo P5(Dzizilché); localizado al noreste hacia la costa, con un valor de 0.0421ppb.

Durante la temporada de lluvias se presentaron concentraciones más elevadas, siendo de reciente aplicación para el combate de algunas plagas. En temporada de nortes los valores de las concentraciones disminuyen. Las concentraciones de los POF's se diluyen con la precipitación (Criswell,1998).

5.2.- Evaluación temporal

En las figuras 16, 17 y 18 se observan las concentraciones máximas en un pozo de la zona de estudio de los plaguicidas organoclorados y organofosforados. En general los POF's y POCL's se presentan con mayores concentraciones en temporada de lluvias.

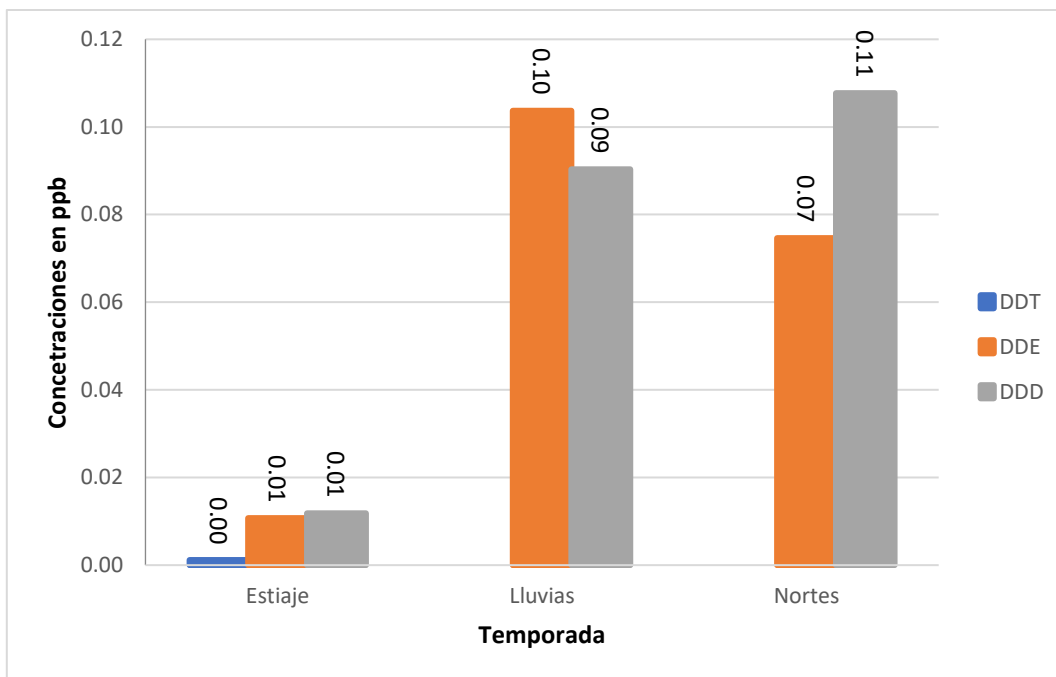


Figura 16.- Concentraciones máximas en algún pozo de metabolitos DDT, DDE y DDD en temporada de estiaje, lluvias y nortes.

Durante las 3 temporadas de muestreo se observan la prevalencia de los plaguicidas DDE, DDD y DDT siendo que éste último no se detectó durante la temporada de lluvias

y nortes. La mayor concentración se presenta durante la temporada de nortes para el DDD con un valor de 0.1077 ppb. Seguido del DDE con un valor de 0.1037 en temporada de nortes. Esto por la ausencia de infiltración por precipitación y dada la naturaleza de difícil degradación del plaguicida tiende a conservarse la concentración. Se observa que las mayores concentraciones se detectaron en temporada de lluvias y nortes.

Considerando las características fisicoquímicas de los metabolitos DDT, DDE y DDD, la presencia de este plaguicida corresponde a aplicaciones no recientes y a la presencia de velocidades de infiltración por la precipitación de la temporada de lluvias hace que éste contaminante se transporte hacia la costa o a otras profundidades (Criswell,1998).

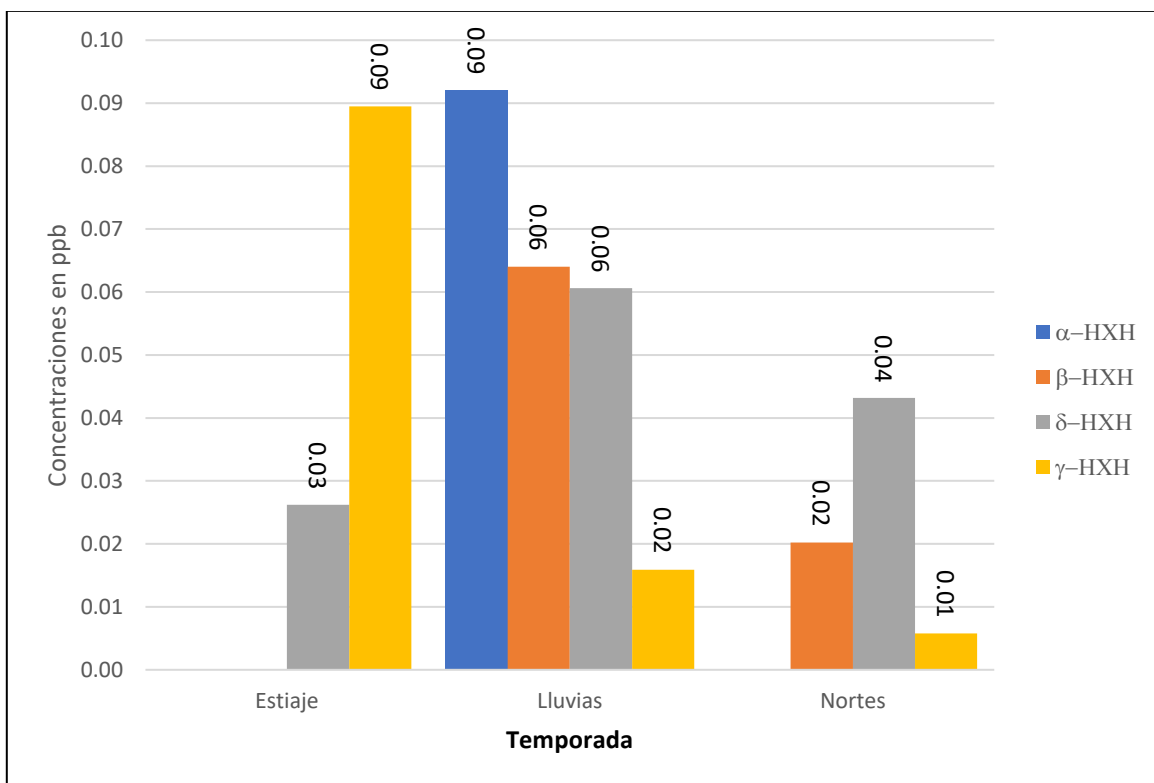


Figura 17.-Concentraciones máximas en algún pozo de metabolitos (α , β , δ , γ) HCH's en temporada de estiaje, lluvias y nortes.

Durante las 3 temporadas de muestreo prevalecieron los metabolitos del lindano a excepción del α -HCH en temporada de estiaje y nortes donde no se detectaron concentraciones y el β -HCH en temporada de estiaje donde no se detectaron concentraciones. El β -HCH presentó la mayor concentración en la temporada de lluvias con un valor de 0.064ppb. El metabolito δ -HCH presentó la mayor concentración en la temporada de lluvias con un valor de 0.0606ppb y el metabolito γ -HCH tuvo un

valor de 0.0895 ppb en estiaje. Las concentraciones máximas de α -HCH, β -HCH y δ -HCH se detectaron en temporada de lluvias y la de γ -HCH en estiaje.

Dada la naturaleza de este compuesto de difícil degradación se deduce que la contaminación no es reciente y ésta ha prevalecido. El incremento de la frecuencia de detección de las concentraciones en temporada de lluvias se debe al transporte por infiltración de la precipitación lo cual permite que los metabolitos contenidos en el suelo durante la temporada de estiaje se muevan hacia la costa como marca la dirección de flujo (Criswell, 1998).

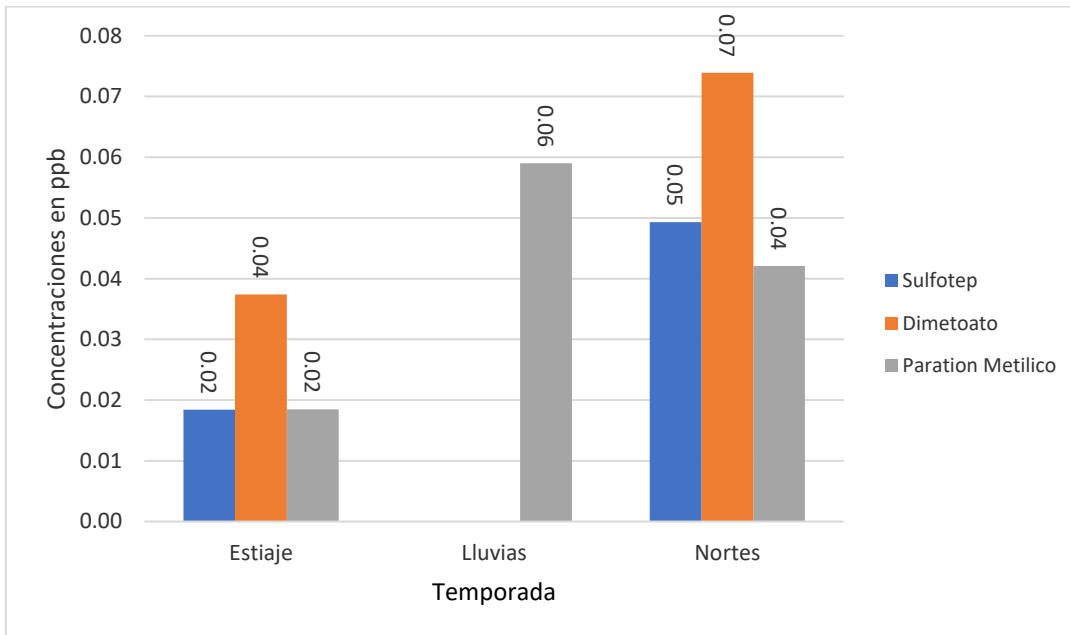
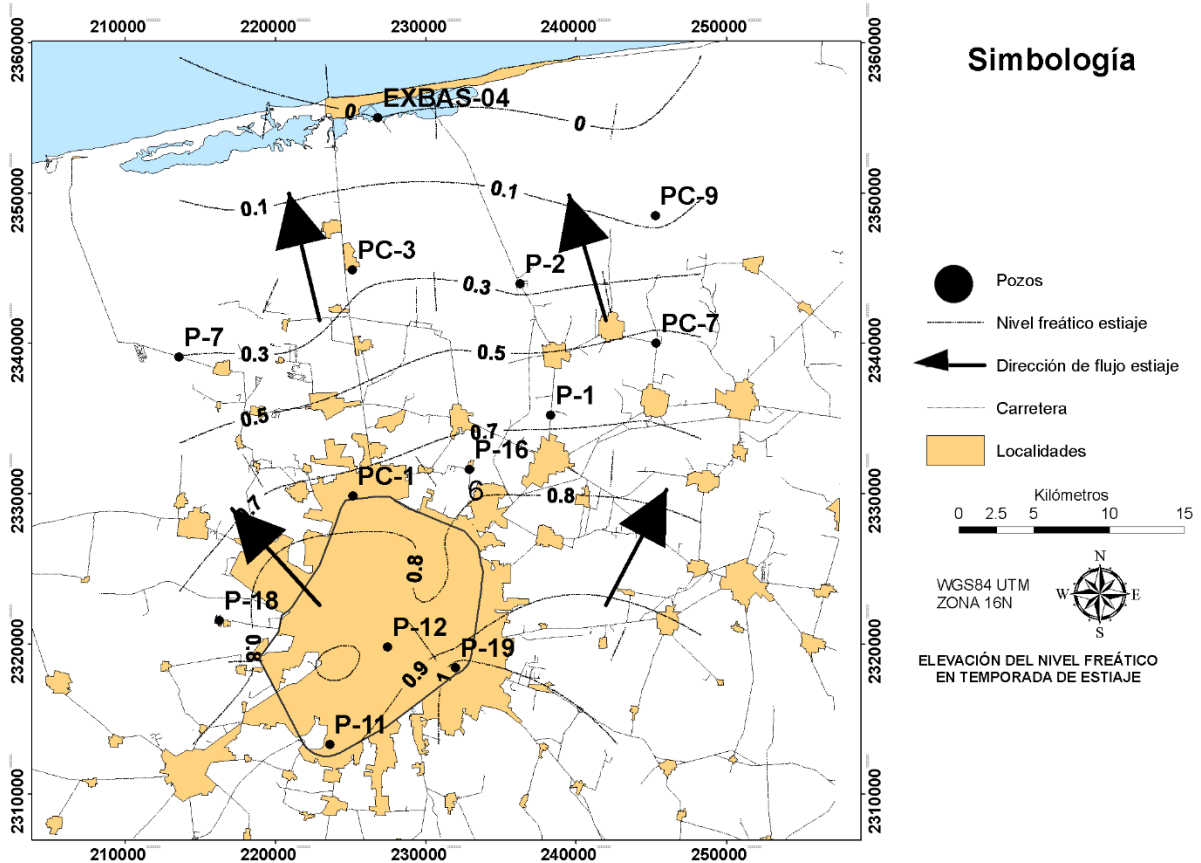


Figura 18.- Concentración de plaguicidas organofosforados en temporada de estiaje, lluvias y nortes.

La presencia de los POF's se dió con mayor frecuencia durante la temporada de nortes, siendo el plaguicida Dimetoato con la mayor concentración con un valor de 0.0739ppb. El Sulfotep en temporada de lluvias no se detectó. El Dimetoato tampoco se detectó en temporada de lluvias. La disminución de las concentraciones durante la temporada de lluvias puede deberse a que durante el lapso de tiempo que transcurrió de estiaje a lluvias presentaron degradación éstos plaguicidas y si consideramos que durante temporada de lluvias se aprovecha para sembrar en la zona y por prevención de plagas se utilizan éstos compuestos, por la presencia de infiltración por precipitación éstas concentraciones se diluyen y durante el lapso que transcurre hacia nortes, éstas concentraciones se dispersan a través de la zona (Badii & Varela, 2008).

5.3.-Marco hidrogeológico de referencia en la zona de estudio.

El marco hidrogeológico de la zona de estudio durante la temporada de muestreo determinó que la dirección de flujo va de sur a norte desembocando en la zona costera. La elevación del nivel freático va de 1 a 0 m. Disminuye conforme se acerca a la costa dada la topografía del transecto.



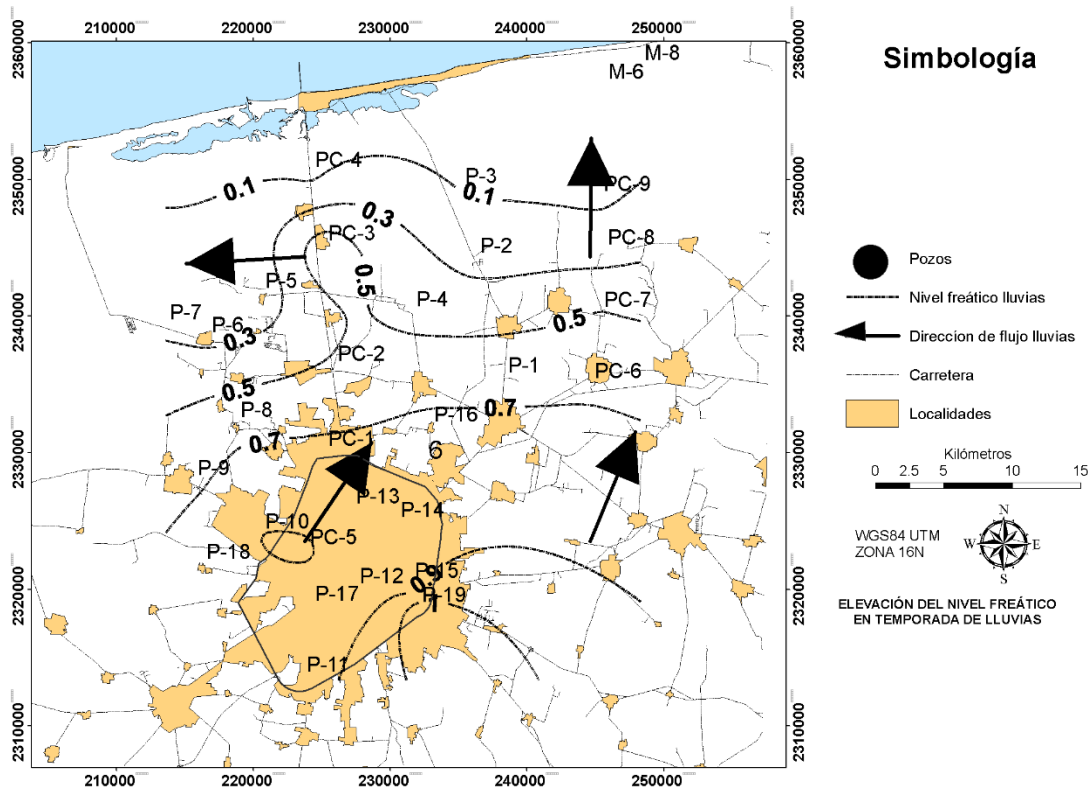


Figura 19.- Dirección de flujo y elevación del nivel freático durante las diferentes temporadas de muestreo (Estiaje y lluvias)

La elevación del nivel freático es menor en la temporada de estiaje, por la ausencia de infiltración por precipitación.

La elevación del nivel freático es mayor para la temporada de lluvias. Esto por la presencia de precipitación en el transecto.

Se puede observar que la dirección de flujo influye en la presencia de concentraciones de plaguicidas por temporada.

En temporada de lluvias y nortes donde se presenta mayor precipitación, aumenta la frecuencia de detección de concentraciones en los pozos de observación. Estas son pequeñas ya que no rebasan el límite de cuantificación. En temporada de estiaje se encuentran concentraciones en menos pozos, pero con valores elevados en comparación con los de la temporada de lluvias. Esto se asocia con el volumen de agua precipitada que es lo que genera dilución y transporte longitudinal.

En la cuenca del área de estudio (Figura 20) llovió de manera considerable en el mes de muestreo correspondiente a septiembre por lo que el arrastre de plaguicidas por la velocidad de infiltración fue el causante de que se encontraran concentraciones en la gran mayoría del transecto.

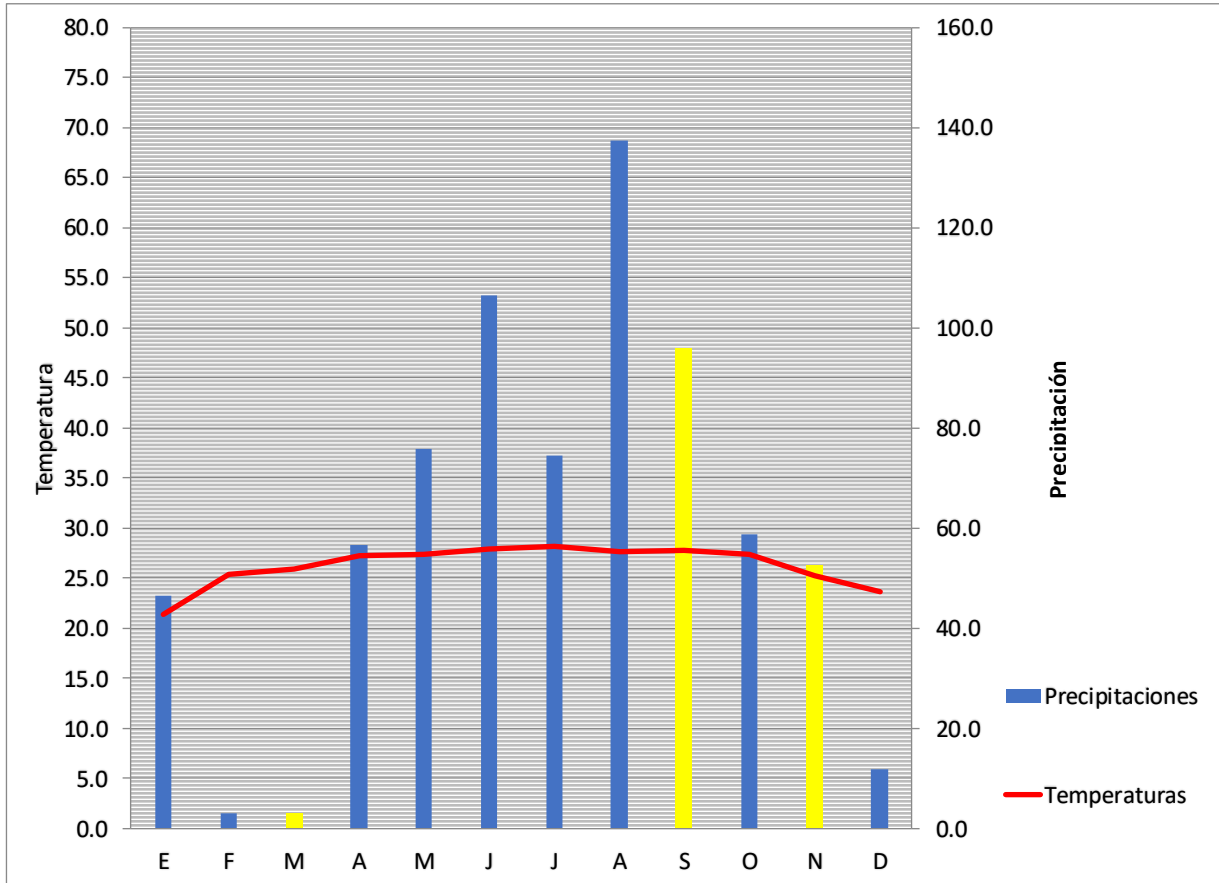
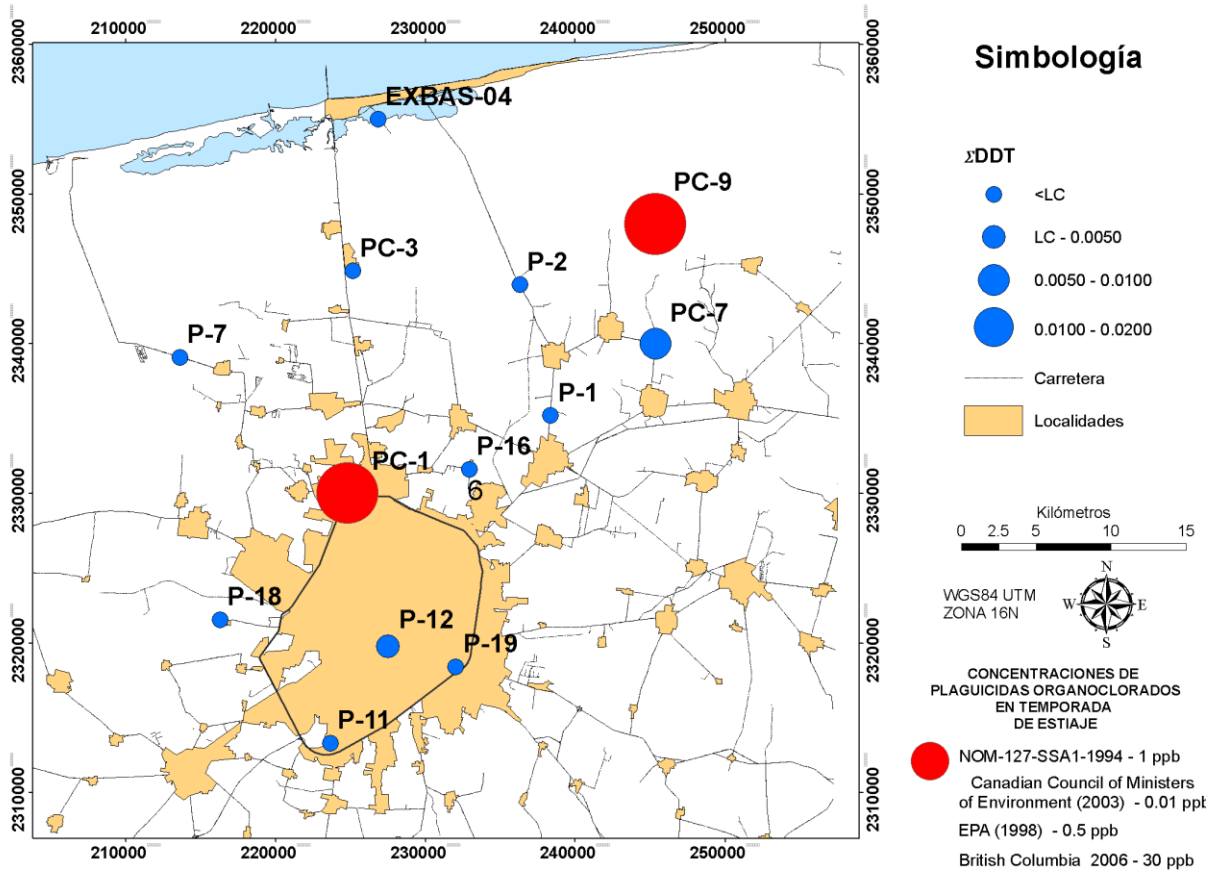


Figura 20.- Climograma de la cuenca del área de estudio (Fuente: Elaboración propia con datos de CONAGUA)

5.4.-Evaluación espacial de plaguicidas organoclorados y organofosforados

Con la ayuda del SIG ArcMap 10.3 y de su herramienta geostatística IDW; la cual estima los valores de las celdas calculando promedios de valores de los puntos de datos de muestra en la vecindad de cada celda de procesamiento, y Surfer 13 se elaboraron mapas de concentraciones correspondientes a las 3 temporadas de muestreo: estiaje, lluvias y nortes. Por lo general se observa que las concentraciones de POCL's se dirigen hacia la costa a excepción de la temporada de nortes donde se concentra en la ciudad de Mérida.

En cuanto a las concentraciones de los POF's, durante las 3 temporadas de muestreo presentan la misma tendencia de concentraciones hacia la zona urbana y su periferia.



EVALUACIÓN ESPACIO TEMPORAL DE PLAGUICIDAS ORGANOCLORADOS Y ORGANOFOSFORADOS EN EL AGUA SUBTERRÁNEA DEL TRANSECTO MÉRIDA-PROGRESO

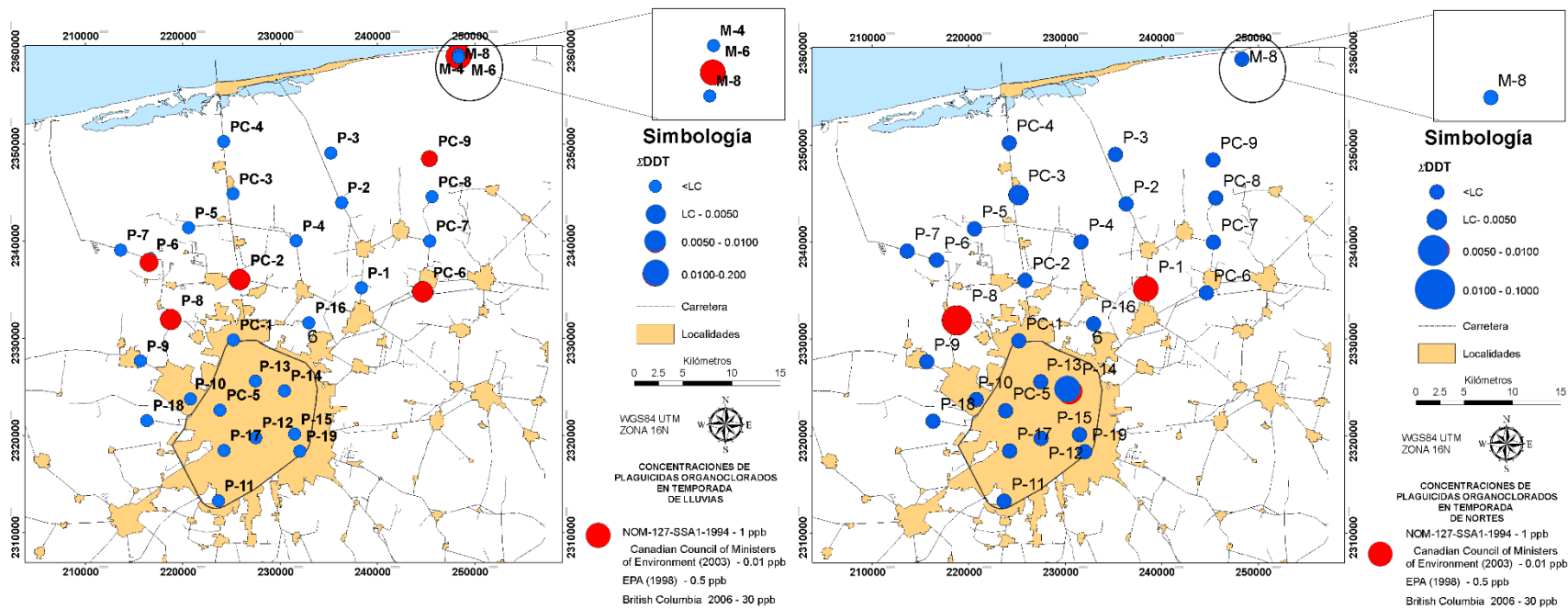
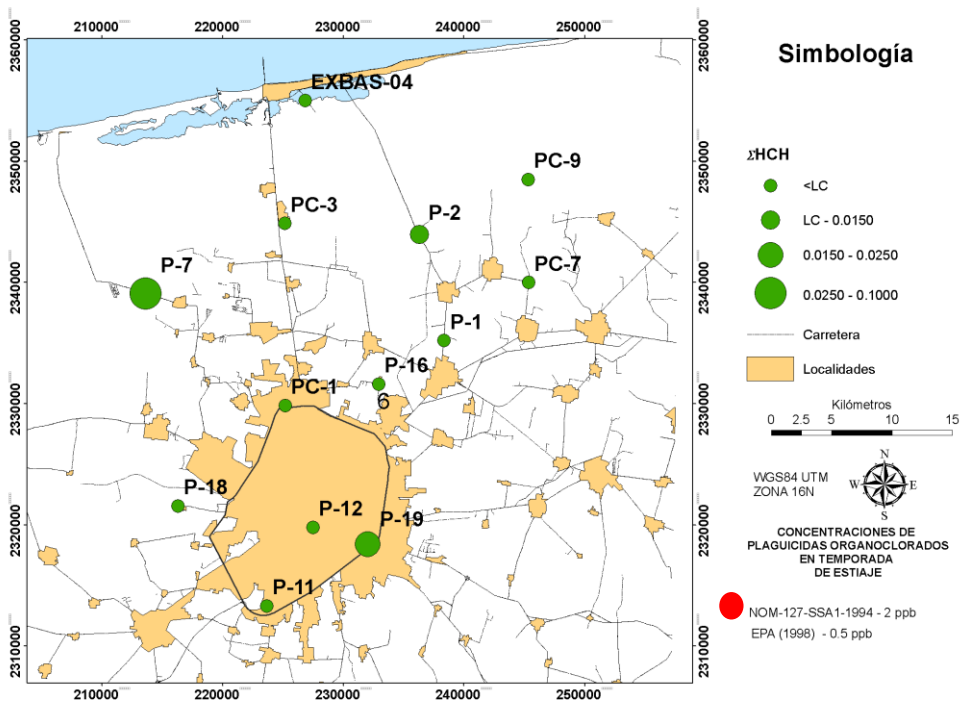


Figura 21.- Concentraciones de ΣDDT para las diferentes temporadas de muestreo (Estiaje, Lluvias y nortes)

La presencia de plaguicidas organoclorados Σ DDT es notoria durante las 3 temporadas de muestreo como indica la figura 21. Durante la temporada de estiaje se observan concentraciones por arriba del límite máximo permisible según *Canadian Council of Ministers of Environment (2003)* en diferentes puntos de la zona de estudio. Éstos se presentan en el pozo PC9(Rancho Vázquez) una zona donde la actividad ganadera es común y en el pozo PC1(Matemáticas) que se encuentra dentro de un campus escolar el cual se intuye que se fumiga para evitar la propagación de plagas transmisoras de vectores antes de la temporada de lluvias que es donde éstas plagas aparecen en demasía. Durante la temporada de lluvias también se presentan estas concentraciones en valores mayores y de manera dispersa hacia el noreste y noroeste del transecto. Los pozos P6(Sierra Papacal), P8(Cheuman) PC2(Komchen), PC9(Rancho Vázquez), PC6(Mococha) y el piezómetro M6(Manantial) presentan valores arriba de la norma *Canadian Council of Ministers of Environment (2003)*. Esas zonas se caracterizan por dedicarse a la actividad ganadera y al estar alejadas de la zona urbana es más común que plagas como el mosquito se propaguen con las lluvias. Por lo que la presencia de estos Contaminantes Orgánicos Persistentes (COP's) se asocia a contaminación no reciente de aplicación de estos compuestos para combatir plagas como las garrapatas. Por último, para la temporada de nortes, solamente los pozos P1(Megalita) y P8(Cheuman) rebasan la norma *Canadian Council of Ministers of Environment (2003)*. En el pozo P1 no se habían detectado concentraciones durante las temporadas anteriores por lo que podríamos deducir que las concentraciones se transportaron de acuerdo a la dirección de flujo del agua.

EVALUACIÓN ESPACIO TEMPORAL DE PLAGUICIDAS ORGANOCORADOS Y ORGANOFOSFORADOS EN EL AGUA SUBTERRÁNEA DEL TRANSECTO MÉRIDA-PROGRESO



EVALUACIÓN ESPACIO TEMPORAL DE PLAGUICIDAS ORGANOCLORADADOS Y ORGANOFOSFORADOS EN EL AGUA SUBTERRÁNEA DEL TRANSECTO MÉRIDA-PROGRESO

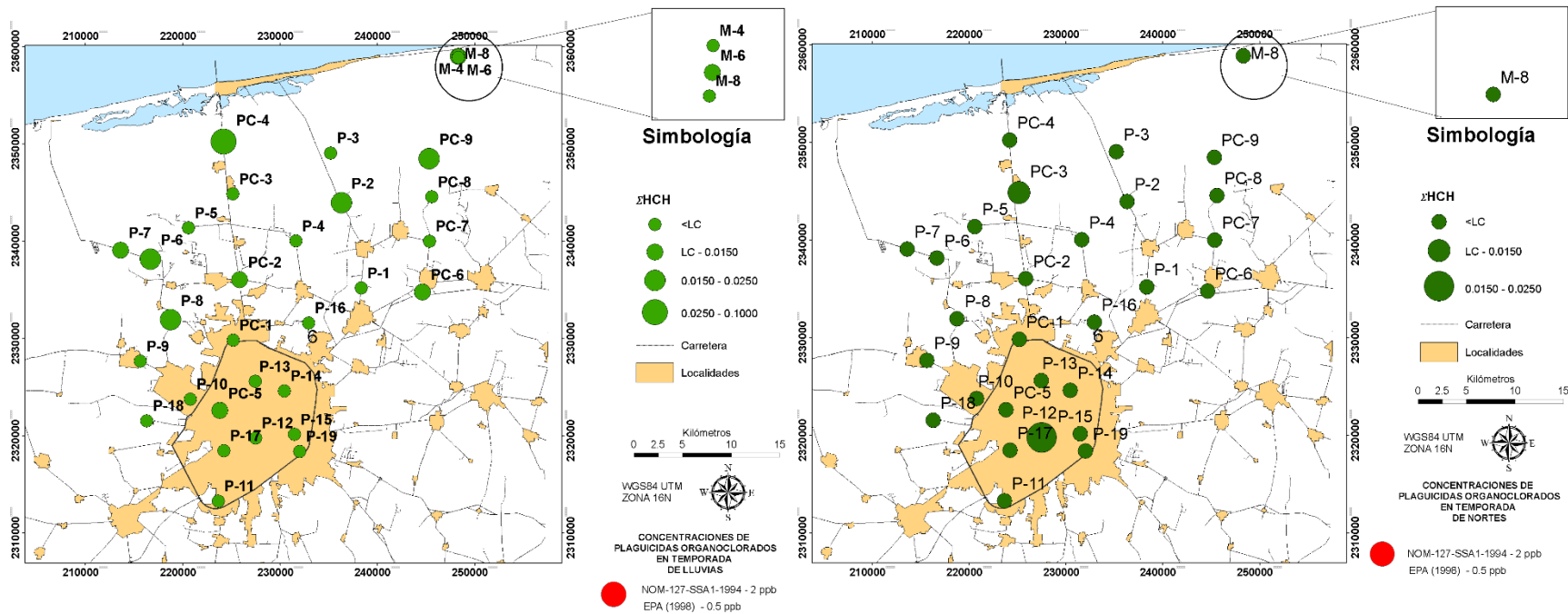
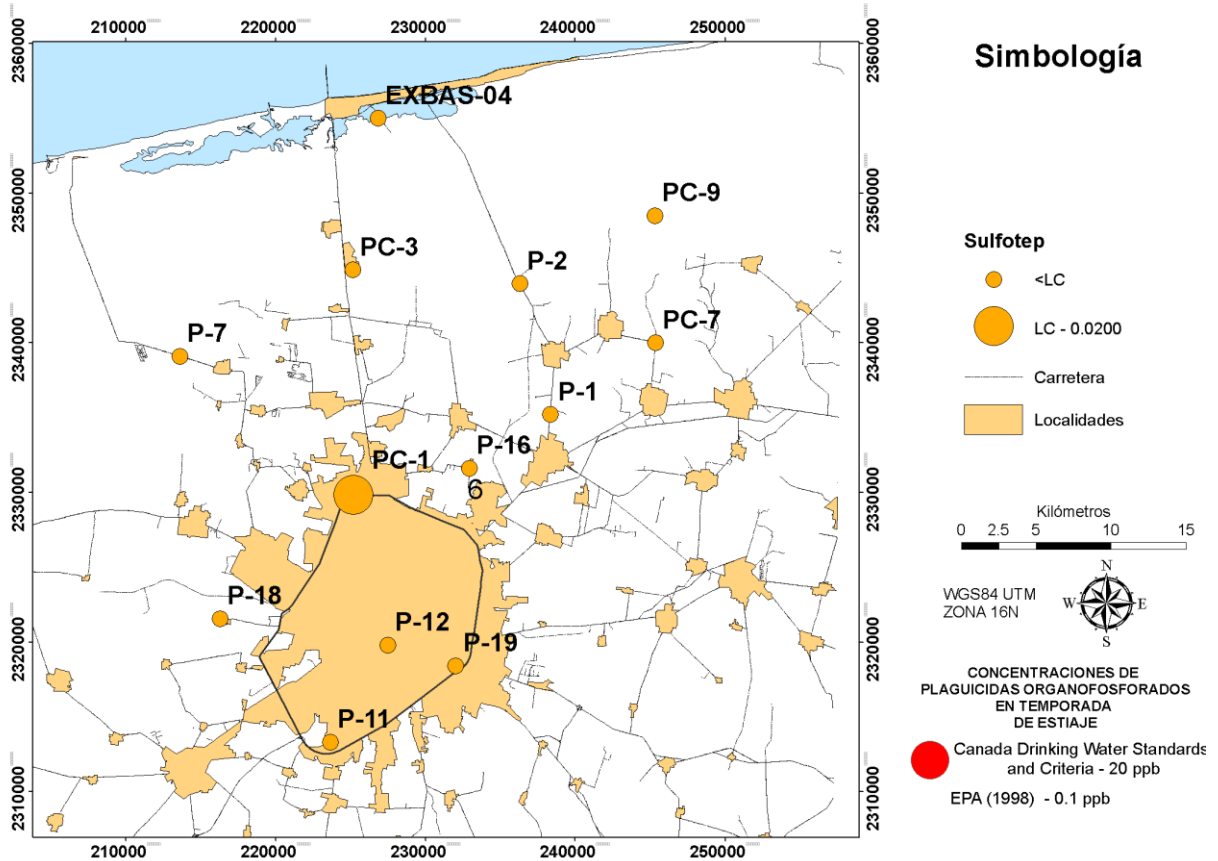


Figura 22.- Concentraciones de ΣHCH's para las diferentes temporadas de muestreo (Estiaje, lluvias y nortes)

En general se detectaron concentraciones durante las 3 temporadas, siendo la de lluvias donde se detectaron más concentraciones que van hacia la costa como en los pozos PC4(Contenedores) y PC9(Rancho Vázquez). Durante la temporada de estiaje y nortes se presenta de manera puntual dentro de la zona urbana en los pozos P7(Sn Miguel) y P19(Acuaparque) y en los pozos P17(Observatorio). Esto se puede asociar a que en temporada de lluvias incrementa la presencia de plagas que afectan a la ganadería y a animales domésticos. La presencia de manera dispersa hacia la costa en temporada de lluvias se debe a la recarga por la infiltración de la precipitación y posterior velocidad de flujo horizontal debido al gradiente hidráulico.



EVALUACIÓN ESPACIO TEMPORAL DE PLAGUICIDAS ORGANOCLORADADOS Y ORGANOFOSFORADOS EN EL AGUA SUBTERRÁNEA DEL TRANSECTO MÉRIDA-PROGRESO

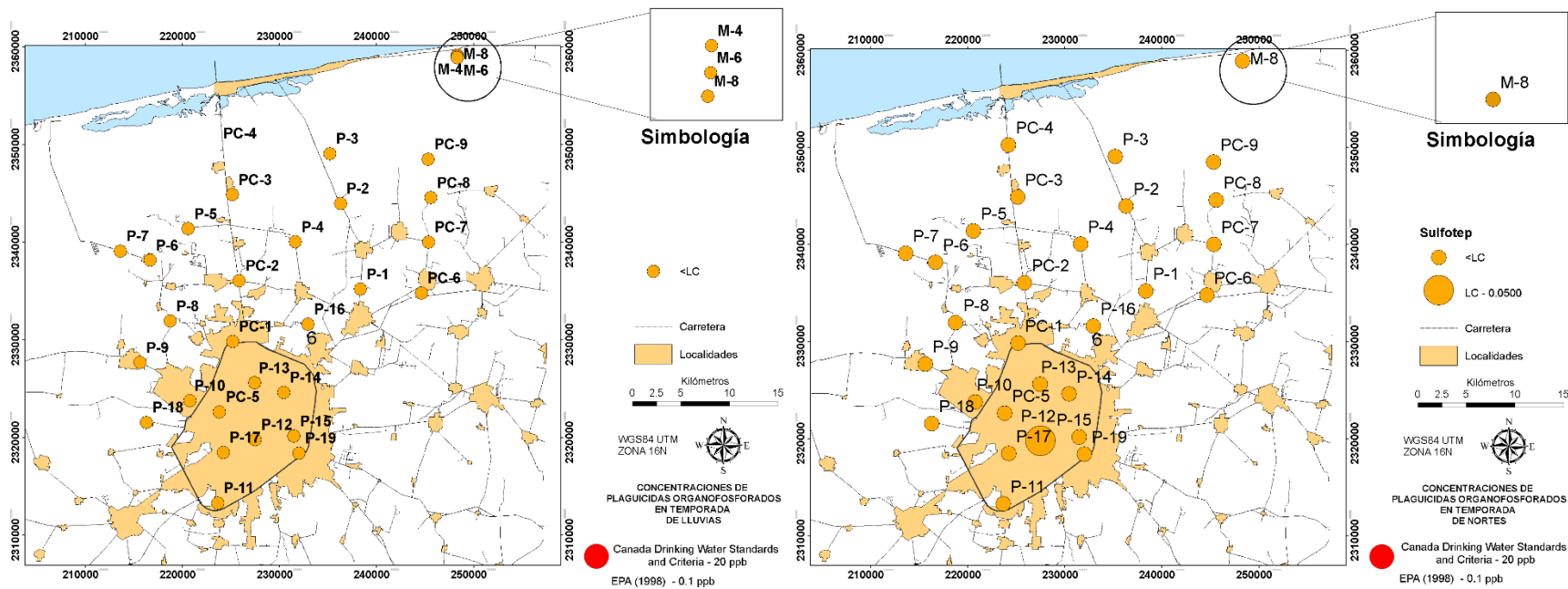
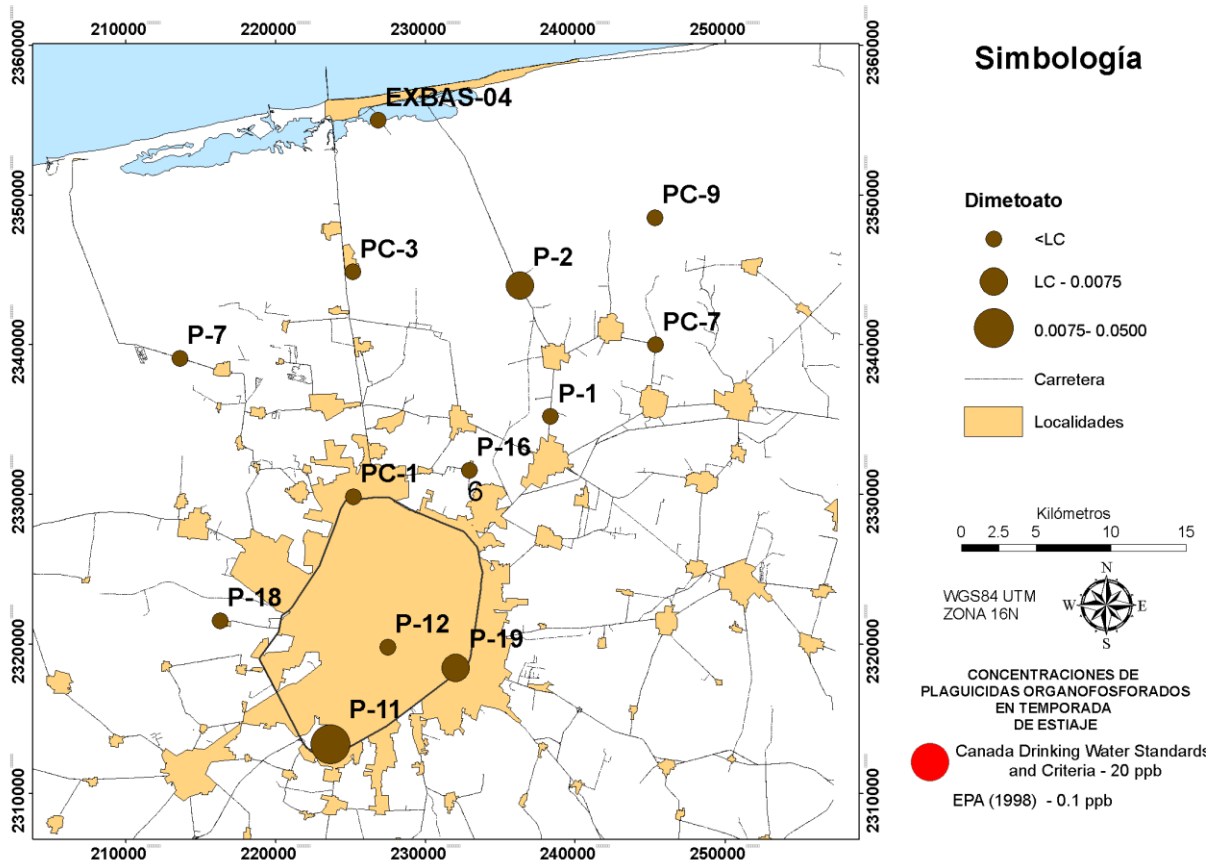


Figura 23.- Concentraciones de Sulfotep para las diferentes temporadas de muestreo (Estiaje, luvias y nortes)

Durante la temporada de lluvias no se detectaron concentraciones de Sulfotep, contrario a la temporada de nortes y estiaje donde se presentaron de manera puntual dentro y fuera de la zona urbana respectivamente en los pozos PC1(Matemáticas) y P17 (Observatorio). La ausencia en temporada de lluvias puede deberse a que en el tiempo transcurrido entre la temporada de estiaje y la de lluvias se degradaron ya que tiene la propiedad de ser menos estable en suelos húmedos.



EVALUACIÓN ESPACIO TEMPORAL DE PLAGUICIDAS ORGANOCLORADADOS Y ORGANOFOSFORADOS EN EL AGUA SUBTERRÁNEA DEL TRANSECTO MÉRIDA-PROGRESO

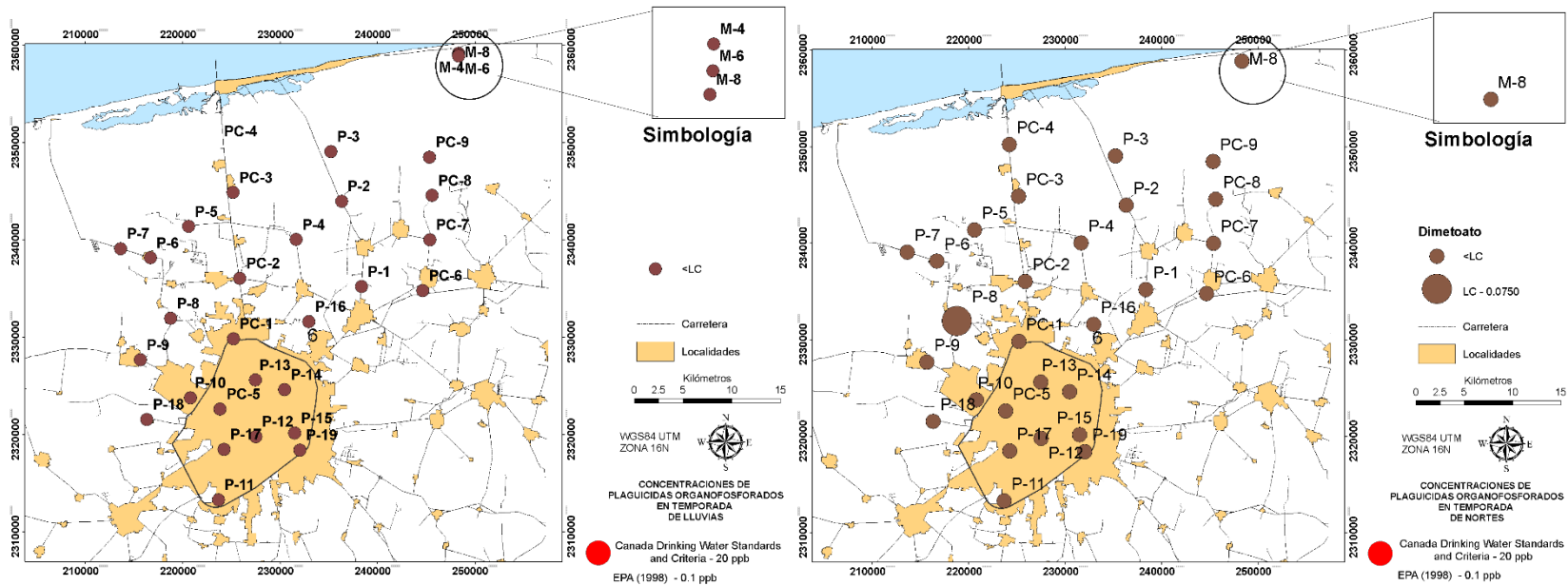
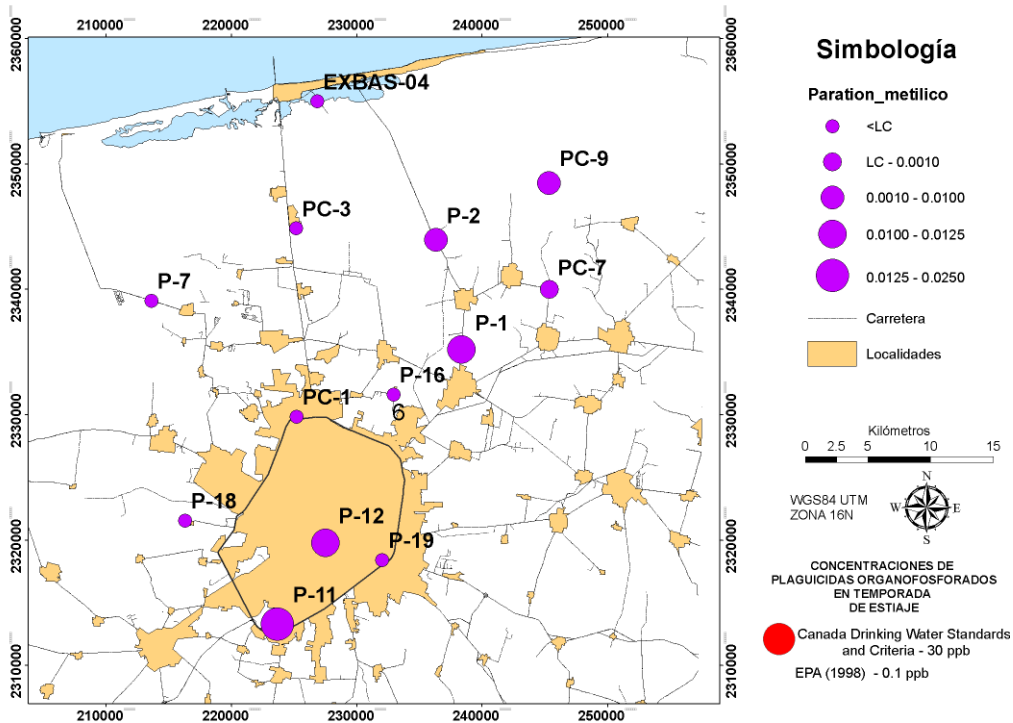


Figura 24.-Concentraciones de Dimetoato para las diferentes temporadas de muestreo (Estiaje, lluvias y nortes)

El Dimetoato en temporada de lluvias no presentó concentraciones detectables por lo que se puede deducir que en lapso que transcurre de estiaje a lluvias, éste se degrada o está presente en cantidades las cuales el equipo de cromatografía no alcanza a detectar. En temporada de estiaje y nortes se presenta de manera puntual en los pozos P11(UDS), P19(Bomberos) y P2(Granjas Crío) así como el P8(Cheuman) respectivamente. La primera zona se concentra dentro de la zona urbana y hacia la costa, a un costado de una granja avícola y la segunda en una comisaría junto a algunas plantas procesadoras en dirección norponiente hacia la costa. Las concentraciones detectadas en nortes pudieran ser de reciente aplicación. Por la acción antropogénica para la prevención de plagas por la reciente temporada de plantíos de cítricos. En general existe mayor presencia en temporada de estiaje, esto quizás porque no influye la presencia de alguna corriente que pudiera transportarlo hacia otra zona permitiéndole degradarse ahí durante un lapso breve.



EVALUACIÓN ESPACIO TEMPORAL DE PLAGUICIDAS ORGANOCLORADADOS Y ORGANOFOSFORADOS EN EL AGUA SUBTERRÁNEA DEL TRANSECTO MÉRIDA-PROGRESO

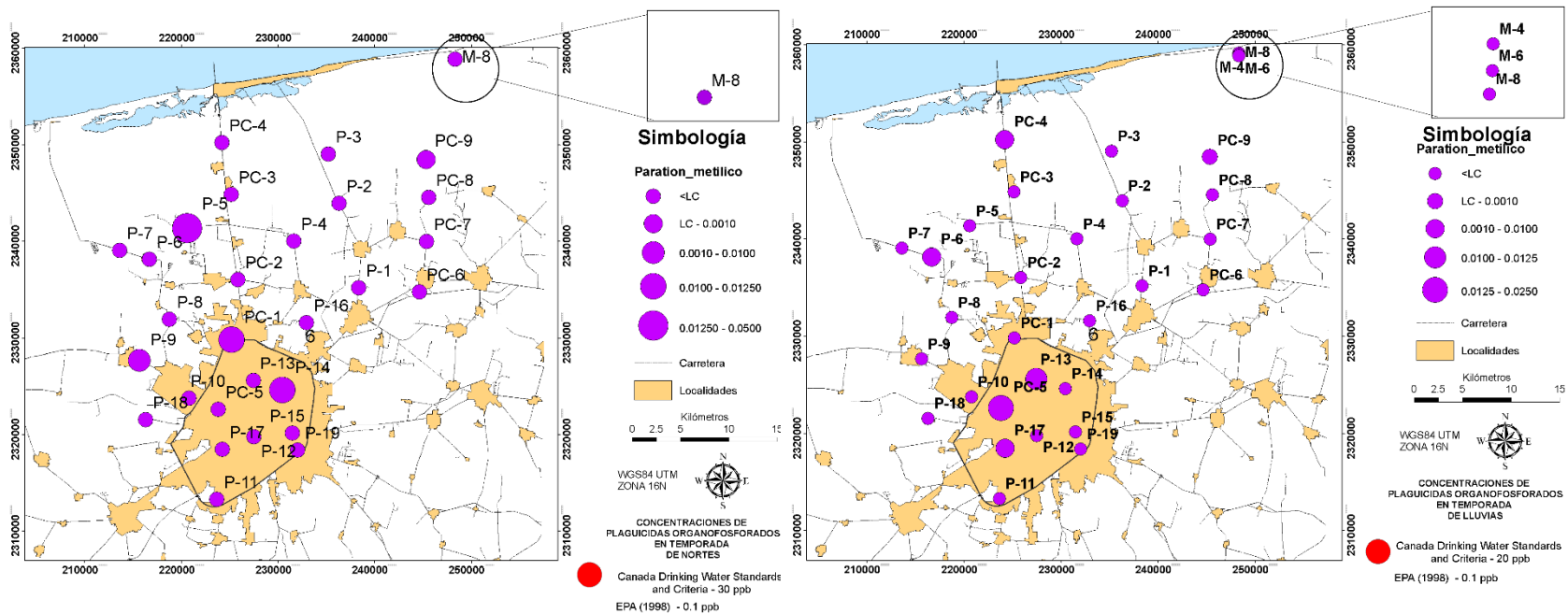


Figura 25.- Concentraciones de Paratión metílico para las diferentes temporadas de muestreo (Estiaje, lluvias y nortes)

La presencia del paratión metílico prevalece en temporada de estiaje en los pozos P11(UDS), P12(Bomberos) y P1(Megalita), esto quizá por la ausencia de corrientes que pudieran transportar éste contaminante hacia otras zonas en concentraciones más diluidas hacen que estas conserven sus altos valores, éste se presenta en zonas donde la actividad agrícola-ganadera se practica como el PC9(Rancho Vázquez), P2(Granjas Crio), PC7(Hacienda Too), P1(Megalita) y dentro de la zona urbana P11(UDS) y P19(Bomberos). Sin embargo, en temporada de lluvias y nortes presentan un comportamiento similar que abarca desde la zona urbana hacia la costa en los pozos P6(Sierra Papacal), PC1(Matemáticas) y P14(Sagarpa) así como en los pozos PC5(CONAGUA), P13 (Tecnológico) y PC4(Contenedores).

CAPÍTULO 6.- ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE LAS CONCENTRACIONES DE PLAGUICIDAS.

6.1.-Análisis estadístico descriptivo.

Los datos analizados por temporada (n=13 para estiaje y n=29 para nortes) no se ajustaron a una distribución normal por lo que se recurrió a una prueba no paramétrica, por lo que se aplicó la prueba de Kruskal Wallis que aplica para varias muestras independientes. En los apéndices 6 y 7 se presentan los datos de los parámetros fisicoquímicos de campo y la composición química inorgánica de las muestras de agua subterránea somera correspondientes a las temporadas de estiaje y nortes.

En la tabla 13 se presenta la estadística descriptiva de la temporada de estiaje y nortes. Se presentan los parámetros fisicoquímicos medidos en campo como son la temperatura, pH, CE, Eh, OD en % y mg/L y los componentes químicos inorgánicos determinados en el laboratorio como la dureza, CO₃⁻ y el HCO₃⁻ y los que se determinaron en el ICP OES como son el Cl⁻, SO₄⁻², NO₃, Na⁺, K⁺, Ca⁺² y Mg⁺². En la primera columna se presenta la media de los datos ± la desviación estándar donde se observa que datos como la CE, la dureza, el HCO₃, Cl⁻, SO₄⁻², NO₃, Na⁺, K⁺, Ca⁺² y Mg⁺² presentan concentraciones variables ya que conforme los pozos se acercan a la costa su composición se modifica.

Tabla 13.- Estadística descriptiva de parámetros fisicoquímicos de campo y de la composición química inorgánica de las muestras de agua subterránea somera en temporada de estiaje y nortes.

Parámetro	Estiaje			Nortes		
	Media ± Desviación estándar	Mínimo	Máximo	Media	Mínimo	Máximo
<i>T</i>	27.36±0.87	26.83	28.17	28.53±0.64	27.17	29.47
<i>pH</i>	6.95±0.28	6.54	7.76	6.84±0.12	6.69	7.27
<i>CE</i> (μ S/cm)	1561.53±621.80	1115.00	2968.00	1134.10±664.04	371.00	4108.00
<i>Eh</i> (mV)	164.92±23.33	107.00	202.00	205.92±35.90	102.90	316.90
<i>OD</i> (%)	96.35±3.88	89.20	102.70	53.83±13.97	8.70	72.00
<i>OD</i> (mg/l)	7.57±0.25	7.06	7.98	4.06±1.03	0.78	5.50

EVALUACIÓN ESPACIO TEMPORAL DE PLAGUICIDAS ORGANOCLORADOS Y ORGANOFOSFORADOS EN EL AGUA SUBTERRÁNEA DEL TRANSECTO MÉRIDA-PROGRESO

<i>DUREZA</i> (<i>CaCO₃</i>)	374.61±105.24	280.00	620.00	372.90±92.64	251.78	743.15
<i>CO₃</i> (mg/L)	0.03±0.05	0.00	0.15	1.03±3.56	0.00	17.16
<i>HCO₃</i> (mg/L)	382.81±97.91	222.70	533.90	305.15±59.17	178.02	407.51
<i>Cl⁻</i> (mg/L)	212.33±174.44	74.69	759.91	181.60±257.25	1.04	1430.18
<i>SO₄²⁻</i> (mg/L)	60.70±34.95	14.48	129.60	40.63±24.34	13.48	141.99
<i>NO₃</i> (mg/L)	268.83±154.79	64.12	573.94	22.77±14.45	1.33	60.25
<i>Na</i> (mg/L)	107.10±84.60	46.44	374.56	83.13±88.33	9.87	485.31
<i>K</i> (mg/L)	10.83±8.51	2.04	28.64	6.21±5.27	0.99	22.48
<i>Ca</i> (mg/L)	106.34±28.12	74.30	183.82	88.51±17.68	58.97	119.15
<i>Mg</i> (mg/L)	26.01±15.47	9.67	71.94	19.28±12.59	2.12	66.33

Para poder analizar los datos, se requiere corroborar que los datos de la composición química inorgánica sean confiables por los que se realiza el cálculo de electroneutralidad y el rango deseable debe ser de -5% a +5% como se presenta en la figura 26.

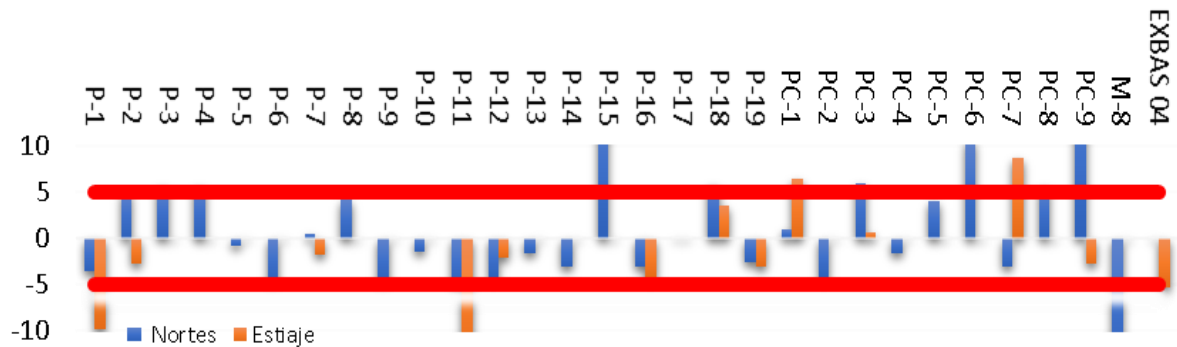


Figura 26.- Porcentajes de electroneutralidad de las muestras para temporada de estiaje y nortes.

Para verificar la confiabilidad de los datos, se realizó el cálculo del porcentaje de electroneutralidad donde indica que los valores del cociente de la suma de cationes y aniones entre la diferencia de cationes y aniones debe estar en un rango de -5 a 5%. Existen datos los cuales no cumplieron con este criterio, sin embargo, el % no fue mayor al 10% y el porcentaje de muestras dentro de este rango fue de 87%.

6.2.- Coeficientes de correlaciones.

En los apéndices 4 y 5 se observan datos donde se cuantifican los estimados de cultivos sembrados en hectáreas en contraste con la cantidad de plaguicidas utilizados en la zona de estudio donde se encuentran situados los pozos de observación y del número de cabezas de ganado con el uso de garrapaticidas en la zona de estudio respectivamente. Los coeficientes de correlación de estos datos por temporada son los que a continuación se presentan:

Se observa que la actividad ganadera vs la aplicación de garrapaticidas para combatir plagas que dañan la salud de los animales tiene un coeficiente de correlación de Pearson de $r=0.9983$ para ambas épocas (estiaje y lluvias). Para la actividad agrícola comparado con los plaguicidas utilizados en la zona de estudio presentan un coeficiente de correlación de Pearson de $r=0.9900$ para la temporada de estiaje y de $r=-0.1677$ para la temporada de lluvias.

Luego se calcularon los coeficientes de correlación de Pearson para las concentraciones de plaguicidas organoclorados y organofosforados vs su composición química inorgánica para las temporadas de estiajes y nortes respectivamente. Los resultados se presentan en los apéndices 10, 11, 12 y 13.

Se realizaron matrices de correlaciones de Pearson, que es una medida lineal entre dos variables aleatorias cuantitativas la cual nos dice el grado de relación que tienen, para las concentraciones de los plaguicidas organoclorados en temporadas de estiaje y nortes. Se consideraron los parámetros fisicoquímicos de campo T, pH, CE, Eh y los iones mayoritarios como la dureza, HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , Na, K, Ca y Mg. Mismos que se utilizaron en el análisis de componentes principales que se explica más adelante.

Se realizó la matriz de correlaciones de Pearson para las concentraciones de plaguicidas organoclorados detectados durante la temporada de estiaje para conocer cómo se correlacionan con los parámetros fisicoquímicos de campo como la T, pH, CE, Eh y con la composición química inorgánica como la dureza, HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , Na, K, Ca y Mg. detectadas de las muestras de agua subterránea. Las concentraciones de organoclorados se relacionan con la CE con un valor de 0.48. La CE se relaciona con la cantidad de iones disueltos y al existir concentraciones de plaguicidas organoclorados, el cual contiene Cl^- en su composición química, permite esta correlación. En general los

parámetros fisicoquímicos se asocian a los aniones SO_4^{2-} y NO_3 y cationes K y Mg. Los elementos mayoritarios se relacionan con sí mismos.

Se realizó la matriz de correlaciones de Pearson para las concentraciones de plaguicidas organoclorados detectados durante la temporada de nortes para conocer cómo se correlacionan con los parámetros fisicoquímicos de campo como la T, pH, CE, Eh y con la composición química inorgánica como la dureza, HCO_3 , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3 , Na, K, Ca y Mg. detectadas de las muestras de agua subterránea. Las concentraciones de organoclorados se relacionan más con el catión K con un valor de 0.44. El K se encuentra en los suelos de manera natural, pero en menor concentración que el Na. En general los parámetros fisicoquímicos se asocian con todos los elementos mayoritarios. Los elementos mayoritarios se relacionan con sí mismos.

Se realizó la matriz de correlaciones de Pearson para las concentraciones de plaguicidas organofosforados detectados durante la temporada de estiaje para conocer cómo se correlacionan con los parámetros fisicoquímicos de campo como la T, pH, CE, Eh y con la composición química inorgánica como la dureza, HCO_3 , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3 , Na, K, Ca y Mg. detectadas de las muestras de agua subterránea. Las concentraciones de organofosforados se relacionan con el K con un valor de 0.48. En general los parámetros fisicoquímicos se asocian a los aniones y cationes. Los elementos mayoritarios se relacionan con sí mismos.

Se realizó la matriz de correlaciones de Pearson para las concentraciones de plaguicidas organofosforados detectados durante la temporada de nortes para conocer cómo se correlacionan con los parámetros fisicoquímicos de campo como la T, pH, CE, Eh y con la composición química inorgánica como la dureza, HCO_3 , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3 , Na, K, Ca y Mg. detectadas de las muestras de agua subterránea. Las concentraciones de organofosforados se relacionan con el K con un valor de 0.48. En general los parámetros fisicoquímicos se asocian a los aniones y cationes. Los elementos mayoritarios se relacionan con sí mismos.

6.3.- Estadística multivariada.

Se realizó un análisis estadístico multivariado por componentes principales de las concentraciones y la composición química inorgánica. Primero se verifica que los datos se ajusten a una prueba de normalidad por lo que se realizó el ajuste por Kruskal Wallis el cual aplica para varias muestras independientes. Se utilizó el programa Statistical Analysis Software (SAS por sus siglas en inglés) y se obtuvo para H el valor de 12.1031 y para P el valor de 0.0070 por lo que se deduce que las concentraciones de plaguicidas varían por temporada. P es la probabilidad en la que la distribución prueba si la hipótesis nula es cierta.

Se realizó un análisis de componentes principales tomando en cuenta la presencia de plaguicidas organoclorados y organofosforados por temporada (estiaje y nortes). Se utilizaron las siguientes variables: C.E., Eh, Dureza, HCO₃, Cl⁻, SO₄⁻², NO₃⁻, Na, K, Ca y Mg. Para la temporada de estiaje se tomaron muestras de agua subterránea de 13 pozos y para la de nortes en 29 pozos. En la tabla 14 y 15 se encuentran los valores de la matriz de carga de componentes principales, la cual se describe a continuación:

Tabla 14.- Matriz de carga de componentes principales de plaguicidas organoclorados en temporada de estiaje y nortes.

Componentes Principales						
Temporada	Estiaje			Nortes		
Varianza	48%	17%	12%	49%	13%	11%
	CP1	CP2	CP3	CP1	CP2	CP3
DDT	0.270615	-0.474992	-0.620524	-0.047831	0.250556	-0.615151
HCH	0.258724	0.667512	0.295043	-0.062253	-0.726469	-0.160296
C.E.	-0.738954	0.198775	-0.240281	-0.988171	-0.006115	0.034479
Eh	0.010237	-0.726954	-0.374204	-0.004830	0.520409	0.014469
Dureza	-0.907566	0.005061	-0.057108	-0.907185	0.107766	-0.017066
HCO ₃	-0.583003	0.193099	0.307499	-0.538818	-0.038082	0.627537
Cl ⁻	-0.910804	0.245100	-0.277540	-0.952506	0.073650	-0.050056
SO ₄ ⁻²	-0.890566	-0.285731	0.139380	-0.896170	-0.134644	-0.129242
NO ₃ ⁻	-0.890566	-0.285731	0.139380	0.062432	-0.844135	-0.297220
Na ⁺	-0.885414	0.293882	-0.279299	-0.967204	0.042846	-0.040755
K ⁺	-0.555410	-0.375435	0.571755	-0.780402	0.055518	-0.453875
Ca ⁺²	-0.738208	0.419301	-0.397194	-0.449344	-0.277845	0.654274
Mg ⁺²	-0.579872	-0.522303	0.314161	-0.923563	-0.002796	-0.078836
C.P. Componente Principal						

Respecto a los POCL's y durante la temporada de estiaje, el componente 1 es el que aporta la mayor información y describe el 48% de la variabilidad de los datos respecto a la composición química natural del agua. Se observa también que no se refleja contaminación por plaguicidas.

El componente 2 describe el 17% de la variabilidad de los datos respecto a la contaminación por plaguicidas de origen antropogénico. Se observa que el DDT disminuye cuando el Ca⁺² aumenta y que el HCH aumenta cuando el Mg⁺² disminuye. Estos elementos hacen propicia la presencia de esos plaguicidas durante esa temporada. Para la temporada de nortes, el componente 1 describe el 49% de la variabilidad de los datos respecto a la composición química natural del agua. No refleja contaminación por plaguicidas, lo cual coincide con el comportamiento en temporada de estiaje y se observa que los valores de los datos disminuyen lo cual asociamos a por que en temporada de lluvias las concentraciones se modifican por el efecto de la dilución. El componente

principal 2 describe el 13% de la variabilidad de los datos respecto al Eh y al NO_3^- lo cual son indicadores de contaminación.

Tabla 15.- Matriz de carga de componentes principales de plaguicidas organofosforados en temporada de estiaje y nortes.

Componentes Principales						
Temporada	Estiaje			Nortes		
Varianza	44%	19%	12%	45%	13%	11%
	CP1	CP2	CP3	CP1	CP2	CP3
Sulfotep	0.152753	0.348211	0.453209	-0.092428	-0.578490	-0.133084
Dimetoato	0.179081	-0.833422	-0.167719	-0.058640	0.051017	0.648315
Paratión metílico	0.259577	-0.838285	-0.146637	-0.078263	0.629223	-0.130639
C.E.	-0.736996	0.134936	-0.239957	-0.987538	-0.019384	-0.024830
Eh	0.041112	-0.230266	0.401010	-0.008540	0.580425	0.056065
Dureza	-0.924182	0.041809	0.015054	-0.907413	0.095187	0.049618
HCO_3^-	-0.533314	-0.591181	-0.488988	-0.541325	0.155164	-0.637986
Cl^-	-0.930723	0.194101	-0.186583	-0.951521	0.030781	0.080262
SO_4^{-2}	-0.881600	-0.136720	0.394399	-0.893079	-0.227182	0.106390
NO_3^-	-0.881600	-0.136720	0.394399	0.064656	-0.851588	0.055572
Na^+	-0.898915	0.164547	-0.264636	-0.966567	0.014922	0.061864
K^+	-0.491933	-0.748797	0.210117	-0.783918	0.040124	0.413502
Ca^{+2}	-0.770261	0.304735	-0.422528	-0.449686	-0.123440	-0.706832
Mg^{+2}	-0.582056	-0.171457	0.652115	-0.923007	-0.029009	0.081252
C.P. Componente Principal						

Respecto a los POF's y durante la temporada de estiaje, el componente 1 es el que aporta la mayor información y describe el 44% de la variabilidad de los datos respecto a la composición química natural del agua. Se observa también que no se refleja contaminación por plaguicidas.

El componente 2 describe el 19% de la variabilidad de los datos respecto a la contaminación por plaguicidas de origen antropogénico. Se observa que el Dimetoato y Paratión metílico disminuyen cuando el K^+ y el HCO_3^- disminuyen. Estos elementos hacen propicia la presencia de esos plaguicidas durante esa temporada.

Para la temporada de nortes, el componente 1 describe el 45% de la variabilidad de los datos respecto a la composición química natural del agua. No refleja contaminación por plaguicidas, lo cual coincide con el comportamiento en temporada de estiaje y se observa que los valores de los datos disminuyen lo cual asociamos a por que en temporada de lluvias las concentraciones se modifican por el efecto de la dilución. El componente principal 2 describe el 13% de la variabilidad de los datos respecto al Dimetoato, HCO_3^- y el Ca^{+2} lo cual son indicadores de una mala calidad del agua.

En las figuras 27,28, 29 y 30 se aprecian los gráficos de componentes principales de plaguicidas organoclorados para los componentes 1 y 2 en temporada de estiaje y nortes y para los plaguicidas organofosforados para las temporadas de estiaje y nortes para los componentes 1 y 2. Los gráficos nos permiten visualizar la representación gráfica de la matriz de componentes analizados. El vector indica la variabilidad de los datos y el valor del coseno del ángulo entre los vectores representa la correlación entre los datos.

En la figura 27 referente a los POCL's em temporada de estiaje, se aprecia como los iones mayoritarios se encuentran correlacionados y los pozos se encuentran dentro del radio de influencia. Este gráfico tiene un comportamiento similar a lo reportado en las gráficas.

En la figura 28 referente a los POCL's em temporada de nortes, se aprecia como los iones mayoritarios se encuentran correlacionados y los pozos se encuentran dentro del radio de influencia. Este gráfico tiene un comportamiento similar a lo reportado en las gráficas.

En la figura 29 referente a los POF's em temporada de estiaje, se aprecia como los iones mayoritarios y los plaguicidas paratión metílico y dimetoato se encuentran correlacionados y los pozos se encuentran dentro del radio de influencia. Este gráfico tiene un comportamiento similar a lo reportado en las gráficas.

En la figura 30 referente a los POF's em temporada de nortes, se aprecia como los iones mayoritarios y los plaguicidas Sulfotep y Eh se encuentran correlacionados y los pozos se encuentran dentro del radio de influencia. Este gráfico tiene un comportamiento similar a lo reportado en las gráficas.

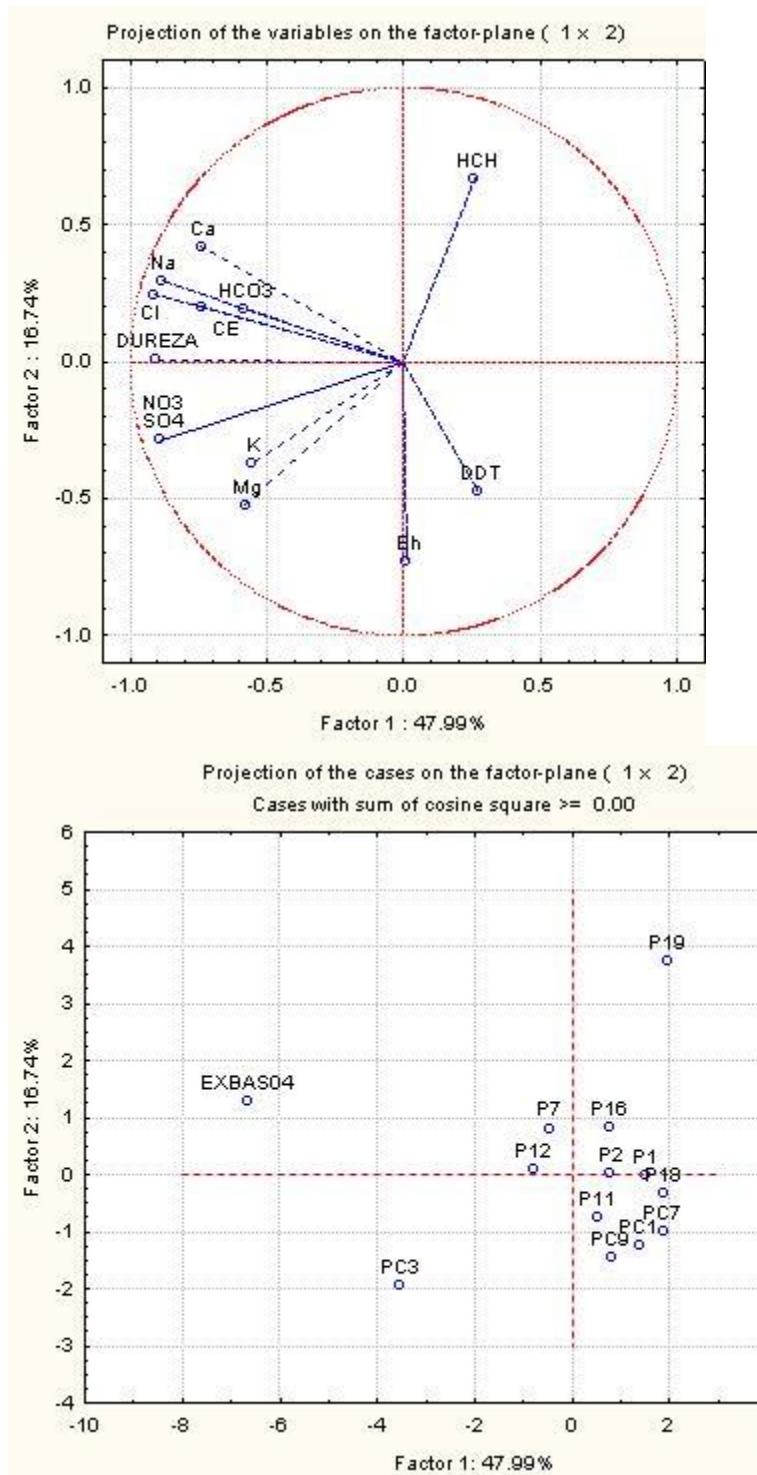


Figura 27.- Gráfico de ACP para plaguicidas organoclorados en temporada de estiaje.

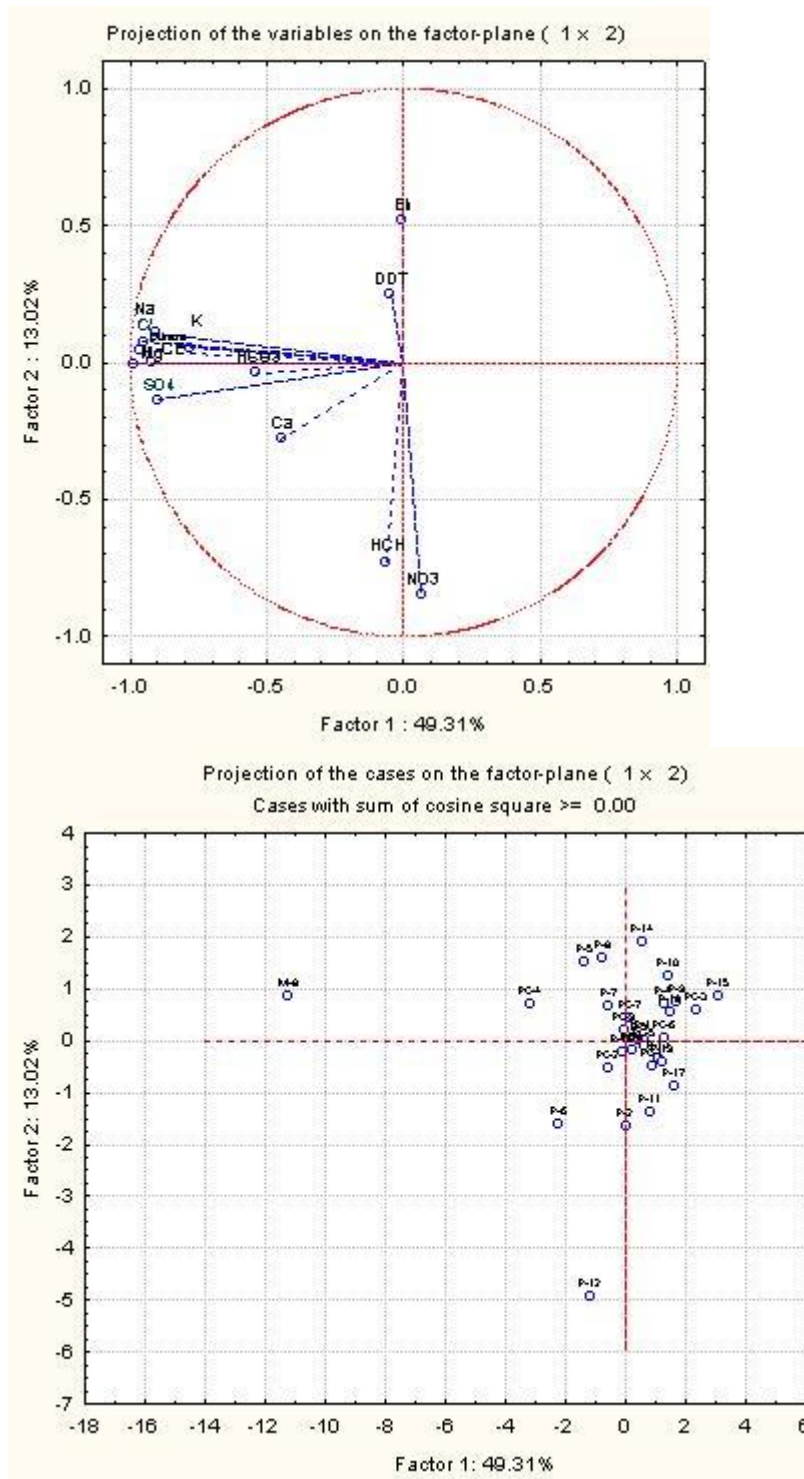


Figura 28.- Gráfico de ACP para plaguicidas organoclorados en temporada de nortes.

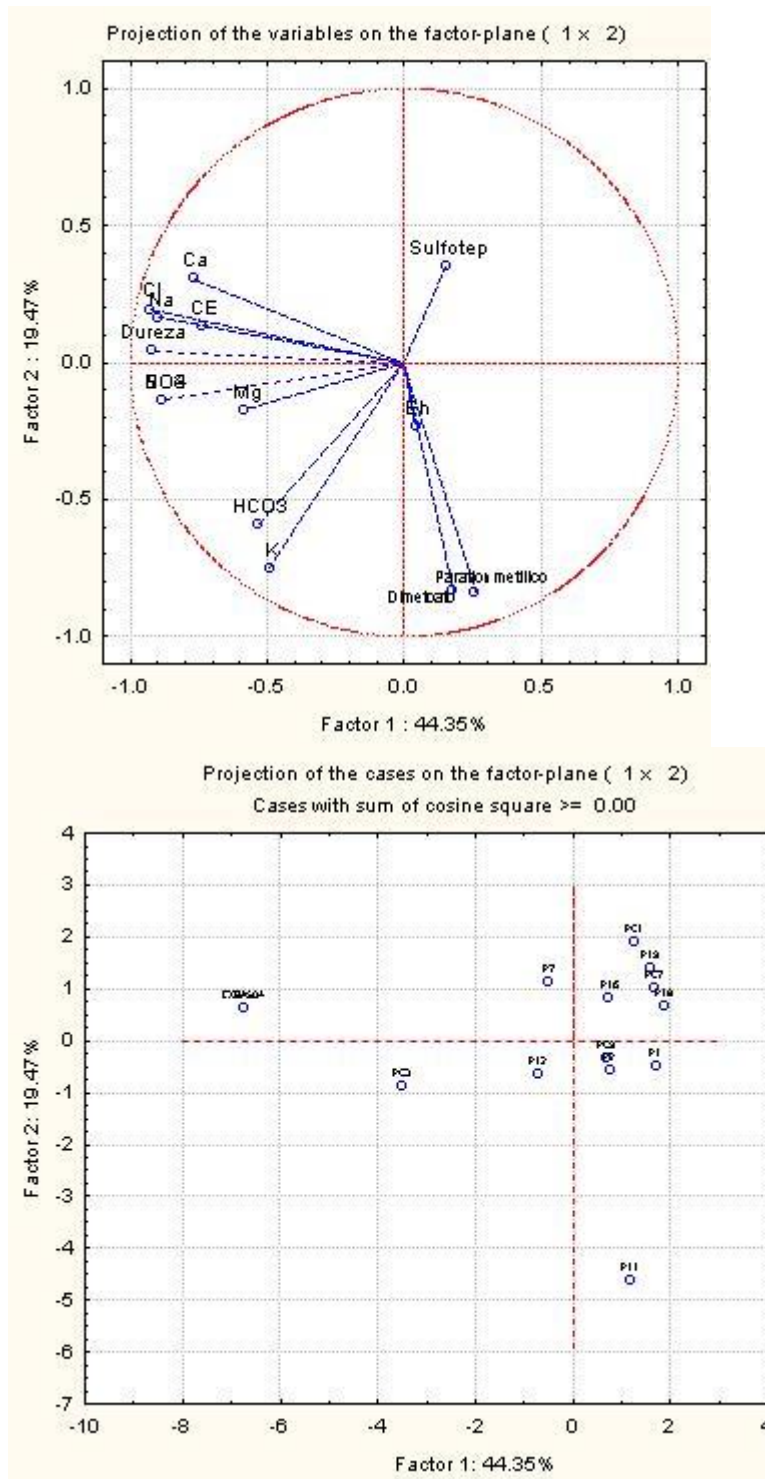


Figura 29.-Gráfico de ACP para plaguicidas organofosforados en temporada de estiaje.

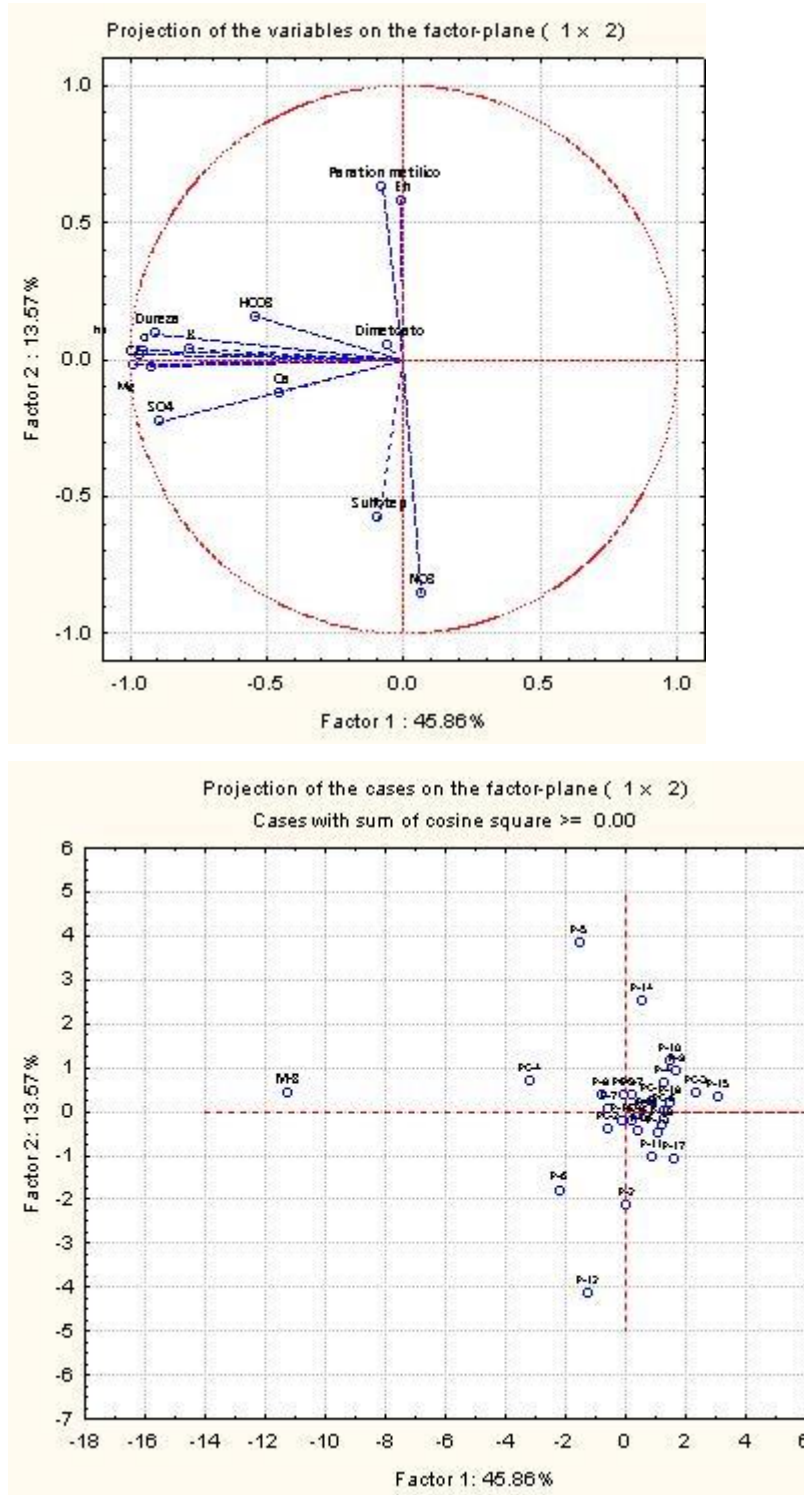


Figura 30.- Gráfico de ACP para plaguicidas organofosforados en temporada de nortes.

CAPÍTULO 7.- DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

La dirección de flujo en la zona de estudio para las 3 temporadas de muestreo fue de sureste a noreste y de suroeste a noroeste tomando como comportamiento final de la dirección de flujo regional de sur a norte. Siendo la zona sur la de recarga y finalmente la zona norte con descarga hacia la costa siguiendo la topografía plana del lugar.

En general, el comportamiento de la elevación del nivel freático aumentó hacia el sur y disminuye hacia la costa y sus valores van del 1 al 0. Ésta es variable dentro de la zona urbana en temporada de lluvias. Éste comportamiento se presenta siempre en esa época permitiendo diferenciar el comportamiento de la elevación del nivel freático en temporada de estiaje y nortes.

Los comportamientos variables se deben a que el medio es heterogéneo y anisotrópico.

En las temporadas de lluvias la elevación del nivel freático se incrementó en promedio 14 centímetros en el pozo P19 (Acuaparque) que fue el valor máximo y en el pozo PC4 (Contenedores) que fue el mínimo incremento detectado. El mayor incremento se identificó en la región sur dentro de la zona urbana y el menor en la región cercana a la costa por lo que sugiere que dentro de la zona urbana la precipitación es mayor a comparación de la zona costera y la elevación del nivel freático disminuye cuando se acerca a la zona costera.

Estudios previos señalan que los plaguicidas llegaban a la zona de descarga (Lizárraga, 2014) lo que coincide con este estudio.

En cuanto a la evaluación espacio temporal de los plaguicidas se observó lo siguiente para los POCL's:

La \sum DDT se presentó de manera espacial en las 3 temporadas y en durante todas las temporadas la mayoría de las concentraciones rebasaban la normatividad internacional. Durante la temporada de estiaje, los pozos con concentraciones elevadas se ubican hacia la costa, en la zona norte fuera de la zona metropolitana, donde se dedican al campo. Durante la temporada de lluvias y nortes, este comportamiento se extiende de la zona urbana y desembocando hacia la costa. Esto como consecuencia de la dirección de flujo.

La \sum HCH's se presentó durante las 3 temporadas. Cabe mencionar que ninguna concentración rebaso la normatividad nacional ni la internacional, sin embargo, si se encontraron concentraciones en los pozos de observación. En la temporada de estiaje, se detectaron estas concentraciones en pozos que se dirigen hacia la costa donde la actividad agrícola se lleva a cabo. En la temporada de lluvias y nortes estas concentraciones se extienden desde la zona urbana hacia la zona costera como consecuencia de la dirección de flujo y del uso de suelo como por ejemplo el uso de fármacos veterinarios para combatir vectores que atacan al ganado.

Estos resultados coinciden con estudios anteriores en que en temporada de lluvias y nortes se tiene la tasa de detección elevada, pero con concentraciones pequeñas por el grado de dilución producido por la precipitación. En temporada de lluvias la recarga del acuífero mueve el agua subterránea dispersando los plaguicidas a través del transecto y diluyéndolos.

La tasa de detección de concentraciones de POCL's y POF's aumenta durante la temporada de lluvias y nortes. Estudios anteriores avalan éste comportamiento. Aunque para este caso, las concentraciones son menores.

Se encontraron concentraciones de plaguicidas organoclorados (Σ DDT) en los pozos PC1 (y 15.46) y PC9(1) del transecto en temporada de estiajes en el año 2013. En contraste, se detectaron en los mismos pozos concentraciones de 0.0134 y 0.0118 ppb para el año 2018 para muestras de agua dulce(Giácoman,2018).

Respecto a los plaguicidas organofosforados, el Sulfotep solo se presentó en temporadas de estiaje y nortes, siendo los pozos PC1(Matemáticas) y el P12(Bomberos) los que presentaron concentraciones que no rebasaban los límites máximos permisibles, pero si se encontraban por arriba del límite de cuantificación. Ambos se ubican en la zona conurbada y urbana del transecto. El comportamiento de las concentraciones de este plaguicida puede deberse a las propiedades de degradación que posee.

El Dimetoato solo se detectó en temporada de estiaje y nortes, siendo los pozos P2(Crío), P19(Acuaparque), P11(UDS); P8(Cheuman) en los que se detectaron concentraciones. Los pozos donde se detectaron concentraciones en la temporada de estiaje se encuentran dentro de la zona urbana y uno rumbo a la costa. Consecuencia de esta presencia se debería al uso reciente de este plaguicida por las siembras que se realizan durante la temporada de lluvias. El pozo de Cheuman se encuentra en una zona agrícola.

El paratión metílico se detectó en las 3 temporadas en diferentes puntos del transecto. Siendo la temporada de estiaje donde se detectaron en el mayor número de pozos, y la de lluvias donde se detectó la mayor concentración. Éste plaguicida se utiliza en la periferia de la zona urbana y norte del transecto dado que se dedican a la agricultura tecnificada con el cultivo de la soya por lo que la plaga que ataca este cultivo es la oruga blanca, por lo que para combatir se utiliza este compuesto.

Estudios previos coinciden con estos resultados en cuanto a que la tasa de detección en época de nortes es mayor, sin embargo, las concentraciones son menores por el efecto de dilución por precipitación.

De igual manera el uso de insecticidas está asociado con las superficies cultivadas en la zona de estudio.

La composición química inorgánica del agua subterránea somera se relaciona con la presencia de plaguicidas organoclorados y organofosforados.

El análisis de componentes principales indicó que la presencia de POCL's y POF's se asocia principalmente a la composición química natural del agua.

CONCLUSIONES

Los plaguicidas estuvieron presentes durante todas las épocas de muestreo en las muestras de agua subterránea somera.

La persistencia de los plaguicidas depende de su composición química, ya que se degradan en otros metabolitos o se degradan a concentraciones indetectables por el equipo utilizado para su análisis. También se asocia al uso de suelo del transecto.

El mayor número de pozos en la zona de estudio en los que las concentraciones están en rangos cuantificables por el equipo se da en temporada de lluvias y nortes, esto como consecuencia de la recarga por infiltración de la precipitación.

Las mayores concentraciones de plaguicidas organoclorados se obtuvieron en temporada de nortes para el metabolito DDD (0.1077ppb) y en lluvias para a-HCH (0.0921ppb).

Las mayores concentraciones de plaguicidas organofosforados se presentaron en temporada de nortes para el Sulfotep (0.0493ppb), Dimetoato (0.0739ppb) y en lluvias para el paratión metílico (0.059ppb)

Se detectaron concentraciones en la zona de descarga por lo que los plaguicidas se transportan como la dirección de flujo. La dirección de flujo ocasionada por la recarga por infiltración de la precipitación, mueve las concentraciones contenidas de los plaguicidas a través del transecto.

La Σ DDT rebaso la normatividad internacional Canadian Drinking Water (2003) en todas las temporadas dada su naturaleza de difícil degradación.

La presencia de plaguicidas se relaciona el uso de suelo en el transecto dadas las concentraciones detectadas en pozos donde se practican las actividades agropecuarias.

Las concentraciones de plaguicidas en agua subterránea somera se detecto en concentraciones menores dado que se diluyen.

La contaminación del agua subterránea es un hecho, aunque en la mayor parte de los pozos estén por debajo de los límites permisibles.

Los plaguicidas se encuentran relacionados con la composición química natural del agua.

REFERENCIAS

- Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades (ATSDR) (2018) Recuperado de: <https://www.atsdr.cdc.gov/es/>
- Albert L. A., Benitez J. A. (2005). Impacto ambiental de los plaguicidas en los ecosistemas costeros, Capítulo 3. En "Golfo de México. Contaminación e Impacto

- Ambiental: Diagnóstico y Tendencias”, Bolleto A. V., Rendón von Osten J.; Gold-Bouchot G., Agraz-Hernández C. (eds.), 107-176, 2ª Ed., Universidad Autónoma de Campeche, Universidad Autónoma de México, Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, Instituto Nacional de Ecología: México
- Alcaraz Navarro R. (2013). Estudio hidroquímico y de contaminación en el sector “Mérida-Progreso” del acuífero kárstico de Yucatán(Tesis de maestría)Trabajo interno UADY. (México).
 - Alvarado M. J., G. N. (2007). Los plaguicidas agrícolas en comunidades de Yucatán. “Regiones”. 26, 6-7.
 - Angel G. Polanco Rodríguez, M. I. (2017). Monitoring of organochlorine pesticides in blood of women with uterine cervix cancer. En W. Manning, Environmental Pollution 220 (pág. 853e862). Alemania: ELSEVIER. Obtenido de www.elsevier.com/locate/envpol
 - Ansah, A. O. (2018). Distribution and risk assesment of banned and other current-use pesticides in surface and groundwaters consumed in an agricultural catchment dominated by cocoa crops in the Ankobra Basin, Ghana. En A. O. Ansah, *Science of the Total Environment* (Vol. 633, págs. 630-640). Ghana: ELSEVIER
 - Ardisson P. L., Gold-Bouchot G., Kuk D. J. G. (2012). Benthic infauna variability in relation to environmental factors and organic pollutants in tropical coastal lagoons from the northern Yucatan Peninsula. “Journal Elsevier”. 64: 2725-2733.
 - Arias-Estévez, M., López, E., Martínez, E., Simal, J., Mejuto J., García, L. (2008) The mobility and degradation of pesticides in soils and the pollution of groundwater resources. “Agriculture Ecosystem and Environment”, 123, 247-260.

- Auge M. (2004). Vulnerabilidad de acuíferos. Conceptos y métodos. Revista Latino-Americana de Hidrogeología, n.4, p.85-103.
- Badii & Varela, M. H. (2008). Insecticidas organofosforados: Efectos sobre la salud y el ambiente. En Toxicología de insecticidas (Vol. 28, págs. 1-17). Nuevo Leon. Tamaulipas: CULCyT.
- Bakalowicz M (2005) Karst groundwater a challenge for new resources Hydrogeology Journal 13(1): 148-160 Doi: 10.1007/s 10040-004-0402-9
- Bejarano González F. (2017) Los Plaguicidas Altamente Peligrosos en México. Texcoco, Estado de México. Red de Acción sobre Plaguicidas y Alternativas en México, A. C. (RAPAM)
- Bosque Sendra, J.; 2000: Sistemas de Información Geográfica. Ed. Rialp, Madrid, 451 pp.
- Canada Drinking Water Standards and Criteria (2003) recuperado de: https://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/GDWQ2004web.pdf
- Candela Lucía. (2015). Acuíferos kársticos. Seminario Actualización en diseño de redes de monitoreo de aguas subterráneas. Obtenido de: http://capacitacion.sirh.ideam.gov.co/encuentro2/Ponencias/PDF_AS/4.1%20Monitoreo%20en%20acuiferos%20karsticos.pdf
- Calva L. G., T. M. (1998). Plaguicidas Organoclorados. Revista Contactos. 1998. 30: 35-46.
- Carballo Parra R, L. B. (2015). Incidencia de plaguicidas en manglares como indicadores de la descarga subterránea. Puebla: 2º Congreso Nacional AMICA 2015.
- Cervera, A. G. (2017). Levels of persistent organic pollutants in breast milk of Maya women in Yucatan, Mexico. Environment Monitoring Assessment 189 (1-13)
- Chapagain K., (2011). International regulations of the use of pesticides: The Costarrican experience. Rev Costarr Salud Pública, 2, 124-129.
- Chi N. C., Cobos G. V. M., Barrientos M. R. (2011) Los plaguicidas y su impacto sobre la fauna silvestre de la Península de Yucatán. Cuerpo Académico de Ecología Tropical, Departamento de Ecología tropical, Campus de Ciencias Biológicas y Agropecuarias – UADY.
- CONABIO. (2019). Comision Nacional para el conocimiento y uso de la Biodiversidad. Obtenido de <https://www.gob.mx/conabio>
- Comisión Nacional del Agua (CONAGUA) (2014). Programa Nacional Hídrico 2014-2018. Recuperado de: <https://www.gob.mx/conagua/es/acciones-y-programas/programa-nacional-hidrico-pnh-2014-2018>
- Comisión Nacional del Agua (CONAGUA). (2012). Programa Hídrico Regional Visión 2030: Región Hidrológico-Administrativa XII Península de Yucatán. Recuperado de: <http://www.conagua.gob.mx/conagua07/publicaciones/publicaciones/12-sgp-17-12py.pdf>

- Criswell, J. (1998) «Pesticides and Water», E-951, Water Quality Handbook for Nurseries, Division of Agricultural Sciences and Nature Resources, Oklahoma, State University,
- Cruz-Guzmán A. M. (2007). La contaminación de suelos y aguas. Su prevención con nuevas sustancias naturales. Universidad de Sevilla. España. 22-25
- Custodio Emilio, M. R. (1996). Hidrología subterránea. Tomo 1. Segunda edición. Ediciones Omega. Barcelona, España.
- Davis A. D., Long, A.J., Wireman & M. (2002). KARSTIC: a sensitivity method for carbonate aquifer in karst terrain. Environmental Geology v. 42, no. 1, p. 65-72.
- De Waele, J. (2009) Evaluating disturbance on Mediterranean karst áreas: the example of Sardinia (Italy). Environmental Geology. Volume 58 • Number 2
- Del Puerto Rodríguez Asela M., S. S. (2014). Effects of pesticides on health and the environment. Revista Cubana de Higiene y Epidemiología. 2014;52 (3):372-387
- Del Toro M.(2014). Características físico-químicas de los plaguicidas y su transporte en el ambiente. Recuperado de: http://www2.inecc.gob.mx/sistemas/plaguicidas/descargas/caracteristicas_fyq_plaguicidas.pdf
- Duarte Aguilar Y., Bautista F., Mendoza M. E & Delgado C. (2013). Vulnerabilidad y riesgos de contaminación de acuíferos kársticos. Tropical and subtropical agroecosystems. 16 243-263.
- Echalaz, F. V. (2015). Diagnóstico del uso y manejo de plaguicidas en agricultura a cielo abierto y protegido en localidades tipo del estado de Yucatán, México. Revista Luna Azul. Edición 38 pp 132-145
- EPA – National Primary and Secondary Drinking Water Standards Unión Europea. Directiva 98/83/EC-1998 recuperado de: https://www.epa.ie/pubs/advice/water/quality/Water_Quality.pdf
- Escobar Ofelia S., (2010). Bioacumulación y biomagnificación de mercurio y selenio en peces pelágicos mayores de la costa occidental de baja california sur, México. La Paz, Baja California. (Tesis de doctorado). Instituto Politécnico Nacional. Baja California, Sur.
- Escolástico L. C., C. M. (2005). Química y salud pública: plaguicidas departamento de química orgánica y biología. Facultad de Ciencias Universidad Nacional de Educación a Distancia, Senda del Rey s/n, 28040-Madrid, 293-301.
- García, E. (2004). Modificaciones al sistema de clasificación climática de Köppen (5 ed.). Mexico, D.F.: Instituto de Geografía Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM).
- Geyikçi F. (October 5th 2011). Pesticides and Their Movement Surface Water and Ground Water, Pesticides in the Modern World - Risks and Benefits, Margarita Stoytcheva, IntechOpen, DOI: 10.5772/17301. Available from: <https://www.intechopen.com/books/pesticides-in-the-modern-world-risks-and-benefits/pesticides-and-their-movement-surface-water-and-ground-water>
- Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO) (2016). Recuperado de: <http://www.fao.org/mexico/es/>

- Ford, D., y Williams, P. (2008) Karst hydrogeology and geomorphology. Chichester, UK: John Wiley & Sons Ltd p. 546
- Frago Servon Patricia, B. F. (2016). Distribución de suelos en ambientes tectokársticos en la porción este de la Península de Yucatán, México. GEOS, 36(2), 265-273.
- G.L. Long, J.D.Winefordner; Analytical Chemistry; 55 (1983) 712A. ICH Harmonised tripartite guideline validation of analytical procedures: text and methodology
- Geyikci F. (2011). Pesticides and Their Movement Surface Water and Ground Water. In "Pesticides in the Modern World - Risks and Benefits", Book edited by Margarita Stoytcheva, Chapter 22,411-422. ISBN 978-953-307-458-0.
- Gleick P.; Heather C., Katz D. (2006). The world's water, 2006–2007: the biennial report on freshwater resources. Island Press. pp. 29-31. ISBN 1-59726-106-8.
- Giacomán Vallejos G., Lizárraga I.: (2018). Presence of DDT and Lindane in a Karstic Groundwater Aquifer in Yucatan, Mexico. Groundwater Monitoring and Remediation. Páginas: 1-11.
- Giacomán Vallejos, G., Ávila Martínez, M. A., Lizárraga Castro, I., Graniel Castro, E. H., Ponce- Caballero, M. C., & Hernández Núñez, E. (2013). Calidad del agua subterránea en Yucatán: Plaguicidas organoclorados y organofosforados.
- Girum Habte, J. Y. (2015). Determination of Toxic Heavy Metal Levels in Commonly Consumed Species of Shrimp and Shellfish Using ICP-MS/OES. Food Science and Biotechnology, Volume 24, Issue 1, pp 373–378
- Goldberg D.E. 1995. Emerging Problems in the Coastal Zone for the Twenty First Century. Marine Pollution Bulletin 31, 152-158.
- Ford, D., y Williams, P. (2008) Karst hydrogeology and geomorphology. Chichester, UK: John Wiley & Sons Ltd p 576.
- Freeze, R. A., & Cherry, J. A. (1979). Groundwater. Englewood Cliffs, N.J: Prentice-Hall. Englewood Cliffs, Vol. 7632, 604.
- Gold-Boucht G., Zapata P., Ceja M., Rodas O., Domínguez M., Rio M., Rodriguez F., Ku C., Espiándola P. (2005). Diagnóstico regional de los contaminantes orgánicos persistentes (COPS) en la zona costera de la Península de Yucatán y el Sur del Golfo de México. Informe Final. Departamento de Recursos del Mar, Cinvestav Unidad Mérida.
- Golscheider N y Adreo B (2007) The geological and geomorphological framework Eds MEthods in karst hydrogeology IAH International Contributions to Hydrogeology 26 London Taylor and Francis 264pp

- Gonzalez-Herrera R., M.-S. E.-S.-S. (2014). Leaching and dilution of fertilizers in the Yucatan karstic aquifer. Environmental Earth Sciences, 2879–2886.
- Graniel Castro Eduardo, Vera M Irany & González Hita Luis (2004). Dinamica de la interfase salina y calidad del agua en la zona nororiente de Yucatán. (Tesis de licenciatura)UADY. México.
- HACH. (2000). Manual de análisis de agua.
- Heredia Navarrete M R., P. M. (2017). Las ciencias biomédicas y las sociales: abriendo brecha en la Península de Yucatán.
- HHPS, P. L. (Marzo de 2018). PAN International List of Highly Hazardous Pesticides. Recuperado de: http://pan-international.org/wp-content/uploads/PAN_HHP_List.pdf
- Informe de proyecto “Evaluación de la Calidad del Agua Subterránea que subyace a la ciudad de Mérida y su impacto en la zona costera”, financiado por el Fondo Sectorial CONAGUA-CONACYT, Clave 148167. CONAGUA (2018)
- Instituto Nacional de Estadística y Geografía. INEGI (2017). Recuperado de: <https://www.inegi.org.mx/app/indicadores/?t=0010004000000000&ag=31>
- Instituto Agrícola de Investigaciones Forestales, Agrícolas y Pecuarias (INIFAP) (2017). Agenda Técnica Agrícola de Yucatán (5^{ta} edición). Recuperado de: http://www.inifap.gob.mx/Documents/inicio/Agendas_Tec/2017/Agenda%20Te%CC%81cnica%20Yucata%CC%81n%20OK.pdf
- Irmene Ortiz I, M. A.-C. (2014). Plaguicidas en México: Usos, riesgos y marco regulatorio. Revista Latinoamericana de Biotecnología Ambiental y Algal, 20.
- Kueny J.A. & Day M.J. (2002). Designation of protected karstlands in Central America: A regional assessment. Journal of Cave and Karst Studies 64(3): 165-174.
- Levanon D., codling E.E., Meisinger J.J., Starr J.L., (1993). Mobility of a grochemicals through soil from two tillage systems. “ Journal of Enviromental Quality”, 22: 155-161.
- Lizárraga Castro I. (2014). Evaluación espacio – temporal de plaguicidas organoclorados en el transecto Mérida-Progreso, Yucatán. (Tesis de maestría) Facultad de Ingeniería UADY. México.
- López Geta, J. A., Martínez Navarrete, C., Moreno Merino, L., & Navarrete Martínez, P. (1992). Las aguas subterranas y los plaguicidas. pp1-23
- Lorenzo Flores A. (2017). Plaguicidas organofosforados en el agua subterránea del transecto Mérida-Progreso, Yucatán. (Tesis doctoral). UADY. México.
- Madrigal-Monarez I. (2004). Retención de plaguicidas en suelos de dispositivos amortiguadores: barreras de hierba y zonas arboladas: papel de las materias orgánicas. Tesis Doctoral. Institut Agronomique Paris-Grignon, Francia.
- Gómez-Gómez Manuel, C. D.-B.-F. (2010). Disponibilidad de agua para la salud y la vida. Revista mexicana de pediatría. Volumen 77. Número 6. Pp260-270.

- Manzanilla J., Barceló M., Reyes O. (1997). Cinética de la hidrólisis del metilparatión en medio acuoso. “Revista Internacional de Contaminación Ambiental”, 13,35-40.
- Martínez Valenzuela C. & Gómez Arroyo S. (2007). Riesgo genotóxico por exposición a plaguicidas en trabajadores agrícolas. Revista Internacional de Contaminación Ambiental 23 páginas 187-200.
- Menezes Filho Adalberto, F. N. (2010). Development, validation and application of a method based on DI-SPME and GC-MS for determination of pesticides of different chemical groups in surface and groundwater samples. Microchemical Journal, 139-145.
- Narváez J, Palacio J., Molina F. (2012). Persistencia de plaguicidas en el ambiente y su ecotoxicidad: Una revisión de los procesos de degradación natural. “Gestión y Ambiente”, 15(3),27-37.
- Navarro G. S., Barba N. A. (1996). Comportamiento de los plaguicidas en el medio ambiente. Departamento de Química Agrícola, Geología y Edafología. Facultad de Química. Universidad de Murcia.
- NOM-127-SSA1-1994
- Obiols Quinto, J. (1999). NTP 512: Plaguicidas organofosforados (I): aspectos generales y OMS (2015)
- Orta Arrazcaeta Lissette; CONTAMINACION DE LAS AGUA SPOR PLAGUICIDAS QUIMICOS. Fitosanidad [en línea] 2002, 6 (Septiembre) Fecha de consulta: 26 de mayo de 2019. Disponible en: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=209118292006>>ISSN1562-3009
- Organización Panamericana de la Salud (OPS). (1979). Recuperado de: https://www.paho.org/hq/index.php?option=com_content&view=article&id=11337:plan-of-action-on-mental-health-2015-2020&Itemid=41600&lang=es
- Pacheco J, Calderón L., Cabrera A. (2004). Delineación de la zona de protección hidrogeológica para el campo de pozos de la planta Mérida I, en la ciudad de Mérida, Yucatán, México. “Ingeniería Revista Académica”, 8,7-16.
- PAN (Marzo de 2018). PAN International List of Highly Hazardous Pesticides recuperado de: http://pan-international.org/wp-content/uploads/PAN_HHP_List.pdf
- Pérez, F. (1 de Septiembre de 2018). Ecologistas en acción. Obtenido de Ecologistas en acción: <https://www.ecologistasenaccion.org/108912/la-peste-de-los-pesticidas/>
- Pérez Morán Arturo (2008). Evolución hidrogeoquímica en el Hundido: una cuenca endorreica en Coahuila, México. (Tesis de maestría) México.
- Pérez, A. (2004). Residuos de plaguicidas en hortalizas. Revista Internacional de Contaminación Ambiental, vol. 29, septiembre, 2013, pp. 45-64 Universidad Nacional Autónoma de México Distrito Federal, México
- Perry EC, R. A. (1990). Response to comment Geologic and Environmental Aspect of Surface Cementation North Coast Yucatan.
- Perry, E. S. (1989). “Environmental Aspects of surface cementation, north coast, Yucatan, Mexico”. Vol. 17, pp 818-821.

- Pickering, W. F. (1980). Química analítica moderna.
- Pinto, I. S. (1989). Estudio del comportamiento de la contaminación del agua subterránea generada por la disposición de desechos sólidos a cielo abierto. En U. A. Investigación., Informe final del Proyecto de Investigación 89-01-0801. .
- Polanco Rodríguez Ángel, Riba López María Inmaculada & delvals Casillas Ángel (2017). Levels of persistent organic pollutants in breast milk of Maya. Environment Monitoring Assessment 189: 59 pp1-13
- Polanco Rodríguez Ángel, Riba López María Inmaculada & delvals Casillas Ángel, Araujo León J. Alfredo, Mahjoub Olfa & Kumar Prusty Anjan (2017). Monitoring of organochlorine pesticides in blood of women with uterine cervix cancer. Environmental Pollution 220 (2017) pp 853 a 862
- Preston M. R. (2002). Endocrine disrupting chemicals in marine environment. En “Chemistry of marine water and sediments”, chapter 13. Gianguzza A., Pelizzetti E., Samnartano S. (eds.), Springer, Alemania, Berlín, 309-319.
- Price, M. (2003). Agua subterránea. LIMUSA.
- Pulido Bosch, A. (1993). Problemática geoambiental y desarrollo V Reunion Nacional de Geología Ambiental y Ordenacion del Territori, Murcia. Sobreexplotación y contaminación de acuíferos, 804(6291-9), 604, 75-92. (R. O. Silla, Ed.) Murcia, Murcia, Murcia: ISBN .
- Quintal, P. E. (2012). Evaluación de la recuperación de 8 plaguicidas Organoclorados en extractos de polen apícola obtenido por dispersión de matriz en fase sólida por GC/MI.
- Ragnarsdottir K. (2000). Environmental fate and toxicology of organophosphate pesticides. “Journal of the Geological Society”, 157(4), 859-876.
- Rand, M. Cary (1995): Fundamentals of Aquatic Toxicology, Cap.1, Second Edition.
- Ranjel, Susana. (2009). Plaguicidas y alternativas.
- Raymond N. Yong, C. N. (2004). Natural Attenuation of Contaminants in Soils.
- República, G. D. (2014). Programa Nacional Hídrico 2014-2018. Recuperado de: <https://www.gob.mx/conagua/acciones-y-programas/programa-nacional-hidrico-pnh-2014-2018>
- Reisinger Tim (2013) Preliminary hydrogeological model and 2D groundwater flow modelling of the karst aquifer from Mérida to the northern coast (Yucatán, México) (Tesis de maestría) Trabajo interno UADY.ALEMANIA
- Rodríguez Bérges J. C.. (2011). Dinámica de la interfase salina del transecto Mérida-Progreso. (Tesis de licenciatura). México.
- Romero Blanco, E., Meza Núñez, H., & Poveda Calvo, V. (2004). Metodología para la determinación de residuos de plaguicidas organofosforados en leche de consumo nacional. En Tecnología en Marcha.
- Sánchez M. M. J, S. C. (1984). Los plaguicidas adsorción y evolución en el suelo.
- Sawyer C., M. P. (2003). Chemistry for enviromental engineering and science.
- SEDUMA Secretaría de Desarrollo Urbano y Medio Ambiente(2010) Recuperado de: <http://sds.yucatan.gob.mx/noticias/noticia-consultar.php?Campo=fechanoticia&Buscar=2010-06>

- Servicio de Información Agroalimentaria y Pesquera (SIAP) (2018). Atlas Agroalimentario 2012-2018. (1^{era} edición) Recuperado de: https://nube.siap.gob.mx/gobmx_publicaciones_siap/pag/2018/Atlas-Agroalimentario-2018
- Sing B., W. A. (2006). Microbial degradation of organophosphorus compounds.
- Steinich B., Velazquez O.G., Marín L. & Perry E. (1996). Determination of the groundwater divide in the karst aquifer in Yucatán, México, combining geochemical and hydrogeological data. Journal of Hydrology, 191, pp. 315-331.
- Tuz, W. G. (2012). Modificación de un procedimiento analítico para la determinación de plaguicidas organofosforados en cera por GC/MS.
- Valderde Váldez T, Meave del Castillo J A., Carabias Lillo J & Cano-Santana Z (2005). Ecología y medio ambiente.
- Valls Puig, J. (2004). Extracción en fase sólida (SPE) para tratamiento de muestras de alimentos para análisis por cromatografía. En J. V. Puig, Seminario II de Doctorado (pág. 66). Caracas, Venezuela: Research Gate.
- Verdes, a. (1990). Plaguicidas organoclorados. Metepec, estado de México.
- Victor M. Cobos Gasca, R. B. (2011). Los plaguicidas y su impacto sobre la fauna silvestre de la Península de Yucatán .
- Villasuso Pino Miguel J, S. G. (1980). Cenotes, karst característico: Mecanismos de formación.
- Villasuso Pino Miguel J, S. G. (1980). Cenotes, karst característico: Mecanismos de formación.
- Villasuso, M. Y. (2000). A Conceptual Model of the Aquifer of the Yucatán Peninsula. En L. P. W. Lutz, Population, Development and Environment on the Yucatán Peninsula: From Ancient Maya to 2030. (pág. 257). Vienna: International Institute for Applied Systems Analysis.
- Wauchope R., Rojas K., Ahuja L. Ma Q., Malone R., Ma L. (2004). Documenting the pesticide processes module of the ARS RZWQM agroecosystem model "Pest Management Science", 60,222–239.
- World Health Organization WHO (2015) Recuperado de: <https://www.who.int/es/news-room/fact-sheets/detail/cancer>

APÉNDICE

Nota: Ver carpeta electrónica