

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA

FACULTAD DE CIENCIAS MARINAS

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES OCEANOLÓGICAS



**PLAGUICIDAS ORGANOCLORADOS EN SUELOS
RURALES, SEDIMENTOS Y AIRE DE ZONAS AGRÍCOLAS
DEL NOROESTE DE MÉXICO: FUENTES Y
ENANTIOSELECTIVIDAD**

TESIS

**QUE PARA CUBRIR PARICALMENTE LOS REQUISITOS NECESARIOS
PARA OBTENER EL GRADO DE:**

DOCTOR EN CIENCIAS EN OCEANOGRAFIA COSTERA

PRESENTA

JOSE LUIS SANCHEZ OSORIO

ENSENADA, BAJA CALIFORNIA, MÉXICO. ENERO DE 2014

RESUMEN

Una gran cantidad de plaguicidas organoclorados (OC) han sido utilizados en los valles agrícolas de todo el mundo, principalmente entre la década de los 1950s y 1980s. Estas áreas son actualmente reconocidas como fuentes de plaguicidas OC hacia el ambiente y como una amenaza a la biota y a la humanidad. En el noroeste de México, existen dos grandes valles agrícolas que han tenido poca atención sobre éste tema. Muestras de suelos y sedimentos fueron recolectadas para determinar la contaminación por plaguicidas OC (particularmente HCH, DDT, clordanos y toxafeno), así como su composición isomérica. La composición isomérica y las razones HCH sugieren mezcla de lindano y residuos históricos de éste compuesto como la mayor fuente de contribución de residuos. La composición del DDT, dominada por los isómeros *p,p'*-DDE y el *p,p'*-DDT, así como las razones del DDT sugieren la presencia de residuos históricos debidos al uso de la mezcla técnica del DDT. Sin embargo, en ciertas localidades con altas concentraciones de *p,p'*-DDT, la composición de los metabolitos y los valores de la fracción enantiomérica (EF) indican posibles aportes del *o,p'*-DDT proveniente del uso del dicofol, o la posible presencia de procesos de degradación diferentes a aquellos observados en otros sitios. La razón TC/CC sugiere la presencia de residuos debidos al uso histórico de la formulación técnica. En general, el HCH, el DDT y los clordanos fueron significativamente no racémicos, consistente con la presencia de residuos históricos de los plaguicidas OC en ambos valles agrícolas. La concentración de plaguicidas OC en general, presentaron valores menores a los valores de referencia reportados para suelos y sedimentos en las guías de calidad para la protección del ambiente y de la salud humana. La composición de homologos del toxafeno en las muestras de suelo y sedimento, sugieren aportes de

debidos a residuos históricos por sus agrícolas en ambos valles. Las concentraciones totales de los HCHs, DDTs, Clordanos y toxafeno en las muestras de aire, muestras variaciones estacionales, con máximas concentraciones durante el periodo de primavera verano.

PALABRAS CLAVE: SUELOS, DDT, TOXAFENO, PLAGUICIDAS ORGANOCOLORADOS, AIRE.

FACULTAD DE CIENCIAS MARINAS
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES OCEANOLÓGICAS
POSGRADO EN OCEANOGRAFIA COSTERA

**PESTICIDAS ORGANOCOLORADOS EN SUELOS RURALES,
SEDIMENTOS Y AIRE DE ZONAS AGRÍCOLAS DEL
NOROESTE DE MÉXICO: FUENTES Y
ENANTIOSELECTIVIDAD**

T E S I S

QUE PARA CUBRIR PARCIALMENTE LOS REQUISITOS NECESARIOS
PARA OBTENER EL GRADO DE

DOCTOR EN CIENCIAS

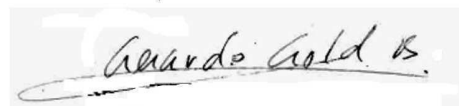
PRESENTA

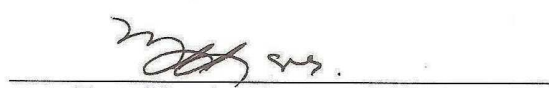
JOSE LUIS SANCHEZ OSORIO

Aprobada por:


Dr. José Vinicio Macías Zamora
Director de Tesis


Dr. Terry F. Bidleman
Sinodal


Dr. Gerardo Gold Bouchot
Sinodal


Dra. Ma. Lucila Lares Reyes
Sinodal


Dr. Eugenio Carpizo Ituarte
Sinodal

DEDICATORIA

A TODA MI FAMILIA: PADRES, HERMANOS, CUÑADOS Y SOBRINOS

POR SER PARTE MEDULAR DE ESTE LOGRO, POR SU APOYO Y CARÍÑO INCONDICIONAL, Y POR SIEMPRE ALENTARME A SEGUIR ADELANTE.

A LA MEMORIA DE MI ABUELITA CHABELITA Y MI TIA ROSA (†)

POR TODO EL CARÍÑO Y APOYO QUE AMBAS SIEMPRE ME BRINDARON... Y SOBRE TODO, POR TENERME SIEMPRE PRESENTE EN SUS ORACIONES.

Y A MIS AMIGOS DE SIEMPRE, PRESENTES Y AUSENTES

Por su apoyo y compañía.

AGRADECIMIENTOS

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca otorgada para la realización de mis estudios de doctorado.

Al apoyo económico del proyecto: UABC/INE-SEMARNAT, clave 9271.

A mi director de tesis: el Dr. J. Vinicio Macías Zamora, por ser más que un tutor, un amigo. Gracias por haberme permitido formar parte de su equipo de trabajo, por su dirección, apoyo, confianza y la libertad que me otorgó durante la realización de éste trabajo de tesis.

A Nancy Ramírez Álvarez, por compartir conmigo los buenos y malos momentos, y el loco gusto por las largas jornadas de trabajo. Pero sobre todo, por el apoyo y el aliento que siempre me das.

A Elizabeth V. Iris Maldonado, por tu amistad y por todo el apoyo que me has brindado

A mis sinodales, los doctores: Dra. Ma. Lucila del Carmen Lara Reyes, Dr. Eugenio de Jesús Carpizo Ituarte, Dr. Gerardo Gold Bouchot, por todos sus comentarios y sugerencias a lo largo de la realización de este trabajo, y muy especialmente al Dr. Terry F. Bidleman, por su apoyo en la revisión y corrección para la mejora de este trabajo de tesis.

A mis amigos y compañeros: Félix Augusto Hernández, Sara O. Topete, Arturo, Evangelina Castillo, Omar Cervantes, Alfredo Montiel, Adriana Da Silva, Raquel Muñiz, y Aída Cortés, por su aliento y porque sé que siempre cuento con ustedes.

INDICE

	Página
1. INTRODUCCIÓN	1
2. ANTECEDENTES	6
3. OBJETIVO GENERAL	10
4. ÁREA DE ESTUDIO	11
5. MATERIALES Y MÉTODOS	14
6. RESULTADOS Y DISCUSIONES	29
7. CONCLUSIONES	70
8. REFERENCIAS	72
ANEXO 1	87
ANEXO 2	91
ANEXO 3	93
ANEXO 4	100
ANEXO 5	104
ANEXO 6	108

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Ejemplo de molécula quiral. Imagen especular del 2-butanol.

Figura 2. Área de estudio. Localización de El Valle del Yaqui, Sonora y Valle de Mexicali, Baja California, México

Figura 3. Diagrama conceptual del ciclo ambiental de los pesticidas. (Diagrama tomado de <http://www.ecifm.rdg.ac.uk/pesticides.htm>)

Figura 4. Estaciones de muestreo de suelos y sedimentos en: a) Valle del Yaqui y b) Valle de Mexicali. Simbolos: los puntos rojos - muestras de suelo, puntos anaranjados – muestras de sedimentos, y puntos verdes – colectores pasivos de aire (PAS).

Figura 5. Malla cuadricular (20x35 km) para bahía de Guasimas.

Figura 6. Colector pasivo de aire (PAS) utilizado para la recolección de muestras de aire en el VY y VM.

Figura 7. Porcentaje de pesticidas organoclorados en suelos de: a) Valle del Yaqui y b) Valle de Mexicali.

Figura 8. Diagrama de Cajas y Bigotes. Σ DDTs, Σ HCHs, Σ Clordanos y TOX (ng/g) en muestras de suelos del valle del Yaqui y del valle de Mexicali. La caja representa los percentiles 75 y 25. La línea en la caja representa el valor de la mediana. Los círculos representan la media aritmética y los asteriscos la media geométrica. Los bigotes representan los valores máximos y mínimos de la base de datos para cada plaguicida. Σ DDTs = *o,p'*-DDE + *o,p'*-DDD + *o,p'*-DDT + *p,p'*-DDE + *p,p'*-DDD + *p,p'*-DDT. Σ HCHs = α -HCH + β -HCH + γ -HCH + δ -HCH. Σ CHLs = *trans*-clordano (TC) + *cis*-clordano (CC) + Heptacloro (Hept) + Heptacloro exo-epóxido (Hepox).

Figura 9. Composición isomérica de Σ HCHs en muestras de suelo y sedimento de: a) VY y b) VM.

Figura 10. Valores de la razón α/γ -HCH versus HCH totales en suelos y sedimentos de: a) Valle del Yaqui y, b) Valle de Mexicali. Simbolos para el VY: suelos (cuadrados rojos), sedimentos (rombos azules), y para el VM: suelos (triángulos verdes) y sedimentos (círculos purpura).

Figura 11. Fracción enantiomérica (EF) del α -HCH en muestras de suelo y sedimento del VY y del VM. Simbolos par el VY: suelos (triángulos verdes), sedimentos (círculos purpura), y para el VM: suelos (rombos azules) y sedimentos (cuadrados rojos).

Figura 12. Porecentaje de isómeros y metabolitos del DDT en muestras de suelo y sedimento de: a) VY y b) VM.

Figura 13. Razón $(p,p'$ -DDT/ $(p,p'$ -DDE+ p,p' -DDD)) versus Σ DDTs en suelos y sedimentos del VY y del VM. Simbolos para el VY: suelos (cuadrados rojos), sedimentos (rombos azules), y para el VM: suelos (triángulos verdes) y sedimentos (círculos purpura).

Figura 14. Fracción enantiomérica (EF) del *o,p'*-DDT en suelos y sedimentos del VY y del VM. Simbolos para el VY: suelos (triángulos verdes), sedimentos (círculos purpura), y para el VM: suelos (rombos azules) y sedimentos (cuadrados rojos).

Figura 15. Razón *o,p'*-DDT/*p,p'*-DDT y DDT totales en suelos y sedimentos del VY y del VM. Simbolos para el VY: suelos (cuadrados rojos), sedimentos (rombos azules), y para el VM: suelos (triángulos verdes) y sedimentos (círculos purpura).

Figura 16. Composición isomérica de clordanos totales (Σ CHLs) en muestras de suelo y sedimento de: a) VY y b) VM.

Figura 17. Razón TC/CC y clordanos totales (Σ CHL) en suelos y sedimentos del VY y del VM. Simbolos para el VY: suelos (cuadrados rojos), sedimentos (rombos azules), y para el VM: suelos (triángulos verdes) y sedimentos (círculos purpura).

Figura 18. Fracción enantiomérica (EF) del a) TC y b) CC en suelos y sedimentos del VY y del VM. Simbolos para el VY: suelos (triángulos verdes), sedimentos (círculos purpura), y para el VM: suelos (rombos azules) y sedimentos (cuadrados rojos).

Figura 19. Perfil cromatográfico del análisis de Toxafeno en muestras de suelo, sedimento y aire del valle del Yaqui y del valle de Mexicali.

Figura 20. Composición de grupos homologos del Σ TOX en muestras de suelo y sediment de: a) VY y b) VM.

LISTA DE TABLAS

- Tabla 1a.** Concentraciones de Σ HCHs y Σ DDTs en suelos, sedimentos marinos y sedimentos terrígenos del valle del Yaqui (VY) y del valle de Mexicali (VM).
- Tabla 1b.** Concentraciones de Σ CHL y Σ TOX en suelos, sedimentos marinos y sedimentos terrígenos del valle del Yaqui (VY) y del valle de Mexicali (VM).
- Tabla 2.** Concentración de plaguicidas organoclorados en muestras de aire recolectadas en el VY y VM.
- Tabla 3.** Fracción enantiomérica del α -HCH, *o,p'*-DDT, TC y CC en muestras de suelo, sedimento y aire del valle del Yaqui y del valle de Mexicali.
- Tabla 4.** Concentraciones de plaguicidas OC en suelos y sedimentos reportados en otros estudios de México y Norteamérica. Concentraciones en (ng/g).
- Tabla 5.** Razones isoméricas para el HCHs, DDTs and clordanos en muestras de suelo y sedimento del valle del Yaqui y del valle de Mexicali.
- Tabla 6.** Correlaciones entre los isómeros del HCH y Σ HCH en las muestras de suelo.

1. INTRODUCCION

Los plaguicidas organoclorados (OCs) como el DDT, hexaclorociclohexanos (HCHs), clordanos y toxafeno, entre otros, fueron ampliamente utilizados en la agricultura para el control de plagas durante la década de los 1950s, hasta principios de los 1970s. Sin embargo, a finales de la década de los 1970s la contaminación producida por estas sustancias se volvió tema de interés mundial, debido a su gran persistencia en el ambiente, su toxicidad (Dimond y Owen, 1996) y a que son bioacumulables y biomagnificables en las cadenas tróficas por lo que producen un fuerte impacto sobre la salud de plantas y animales, incluida la salud humana (Nakata et al., 2002; Jones y de Voogt, 1999; Wiberg et al., 2000).

El amplio uso de los plaguicidas OCs se debió principalmente a su alta eficacia como biocidas y a su bajo costo de producción. Lo anterior, dio como resultado el uso desmedido de éstos compuestos en muchas regiones del mundo, principalmente en las regiones tropicales donde además del uso agrícola, también se les dio un uso forestal y doméstico para el control de plagas transmisoras de enfermedades, como el mosquito del dengue y la malaria.

La gran persistencia de los plaguicidas OCs y la de sus metabolitos de degradación, sumada a la relativa alta volatilidad en condiciones ambientales (Wania y Mackay, 1993), les permite ser transportados a grandes distancias desde sus fuentes originales a través del transporte atmosférico. Así, dichos compuestos han sido detectados en regiones árticas del norte de Canadá y Europa (Bidleman y Falconer, 1999; Macdonald et al., 2000), y en regiones antárticas y subantárticas (de Boer y Wester, 1991; Joiris y Overloop, 1991; Larsson et al., 1992; Choi et al., 2008), en donde las fuentes locales o regionales no pueden explicar su presencia. Aunque los plaguicidas OCs tuvieron su mayor uso en los países tropicales y subtropicales, su presencia en latitudes mayores ha sido atribuida al transporte atmosférico en las

celdas globales de advección y convección, efecto que ha sido denominado “Efecto Saltamontes (Grasshopper Effect)” (Seemena y Lammel, 2005).

Por lo anterior, se han establecidos diversos acuerdos internacionales encaminados a restringir y/o controlar la producción, el uso y el almacenamiento de estas sustancias, tales como la Convención de Estocolmo del Programa Ambiental de las Naciones Unidas, la Convención Europea sobre Contaminación Ambiental Transfronteriza a gran Distancia; y el Convenio de Rotterdam, en los cuales las naciones firmantes se han comprometido a emprender acciones que permitan mitigar los impactos producidos por el uso desmedido de estas sustancias (Rodan et al., 1999).

Aunque el uso de los plaguicidas OCs se encuentra actualmente prohibido o restringido en la mayoría de los países, aún es incierto si las restricciones sobre la producción y las regulaciones sobre su uso han eliminado o reducido el riesgo de exposición a éstos compuestos. Por tanto, los residuos de éstos compuestos en suelos y sedimentos de áreas residenciales donde la población puede estar más expuesta, son un tema de particular interés. A la fecha, se ha reconocido que los plaguicidas OCs se encuentran en diversos compartimentos ambientales, tales como suelos, sedimentos marinos y riberos, y cuerpos de agua, donde se encuentran como residuos resultado de la contaminación histórica de los mismos (Li et al., 2006; Manz et al., 2001).

Los suelos son un importante reservorio de plaguicidas OC, por lo que la ocurrencia de emisiones secundarias hacia la atmósfera desde suelos contaminados se ha convertido en un tema de interés (Cabrerizo et al., 2011; Růžicková et al., 2008). Dichas emisiones, constituyen una de las principales fuentes actuales de OCs al ambiente, además de aquellas debidas a aportes recientes por el uso clandestino de éstos compuestos.

En la actualidad, la mayoría de los estudios realizados sobre la contaminación por plaguicidas OCs, se han enfocado en la determinación de sus niveles de concentración, así como la de sus metabolitos de degradación, en diversos ecosistemas como el marino (Muir et al., 1992; Iwata et al., 1993), el terrestre (Thomas et al., 1992), en lagos y ríos (Lockhart et al., 1992), así como en organismos y algunos alimentos (Muir y Sverko, 2006). También, se han enfocado en la determinación de fuentes de contaminación y rutas de transporte (Bidleman y Falconer, 1999; Barrie et al., 1992), y en el discernimiento entre aportes recientes y aquellos debidos al uso histórico de los plaguicidas. Esto último ha cobrado gran importancia en los estudios actuales con el objeto de tener un mejor entendimiento del ciclo global de los plaguicidas, ya que la adecuada determinación de las fuentes se ha convertido en un componente clave para el establecimiento de estrategias de control, manejo y mitigación del impacto producido por estos compuestos (Wong, 2006).

En la actualidad, el uso de nuevas técnicas cromatográficas basadas en la separación de los componentes enantioméricos de los plaguicidas quirales, han permitido discernir entre aportes proveniente de fuentes históricas y recientes. Así también, han permitido la determinación de rutas de transporte y de procesos de biodegradación (Wong, 2006). Los enantiómeros, son moléculas de un mismo compuesto, y por tanto de igual fórmula molecular, cuyas estructuras químicas son imágenes especulares entre sí y que difieren únicamente en la orientación espacial de sus átomos (Fig. 1). Dichos enantiómeros poseen un carbono asimétrico, el cual corresponde al centro estereogénico de la molécula y comúnmente se encuentra unido a cuatro diferentes sustituyentes.

Los compuestos enantiómeros puros tienen propiedades fisicoquímicas idénticas, por lo que el efecto de los procesos abióticos como intercambio agua-aire, absorción y transporte abiótico, son iguales para ambos enantiómeros. Sin embargo, los procesos

bioquímicos que los afectan (como biotransformación) y sus efectos toxicológicos son comúnmente diferentes entre ellos, debido a interacciones enantioselectivas con otras moléculas como enzimas y moléculas de receptores biológicos (McBlain, 1987; Ariens, 1989). Así, mientras que los procesos abióticos pueden modificar las concentraciones y el flujo de los enantiómeros, éstos no pueden modificar la proporción enantiomérica de los compuestos en el ambiente, tal como lo pueden hacer los procesos biológicos. Por tanto, la composición enantiomérica puede ser utilizada como un indicador de los procesos bioquímicos ambientales que afectan a los contaminantes.

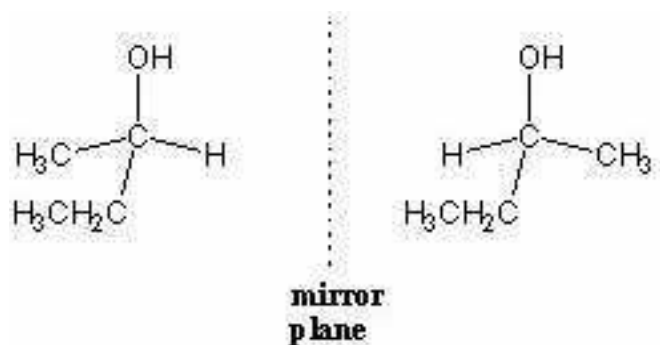


Figura 1. Ejemplo de molécula quiral. Imagen especular del 2-butanol.

Del total de plaguicidas OCs existentes, aproximadamente el 25 % de ellos presentan enantiomerismo (Williams, 1996), tales como: los clordanos (i.e. cis-clordano (CC), trans-clordano (TC), y el heptacloro), el hexaclorociclohexano (α -HCH), algunos isómeros del DDT (o,p'-DDT) y algunos componentes del toxafeno, el cual es una mezcla compleja cuya formulación técnica tiene una composición teórica de aproximadamente 16000 congéneres (Vetter, 1999) de los cuales, aproximadamente 250 tienen algún tipo de importancia ambiental (Hainzl et al., 1994). La producción y uso de éstos compuestos como agroquímicos durante las décadas de los 1950s, 1960s y 1970s, se dio en forma de mezclas racémicas con igual proporción de

enantiómeros (+) y enantiómeros (-). Sin embargo, su degradación selectiva ha dado como resultado residuos no racémicos con diferentes proporciones de enantiómeros (+) y (-), lo cual ha permitido distinguir aportes recientes de aquellos residuos históricos, con base en su composición enantiomérica (Falconer et al., 1997; Aigner et al., 1998). El uso de mezclas racémicas de plaguicidas OCs (comúnmente conocidas como mezclas grado técnico) durante las décadas de mayor uso, ocasionó que no sólo se liberaran al medio aquellos enantiómeros cuyo efecto plaguicida era el deseado, sino que también se liberaba el otro isómero cuyos efectos tóxicos hacia el ambiente por lo general, son mayores (Wong, 2006; Garrison, 2006). La degradación selectiva o acumulación de un enantiómero en particular puede tener implicaciones toxicológicas. Por ejemplo, el enantiómero (-) del *o,p'*-DDT tiene una mayor actividad estrogénica que el enantiómero (+) (McBlain et al., 1976), el cual, es eliminado a través de la grasa humana (Müller y Buser, 1995).

En la actualidad, existen innumerables datos sobre la concentración de OCs en el ambiente. Sin embargo existen relativamente pocos datos sobre su composición enantiomérica, la cual, actualmente puede ser medida mediante técnicas cromatográficas modernas con fases estacionarias quirales, tales como: alquil ciclodextrinas, dextrinas aciladas y/o silanizada en las posiciones 2, 3 y 6. De esta manera, mediante el análisis enantiomérico ha sido posible determinar la existencia de alteraciones en la composición racémica, permitiendo además, utilizar dichas alteraciones como indicadores del movimiento y transformación (Harner et al., 2000). La Razón Enantiomérica, ER por sus siglas en inglés, definida como $ER = A(+)/A(-)$, donde $A(+)$ y $A(-)$, son el área cromatográfica de los picos de los enantiómeros (+) y (-) respectivamente, fue hasta hace poco la manera más común de representar las alteraciones de la señal racémica (Vetter, 1997). Sin embargo, su uso presenta varias desventajas tales como, su rango de variación de 0 a infinito que puede resultar en

una representación engañosa de los datos; y la falta de equivalencia en los cambios por arriba y por abajo del valor racémico ($ER = 1$) (Harner et al, 2000; de Geus et al., 2000). De esta manera, Harner et al. (2000) y de Geus et al., (2000), proponen el uso de la fracción enantiomérica (EF por sus siglas en inglés) como indicador de las alteraciones de la señal racémica. La fracción enantiomérica (EF) se encuentra definida por la expresión:

$$EF = A(+) / [A(+) + A(-)] \text{ ó } EF_x = A_1 / (A_1 + A_2) \quad (1)$$

donde, $A(+)$ y $A(-)$ son el área cromatográfica de los picos obtenidos en el análisis enantiomérico. Cuando el orden de elución de los enantiómeros es desconocido, se utiliza el área A_1 y A_2 correspondiente a los enantiómeros 1 y 2 según el orden de elución en la columna quiral. El uso de EF como indicador tiene como ventajas, que su rango de variación es de 0 a 1, siendo 0.5 el valor racémico, y que las desviaciones por arriba o por abajo del valor racémico son equivalentes y, al ser propiamente una fracción, su valor puede ser utilizada en expresiones matemáticas (Harner et al, 2000; de Geus et al., 2000).

2. ANTECEDENTES

En México, los plaguicidas OCs fueron ampliamente utilizados desde la década de los 1950s hasta principios de la década de los 1980s, principalmente para el control de plagas en actividades agrícolas y en campañas sanitarias para el control de vectores de enfermedades como el dengue y la malaria. Durante éste periodo, los principales plaguicidas OC utilizados fueron el DDT, el toxafeno, el hexaclorociclohexano (HCH) y el endrín (Gonzalez-Farias et al., 2003; Díaz-Barriga et al., 2012). De acuerdo con Li y Macdonald (2005), México se encuentra en el sexto lugar mundial en el uso de diclorodifeniltricloroetano (DDT). Gonzalez-Farias et al. (2003), estiman que entre el

año 1969 y 1979, aproximadamente 90000 ton/año fueron utilizadas en México, de las cuales, 7800 ton/año fueron producidas localmente. Por su parte, el toxafeno fue legalmente utilizado en México y la región de América central hasta la década de los 1990s (Carvalho et al., 2003; Castillo et al., 1997). El uso acumulado en México (Li y Macdonald, 2005) y Nicaragua (Rodezno, 1997) se ha estimado en 71000 ton y 79000 ton respectivamente, lo cual representa el 15% del toxafeno total utilizado en los Estados Unidos (Li, 2001). Por tanto, estas regiones pueden representar una fuente importante de contaminación atmosférica en norte américa.

En el contexto del Plan de Acción Regional de América del Norte, llevado a cabo por la Comisión para la Cooperación Ambiental de América del Norte, México ha cumplido con los compromisos concernientes a la aplicación de restricciones sobre la producción y el uso de plaguicidas como el DDT, el clordano y el lindano (γ -hexaclorociclohexano) (NACEC, 1997a,b; NACEC, 2006). Aunque a la fecha éstos plaguicidas cuentan con registro vigente dentro del Catalogo Oficial de Plaguicidas (COFEPRIS, 2013), México suspendió de manera exitosa el uso del DDT desde el año 2000 (NACEC, 2003), quedando restringido para uso exclusivo de la Secretaría de Salud en campañas sanitarias. Por su parte, el uso del clordano fue descontinuado en el 2003 (Moody, 2003), y se han acordado establecer acciones encaminadas a restringir el uso del lindano (NACEC, 2006). Sobre esto último, cabe señalar que dicho plaguicida cuenta con registro vigente, sin embargo, desde 2006 se han suspendido sus importaciones, permitiendo su uso restringido hasta agotar los lotes de los productos existentes en el país.

De esta manera, desde principios de la década de los ochenta, investigadores nacionales y de otros países iniciaron estudios sobre los niveles de COP en diferentes escenarios y zonas ambientales en México. Sin embargo, la mayoría de dichos estudios se han enfocado en la determinación de los niveles de concentración en

diferentes matrices como: tejidos y sangre humana (Waliszewski et al., 2001; Waliszewski et al., 2004a; Rivero-Rodríguez et al., 1997; Herrera-Portugal et al., 2005; López-Carrillo et al., 1996), sedimentos (Noreña-Barroso et al., 2007; Gutiérrez-Galindo et al., 1998; Leyva-Cardoso et al., 2003; Robledo-Marenco et al., 2006; Galindo-Reyes et al., 1999), aguas costeras (Galindo-Reyes et al., 1999; Hernández-Romero et al., 2004; Osuna-Flores et al., 2002), organismos marinos (Gold-Bouchot et al., 2006; Gold-Bouchot et al., 1993; Noreña-Barroso et al., 2004) y productos alimenticios (Waliszewski et al., 2003; Waliszewski et al., 2004b) y pocos han sido encaminados a determinar los mecanismos de transporte, destino y procesos de degradación.

A la fecha, la mayoría de los estudios sobre plaguicidas OC en México ha sido realizados en suelos del sureste de México (Wong et al., 2008; Alegria et al., 2006; Herrera-Portugal et al., 2005), en suelos agrícolas de la región central de México (Waliszewski et al., 2004b). No obstante, pocos estudios han sido encaminados a determinar los mecanismos de transporte, el destino y los procesos de degradación de los plaguicidas OCs. Sobre esto último, cabe señalar los trabajos realizados por Alegria et al. (2006) y Wong et al. (2008), quienes analizaron suelos y aire en regiones del sureste de México y en donde reportan que los niveles de plaguicidas organoclorados en estados como Chiapas y Veracruz, se encuentran en niveles de concentración mayores a aquellos encontrados en otras regiones templadas como los Grandes Lagos en Canadá. Así también, concluyen que dichas regiones actúan como fuente de estos contaminantes hacia zonas remotas, mediante la revolatilización de los compuestos y su transporte a través de las corrientes atmosféricas, evidenciando además aportes recientes de éstos contaminantes al medio. No obstante estos trabajos, poco se conoce sobre el papel que desempeñan las principales zonas agrícolas del país como fuentes de plaguicidas organoclorados hacia zonas remotas,

tanto a escala regional como global (efecto Saltamontes). Solo algunos estudios como los realizados por Cantu-Soto et al. (2011), García-de la Parra et al. (2012) y Montes et al. (2012), realizados en valles agrícolas de la región noroeste del país, indican la presencia de estos contaminantes en los suelos de dicha región.

3. OBJETIVO GENERAL

Evaluar el estado actual de la contaminación por plaguicidas organoclorados en suelos rurales del valle del Yaqui, Sonora y el Valle de Mexicali, Baja California, dos de los principales valles agrícolas del noroeste de México; y el papel de los suelos de dichas áreas como fuentes actuales de plaguicidas organoclorados hacia la atmósfera, por la reemisión de residuos derivados a partir de su uso histórico en ambos valles. Así también, determinar la posible existencia de aportes recientes de plaguicidas organoclorados en ambos valles.

Particulares:

1.- Determinar y cuantificar los plaguicidas organoclorados presentes en muestras de suelo y sedimento.

2.- Determinar la fracción enantiomérica (EF) de plaguicidas quirales como el *o,p'*-DDT, el α -HCH y clordanos (TC y CC).

3.- Mediante el uso de razones convencionales de plaguicidas y sus metabolitos, así como el uso de EF, determinar la temporalidad (aplicaciones recientes o residuos históricos) de los plaguicidas presentes.

4. ÁREA DE ESTUDIO

El Valle del Yaqui en el estado de Sonora y el Valle de Mexicali en el estado de Baja California, son dos de los principales valles agrícolas del noroeste de México. Ambos valles presentan una agricultura altamente tecnificada y sistemas de irrigación bien desarrollados, enfocados principalmente al cultivo de trigo y algodón. Sin embargo, en el valle del Yaqui actualmente se producen importantes cantidades de diversas oleaginosas y hortalizas.

El valle del Yaqui se ubica entre la cadena montañosa de la Sierra Madre Occidental y el Golfo de California, entre los ríos del Yaqui, ubicado al norte del valle, y el río Mayo ubicado al sur (Fig. 2). Consta aproximadamente de 225,000 hectáreas de campos agrícolas y es conocido como el lugar de origen de la revolución verde, así como la panera más productiva del país, debido a su alta producción de trigo (Naylor et al., 2001). El clima del valle del Yaqui es predominantemente seco, con una alta irradiación solar, noches frías y temperaturas moderadas durante las horas del día. La precipitación pluvial es sumamente variable, con un promedio de 317 mm/año y ocurre principalmente entre los meses de Junio y Septiembre. Las temperaturas diarias promedio oscilan alrededor de los 24 °C. La mayoría de los suelos de la región agrícola son del tipo Vertisol con un bajo contenido de materia orgánica (< 1%), mientras que los suelos de las áreas costeras y ribereñas son del tipo aridisol con un mayor contenido de materia orgánica (Lobell et al., 2002).

El valle de Mexicali se encuentra al noreste del estado de Baja California, limitado al norte por el valle Imperial de California, E.U., al oeste por la sierra de Juárez, al sur por la planicie de laguna salada y al oeste por el desierto de Altar (Fig. 2). Comprende parte del distrito de irrigación 014 del río Colorado, subdistrito de riego rural 002. Cubre una extensión de 210,993 hectáreas de las cuales, 184,283 hectáreas corresponden al municipio de Mexicali, Baja California; y 26,648 hectáreas

corresponden al municipio de San Luis Río Colorado, Sonora. La principal producción del valle son el trigo, maíz, algodón, alfalfa y hortalizas (Brun et al., 2010). El clima del valle se caracteriza por ser extremadamente árido, con precipitaciones promedio que no rebasan los 100 mm/año (~74-85 mm/año). Las temperaturas promedio oscilan en los 24 °C, con mínimas de -5 °C en invierno y máximas de 53 °C en verano. Los suelos son del tipo aluvial y cambisol crómico con una alta salinidad (Escoboza-García et al., 2008).



Figura 2. Área de estudio. Localización de El Valle del Yaqui, Sonora y Valle de Mexicali, Baja California, México.

El ciclo ambiental de los plaguicidas en ambos valles, puede ser resumido mediante un diagrama conceptual (Fig. 3), toda vez que ambos presentan condiciones ambientales muy semejantes, caracterizadas por climas áridos, temperaturas

extremas, escasos o nulos escurrimientos superficiales naturales y poca precipitación pluvial, siendo esta última característica la principal diferencia entre ambos valle. De esta manera, de manera general se puede decir que los plaguicidas aplicados sobre los campos de cultivo, principalmente mediante aspersión aérea, llegarán a los suelos donde una parte será absorbida por el cultivo mismo, mientras que otra parte quedará adsorbida en las partículas de suelo. De ésta última, una parte puede ser lixiviada por el agua de lluvia o de irrigación hacia capas más profundas del suelo, donde sufrirá de degradación por la acción de bacterias, así como degradación por oxidación e hidrólisis química. Así también, parte del material adsorbido a las partículas del suelo puede ser resuspendido hacia la atmósfera mediante el proceso de evaporación, o mediante la resuspensión de partículas de polvo y; una vez en la atmósfera, parte de los plaguicidas sufrirá de degradación por acción de la luz UV, mientras que otra parte será transportado a lugares remotos por acción del viento, donde podrá presentarse deposición atmosférica.

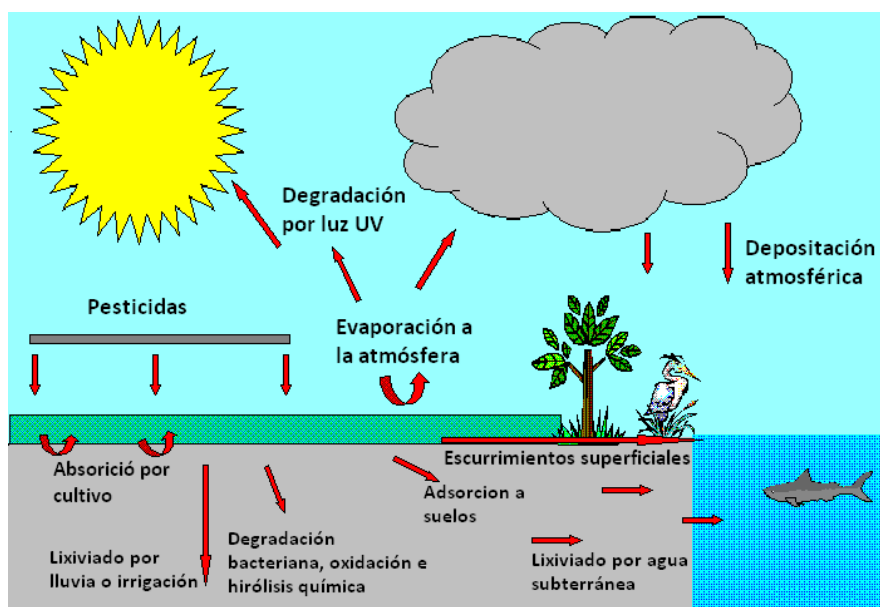


Figura 3. Diagrama conceptual del ciclo ambiental de los plaguicidas. (Diagrama tomado de <http://www.ecifm.rdg.ac.uk/pesticides.htm>)

A partir de las características fisiográficas y climatológicas en ambos valles, se puede considerar que la evaporación y resuspensión de los plaguicidas en las partículas de polvo, así como el transporte y la deposición atmosférica, con su consecuente fotodegradación, son los principales procesos que afectan el ciclo de los plaguicidas, tanto del valle del Yaqui como en de Mexicali. Debido a que los plaguicidas son en mayor o menor grado hidrofóbicos, estos tienden a adsorberse a la materia orgánica de las partículas del suelo, y a partículas de composición arcillosa, por lo que el lixiviado por agua de lluvia e irrigación, juega un papel menor en el ciclo de los plaguicidas, ya que dichas sustancias son poco o insolubles en el agua.

5. MATERIALES Y MÉTODOS

5.1 Recolección de muestras:

5.1.1 Suelos

Para el análisis de plaguicidas OCs se recolectaron un total de 42 muestras de suelo rural en los valles de Mexicali (VM = 27 muestras) y del Yaqui (VY = 25 muestras) durante los meses de Marzo de 2008 y Agosto de 2009 (Fig. 4a y b). Las muestras fueron recolectadas en patios de escuelas, parques públicos o campos de juego ubicados al interior de los poblados distribuidos en ambos valles. Dichos sitios fueron seleccionados debido a que representan el mejor registro histórico de los plaguicidas tras años de transporte y deposición desde los campos de cultivo que los rodean, debido principalmente al relativo bajo nivel de disturbio que presentan en comparación con el de los campos agrícolas, donde ocurren actividades de arado y quema de cultivos, entre otras actividades agrícolas. Harner et al (1999) sugieren que los plaguicidas presentes en los suelos agrícolas de Alabama, E.U., están siendo continuamente revolatilizados hacia la atmosfera, contribuyendo al transporte a

grandes distancias y constituyendo una fuente de residuos históricos a escala local y regional. Willis et al. (1983) estimaron que entre el 54 y 72% del DDT y del Toxafeno aplicado sobre campos de cultivo de algodón, fueron revolatilizados y dispersados durante un experimento controlado, indicando que las zonas no agrícolas cercanas presentaron elevadas concentraciones de los contaminantes, debido a éste tipo de contaminación. Además, señalan que la remediación de estos suelos puede ser retardada debido a que no están sujetos a procesos de mezcla mecánica como el arado, el cual favorece la volatilización y la actividad microbiana. Por otro lado, el factor de salud pública también fue considerado para la selección de los sitios de muestreo, lo anterior debido a que dichas áreas representan sitios con un alto nivel de riesgo de exposición para los pobladores que habitan dichas localidades. Las coordenadas geográficas de los diferentes sitios de muestreo para la recolección de suelos y su descripción se muestran en el Anexo 1.

Para la recolección de las muestras de suelo, se llevó a cabo la conformación de muestras compuestas integradas mediante la mezcla de tres muestras individuales recolectadas sobre un cuadrante de 3x4 m con divisiones de 1 m². Los puntos de muestreos dentro del cuadrante para la recolección de las muestras individuales, fueron seleccionados de manera aleatoria mediante el uso de pares aleatorios generados por una rutina del programa MatLab. Así, una vez seleccionados los 3 puntos de muestreo para las muestras individuales, se recolectó aproximadamente 1 dm³ del suelo superficial (10-15 cm de profundidad) ubicado en la parte central de cada cuadrante, mediante el uso de palas metálicas. Las muestras fueron mezcladas dentro de un contenedor metálico, a partir del cual se tomaron aproximadamente 500 g de suelo en frascos de vidrio ámbar, previamente limpiados y calcinados para la eliminación de interferencias. Finalmente, las muestras fueron conservadas en hielo hasta su traslado al laboratorio, donde fueron congeladas a -20 °C hasta su análisis.

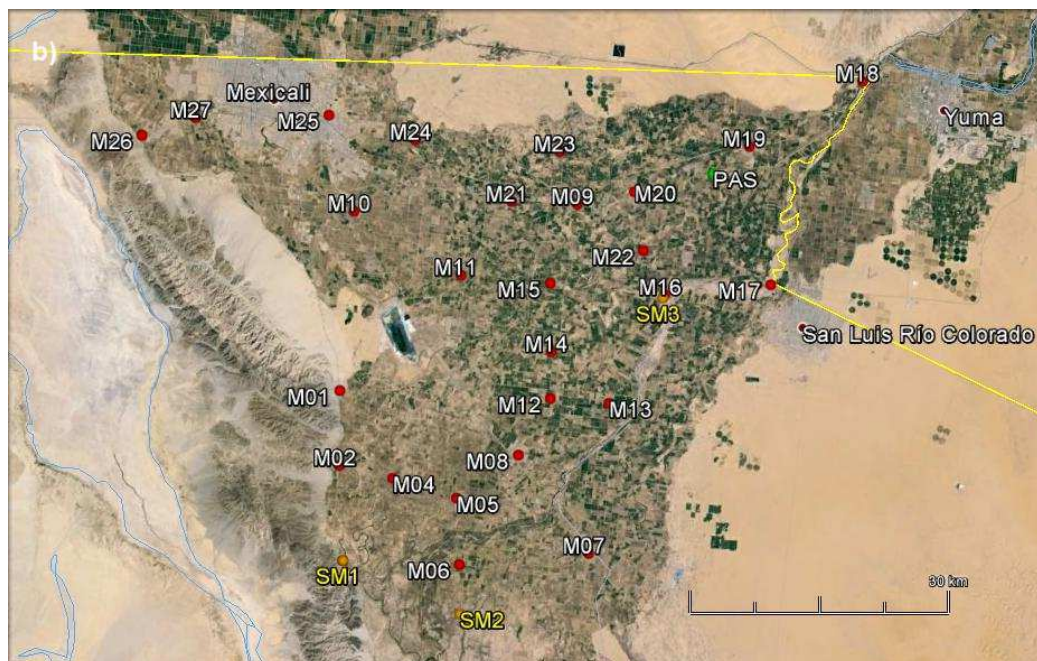
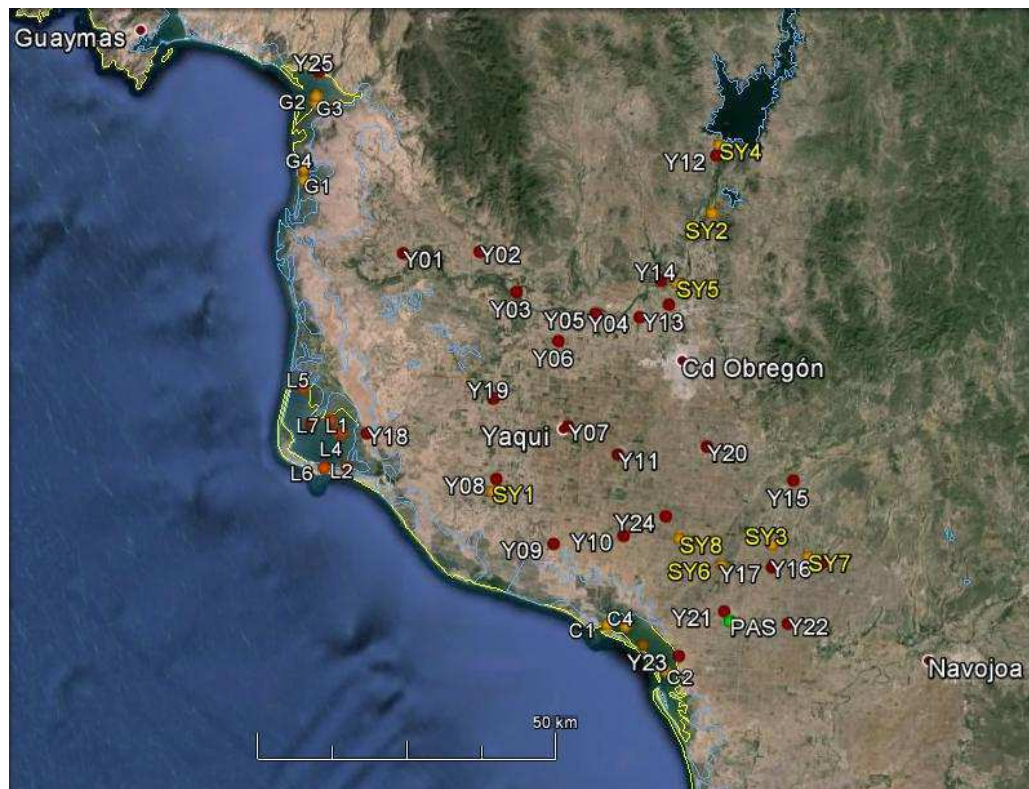


Figura 4. Estaciones de muestreo de suelos y sedimentos en: a) Valle del Yaqui y b) Valle de Mexicali. Símbolos: los puntos rojos - muestras de suelo, puntos anaranjados - muestras de sedimentos, y puntos verdes - colectores pasivos de aire (PAS).

5.1.2 Sedimentos

Adicional a las muestras de suelo, se recolectaron un total de 11 muestras de sedimento terrígeno en los valles del Yaqui y de Mexicali ($VY = 8$ y $VM = 3$) y 23 muestras de sedimento marino en cuerpos costeros del Tobari, Lobos y Guasimas, ubicados en la zona costera aledaña al valle del Yaqui (Fig. 4a y b). Debido a la distancia entre la costa y el valle de Mexicali, no se tomaron muestras de sedimento marino en la región del Alto Golfo de California.

Para las muestras de sedimento marino, los sitios de muestreo fueron seleccionados de manera aleatoria sobre una retícula de $M \times N$ con divisiones de 1 km^2 dispuesta sobre los planos de cada cuerpo costero. De esta manera, la selección de los sitios de muestreo se realizó mediante la generación de pares aleatorios, los cuales fueron utilizados como pares coordinados (X, Y) en la asignación de las estaciones (Fig. 5). Dichos pares fueron generados mediante una rutina en Matlab, tomando como límite de variación de los números, los valores M y N de la retícula correspondiente a cada cuerpo costero. De esta manera, se tomaron los pares aleatorios de manera consecutiva, según fueron generados por el programa, y aquellos números que se ubicaran en el interior del cuerpo lagunar, fueron elegidos como estaciones de muestreo. Las estaciones para la recolección de sedimento marino en los tres cuerpos costeros del valle del Yaqui y las coordenadas para la recolección de las muestras de sedimento terrígeno se muestran en el Anexo 1.

La recolección de las muestras de sedimento marino y terrígeno se llevó a cabo mediante el uso de una draga Petite ponar de 3 kg de capacidad, a partir de la cual se tomaron aproximadamente 500 g del sedimento comprendido en primeros 3 a 4 cm superficiales. El material recolectado fue colocado en frascos de vidrio ámbar y conservados en hielo hasta su traslado al laboratorio, donde fueron congelados a -20°C hasta su análisis.

Todo el material de vidrio utilizado en la recolección de muestras, fue previamente limpiado para la eliminación de cualquier residuo orgánico que pudiese contaminar las muestras. Para ello, el material fue sumergido en una solución de jabón micro al 2% por un periodo de aproximadamente 24 hrs. Posteriormente, se realizaron varios enjuagues con agua corriente para la eliminación del jabón, y un enjuague final con agua destilada para la eliminación de sales. Finalmente, todo el material fue calcinado en mufla a 400 °C por un periodo de 4 hrs.

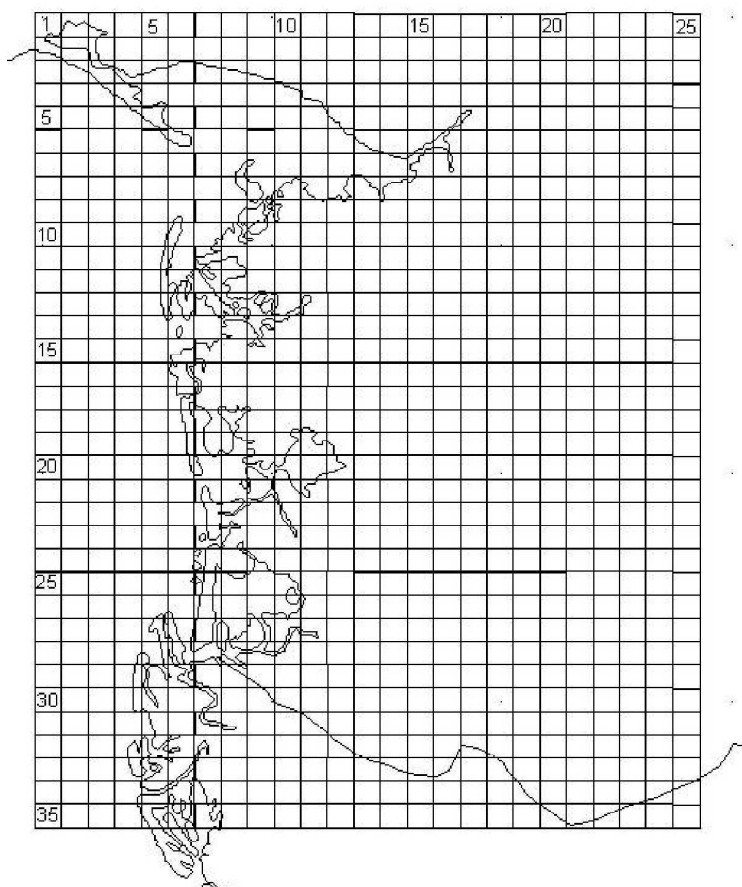


Figura 5. Malla cuadrangular (20x35 km) para bahía de Guasimas.

5.1.3 Aire – Colectores pasivos (PAS)

Para la recolección de las muestras de aire, se utilizaron discos de espuma de poliuretano (PUF, por sus siglas en ingles; 14 cm de diámetro x 1.35 cm de grosor, 365 cm² de área superficial, masa = 4.40 g, volumen = 207 cm³, densidad = 0.0213 g/cm³; Tisch Environmental, Cleves, Ohio), colocados dentro de dispositivos de recolección pasiva (PAS por sus siglas en ingles), consistentes en unas cámaras de acero inoxidable (Fig. 6) (Pozo et al., 2004). Dichos dispositivos recolectores, tienen el propósito de proteger a los PUFs de la precipitación directa, la luz solar, la depositación de partículas, y reducir la dependencia de la tasa de muestreo a la velocidad del viento (Tuduri et al., 2006).

Previo a su uso, los PUF fueron sometidos a un proceso de limpieza consistente en un lavado con agua HPLC (J.T. Baker), secados al intemperie, seguido de un lavado mediante 24 hrs de extracción soxhlet con acetona (J.T. Baker, Resi-Analyzed) y un segundo lavado mediante extracción soxhlet por 24 hrs con éter etílico (J.T. Baker, Resi-Analyzed). Finalmente, los PUFs fueron secados en el interior de un desecador de vacío. Antes y después del muestreo, así como durante su transporte, los PUFs fueron cubiertos con aluminio previamente calcinado para su limpieza (4 hrs a 400°C), e introducidos en frascos previamente sometidos a un proceso de limpieza mediante calcinación y lavado con solventes. Durante su instalación, los PUFs fueron manejados mediante el uso de guantes limpios de acetonitrilo y pinza de acero inoxidable previamente lavados con solventes (acetona).

Una vez acondicionados los PUFs, éstos fueron instalados in situ dentro las cámaras de los colectores pasivos, los cuales fueron montados a una altura aproximada de 3 m sobre el nivel del piso, procurando evitar la presencia de obstrucciones que pudiesen afectar el flujo del aire. De esta manera, se instalaron un total de 2 colectores pasivos (PAS) en cada uno de los valles. Para el VY, los PAS

se instalaron al interior de la localidad denominada “Villa de Juárez”, cercana a la ubicación donde se recolectó la muestra de suelo Y21, en la región sur del valle. Para el VM, la instalación de los PAS se realizó en la localidad denominada “Cuervos”, ubicada entre los sitios de recolectaron las muestras de suelo M19 y M20, en la región norte del valle (Fig. 4). La recolección de las muestras de aire consistió en cuatro tiempos de muestreo (T) de una duración aproximada de tres meses cada uno, realizados durante el periodo de marzo de 2010 a Mayo de 2011 (T1 = marzo – junio 2010; T2 = junio – octubre 2010; T3 = octubre 2010 – febrero 2011; y T4 = febrero – mayo 2011). Lo anterior con el objeto de completar un ciclo anual de muestreo en cada valle.

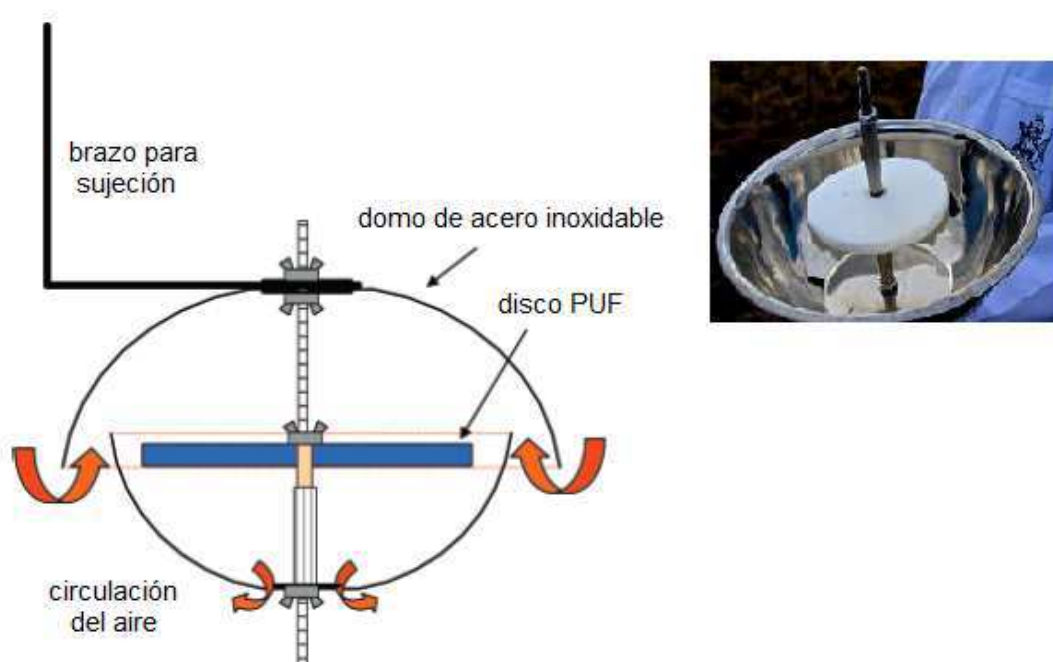


Figura 6. Colector pasivo de aire (PAS) utilizado para la recolección de muestras de aire en el VY y VM.

5.2 Procedimiento analítico

5.2.1 Extracción y limpieza

Suelos y Sedimentos. El análisis de las muestras se llevó a cabo de acuerdo a la metodología propuesta por Zeng y Vista (1997). Para ello, previo al análisis las muestras fueron liofilizadas, homogeneizadas y tamizadas a través de una malla de 1000 μm de luz de malla de acero inoxidable para la remoción de partículas gruesas y hierba. Finalmente, fueron almacenadas en frascos de vidrio ámbar hasta su análisis.

Para la extracción de los plaguicidas OCs de las matrices de suelo y sedimento, se pesaron aproximadamente 40 g de muestra, los cuales fueron fortificados con estándar surrogado de 2,4,5,6-tetracloro-*m*-xilano (TCmX) y decaclorobifenilo (PCP-209) (Ultra Scientific) y puestos a extracción soxhlet con 200 ml de diclorometano (J.T. Baker, Ultra Resi-Analyzed) por un periodo de 24 hrs. Posteriormente, los extractos orgánicos obtenidos fueron concentrados a aproximadamente 1 ml en baño maría, mediante el uso de columnas Snyder, transferidos a tubos de concentración mediante varios enjuagues con hexano (J.T. Baker, Ultra Resi-Analyzed) y nuevamente concentrados a 1 ml mediante un flujo de nitrógeno. Para la eliminación de interferencias por sulfuros, se colocaron bolas de viruta de cobre, previamente activadas con HCl concentrado, y colocadas en cada uno de los matraces durante la extracción soxhlet.

Prior al análisis por cromatografía de gases, los extractos obtenidos fueron sometidos a un proceso de limpieza a través de cromatografía líquida en columna, utilizando para ello columnas de 1-cm de diámetro interior, empacadas con 12 cm de sílica (Sigma-Aldrich, 60-200 de malla, 150Å, activada 8 h a 180°C, y desactivadas al 3% agua grado HPLC grade, JT Baker) seguido por una capa de 6 cm de alumina (Sigma-Aldrich, ~150 de malla, 58Å, activada 8 h at 250°C, y desactivadas al 3% con

agua grado HPLC, JT Baker). Los extractos fueron aplicados sobre las columnas en ~1 ml de hexano y eluidos en dos fracciones: la primera fracción (F1) con 15 ml de hexano (J.T. Baker, Ultra Resi-Analyzed) para la eliminación de interferencias no polares tales como hidrocarburos; y la segunda fracción, conformada por una mezcla hexano: diclorometano (70/30 v/v) (F2). Ambas fracciones fueron concentradas por roto-evaporación a aproximadamente 1 ml y transferidas a tubos de concentración graduados mediante varios enjuagues con hexano. Después, los extractos fueron concentrados a un volumen <0.5 ml mediante un flujo de nitrógeno y transferidas a viales ámbar de 2 ml provistos con septas de teflón para su posterior análisis por cromatografía de gases. Previo al análisis de las muestras por cromatografía de gases (GC), los volúmenes fueron ajustados a 0.5 ml con isooctano (J.T. Baker, Ultra Resi-Analyzed) y fueron fortificados con una mezcla de PCB-30 y PCB-205, utilizada como estándar interno.

Aire. Previo a la instalación de los PUFs, se adicionaron estándares de depuración (DC) consistentes en una mezcla de los PCBs 33, 105 y 109. Dichos compuestos fueron adicionados a fin de determinar el volumen de aire filtrado en cada PAS y así determinar las concentraciones de plaguicidas por unidad de volumen de aire (Shoeib y Harner, 2002) (ver Anexo 3).

La extracción de los PUF se llevo a cabo mediante extracción soxhlet en éter de petróleo, por un periodo de 24 hrs. Previo al proceso de extracción, los PUFs fueron fortificados con estándar surrogado de 2,4,5,6-tetracloro-*m*-xilano (TCmX) y decaclorobifenilo (PCP-209) (Ultra Scientific) para la determinación de los porcentajes de recuperación. Posteriormente, los extractos orgánicos obtenidos fueron concentrados a aproximadamente 1 ml en baño maría, mediante el uso de columnas Snyder, transferidos a tubos de concentración mediante varios enjuagues con hexano (J.T. Baker, Ultra Resi-Analyzed) y nuevamente concentrados a 1 ml mediante un flujo

de nitrógeno. El procedimiento utilizado para la limpieza de los extractos fue el mismo descrito para las muestras de suelo y sedimento. Dentro del procedimiento de limpieza, no se utilizó viruta de cobre para la eliminación de sulfuros. Por último, el extracto final fue concentrado en tubos de concentración a un volumen < 0.5 ml mediante un flujo de nitrógeno. Previo a su análisis cromatográfico, los volúmenes fueron ajustados a 0.5 ml con isooctano (J.T. Baker, Ultra Resi-Analyzed) y fueron fortificados con una mezcla de PCB-30 y PCB-205, utilizada como estándar interno. Los PUFs fueron analizados de manera individual para la determinación de los HCHs, DDTs y Clordanos. Sin embargo, para el análisis del Toxafeno y el análisis enantiomérico de los plaguicidas OCs, los duplicados de los PUFs fueron combinados con el objeto de incrementar la detectabilidad.

5.2.2 Análisis de plaguicidas organoclorados

El análisis y la cuantificación de los plaguicidas OCs en las muestras de suelo, sedimento y de los PUFs, se llevó a cabo mediante la inyección de 1 µl de extracto en un cromatógrafo de gases HP 6890 PLUS acoplado a un detector de captura de electrones (GC-ECD), utilizando una columna DB-XLB (Agilent, 60 m de longitud x 0.32 mm de diámetro interno, 0.25 µm de grosor de película) y helio como gas transportador con un flujo de 1.1 ml/min. La temperatura del puerto de inyección fue programada a 280 °C en modo splitless (sin dilución). La temperatura del horno fue programada de la siguiente manera: 80°C por 1 min, seguido de una rampa de 15°C/min hasta 150 °C, luego a 1°C/min hasta 250 y finalmente a 5 °C/min hasta 300°C, manteniendo dicha temperatura por 25 min. La temperatura del detector fue programada a 310°C. La identificación de los compuestos fue realizada a través de la comparación de los tiempo de retención (Tr) obtenidos en las muestras analizadas contra los tiempos de retención obtenidos mediante el uso de estándares individuales

de los plaguicidas OCs de estudio. Para cada compuesto, se estableció una variación máxima de $\pm 5\%$ del tiempo de retención obtenido con los estándares. La cuantificación de los analitos se realizará mediante el método de estándar interno, utilizando 5 soluciones de calibración a diferentes concentraciones, utilizando el software Chemstation de Agilent technologies. Las concentraciones de las soluciones de calibración fueron establecidas considerando que el intervalo de respuesta de las soluciones de calibración contuviera la respuesta obtenida por las muestras analizadas. Los plaguicidas OCs identificados mediante el análisis por GC-ECD, fueron confirmados mediante el análisis de las muestras por cromatografía de gases acoplado con un detector selectivo de masas. La descripción de las condiciones del equipo cromatográfico en el análisis de confirmación se describen en el Anexo 2.

5.2.3 Análisis de Toxafeno

Previo al análisis y cuantificación del toxafeno, los extractos de las muestras de suelo, sedimento y PUFs fueron sometidos a un segundo proceso de limpieza. Para ello, los extractos orgánicos fueron transferidos a tubos de centrifuga de vidrio previamente limpiados con solventes, mediante varios enjuagues con acetona, diclorometano y finalmente hexano. Posteriormente, se adicionaron 2 ml de ácido sulfúrico (ACS 95%, EM) al 15 % y se agitaron en un vórtex a 1000 rpm por un periodo de 1 min. Posteriormente, las muestras fueron centrifugadas a 4000 rpm por 10 min, transfiriendo después la fase orgánica a otro tubo limpio, donde se realizaron varios enjuagues de la fase orgánica con agua grado HPLC (J.T. Baker, wáter HPLC grade) para la eliminación del ácido. Finalmente, la fase orgánica fue concentrada a 100 μ l mediante un flujo de nitrógeno y transferida a viales provistos de insertos de 150 μ l para su posterior análisis por cromatografía de gases.

El toxafeno total fue cuantificado por cromatografía de gases con detección en masas en modo de captura iónica negativa (GC-ECNI-MS), para lo cual, utilizando un cromatógrafo de gases Agilent Technologies 7890A acoplado a un detector selectivo de masas Agilent 5975C inert XL EI/CI MSD, previa adición de 10 µl de estándar interno consistente en una solución de Mirex. Previo al análisis de toxafeno, las muestras fueron inyectadas sin el estándar interno a fin de evaluar la presencia de mirex. El modo de análisis fue el de ionización química negativa, utilizando metano como gas reactivo a una presión de 40 psi. La columna utilizada fue una DB-5 MS (30 m de longitud x 0.25 mm de diámetro interior con un grosor de película de 0.25 µm), utilizando helio como gas transportador a un flujo de 0.6 ml/min. La temperatura del puerto de inyección fue de 250°C. Se inyectaron 2 µl de muestra en modo splitless y la temperatura del horno se programó de la siguiente manera: 90°C por 1 min, seguido de una rampa de temperatura de 20°C/min hasta 160°C, luego 1.5°C/min hasta 225°C, y finalmente a 20°C/min hasta 270 °C, manteniendo dicha temperatura por un periodo de 10 min. La temperatura de la fuente y del cuadropolo fue programado a 150°C. El modo de operación fue el de monitoreo de ión único (SIM por sus siglas en inglés) con el objeto de incrementar la sensibilidad del análisis. Los iones monitoreados fueron: 343/345 *m/z* para los congéneres heptaclorados (7-Cl), 379/281 *m/z* para los congéneres octaclorados (8-Cl), y 413/ 415 *m/z* para los congéneres nonaclorados (9-Cl) y 404 para el mirex.

La cuantificación del toxafeno total (ΣTOX) en las muestras se realizó mediante el método de factor de respuesta único (Single response factor (SRF) por sus siglas en inglés) descrito por Jantunnen y Bidleman (1998). Dicho método consiste en la suma de la respuesta de los grupos homologs 7-Cl, 8-Cl y 9-Cl obtenida a partir de un estándar técnico de toxafeno, relativo al uso de un estándar interno para la determinación del factor de respuesta. Adicionalmente, se identificaron los congéneres

26, 40 41+, 42, 44, 50 y 62 mediante el uso de estándares individuales (Dr. Ehrenstorfer standards, Alemania) los cuales fueron identificados en la muestras con base en el tiempo de retención observado en los estándares individuales durante el análisis cromatográfico.

5.2.4 Análisis enantiomérico

Para el análisis enantiomérico, los extractos obtenidos en el análisis de toxafeno fueron analizadas por GC-ECNI-MS, utilizando una columna de fase quiral BGB-172 (15 m de longitud x 0.25 μm de diámetro interior, 0.25 μm de grosor de película) y helio como gas transportador con un flujo constante de 1.3 ml/min. La temperatura del puerto de inyección fue programada a 250°C. Las muestras (2 μl) fueron inyectadas en modo splitless y la temperatura del horno se programó de la siguiente manera: 90°C por 1 min, seguido de una rampa de 20°C/min hasta 160°C, luego a 1°C/min hasta 180°C, manteniendo dicha temperatura por 40 min y, finalmente a 20°C/min hasta 220°C manteniendo la temperatura por 13.5 min. El modo de operación fue el de monitoreo de ión único (SIM) para lo cual se seleccionaron los siguientes iones: 255/253 m/z para los enantiómeros del α -HCH, 410/412 m/z para los enantiómeros del *cis*- y *trans*-clordano, y 246/248 m/z para los enantiómeros del *o,p'*-DDT.

Para la determinación de la fracción enantiomérica (EF), cada muestra fue analizada 6 veces para determinar el área de integración promedio de cada pico, tomando como criterio de evaluación del proceso de integración, una tolerancia máxima del 3% del coeficiente de variación. Adicionalmente, cada 10 muestras, se inyectaron estándares de α -HCH, *cis*- y *trans*-clordano y *o,p'*-DDT. Para determinar si una muestra es racémica o no racémica, se evaluaron las desviaciones respecto al intervalo de confianza del estándar racémico. Solo aquellas muestras con valores de

EF que estuvieran fuera del intervalo de confianza del estándar fueron consideradas como no racémicas (ver sección de control de calidad).

5.2.5 Controles de calidad

Como parte de los controles de calidad del análisis, se emplearon estándares surrogados de TCmX y PCB 209 para la evaluación del proceso de extracción y el efecto de la matriz (suelo o sedimento). Los porcentajes de recuperación fueron de 53.1 ± 16.3 para el TCmX y 73.2 ± 8.1 para el PCB-209. Adicionalmente, cada 10 muestras se analizaron blancos de procedimiento de arena de cuarzo, blancos fortificados con los plaguicidas OCs a analizar, y muestras de 0.3 g del material (sedimento) de referencia SRM 1941b (National Institute for Standards and Technology, Gaithersburg, MD, U.S.A.) con valores certificados de varios compuestos orgánicos, entre ellos algunos de los plaguicidas OCs de estudio. Los porcentajes de recuperación obtenidos para los analitos certificados en el material de referencia fueron: *o,p'*-DDT = $132 \pm 13\%$, CC = $87 \pm 3\%$, *p,p'*-DDE = $85 \pm 5\%$, y *p,p'*-DDT = $147 \pm 1\%$.

Debido a que ningún analito de estudio fue encontrado en los blancos de procedimiento, el límite de detección fue definido como el límite de detección instrumental (LDI), el cual fue estimado mediante varias inyecciones de un estándar que contuviera los analitos de estudio a baja concentración, hasta obtener valores de respuesta con una relación señal/ruido de 3:1. De esta manera el LDI fue expresado en ng/g, considerando un tamaño de muestra de 40 g y un volumen final del extracto de 0.5 ml. Los valores de LDI obtenidos se encontraron en el intervalo de 0.002 a 0.014 ng/g para los plaguicidas OC individuales. El PCB-30 y PCB-205 fueron utilizados como estándar interno para la corrección de volumen en el análisis

cromatográfico y para ajustar las variaciones en la respuesta del instrumento durante la secuencia de análisis. El PCB-30 fue utilizado para la corrección de los compuestos ligeros y el PCB-205 para la corrección de los compuestos pesados.

Los resultados obtenidos en el análisis de plaguicidas OC no fueron corregidos por las recuperaciones de los surrogados ni por blancos de procedimiento. El análisis estadístico de los resultados fue realizado mediante el uso del software Statistica v10, para lo cual, los valores obtenidos por debajo del límite de detección, fueron sustituidos por la mitad del valor de LDI correspondiente para cada analito, tal como lo recomienda la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (USEPA, 1991).

Los controles de calidad en el análisis enantiomérico fueron aquellos relacionados con la precisión y la eliminación de interferencias. Para ello, estándares racémicos de los plaguicidas fueron analizados (inyectados) cada 10 muestras con el objeto de evaluar su reproducibilidad en las mediciones de EF. La decisión sobre si una muestra contiene o no residuos racémicos fue establecida determinando si el valor de EF de un compuesto en particular se encontraba dentro del intervalo de confianza ($CI \pm 95\%$) calculado para el estándar racémico. Los valores de EF obtenidos para el estándar racémico fueron 0.499 ± 0.001 ($n=6$) para el α -HCH, 0.501 ± 0.001 ($n=6$) para el TC, 0.500 ± 0.001 ($n=6$) para el CC; y 0.505 ± 0.010 ($n=6$) para el *o,p'*-DDT. Para asegurar la pureza de cada compuesto, la proporción de los iones de cuantificación y confirmación fueron evaluados y comparados respecto a aquellos observados en el estándar racémico (Kurt-Karakus et al., 2005). Para ello, solo se consideraron los picos cuya razón de iones (IR) de cuantificación y cualificación fue del 95%. El orden de elución considerado para los compuestos de análisis, fue aquel reportado en otros estudios en los cuales el análisis enantiomérico fue realizado con una columna BGB-172 (Kurt-Karakus et al., 2005).

5.2.6 Análisis de carbono orgánico y pH

Las muestras tamizadas y homogeneizadas fueron analizadas para la determinación del carbono orgánico. Previo al análisis de carbono orgánico, los carbonatos fueron removidos mediante la adición de 2 ml de una solución de HCl 2N a 0.5 g de suelo o sedimento (Nelson, et al., 1996) y puestos a secar sobre una plancha de calentamiento a 105°C. Posteriormente, se pesaron aproximadamente 4 mg de las muestras pretratadas en capsulas de estaño y analizadas en un analizador elemental LECO modelo CHNS-932.

El análisis de pH de las muestras de suelo se realizó mediante el uso de un potenciómetro Thermo Electron Orion 720A, calibrado con soluciones buffer de pH 7.00 y 10.01 (HACH). Para ello, se pesaron aproximadamente 5 g de muestra en vasos de precipitado, se adicionaron 50 ml de una solución de Cloruro de Calcio (CaCl₂) 0.01 M (ASTM, 1995) y se agitaron fuertemente en una plancha de agitación. Finalmente, se dejaron reposar por un periodo de 30 min para su posterior medición del pH. La compensación de temperatura fue hecha de manera manual.

6. Resultados y discusiones

6.1 Propiedades de suelos

Para el carbono orgánico total (COT) en las muestras de suelo, se obtuvieron porcentajes de composición en el intervalo de 0.21-1.14% (promedio $\pm$ DS = 0.62 ± 0.28) para el VY, y en el intervalo de 0.10-1.20% (promedio $\pm$ DS = 0.54 ± 0.30) para el VM. Por su parte, los sedimentos terrígenos del VY y del VM presentaron porcentajes en los intervalos de 0.15-1.51% (promedio $\pm$ DS = 0.68 ± 0.38) y 0.25-3.69% (promedio $\pm$ DS = 1.46 ± 1.93) respectivamente; mientras que, los sedimentos marinos

del VY presentaron porcentajes de COT en el intervalo de 0.08-1.14% (promedio $\pm$ DS = 0.39 ± 0.24). De los valores obtenidos, se observa que el contenido de carbono orgánico en los suelos es similar a lo encontrado en los sedimentos terrígenos (arroyos y drenes), mientras que el contenido de CO en los sedimentos marinos, muestran valores relativamente menores a los valores encontrados en las muestras de suelo y sedimento terrígeno.

El pH promedio en las muestras de suelo, presentó valores de 7.98 para el VY, con un intervalo de valores entre 7.39 y 8.77; mientras que para el VM, presentó un valor de 7.87, con un intervalo de valores entre 6.63 y 8.65.

6.2 Residuos de plaguicidas (DDT, HCH, Clordanos y Toxafeno)

En el presente trabajo se analizaron y cuantificaron 14 plaguicidas organoclorados: *o,p'*-DDE, *o,p'*-DDD, *o,p'*-DDT, *p,p'*-4-DDE, *p,p'*-DDD, *p,p'*-DDT, α -HCH, γ -HCH, β -HCH, δ -HCH, heptacloro (Hept), heptacloro epóxido (Hepox), *cis*-clordano (CC) y *trans*-clordano (TC). De estos compuestos, 13 se encontraron en más del 50% de las estaciones de muestreo suelo del valle del Yaqui (Fig. 7a), lo que sugiere una extensa contaminación por estos compuestos como resultado de su aplicación en las actividades agrícolas. Por su parte, en el valle de Mexicali, 13 de los compuestos analizados se encontraron en más del 50% de las estaciones (Fig. 7b), lo que igualmente sugiere una extensa contaminación por plaguicidas organoclorados en dicho valle.

Los estadísticos descriptivos de las concentraciones de plaguicidas OC en las muestras de suelos y sedimentos se muestran en las Tablas 1a y 1b. Las concentraciones promedio de los Σ HCHs, Σ DDTs (*o,p'*-DDE + *o,p'*-DDD + *o,p'*-DDT + *p,p'*-4-DDE + *p,p'*-DDD + *p,p'*-DDT) y Σ Clordanos (Hept + Hepox + CC + TC) decrecen en el orden: suelos > sedimentos terrígenos > sedimentos marinos para el valle del

Yaqui. Por su parte, para el valle de Mexicali las concentraciones totales se encontraron en el orden: suelos > sedimentos terrígenos. Los valores de concentración de plaguicidas obtenidas para cada muestra se muestran en el Anexo 3. Las concentraciones de los Σ DDTs, Σ HCHs, Σ Clordanos y toxafeno en suelos y sedimentos de ambos valles (Fig. 8), no presentaron diferencias significativas ($p>0.05$), por lo que los datos de ambas áreas fueron analizadas de manera conjunta.

Tabla 1a. Concentraciones de Σ HCHs y Σ DDTs en suelos, sedimentos marinos y sedimentos terrígenos del valle del Yaqui (VY) y del valle de Mexicali (VM).

	α -HCH	β -HCH	γ -HCH	δ -HCH	Σ HCH	o,p' -DDE	o,p' -DDD	o,p' -DDT	p,p' -DDE	p,p' -DDD	p,p' -DDT	Σ DDT
Valle del Yaqui												
Suelos ($n^c=25$)												
Promedio (DS)	0.051 (0.039)	0.35 (0.74)	0.079 (0.14)	0.0094 (0.0077)	0.49 (0.82)	2.1 (5.6)	1.8 (6.0)	5.4 (19.6)	12.6 (24.8)	1.7 (5.3)	7.4 (20.7)	31.1 (61.9)
Mediana	0.051	0.089	0.028	0.0071	0.23	0.17	0.034	0.14	1.8	0.10	0.40	3.6
Min-Max	nd ^b - 0.15	nd- 3.0	nd- 0.49	nd- 0.038	0.036- 3.1	0.014- 23.5	nd- 28.7	nd- 97.9	nd- 93.7	nd- 26.0	nd- 97.9	0.13- 267.5
%N ^d	96	96	96	8		100	68	76	72	68	64	
Sed. Terr. ($n=8$)												
Promedio (DS)	0.083 (0.12)	0.64 (1.8)	0.033 (0.042)	0.013 (0.013)	0.77 (1.95)	0.18 (0.40)	0.30 (0.73)	0.20 (0.38)	6.6 (11.6)	1.38 (3.6)	0.97 (2.0)	9.6 (18.5)
Mediana	0.045	0.0062	0.023	0.0071	0.96	0.039	0.041	0.040	1.5	0.032	0.15	1.9
Min-Max	0.016- 0.38	nd- 5.1	nd- 0.13	nd- 0.042	0.031- 5.6	nd- 1.2	0.0063- 2.1	nd- 1.1	0.12- 34.1	nd- 10.3	0.048- 5.7	0.21- 54.5
%N	100	63	63	25		88	100	88	100	75	100	
Mexicali Valley												
Suelos ($n=27$)												
Promedio (DS)	0.32 (0.47)	1.28 (1.9)	0.12 (0.26)	0.25 (0.46)	2.0 (2.4)	3.3 (6.3)	1.2 (2.5)	2.6 (3.6)	29.8 (30.0)	0.33 (1.0)	9.4 (13.0)	46.5 (50.0)
Mediana	0.097	0.44	0.032	0.070	0.86	0.56	0.45	1.4	13.6	0.0012	2.5	20.4
Min-Max	0.0068- 2.2	0.0088- 7.9	nd- 1.1	nd- 2.0	0.034- 8.0	0.020- 31.1	nd- 12.2	nd- 14.6	0.79- 95.9	nd- 5.2	0.20- 47.3	1.3- 151.6
%N	100	100	67	67		100	89	96	100	44	100	
Sed. Terr. ($n=3$)												
Promedio (DS)	0.39 (0.61)	0.44 (0.69)	0.14 (0.24)	0.22 (0.36)	1.2 (1.9)	0.24 (0.36)	0.50 (0.80)	0.58 (0.77)	8.5 (12.7)	0.020 (0.033)	1.5 (1.3)	11.3 (15.9)
Mediana	0.066	0.091	0.0014	0.0071	0.17	0.044	0.052	0.16	1.2	0.0012	1.2	2.7
Min-Max	0.012- 1.1	nd- 1.2	nd- 0.42	nd- 0.64	0.021- 3.4	0.025- 0.66	0.024- 1.4	0.10- 1.5	1.0- 23.1	nd- 0.057	0.39- 3.0	1.5- 29.7
%N	100	67	33	33		100	100	100	100	33	100	

a. Σ HCH = α -HCH + β -HCH + γ -HCH + δ -HCH, Σ DDT = o,p' -DDE + o,p' -DDD + o,p' -DDT + p,p' -DDE + p,p' -DDD + p,p' -DDT.

b. nd = no detectado, Para el cálculo de los estadísticos se utilizó el valor de 1/2 IDL.

c. n = Número de muestras analizadas

d. %N= 100 X número de muestras positivas (mayores al IDL)/ número total de muestras (n).

Tabla 1b. Concentraciones de Σ CHL y Σ TOX en suelos, sedimentos marinos y sedimentos terrígenos del valle del Yaqui (VY) y del valle de Mexicali (VM).

	Hept	Hepox	TC	CC	Σ CHLs	Tox 7-Cl	Tox 8-Cl	Tox 9-Cl	Σ TOX
Valle del Yaqui									
Suelos (n ^c =25)									
Promedio (DS)	0.61 (1.15)	0.31 (0.50)	0.62 (1.35)	1.44 (4.02)	2.4 (5.3)	21.5 (85.9)	20.9 (91.9)	5.6 (22.3)	48.1 (200.1)
Mediana	0.36	0.086	0.046	0.13	0.5	3.2	1.7	0.99	5.3
Min-Max	0.16- 6.28	0.01- 2.03	0.0078- 4.7	0.011- 19.7	0.062- 24.8	0.12- 433.4	0.34- 462.1	0.38- 112.6	1.31- 1008
%N ^d	100	78	100	100		100	100	100	100
Sed. Terr. (n=8)									
Promedio (DS)	0.021 (0.20)	0.019 (0.022)	0.0038 (0.0032)	0.10 (0.22)	0.27 (0.37)				
Mediana	0.20	0.010	0.0021	0.0028	0.070				
Min-Max	0.017- 0.41	nd- 0.58	nd- 0.092	nd- 0.63	nd- 1.03				
%N	75	75	25	38					
Mexicali Valley									
Suelos (n=27)									
Promedio (DS)	0.61 (1.2)	0.31 (0.50)	0.44 (0.79)	0.53 (0.79)	1.8 (2.3)	28.6 (52.8)	40.9 (87.3)	14.6 (33.5)	84.2 (172.8)
Mediana	0.36	0.086	0.089	0.18	0.81	4.09	3.9	1.8	8.9
Min-Max	0.16- 6.28	0.01- 2.03	0.011- 3.8	nd- 2.9	0.029- 8.2	0.08- 238.2	0.05- 418.4	0.05- 166.5	0.18- 823.1
%N	100	78	100	96	100	100	100	100	100
Sed. Terr. (n=3)									
Promedio (DS)	0.33 (0.077)	0.0067	0.025 (0.011)	0.19 (0.20)	0.54 (0.17)	3.4 (1.7)	1.9 (1.3)	1.3 (0.49)	6.6 (3.3)
Mediana	0.29		0.025	0.077	0.53	4.2	1.2	1.2	6.7
Min-Max	0.28- 0.42		0.013- 0.036	0.071- 0.42	0.38- 0.72	1.5- 4.7	1.1- 3.4	0.78- 1.7	3.3- 9.9
%N	100	33	100	100		100	100	100	100

a. Σ CHL = TC + CC + Hept + Hepox.

b. nd = no detectado, Para el cálculo de los estadísticos se utilizó el valor de ½ IDL.

c. n = Número total de muestras analizadas

d. %N= 100 X número de muestras positivas (mayores al IDL)/ número total de muestras (n).

De manera general, se detectaron residuos de los plaguicidas OC en todas las muestras de suelo y sedimento analizadas. Para ambos valles, la concentración promedio de Σ DDTs y los Σ Clordanos, fueron relativamente mayores a aquellas encontradas en las muestras de sedimento. Sin embargo, para los isómeros del HCH, las concentraciones promedio de ambos tipos de muestras fueron similares, con excepción del isómero β -HCH, quien para el VY presentó valores de concentración

relativamente mayores en las muestras de suelo; mientras que, para el VM presentó valores relativamente mayores en las muestras de sedimento.

La distribución superficial de los Σ DDTs, Σ HCHs, Σ Clordanos y toxafeno en los suelos del VY y VM, fueron relativamente homogéneas. Las mayores concentraciones en el VY fueron encontradas en la región sureste del valle, en las estaciones Y21, Y08 y Y07 (Anexo 4). Para el VM, las mayores concentraciones se encontraron en la parte norte, en las estaciones M23, M13 y M26 (Anexo 4). Cabe señalar, que la concentración de los plaguicidas OC en las muestras de suelo, no mostraron correlación significativa con el contenido de COT, ni con el pH.

Para las muestras de aire, el flujo de aire a través de los recolectores pasivos, observado en cada valle estuvieron en los intervalos de 3.5 - 6.3 m³/día (5.1 ± 1.1 m³/Día) y de 3.0 - 6.8 m³/día (4.7 ± 1.4 m³/día) para el VY y VM respectivamente. Estos resultados fueron similares a los encontrados por Gouin et al., (2005), quienes reportan flujos de 3.1 m³/día para PAS instalados en el este de Canada; y a los reportados en un estudio global realizado por Pozo et al. (2006), quienes obtuvieron tasas de flujo de aire de 3.9 ± 2 m³/día. Las concentraciones de los plaguicidas en ambos valles se encontraron en el mismo orden de magnitud y no presentaron diferencias significativas entre ellos. Sin embargo, las concentraciones de los Σ DDTs y del TOX en el VM parecen ser relativamente mayores a las observadas en el VY, mientras que los Σ Clordanos y Σ HCHs parecen ser relativamente mayores en el VY, comparado con los resultados del VM. El orden de las concentraciones para ambos sitios fue Σ DDTs > TOX > Σ CHLs > Σ HCHs.

Los resultados del análisis enantiomérico de los suelos, sedimentos y muestras de aire se muestran en la Tabla 3. Los valores de EF obtenidos para cada muestra se muestran en Anexo 5. Aunque el análisis enantiomérico fue realizado en todas las muestras de suelo y sedimento, solo fue posible determinar el valor de EF en el 24% de las muestras para el α -HCH, 70% para el *o,p'*-DDT, 83% para el TC y, 82% para el

CC. Es de mencionarse, que los valores de EF obtenidos en las muestras, no presentaron correlación significativa con el COT ni con el pH. En general, se obtuvieron valores de EF mayores y menores a los límites del intervalo de confianza (C.I.), determinados para el estándar racémico. Para las muestras de aire, el análisis de EF se realizó en todos los PUFs recolectados. No obstante, dadas las bajas concentraciones obtenidas para el HCH, el TC y el CC, solo fue posible determinar el valor de EF en el 75 % de las muestras.

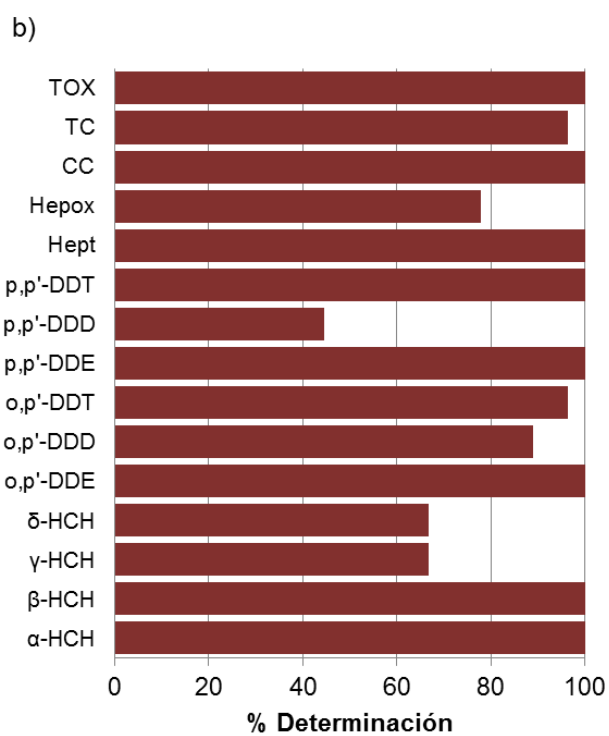
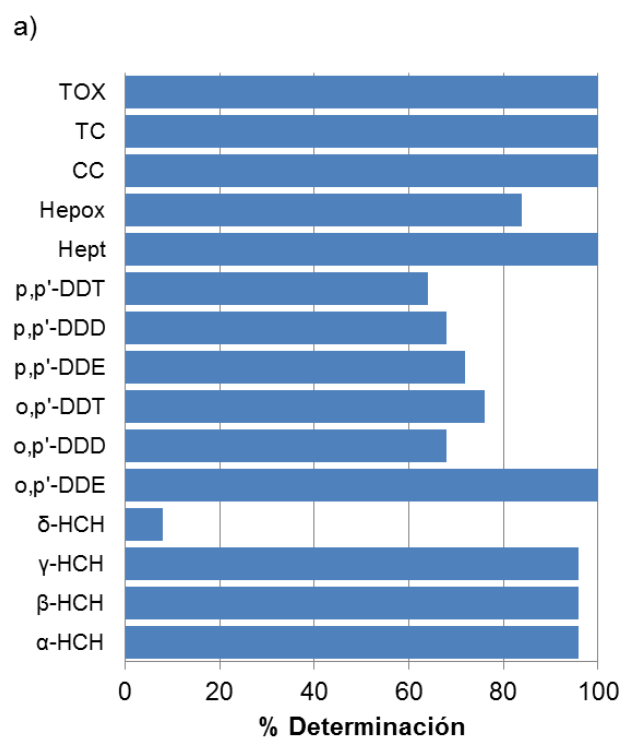


Figura 7. Porcentaje de plaguicidas organoclorados en suelos de: a) Valle del Yaqui y b) Valle de Mexicali.

Tabla 2. Concentración de plaguicidas organoclorados en muestras de aire recolectadas en el VY y VM.

	Σ DDT	Σ HCH	Σ Clordanos	Σ TOX
VY (N = 8)				
Promedio	227.	64.6	400.4	394.4
(DE)	7(171.6)	(70.6)	(816.8)	(426.8)
Mediana	221.1	30.1	122.3	391.0
Intervalo	18.1-476.4	17.6-178.0	9.7-2401.8	4.3-791.4
VM (N=8)				
Promedio	814.8	45.4	805.8	904.7
(DE)	(1375.1)	(46.4)	(1451.2)	(1020.9)
Mediana	264.9	25.3	39.2	813.4
Intervalo	177.7-4162.3	11.3-134.6	10.0-3454.0	8.8-1983.2

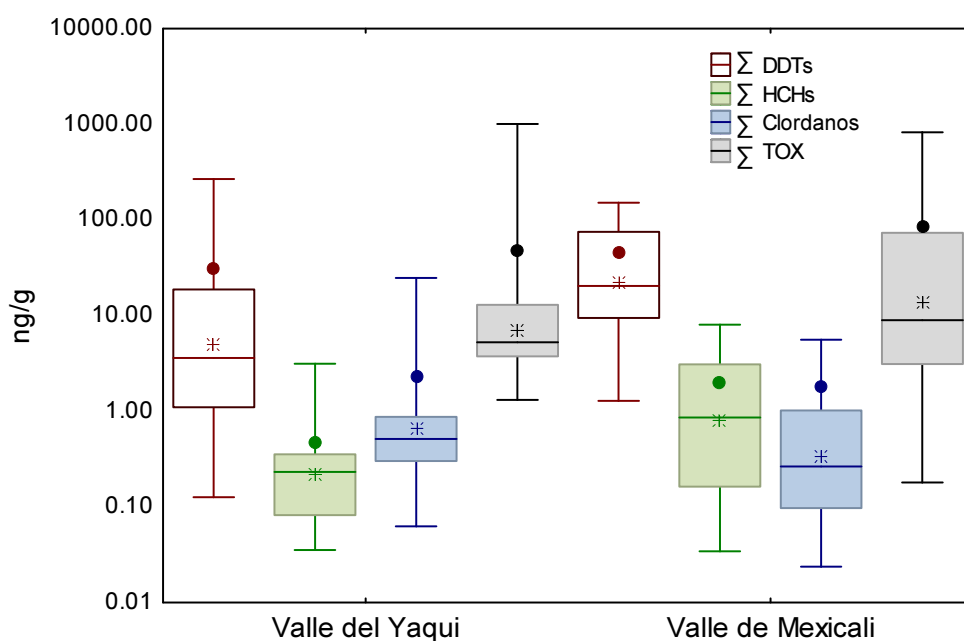


Figura 8. Diagrama de Cajas y Bigotes. Σ DDTs, Σ HCHs, Σ Clordanos y TOX (ng/g) en muestras de suelos del valle del Yaqui y del valle de Mexicali. La caja representa los percentiles 75 y 25. La línea en la caja representa el valor de la mediana. Los círculos respresentan la media aritmética y los asteriscos la media geométrica. Los bigotes representan los valores máximos y mínimos de la base de datos para cada plaguicida. Σ DDTs = *o,p'*-DDE + *o,p'*-DDD + *o,p'*-DDT + *p,p'*-DDE + *p,p'*-DDD + *p,p'*-DDT. Σ HCHs = α -HCH + β -HCH + γ -HCH + δ -HCH. Σ CHLs = *trans*-clordano (TC) + *cis*-clordano (CC) + Heptacloro (Hept) + Heptacloro exo-epóxido (Hepox).

Tabla 3. Fracción enantiomérica del α -HCH, *o,p'*-DDT, TC y CC en muestras de suelo, sedimento y aire del valle del Yaqui y del valle de Mexicali.

EF		HCH	<i>o,p'</i> -DDT	TC	CC
Estándar	C.I. ($\pm 95\%$) ^a	0.500-0.501	0.502-0.506	0.500-0.501	0.499-0.502
Suelo VY (25)	Prom. $\pm$ DS		0.432 $\pm$ 0.085	0.500 $\pm$ 0.049	0.557 $\pm$ 0.056
	Intervalo	0.748	0.100-0.511	0.416-0.590	0.430-0.701
	N ^b	1	20	20	20
	(-)(+)R ^c	1(-)	1(-),19(+)	9(-),11(+)	19(-),1(+)
Sed. VY (8)	Prom. $\pm$ DS		0.473 $\pm$ 0.008	0.513 $\pm$ 0.025	0.563 $\pm$ 0.053
	Intervalo	0.497	0.467-0.478	0.478-0.547	0.467-0.639
	N	1	3	8	8
	(-)(+)R	1(+)	2(+)	5(-),3(+)	7(-),1(+)
Suelo VM (27)	Prom. $\pm$ DS	0.456 $\pm$ 0.035	0.467 $\pm$ 0.035	0.521 $\pm$ 0.052	0.494 $\pm$ 0.052
	Intervalo	0.401-0.495	0.398-0.541	0.442-0.644	0.357-0.567
	N	1	20	21	20
	(-)(+)R	11(+)	2(-),18(+)	13(-),7(+),1R	13(-),6(+),1R
Sed. VM (3)	Prom. $\pm$ DS	0.434 $\pm$ 0.012	0.472 $\pm$ 0.015	0.524 $\pm$ 0.043	0.535 $\pm$ 0.046
	Intervalo	0.425-0.443	0.461-0.482	0.484-0.569	0.507-0.588
	N	2	2	3	3
	(-)(+)R	2(+)	2(+)	2(-),1(+)	3(-)
Aire VY (8)	Prom. $\pm$ DS	0.503 $\pm$ 0.155	0.563 $\pm$ 0.068	0.470 $\pm$ 0.063	0.533 $\pm$ 0.031
	Intervalo	0.331-0.630	0.525-0.665	0.398-0.510	0.514-0.569
	N	3	4	3	3
	(-)(+)R	2(-),1(+)	4(-)	2(-),1(+)	3(-)
Aire VM (8)	Prom. $\pm$ DS	0.458 $\pm$ 0.093	0.573 $\pm$ 0.054	0.481 $\pm$ 0.016	0.501 $\pm$ 0.013
	Intervalo	0.326-0.543	0.534-0.652	0.463-0.492	0.486-0.509
	N	4	4	3	3
	(-)(+)R	1(-),3(+)	4(-)	3(+)	2(-),1(+)

a. Intervalo de confianza al 95% (IC); IC = $t_{0.05} \cdot SD/n^{0.5}$

b. N. Número de muestras positivas

c. (-),(+),R – número de muestras que muestran degradación preferencial de los enantiómeros (+) o (-), o no son significativamente diferentes del racémico de EF (R).

6.2.1 Hexachlorociclohexano (HCH)

Suelos y sedimentos

La concentración de Σ HCHs en todas las muestras de suelo y sedimento se encontraron en el intervalo de 0.034-8.0 ng/g (promedio 1.3 ± 1.9 ng/g; mediana = 0.35 ng/g) y 0.021-5.6 ng/g (promedio 0.88 ± 1.9 ng/g; mediana = 0.10 ng/g), respectivamente. La composición isomérica de los Σ HCHs fue, de manera general, en el orden β -HCH > α -HCH > γ -HCH > δ -HCH (Fig. 9a,b). En la tabla 4 se muestran los resultados de plaguicidas OCs obtenidos en muestras de suelos y sedimentos por otros trabajos, realizados en México y otras regiones de Norteamérica. De manera general, los Σ HCHs en las muestras de suelo del VY y del VM fueron similares a aquellos reportados por Cantu-Soto et al., (2011) en suelos residenciales y agrícolas recolectados en el VY durante el 2007. También, fueron similares a los reportados en otras áreas agrícolas de México y del sureste de los Estados Unidos (Wong et al., 2010); y a los reportados en patios escolares del sur de Texas (Miersma et al., 2003). Por otro lado, las concentraciones de Σ HCHs en las muestras de sedimento del VY y del VM fueron similares a aquellos reportados en el valle Culiacán, Sinaloa (García-de la Parra et al., 2012) y en sedimentos estuarinos de Campeche (Carvalho et al., 2009). Sin embargo, los valores de Σ HCHs en los sedimentos de ambos valles, fueron menores a aquellos reportados por Montes et al., (2012) en sedimentos recolectados en Navachiste-Macapule, Sinaloa, donde además, es de resaltar que el isómero δ -HCH presentó la mayor contribución a la composición los Σ HCHs (Tabla 4). De acuerdo a las guías estándar de calidad de suelos y sedimentos de Canadá para el lindano en áreas agrícolas y residenciales (Environment Canada, 1999a,b), las concentraciones de

HCHs encontradas en el área de estudio se encuentran por debajo del valor de referencia de 700 ng/g para suelos y sedimentos contaminados.

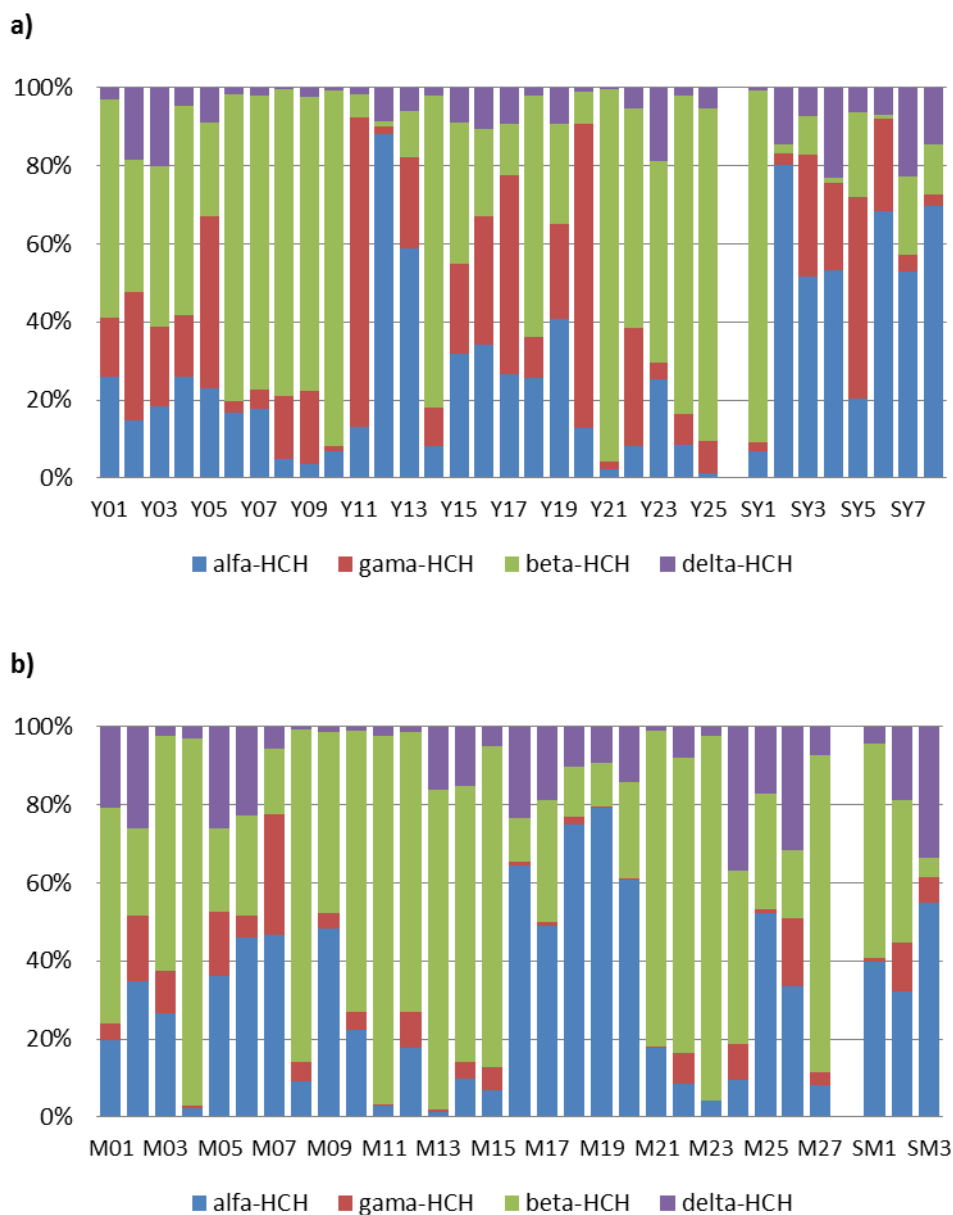


Figura 9. Composición isomérica de Σ HCHs en muestras de suelo y sedimento de: a) VY y b) VM.

Tabla 4. Concentraciones de plaguicidas OC en suelos y sedimentos reportados en otros estudios de México y Norteamérica. Concentraciones en (ng/g).

	Σ HCHs	Σ DDTs	Σ CHL	Year	Ref.
México					
Suelos y sedimentos, BC y SON, México	0.03-8.01	0.13-267.5	0.02-24.1	2008-2009	Este trabajo
Suelos residenciales y agrícolas, SON	nd-13.9	nd-621.3 nd-197.3 nd-679.7	--	2007	Cantu-Soto et al., 2011 ^{a,b}
Suelos, CHIAP Suelos, VER. Suelos, TAB	nd ^c -0.045 AM ^d 0.033 AM 0.027	0.057-360 AM 6.5 AM 0.17	nd-0.044 AM 0.13 AM 0.015	2002-2003	Wong et al., 2008
Suelos, PUE	2.5±3.3	54.2±21.3		2003	Waliszewski et al., 2004b
Suelos, PUE	0.7-8.3	31.8-136.1	--	2006	Waliszewski et al., 2008
Suelos, CHI	--	0.002-0.669	--	2009	Díaz-Barriga et al., 2012
Suelos rurales, TAB	--	2-123	--	2008-2009	Torres-Dosal et al., 2012
Suelos rurales, urbanos y agrícolas, varios estados	nd-0.14	nd-360	nd-2.7	2003-2006	Wong et al., 2010
Sedimentos de dren. SIN	0.22-8.77	0.51-25.95	--	2007	García-de la Parra et al., 2012
Sedimentos, CAMP	nd-0.005	0.012-0.631	nd-0.023	2000	Carvalho et al., 2009
Sedimentos de dren, SIN	0.32-41.26 0.34-533.25 0.35-7.65 0.30-70.23	0.40-2.8 nd-0.59 nd-1.78	--	2006-2007	Montes et al., 2012
Norteamérica					
Suelos escolares y suelos de referencia, TX, USA	nd-2	Nd-60 Nd-1 Nd-23	--	--	Miersma et al., 2003 ^{a,b}
Suelos de grana, PA, OH, IN, IL, USA	α -HCH nd-1.23	nd-11846	0.05-564	1995-19969	Aigner et al., 1998
Suelos de granja AL, LA, TX, USA	<0.05-0.47 <0.05-1.1	0.10-1490 0.1-1490	<0.05-5.1 <0.05-6.2	1999-2000 1996-2000	Bidleman y Leone, 2004a
Sedimentos lacustres, CO, USA	--	nd-7.8	nd-1.62	--	Mast et al., 2007
Suelos agrícolas, GA and SC, USA	<0.1-0.54	0.31-44.8	--	1999	Kannan et al., 2003

Abreviaciones: CHIAP – Chiapas; VER – Veracruz; TAB – Tabasco, CAMP – Campeche, SIN – Sinaloa; PUE – Puebla; CHI – Chihuahua, SON – Sonora.

a. Σ HCH como lindane

b. Intervalo de concentración para los isómeros *p,p'*- del DDE, DDD and DDT.

c. nd – no detectado.

d. AM – media aritmética.

De manera geneal, dos tipos de formulaciones de hexaclorociclohexano han sido producidas alrededor del mundo. La primer formulación conocida como HCH técnico, presenta una formulación aproximadamente del 55-80% del isómero α -HCH, 5-14% del β -HCH, 12-15% del γ -HCH, y una menor proporción de otros isómeros (Kim et al., 2002). La segunda, es conocida como lindano y tiene una composición de más del 99% del isómero γ -HCH. En México, el uso del lindano ha sido registrado desde 1978, mientras que el uso de la formulación técnica nunca fue oficialmente registrada (NACEC, 2006; Avalos-Gómez y Ramírez-Gutiérrez, 2003); no obstante, dicha formulación fue ampliamente utilizada y no fue sino hasta el año de 2005 que su uso fue regulado y de manera general discontinuado (Li, 1999). Actualmente, el uso del HCH solo esta autorizado para el control de ectoparásitos en ganado y animales domésticos, tratamiento de semillas y algunos otros agrícolas y farmacéuticos (NACEC, 2006). Bajo el Plan de Acción Regional de Norteamérica para el Lindano (NARAP por sus siglas en ingles), México tiene programado discontinuar sus usos agrícolas.

Basados en la composición de las dos principales formulaciones comerciales, las cuales mantienen una composición de los isómeros relativamente constante. La razón α -HCH/ γ -HCH presenta valores en el intervalo de 4-7 y puede ser utilizada como un indicador del uso de los productos del HCH (Kim et al., 2002). Así, valores altos de la razón α -/ γ -HCH en las muestras de suelo, puede ser un indicador de que los residuos encontrados son debidos al uso de la formulación técnica del HCH; mientras que, valores bajos dicha razón puede indicar que los residuos son debidos al uso del Lindano. En el presente trabajo, los resultados del análisis del HCH en las muestras de suelos y sedimento del VY y del VM, mostraron valores de la razón α -/ γ - en los intervalos de 0.16-17.06 y de 1.04-11.46, respectivamente (Tabla 5). Los valores de la razón α -/ γ - fueron de manera general menores a 4 para la mayoría de las muestras de ambos valles, lo cual sugiere que los residuos presentes en los

suelos y sedimentos son debidos principalmente al uso del Lindano. Sin embargo, algunas muestras de suelo de las zonas centrales del VY y del norte del VM presentaron valores intermedios entre 4 y 7 y mayores 7, sugiriendo para dichas localidades, la presencia de una mezcla de residuos debidos al uso de la formulación técnica y del lindano (Fig. 10a,b).

Tabla 5. Razones isoméricas para el HCHs, DDTs and clordanos en muestras de suelo y sedimento del valle del Yaqui y del valle de Mexicali.

Sitio	α -/γ-HCH	DDT/ (DDE+DDD)	<i>o,p'</i> -DDT/ <i>p,p'</i> -DDT	TC/CC	Site	α -/γ-HCH	DDT/ (DDE+DDD)	<i>o,p'</i> -DDT/ <i>p,p'</i> -DDT	TC/CC
Suelos									
Y01	1.73	0.33	0.45	1.30	M01		0.02	0.34	1.01
Y02	0.44	0.10	0.45	0.77	M02	2.07	0.03	0.67	2.13
Y03	0.89	0.00		0.71	M03	2.42	0.22	0.36	0.55
Y04	1.65			1.67	M04	2.54	0.29	0.26	1.37
Y05	0.52	0.00		0.32	M05	2.19	0.53	0.16	0.38
Y06	5.69	0.16	0.47	0.54	M06	8.28	0.23	0.13	3.28
Y07	3.54			0.23	M07	1.53	0.25	0.46	0.22
Y08	0.31			0.17	M08	1.94	0.27	0.24	0.65
Y09	0.18	1.63	0.08	0.80	M09	11.46	0.18	0.18	0.31
Y10	4.80	0.04	0.67	0.24	M10	5.12	0.40	0.69	0.49
Y11	0.17	0.06	0.24	0.64	M11	5.07	0.97	0.30	0.27
Y12		0.16	0.46	0.24	M12	1.92	0.32	0.25	0.42
Y13	2.52	0.00		0.46	M13	2.01	0.28	0.46	2.07
Y14	0.83			0.24	M14	2.19	0.18	0.29	0.94
Y15	1.39		0.00	0.86	M15	1.17	0.02	0.93	
Y16	1.03	0.06	0.51	0.43	M16		0.22	0.18	0.20
Y17	0.52	0.00		0.50	M17		0.33	0.15	0.51
Y18	2.44			0.82	M18		0.50	0.10	0.98
Y19	1.68	0.13	0.23	0.37	M19		0.09	0.58	0.53
Y20	0.16	3.89	0.35	0.52	M20		0.11	0.89	0.52
Y21	1.09	3.76	1.00	0.81	M21		0.29	0.20	0.57
Y22	0.27	0.06	0.81	0.21	M22	1.13	0.39	0.13	1.24
Y23	5.57	0.25	0.36	0.39	M23		4.49	0.26	1.09
Y24	1.08	0.05	1.34	0.27	M24	1.04	0.11	0.27	1.85
Y25	0.29	0.28	0.49	0.85	M25		0.22	0.00	0.64
					M26	1.91	0.53	0.39	0.29
					M27	2.44	0.06	0.57	0.67
Sedimentos									
SY1	3.03	0.13	0.20		SM1		0.97	0.13	0.47
SY2		0.34	0.00	0.36	SM2	2.56	0.13	0.50	0.03
SY3	1.65	0.04	0.24	0.07	SM3		0.38	0.26	0.35
SY4	2.35	0.14	0.58						
SY5	0.39	0.07	0.38						
SY6	2.87	0.12	0.15						
SY7	6.23	0.23	0.20						
SY8	17.06	0.09	0.30						

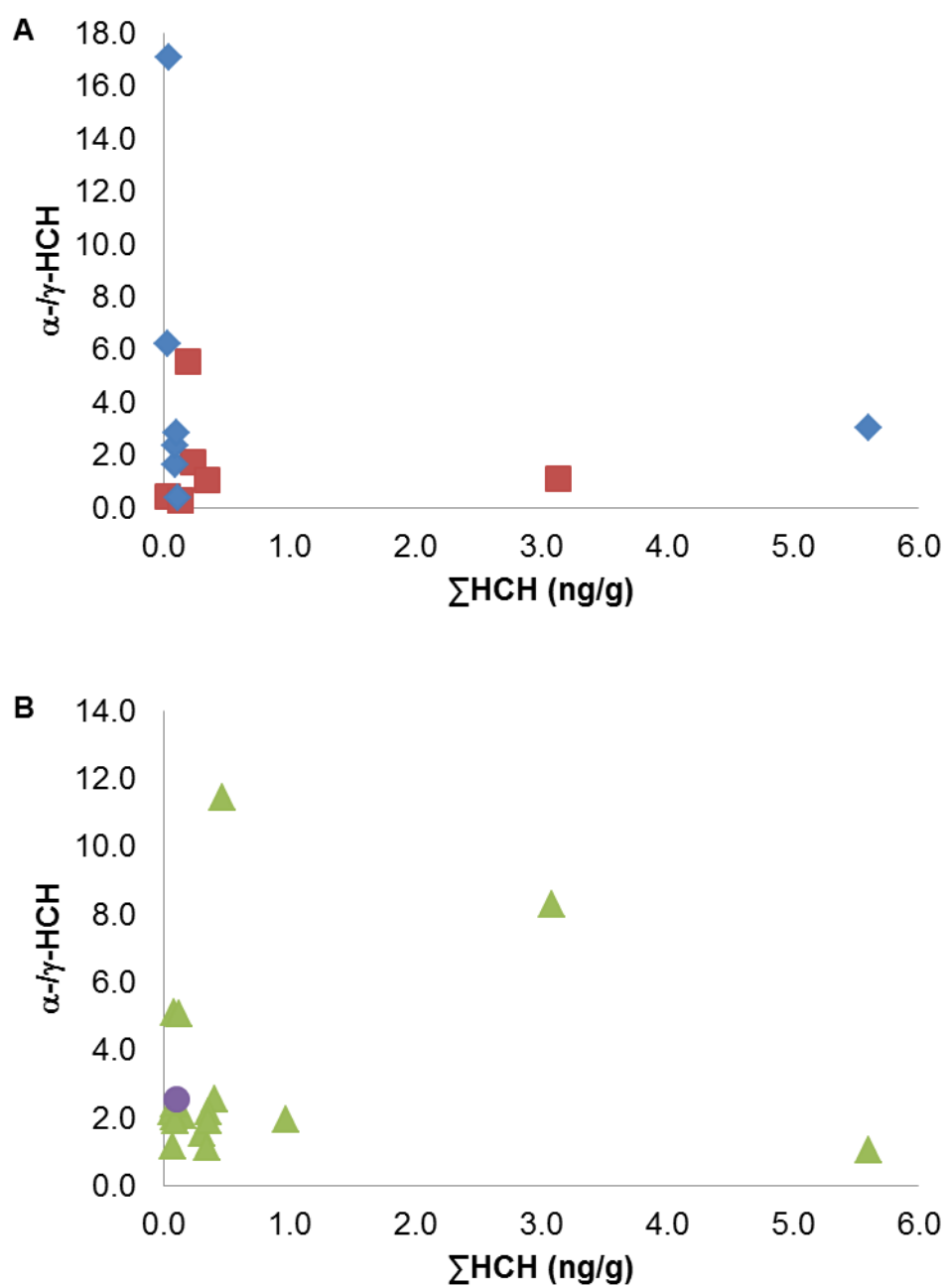


Figura 10. Valores de la razón $\alpha\text{-}\gamma\text{-HCH}$ versus HCH totales en suelos y sedimentos de: a) Valle del Yaqui y, b) Valle de Mexicali. Símbolos para el VY: suelos (cuadrados rojos), sedimentos (rombos azules), y para el VM: suelos (triángulos verdes) y sedimentos (círculos purpura).

Como ya se ha mencionado, el isómero β -HCH fue el que presentó la mayor contribución a la composición de los HCH totales en las muestras de suelos y sedimentos (Fig. 9a,b). De entre los isómeros del HCH, el β -HCH tiene el valor más bajo de la constante de Henry, el mayor coeficiente de partición octanol-aire y es el isómero más estable y resistente a la degradación bacteriana (Xiao et al., 2004). Estas características hacen del β -HCH el isómero más persistente y menos volátil y por tanto, el que presenta una mayor tendencia a acumularse en los suelos (Li, 1999; Buser y Muller 1995; Wöhrnschimmel et al., 2012). El porcentaje de composición del β -HCH en las muestras de suelos y sediment del VY y del VM se encontraron en el intervalo de 51-56% para las muestras de suelos; y en el intervalo de 20-36% para las muestras de sedimento respectivamente. Estos porcentajes fueron mayores al presentado por la formulación técnica (5-14% β -HCH), lo cual, además del amplio intervalo de la razón α -/ γ - obtenido en las muestras, sugiere que el uso de la formulación técnica del HCH ha sido históricamente más importante.

La correlación entre los isómeros del HCH y los Σ HCH puede ser indicador de una fuente similar originada por el uso histórico de la formulación técnica del HCH. De esta manera, del análisis de los resultados se obtuvo una fuerte correlación entre el isómeros β -HCH y los Σ HCH (Tabla 6) en las muestras del VY y del VM ($r = 0.99$ y $r = 0.87$ respectivamente). Estos resultados fueron similares a los reportados por Zhang et al. (2011), quien obtuvo una correlación de 0.91 en suelos de la provincia de Zhejiang, China. Pese al uso histórico de la formulación técnica del HCH y el uso reciente del lindano, los isómeros α -HCH y γ -HCH presentaron una fuerte correlación en las muestras del VM, sugiriendo un origen similar debido al uso histórico de la mezcla técnica. Sin embargo, los isómeros α - y γ -HCH presentaron una baja correlación ($r = 0.34$) en el VY (Tabla 6), lo cual puede ser

debido a la presencia de resultados con altas concentraciones del isómero γ -HCH en las estaciones Y08, Y11 y Y20. Las altas concentraciones del γ -HCH en dichas localidades sugieren el uso del lindano como la principal fuente de los residuos encontrados.

Tabla 6. Correlaciones entre los isómeros del HCH y Σ HCH en las muestras de suelo.

VY	α -HCH	γ -HCH	β -HCH	δ -HCH
α -HCH	1.00			
γ -HCH	0.34 (p>0.05)	1.00		
β -HCH	0.82 (P<0.05)	0.28 (p>0.05)	1.00	
δ -HCH	0.65 (P<0.05)	0.00 (p>0.05)	0.44 (P<0.05)	1.00
Σ HCH	0.85 (P<0.05)	0.38 (P<0.05)	0.99 (P<0.05)	0.45 (P<0.05)
VM				
α -HCH	1.00			
γ -HCH	0.92 (P<0.05)	1.00		
β -HCH	0.02 (p>0.05)	0.05 (p>0.05)	1.00	
δ -HCH	0.85 (P<0.05)	0.90 (P<0.05)	0.23 (p>0.05)	1.00
Σ HCH	0.50 (P<0.05)	0.52 (P<0.05)	0.87 (P<0.05)	0.67 (P<0.05)

Como se muestra en la Tabla 3, los valores de EF para el α -HCH en los suelos y sedimentos del VM variaron en el intervalo de 0.401 - 0.495. Estos resultados fueron significativamente no racémicos (EF<0.500) con una disminución del enantiómero (+) (Fig. 11). Estos resultados fueron opuestos a lo encontrado por Kurt-Karakus et al. (2005) en suelos de referencia. Cabe señalar que no se obtuvo una correlación significativa entre los valores de EF y los valores de concentración del isómero α -HCH ($r = 0.042$, $p>0.05$). Sin embargo, las estaciones de muestreo M05 y M26 con las mayores concentraciones de α -HCH, presentaron valores de EF cercanos al valor racémico de 0.500. Estos resultados pueden sugerir aportes recientes de α -HCH, lo cual es contrario a la presencia de residuos debidos a aportes históricos de la formulación técnica del HCH. Aunque las bajas concentraciones del isómero γ -HCH en éstas muestras sugieren la posible

isomerización enantioselectiva del isómero γ -HCH hacia α -HCH, las altas concentraciones de los isómeros β -HCH y δ -HCH (Fig. 8b) sugieren que los procesos de degradación del HCH que ocurren en estas localidades son diferentes a las que se presentan en los otros sitios de muestreo. Debido a las bajas concentraciones del isómero α -HCH en las muestras del VY, solo fue posible llevar a cabo la determinación de EF en una muestra de suelo y en una de sedimento, las cuales presentaron una degradación preferencial de los enantiómeros (-) y (+) respectivamente.

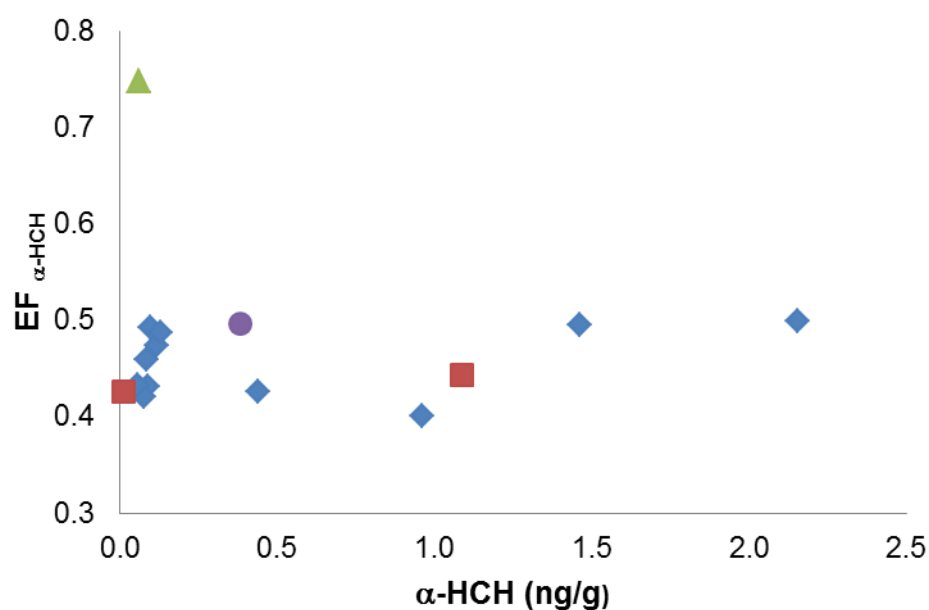


Figura 11. Fracción enantiomérica (EF) del α -HCH en muestras de suelo y sedimento del VY y del VM. Símbolos par el VY: suelos (triángulos verdes), sedimentos (círculos purpura), y para el VM: suelos (rombos azules) y sedimentos (cuadrados rojos).

Aire

Para las muestras de aire, las concentraciones de los Σ HCH estuvieron en el intervalo de 11.3 y 178 pg/m^3 . Para el valle del Yaqui, la concentración promedio para el ciclo anual fue de $64.6 \pm 7.6 \text{ pg/m}^3$ (mediana = 30.1 pg/m^3), mientras que para el VM, la concentración promedio fue de $45.4 \pm 46.4 \text{ pg/m}^3$ (mediana = 25.3 pg/m^3). Estos resultados fueron similares a los obtenidos por Alegria et al. (2006) y Alegria et al (2008) quienes reportan concentraciones promedio de 30 pg/m^3 y 23 pg/m^3 en muestras recolectadas en el sureste de México. Para el VY y VM, las máximas concentraciones de Σ HCH fueron obtenidas durante el verano y otoño con valores máximos de 178 pg/m^3 y 134 pg/m^3 , respectivamente, y mínimas de 1.76 pg/m^3 y 11.3 pg/m^3 en primavera e invierno (Tabla 2).

La composición isomérica de los HCH en ambos valles fue en el orden α -HCH > γ -HCH > β -HCH > δ -HCH. La razón α -HCH/ γ -HCH para las muestras de ambos valles se encontraron en los intervalos de 0.4-11.1 (promedio de 6.1 ± 4.0) y 1.5-7.2 (promedio de 3.4 ± 1.8), para el VY y el VM respectivamente. Dichos valores, fueron de, ligeramente menores a similares, respecto al valor de 4-7 del HCH técnico (Kim et al., 2002). Los resultados de la composición isomérica y de la razón α -HCH/ γ -HCH, sugieren una mayor influencia local debida a la resuspensión de residuos provenientes del suelo. Como ya se ha mencionado, los residuos de HCH presentes en los suelos de ambos valles son una mezcla debida al uso histórico del HCH técnico y del lindano. La fracción enantiomérica (EF) en las muestras de aire, se encontró en los intervalos de 0.331-0.630 para el VY, y de 0.326-0.543 para el VM. Dichos valores de EF fueron no racémicos presentando una degradación preferente por el enantiómero (-) para el VY y por el enantiómero (+) para el VM. De manera general, los valores de EF en las muestras de aire, fueron similares a los valores de las muestras de suelo de ambos valles, lo cual confirma la influencia local de los residuos de HCH en los suelos sobre el aire de ambos valles.

6.2.2 DDT TOTALES (Σ DDTs)

Suelos

La concentración de los Σ DDTs en los suelos y sedimentos de ambos valles se encontraron en los intervalos de 0.13-267.5 ng/g (promedio = 39.1 $\pm$ 56.0 ng/g; mediana = 13.6 ng/g) y 0.21-54.5 (promedio 10.1 $\pm$ 17.1 ng/g; mediana = 2.2 ng/g) respectivamente. La abundancia de los residuos obtenida en la muestra fue en orden p,p' -DDE > p,p' -DDT > o,p' -DDE > o,p' -DDT > o,p' -DDD > p,p' -DDD. Las concentraciones de los Σ DDTs en las muestras de suelos del VY y del VM fueron similares a aquellas medidas en suelos residenciales recolectados en el sur de Sonora (Cantu-Soto et al., 2011), Texas (Miersma et al., 2003) y suelos de otras áreas agrícolas de México y del sur de los Estados Unidos. Por otro lado, los Σ DDTs en el VY y en el VM fueron en su mayoría, menores a aquellos reportados en muestras de Alabama, Mississippi, Louisiana, Indian y Texas, en los Estados Unidos (Tabla 4) (Aigner et al., 1998; Bidleman y Leone, 2004). Para todas las muestras analizadas, el p,p' -DDE fue el componente que mayor contribución presentó a los Σ DDTs de los suelos del VY y del VM (Fig. 12a,b). De igual manera, las muestras de sedimento de ambos valles, presentaron concentraciones de Σ DDTs similares a las reportadas en sedimentos lacustres y de drénes de riego del valle de Culiacan, Sinaloa (García-de la Parra et al., 2012; Montes et al., 2012). De acuerdo a las guías estándar de calidad de suelos y sedimentos de Canadá (Environment Canada 1999a,b), los valores de Σ DDTs fueron menores al valor de referencia de 700 ng/g y 320 ng/g para suelos y sedimentos respectivamente.

Históricamente, México ha sido uno de los consumidores más importantes de DDT a nivel mundial. Su uso, ha sido principalmente en la agricultura y como control de vectores de enfermedades en muchas partes del país. Aunque ha habido algunos reportes de malaria en el VY, ésta área, así como el VM no son consideradas zonas de riesgo para dicha enfermedad por el Instituto Nacional de

Salud Pública (Betanzos-Reyes, 2011). Los mayores usos que se le dieron al DDT en el VY y en el VM entre las décadas de los 1950s y finales de los 1970s, fueron aquellos establecidos por la “Revolución verde” encaminados a incrementar la producción agrícola de ambos valles (Moreno-Mena y López-Lomón, 2005). Durante dicha época, el principal método de aplicación fue a través del rociado aereo sobre los campos agrícolas.

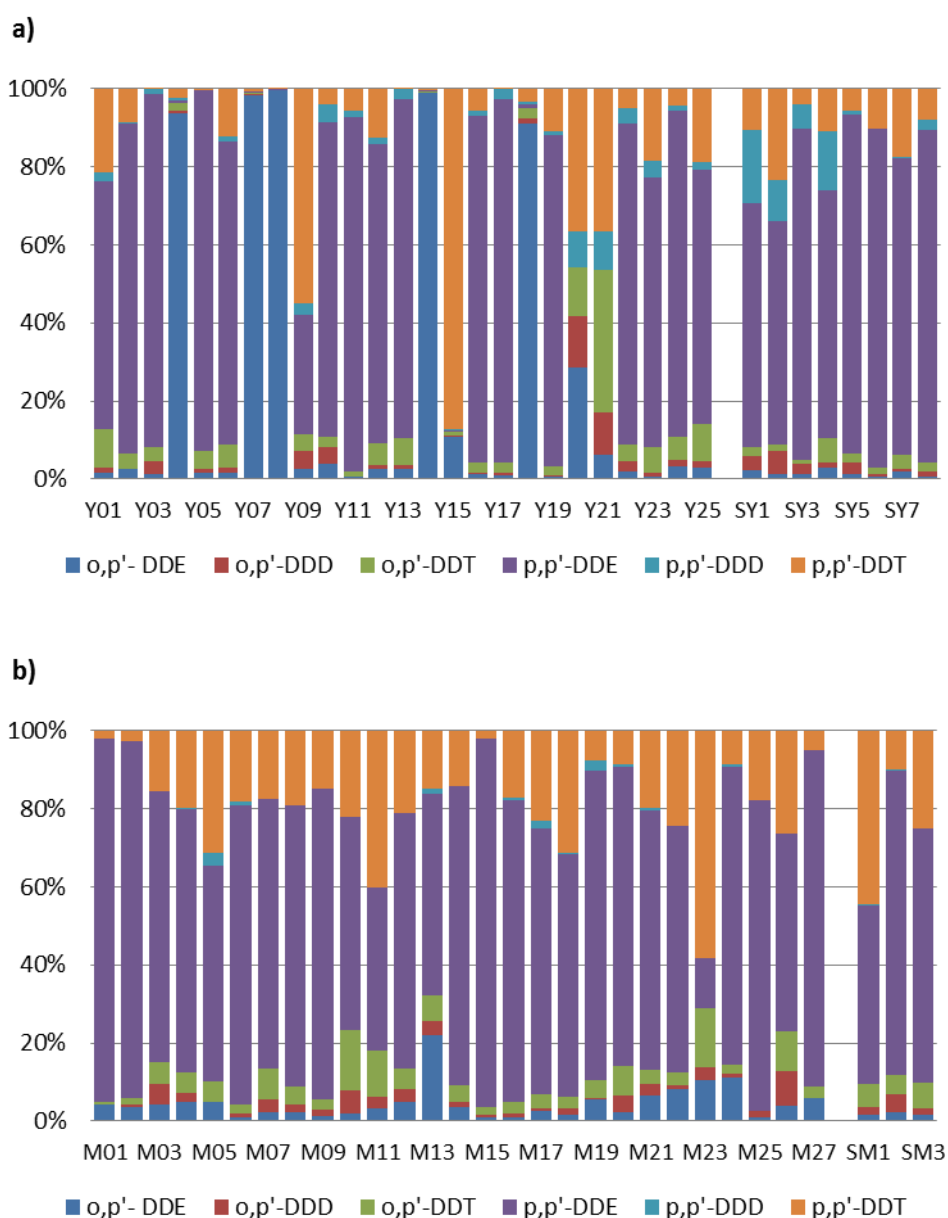


Figura 12. Porecentaje de isómeros y metabolitos del DDT en muestras de suelo y sedimento de: a) VY y b) VM.

En los suelos, el DDT es degradado por microorganismos a metabolitos más estables y tóxicos como el DDE y el DDD. Las tasas de transformación dependen de diversos factores tales como: el tipo de suelo, la temperatura ambiental, el contenido de carbono orgánico, el uso de fertilizantes, el arado del suelo, y la inundación de los suelos en las actividades de riego (Hitch y Day, 1992; Boul et al., 1994). De acuerdo a la Organización Mundial de la Salud (OMS), la formulación comercial del DDT técnico tiene una composición aproximada de 77.1% de *p,p'*-DDT, 14.9% de *o,p'*-DDT, 4.0% de *p,p'*-DDE, 0.3% de *p,p'*-DDD, 0.1% de *o,p'*-DDD, 0.1% de *o,p'*-DDE; y 3.5% de otros compuestos no identificados (WHO, 1989). De esta manera, la razón $p,p'\text{-DDT}/(p,p'\text{-DDE}+p,p'\text{-DDD})$ ha sido utilizada como un indicador para establecer la edad de los residuos (Hitch y Day, 1992). Ésta razón, tiene la ventaja de que compara las concentraciones de los metabolitos con el compuesto padre. Así, considerando la composición reportada por la OMS para la formulación técnica del DDT, la razón $p,p'\text{-DDT}/(p,p'\text{-DDE}+p,p'\text{-DDD})$ tiene un valor de 17.9. Aunque no existe una base sólida sobre el valor que define un residuo reciente de uno antiguo, normalmente se ha aceptado por convención el valor de 1 como referencia para distinguir entre residuos recientes de aquellos debidos al uso histórico del DDT. De esta manera, valores bajos de la razón ($<<1$) son indicadores de la presencia de residuos históricos (microbiológicamente degradados), mientras que valores altos de la razón ($>>1$) sugieren residuos debidos a aplicaciones más recientes. En general, los valores de la razón $p,p'\text{-DDT}/(p,p'\text{-DDE}+p,p'\text{-DDD})$ estuvieron mayormente influenciadas por las concentraciones del *p,p'*-DDE y del *p,p'*-DDT, los cuales presentaron las mayores contribuciones a la composición de los ΣDDTs en los suelos y sedimentos de ambos valles. El *p,p'*-DDD, presentó las menores contribuciones a los ΣDDTs , con porcentajes de composición menores al 2% (Fig. 12a,b). En el presente trabajo, los valores de la razón $p,p'\text{-DDT}/(p,p'\text{-DDE}+p,p'\text{-DDD})$ presentaron una variación en el intervalo de 0

- 3.89 y 0.02 - 4.49, para las muestras del VY y del VM respectivamente; con valores de la razón <0.5 en la mayoría de los sitios muestreados (87%) (Tabla 5). Estos resultados sugieren en general que los residuos de DDT encontrados en las muestras de suelo y sedimento de ambos valles son debidos al uso histórico del DDT en las actividades agrícolas. Los sitios de muestreo Y09, Y20, Y21 y M23 (Tabla 5) de ambos valles, presentaron valores de la razón $>>1$ con una composición dominada por el p,p' -DDT. Aunque los resultados de la razón en estas localidades fueron menores al valor establecido a partir de la composición reportada por la OMS, los valores sugieren la posible presencia de entradas recientes de DDT en los suelos de dichas localidades (Figura 13).

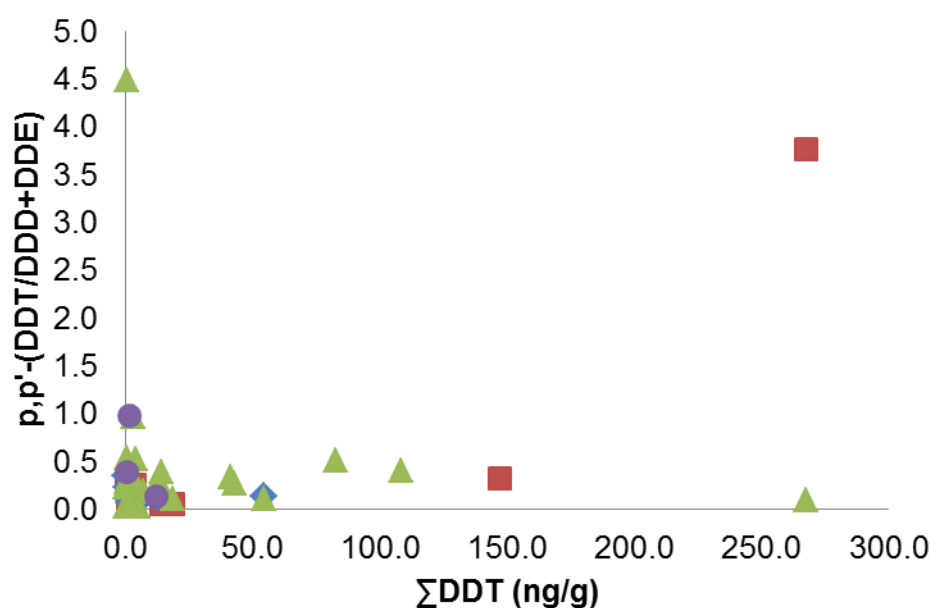


Figura 13. Razón (p,p' -DDT/(p,p' -DDE+ p,p' -DDD)) versus Σ DDTs en suelos y sedimentos del VY y del VM. Símbolos para el VY: suelos (cuadrados rojos), sedimentos (rombos azules), y para el VM: suelos (triángulos verdes) y sedimentos (círculos purpura).

Además de los valores de la razón p,p' -DDT/(p,p' -DDE+ p,p' -DDD), la fracción enantiomérica (EF) del o,p' -DDT puede ser utilizada como una herramienta

adicional para determinar la ocurrencia de posibles usos recientes del DDT en las áreas de estudio. Para el *o,p'*-DDT, los suelos y sedimentos de ambos valles presentaron valores de EF en los intervalos de 0.100 - 0.511 y 0.398 – 0.541 (Tabla 3). Dichos valores fueron significativamente no racémicos en la mayoría de las muestras analizadas (93%) y presentaron una degradación preferencial por el enantiómero (+) ($EF < 0.500$), exceptuando una localidad del VY y dos en el VM, donde se observó una degradación preferencial opuesta (Anexo 5). Este patrón de degradación preferencial fue similar al reportado en suelos agrícolas de Alabama, E.U., British Columbia, Canadá y de Hawaii (Bidleman et al., 2002); y en suelos de referencia de alrededor del mundo (Kurt-Karakus et al., 2005).

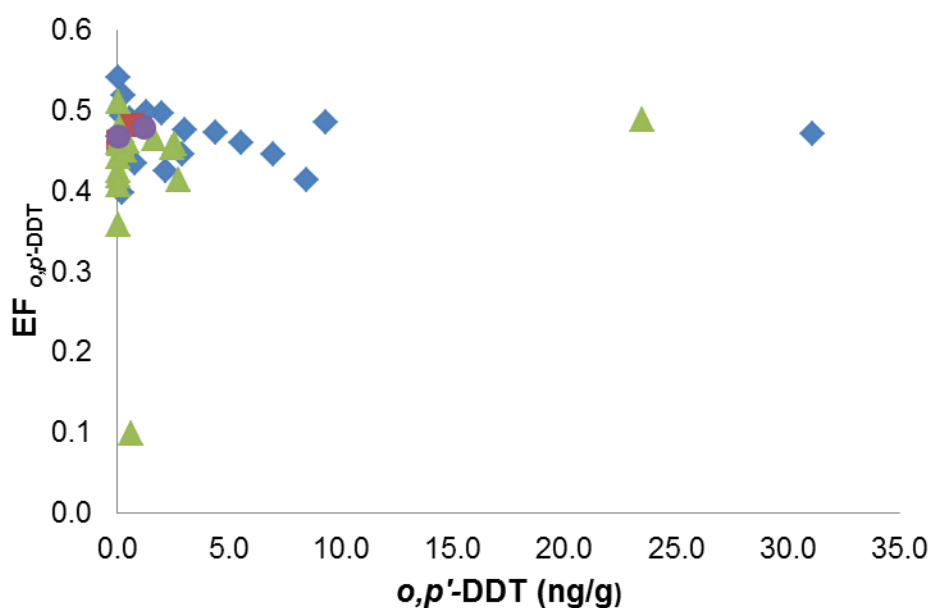


Figura 14. Fracción enantiomérica (EF) del *o,p'*-DDT en suelos y sedimentos del VY y del VM. Símbolos para el VY: suelos (triángulos verdes), sedimentos (círculos púrpura), y para el VM: suelos (rombos azules) y sedimentos (cuadrados rojos).

Aunque los valores de EF del *o,p'*-DDT en las muestras del VY y del VM fueron no racémicas, aquellos sitios con las mayores concentraciones del *p,p'*-DDT

presentaron valores de EF muy cercanos al valor racémico de EF (Fig. 14). Estos resultados, en conjunto con lo obtenido a través de la razón p,p' -DDT/(p,p' -DDE + p,p' -DDD), sugieren un relativo enriquecimiento del o,p' -DDT en los residuos de las muestras de suelo. Lo anterior, puede ser debido a nuevas entradas debidas al uso reciente del DDT, o la ocurrencia de procesos de degradación en dichos sitios, diferentes a los que ocurren en el resto del área de estudio.

El uso del DDT técnico y del Dicofol, pueden ser fuente de o,p' -DDT al ambiente. De esta manera, la razón o,p' -DDT/ p,p' -DDT ha sido sugerida como una herramienta para diferenciar entre los residuos debidos al uso de ambas fuentes (Qiu et al., 2005). De acuerdo a la composición reportada por la OMS (1989), la formulación técnica del DDT tiene un valor de la razón o,p' -DDT/ p,p' -DDT de aproximadamente 0.19. Valores altos de la razón o,p' -DDT/ p,p' -DDT indican un origen diferente del o,p' -DDT, de aquel debido al uso de la formulación técnica del DDT. En la literatura, se pueden encontrar diversos valores de la razón o,p' -DDT/ p,p' -DDT, con valores que van en el intervalo de 0.2 a 7.0 (Qiu et al., 2005; Turgut et al., 2009).

El dicofol, es un pesticida sintetizado a partir del DDT técnico y tiene una composición aproximada del 11.4% de o,p' -DDT y 1.7% de p,p' -DDT, con un valor de la razón o,p' -DDT/ p,p' -DDT de 6.7 (Qiu et al., 2005). Debido a que el o,p' -DDT tiene una tasa de metabolización en el ambiente mayor que el del p,p' -DDT (Martijn et al., 1993), el uso de uno u otro de los plaguicidas, puede resultar en valores bajos de la razón o,p' -DDT/ p,p' -DDT en comparación de aquellos presentados por la formulación comercial (DDT técnico o Dicofol). Así, la mezcla de residuos de o,p' -DDT debidos al uso de la mezcla técnica del DDT y del Dicofol, puede resultar en valores de la razón o,p' -DDT/ p,p' -DDT entre aquellos valores de las dos fuentes.

Para el área de estudio, el o,p' -DDT fue encontrado en la mayoría de las muestras del VY (84%) con valores de la razón en el intervalo de 0 - 1.34, con un

valor de la mediana de 0.45. Para el VM, el *o,p'*-DDT se encontró en el 85% de los sitios y presentó valores de la razón en el intervalo 0 - 0.93, con una mediana de 0.27 (Anexo 3). Para ambos valles, la mayoría de los valores de la razón *o,p'*-DDT/*p,p'*-DDT fueron menores al valor de la razón del dicofol y fueron ligeramente mayores a de la mezcla técnica del DDT (0.19) (Tabla 5). Estos resultados sugieren que el *o,p'*-DDT en las muestras, son una mezcla de residuos debidos al uso del DDT técnico y del dicofol.

Cabe señalar que los máximos valores de la razón *o,p'*-DDT/*p,p'*-DDT fueron encontrados en las muestras de suelo con las menores concentraciones de *p,p'*-DDT, y que además, presentaron valores de la fracción enantiomérica (EF) cercanos al valor racémico (Fig. 14 y 15). Dichos resultados sugieren al dicofol como una probable fuente de *o,p'*-DDT hacia los suelos de ambos valles. Sin embargo, la ocurrencia de diferentes procesos de degradación en dichas localidades en comparación al resto del área de estudio parece ser la mejor explicación, toda vez que las variaciones de la razón fueron pequeñas en comparación al valor obtenido de la composición reportada por la OMS.

Además, debe considerarse que existen un gran número de valores reportados de la razón *o,p'*-DDT/*p,p'*-DDT para ambos plaguicidas, lo anterior probablemente asociado a las diferencias en su manufactura. Por otro lado, aquellos suelos con altas concentraciones de *p,p'*-DDT presentaron valores relativamente bajos de la razón *o,p'*-DDT/*p,p'*-DDT y mostraron valores de la fracción enantiomérica cercanos al valor racémico, lo que sugiere aportes recientes de DDT técnico en aquellos sitios.

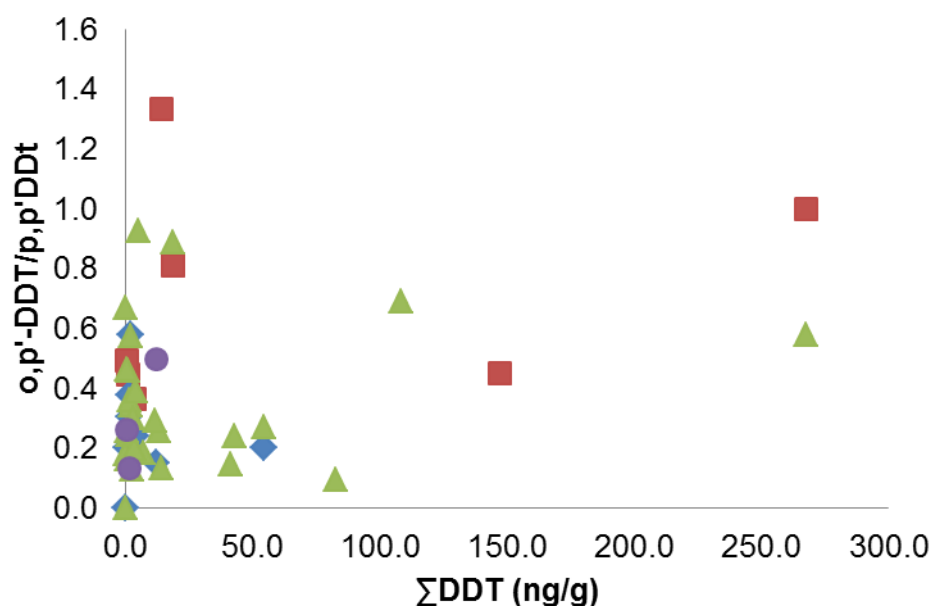


Figura 15. Razón o,p' -DDT/ p,p' -DDT y DDT totales en suelos y sedimentos del VY y del VM. Símbolos para el VY: suelos (cuadrados rojos), sedimentos (rombos azules), y para el VM: suelos (triángulos verdes) y sedimentos (círculos purpura).

Aire

Los Σ DDT en las muestras de aire se encontraron en los intervalos de 18.1 y 4162 pg/m^3 . Para el valle del Yaqui, la concentración promedio para el ciclo anual fue de $227.7 \pm 171.6 \text{ pg/m}^3$ (mediana = 221.1 pg/m^3), mientras que para el VM, la concentración promedio fue de $814 \pm 1375.1 \text{ pg/m}^3$ (mediana = 264.9 pg/m^3). Estos resultados fueron en promedio, menores a los obtenidos por Alegria et al. (2006) y Alegria et al (2008), en muestras recolectas en diversas localidades del sureste de México, donde reportan concentraciones promedio de 997 pg/m^3 y concentraciones promedio máximas de 2360 pg/m^3 . Las máximas concentraciones de Σ DDT fueron obtenidas durante el verano y otoño con valores máximos de 476.4 pg/m^3 y 4162.3 pg/m^3 , para el VY y VM respectivamente. Por su parte, las concentraciones mínimas en el VY y VM, fueron encontradas en primavera e invierno, con valores de 18.1 pg/m^3 y 177.7 pg/m^3 respectivamente (Tabla 2).

De manera general, la composición isomérica de los Σ DDTs estuvo dominada por el metabolito p,p' -DDE. Para el VY la composición encontrada fue en el orden p,p' -DDE > o,p' -DDE > o,p' -DDD > p,p' -DDT > p,p' -DDD > o,p' -DDT, mientras que para el VM, la composición fue en el orden p,p' -DDE > o,p' -DDT > o,p' -DDE > o,p' -DDD > p,p' -DDT > p,p' -DDD.

De manera general, la razón p,p' -DDT/(p,p' -DDE+ p,p' -DDD) tuvo un valor en el intervalo de 0.1 – 0.4 para todas las muestras analizadas, exceptuando una muestra del VM, donde se obtuvo un valor máximo de 79.5, durante el periodo de muestreo de primavera. Dicho resultado sugiere la entrada local o remota de DDT técnico durante ese periodo. De esta manera, para el resto de las muestras, la composición isomérica y de los metabolitos del DDT, dominada por el p,p' -DDE, en conjunto con los resultados de la razón p,p' -DDT/(p,p' -DDE+ p,p' -DDD), indican que los DDTs presentes en el aire son influenciados por aportes locales debidos a la resuspensión de los residuos presentes en los suelos agrícolas circundantes.

La fracción enantiomérica (EF) del o,p' -DDT en las muestras de aire, se encontró en los intervalos de 0.525-0.665 para el VY, y de 0.534-0.652 para el VM. Dichos valores de EF fueron no racémicos presentando una degradación preferente por el enantiómero (-) en ambos valles. De manera general, los valores de EF en las muestras de aire en ambos valles presentaron una degradación preferencial opuesta a la observada en las muestras de suelo (Tabla 3). Esta diferencia en el patrón de enantioselectividad sugiere la posibilidad de entradas atmosféricas de o,p' -DDT, proveniente de áreas remotas con diferente señal a la presentada en las áreas de estudio.

6.2.3 Clordanos

Suelos y sedimentos

Los clordanos totales (Σ Clordanos) en las muestras de suelo y sedimento se encontraron dentro los intervalos de concentración de 0.062 - 24.8 (promedio 2.4 ± 5.3 ng/g; mediana = 0.50) y de nd - 1.03 (promedio 0.27 ± 0.37 ng/g; mediana = 0.070 ng/g) para las muestras del VY y dentro de los intervalos de 0.029 - 8.2 (promedio 1.8 ± 2.3 ng/g; mediana = 0.81) y de 0.38 - 0.72 (promedio 0.54 ± 0.17 ng/g; mediana = 0.53 ng/g) para las muestras de suelo y sedimento del VM. La composición de los clordanos totales se muestra en las Figuras 16a y 16b. De manera general, la composición de los clordanos totales estuvo conformada en el orden de: Hept > CC₁ $\approx$ TC > Hepox. Los clordanos totales en las muestras de suelo del VY y del VM fueron similares a aquellas reportadas en otras áreas agrícolas del sureste de México y del sur de los Estados Unidos (Tabla 3). De igual manera, las concentraciones totales de clordanos en las muestras de sedimento fueron semejantes a aquellas medidas en sedimentos estuarionos de Campeche (Carvalho et al., 2009), Chiapas, Veracruz y de Tabasco (Wong et al., 2008).

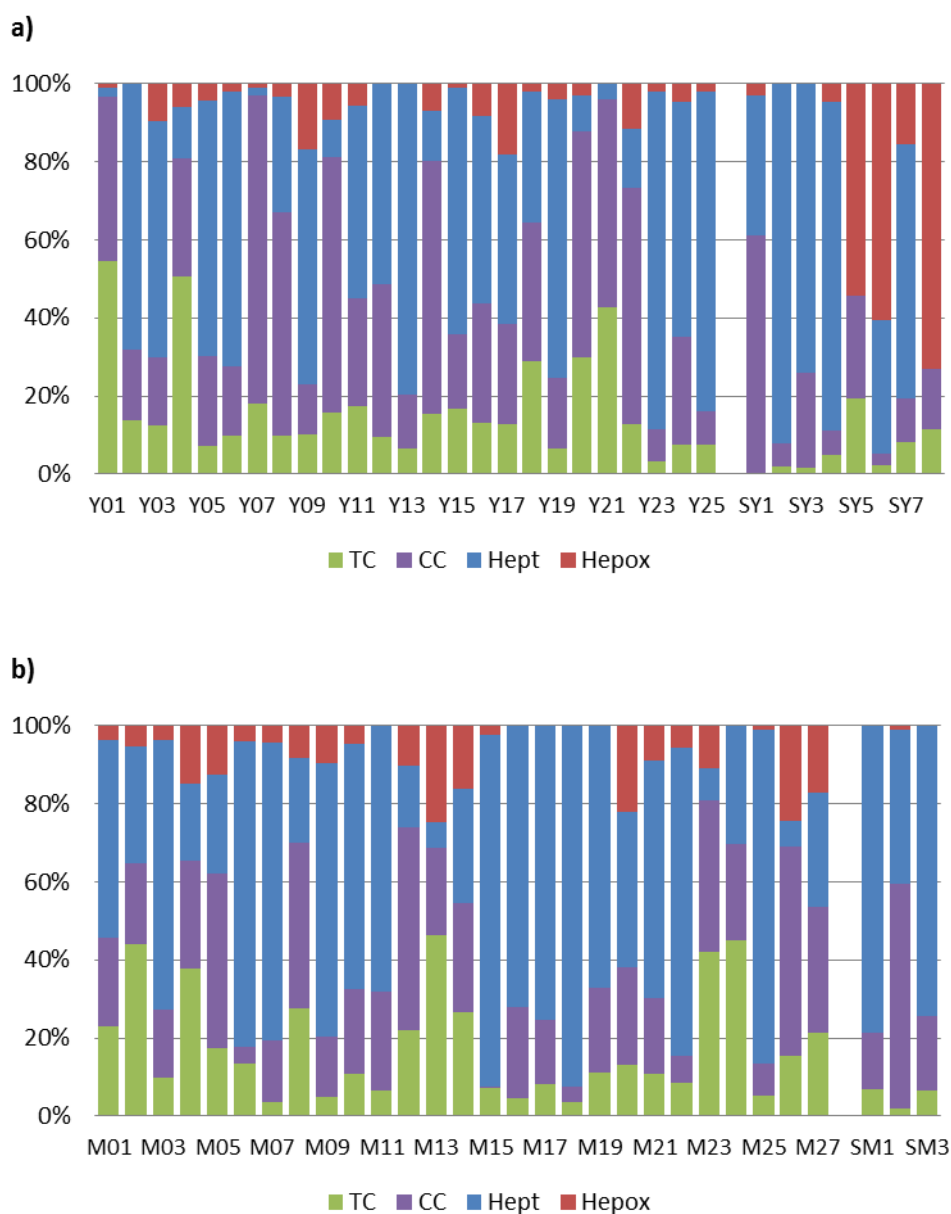


Figura 16. Composición isomérica de clordanos totales (ΣCHLs) en muestras de suelo y sedimento de: a) VY y b) VM.

Entre las principales aplicaciones de la formulación técnica del clordano se tiene su uso agrícola en los cultivos del maíz y algunos cítricos, en jardinería y como tratamiento para el control de termitas en las maderas de construcción. Los mayores componentes en la formulación técnica del clordano están el *trans*-clordano (TC) y el *cis*-clordano (CC). En el ambiente, el TC se degrada mas

rápidamente que el CC (Eitzer et al., 2001) por lo que un valor <1 de la razón TC/CC es típicamente utilizada como indicador de la edad de los residuos. La razón TC/CC en la formulación comercial es de 1.2 (Harner et al., 1999; Jantunen et al., 2000).

En general, las concentraciones del CC en los suelos y sedimentos de ambos valles fueron ligeramente mayores que aquellos valores del TC (Fig. 16a, b), lo cual es consistente con lo reportado por Bidleman et al. (2002), quien reporta la pérdida de TC desde los suelos hacia la atmosfera, vía volatilización. Para el VY, los valores de la razón TC/CC se encontraron en los intervalos de 0.12-1.67 (promedio = 0.50) y de 0-1.76 (promedio = 0.07) para suelos y sedimentos respectivamente. Por su parte, para el VM la razón TC/CC presentó valores en el intervalo de 0.20-2.07 (mediana = 0.60) para las muestras de suelos y de 0.03-0.47 (mediana = 0.35) para los sedimentos (Tabla 5). La mayoría de los resultados obtenidos de la razón TC/CC presentaron valores menores a 1, lo que sugiere que los residuos presentes en las muestras de ambos valles son debidos al uso histórico de la formulación técnica. No obstante, algunas estaciones del VM presentaron valores de la razón TC/CC cercanos al valor de la mezcla técnica (1.2) (Fig. 17), lo cual parece indicar la posible existencia de aportes recientes de clordano en las muestras de dichos sitios. Sin embargo, debido a los bajos niveles de concentración de los clordanos totales en dichas muestras, el enriquecimiento de TC proveniente del uso del heptacloro, el cual contiene isómeros del clordano (US Department of Health and Human Services, 1993), pare ser la mejor explicación.

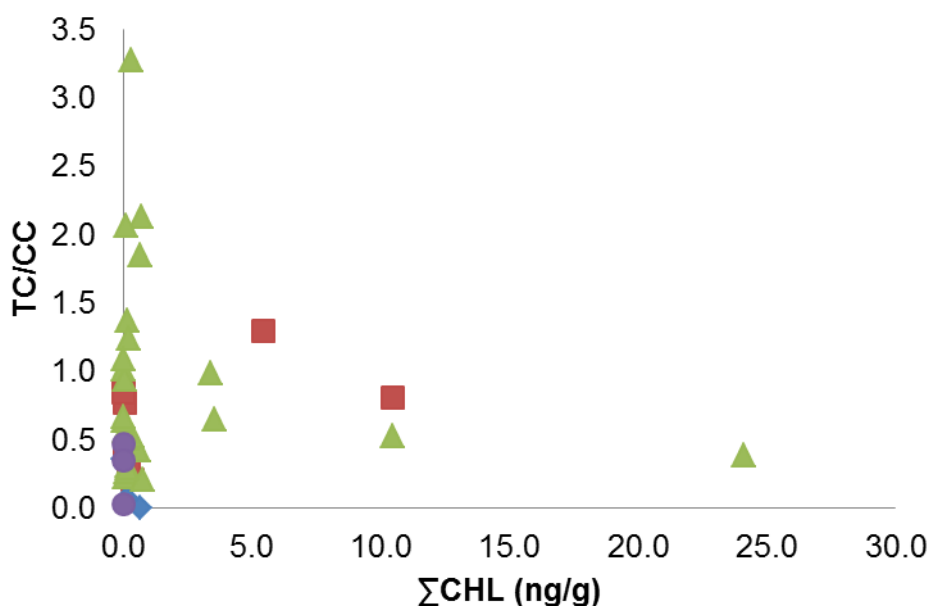


Figura 17. Razón TC/CC y clordanos totales (Σ CHL) en suelos y sedimentos del VY y del VM. Símbolos para el VY: suelos (cuadrados rojos), sedimentos (rombos azules), y para el VM: suelos (triángulos verdes) y sedimentos (círculos púrpura).

Por otro lado, los residuos del TC y CC fueron significativamente no racémicos en el 98% de las muestras analizadas. Solo dos sitios de muestreo del VM mostraron valores racémicos de EF (Fig. 18a, b). Los valores de la fracción enantiomérica del CC se encontraron en el intervalo de 0.357 – 0.701, con 82% de las muestras presentando una degradación preferencial por el enantiómero (-) y 16% por el enantiómero (+). Para el TC, los valores de EF se encontraron en el intervalo de 0.416 – 0.644, con 42% de las muestras mostrando una degradación preferencial por el enantiómero (+) y 56% por el enantiómero (-) (Tabla 3 y Anexo 5). Este patrón de preferencia observado en el CC y TC fue similar a los reportado por Wiberg et al. (2001) en suelos de Alabama, Zhang et al. (2012) en suelos de China, Aigner et al. (1998), Kurt-Karakus et al. (2005), y Ulrich et al. (2009) en sedimentos lacustres y riverinos de los Estados Unidos, donde se han observado cambios en el patrón de enantioselectividad del TC(+) y del CC(-).

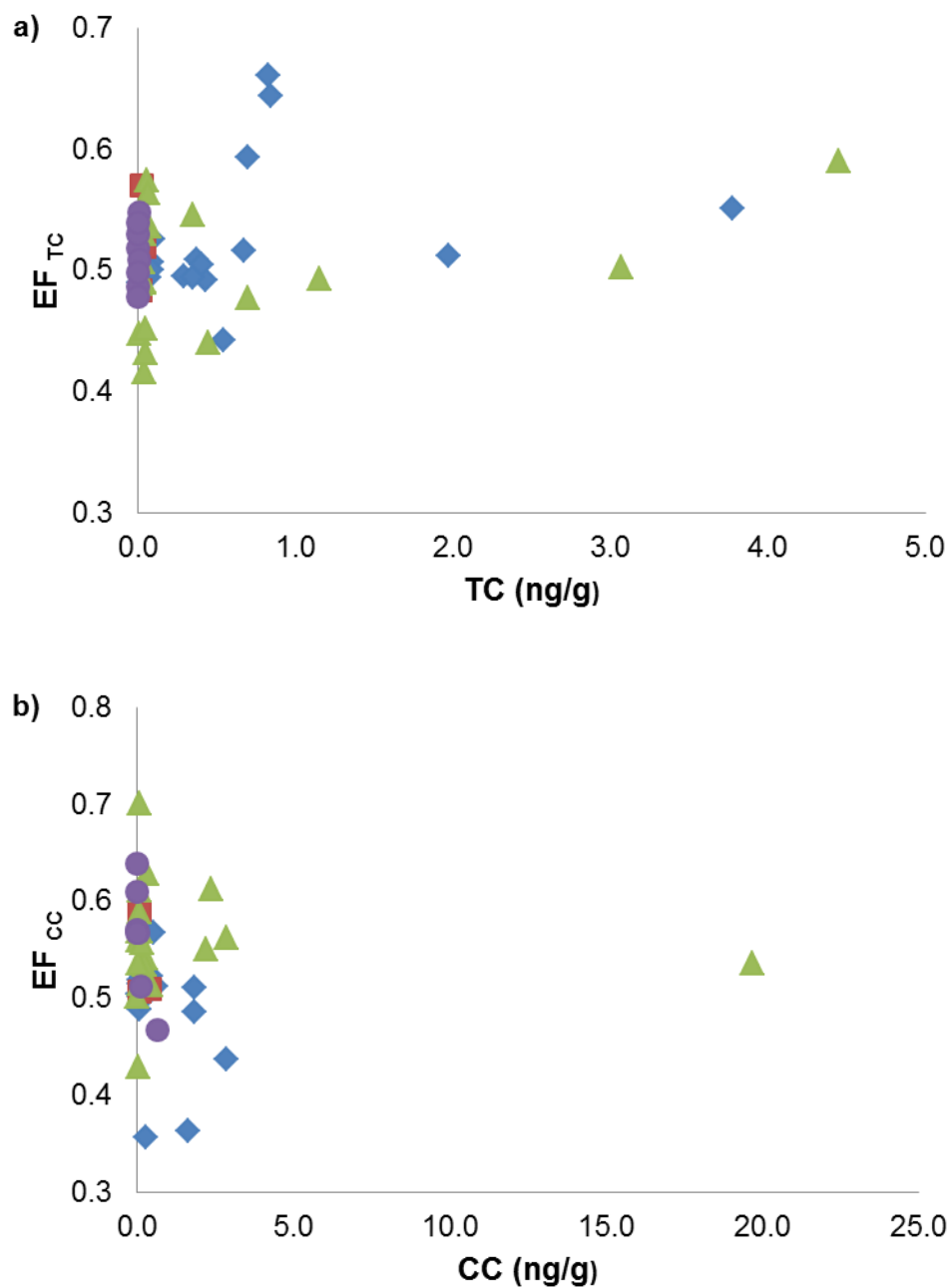


Figura 18. Fracción enantiomérica (EF) del a) TC y b) CC en suelos y sedimentos del VY y del VM. Símbolos para el VY: suelos (triángulos verdes), sedimentos (círculos púrpura), y para el VM: suelos (rombos azules) y sedimentos (cuadrados rojos).

Para ambos valles, las concentraciones del TC y del CC presentaron una correlación significativa ($p < 0.05$), lo que sugiere que un origen similar para ambos compuestos. No obstante, no se observó correlación significativa entre la razón

TC/CC y los valores de la fracción enantiomérica del TC y del CC. Aun cuando los resultados de la razón TC/CC y los valores de EF sugieren que los residuos son debidos la uso histórico de la mezcla técnica, la altos valores de la razón TC/CC obtenidos en algunas localidades del VY y del VM puede ser explicada como se ha mencionado anteriormente, considerando la posible existencia de aportes de TC debidos al uso de helptacloro como pesticida en las actividades agrícolas, el cual contiene residuos de TC en su formulación técnica.

Aire

Para las muestras de aire, las concentraciones de los Σ Clordanos estuvieron en el intervalo de 9.7 y 3454 pg/m^3 . Para el valle del Yaqui, la concentración promedio para el ciclo anual fue de $400.4 \pm 816.8 \text{ pg/m}^3$ (mediana = 122.3 pg/m^3), mientras que para el VM, la concentración promedio fue de $805.8 \pm 1451.2 \text{ pg/m}^3$ (mediana = $39.225.3 \text{ pg/m}^3$). Estos resultados fueron similarea a los otenidos por Alegria et al. (2006) y Alegria et al (2008) quienes reportan concentraciones promedio de 201 pg/m^3 y 23 pg/m^3 en muestras recolectadas en el sureste de México. Para el VY y VM, las máximas concentraciones de Σ HCH fueron obtenidas durento primavera y otoño con valores máximos de 2401.8 pg/m^3 y 3454 pg/m^3 , respectivamente, y mínimas de 9.7 pg/m^3 y 10.0 pg/m^3 invierno (Tabla 2).

La composición isomérica de los Σ Clordanos en ambos valles fue en el orden α -CC > Hepox > Hept > TC. Debido a las bajas concentracones de TC detectadas en las muestras, solo fue posible determinar el valor de la TC/CC en las muestras recolectadas durante el otoño, presentando valores promedio de $11.5 \pm 0.94.0$ y de $1.0-0.3$ para el VY y el VM, respectivamente. Dichos resultados fueron, para el VY, mayores al valor de 1.7 de la mezcla técnica; mientras que para el VM, los valores de la razón TC/CC fueron menores al valore de la mezcla. Para el VY, los resultados de la razón fueron similares a los presentados por las muestras de suelo,

lo que sugiere un origen local de los clordanos presentes en las muestras de aire. Por su parte, para el VM, la razón TC/CC en las muestras de aire presentó valores mayores a los presentados por las muestras de suelo, lo que sugiere el uso reciente de TC.

La fracción enantiomérica (EF) del TC en las muestras de aire, se encontró en los intervalos de 0.398-0.51 para el VY, y de 0.463-0.492 para el VM. Para el CC, los valores de EF se encontraron en el intervalo de 0.514-0.569 y de 0.486-0.509 para el VY y VM respectivamente. Para el CC y el TC, los valores de EF obtenidos fueron no racémicos. Para el TC, EF presentó una degradación preferencial por el enantiomero (-) en el VY y por el (+) en el VM. Por su parte el CC presentó una degradación preferencial por el enantiomero (-) en ambos valles. De manera general, los valores de EF en las muestras de aire, fueron similares a los valores de las muestras de suelo de ambos valles, lo cual confirma la influencia local de los residuos de TC presentes en los suelos sobre el aire de ambos valles.

6.2.4 Toxafeno

Suelos

El toxafeno es una mezcla compleja de varios cientos de bornanos clorinados, los cuales son producidos por la clorinación no específica del canfeno. Debido a la forma de su estructura de norbornano o heptano bicíclico, más de 16640 congéneres clorinados son teóricamente posibles. Sin embargo, debido a consideraciones estéricas y condiciones de manufactura, su producción como mezcla técnica consiste en su mayoría de congéneres hexa- a deca clorados, conformando aproximadamente 10770 compuestos (Vetter y Oemhe, 2000). El toxafeno fue introducido como plaguicida en 1945, llegándose a convertir en uno de

los plaguicidas organoclorados mas utilizados en los Estados Unidos en el mundo entero durante la década de los 1970s (Li, 2001).

El toxafeno cuenta con un amplio espectro de actividad biocida y fue utilizado principalmente en el cultivo del algodón; sin embargo, también fue ampliamente utilizado en los cultivos de la soya, cacahuete, tabaco y algunos vegetales, entre otros, así como un menor uso como acaricida (Saleh, 1991; Li, 2001). Se ha estimado que el toxafeno total utilizado a nivel mundial fue de 1.33×10^6 kg (Vetter y Oehme, 2000) de los cuales, aproximadamente el 40% fue utilizado por los Estados Unidos, principalmente en la región sureste de dicho país (aproximadamente 81.7% del consumo nacional de ese país) (Li, 2001; Li et al., 2001). Por otro lado, el toxafeno fue producido y utilizado en México, así como en la región América central. En México se estima que dichos compuestos tuvo un consumo de 68×10^6 kg, con un máximo en su uso de 3×10^6 kg ocurrido en el año de 1974. Su uso para el año de 1981 se estima que fue de 1.8 kton, declinando a cero para el año de 1995 (Li, 2001). El toxafeno es considerado carcinogénico (Saleh, 1991) y es considerado en la actualidad como un compuesto de alto riesgo para la salud pública (ATSDR, 1996). Las propiedades fisicoquímicas del toxafeno son tales que favorecen su persistencia, bioacumulación y transporte a grandes distancias a través de las corrientes atmosféricas. Por tanto, se encuentra listado dentro de la Convención de Estocolmo como contaminante orgánico persistente. Los valles del Yaqui y de Mexicali cuentan con un gran número de centros urbanos y rurales dispersos sobre su superficie, donde el toxafeno utilizado con fines domésticos para el control de termitas y hormigas, puede constituir una de las fuentes principales, además de los residuos originados por su uso agrícola en dichas áreas.

En la Figura 18, se muestra el cromatograma típico obtenido en el análisis del toxafeno total (Σ TOX) en las muestras de suelo y sedimento. De manera general, el

toxafeno se encontró en todas las muestras analizadas de ambos valles (Fig. 7a,b). La distribución superficial observada en ambos valles fue relativamente homogénea, con concentraciones promedio de 48 y 84 ng/g y concentraciones máximas en las estaciones Y21 y M13 del VY y del VM respectivamente (Anexo 4). Los niveles de concentración de Σ TOX y de sus grupos homologos obtenidos en las muestras de suelo y sedimentos se describen en la Tabla 1b. En el VY, el Σ TOX se encontró en los intervalos de 1.31-1008 ng/g (promedio 48.1 ± 200 ng/g; mediana = 5.3 ng/g) y de para las muestras de suelo y sedimento, respectivamente; mientras que en el VM, los valores de concentración para la muestras de suelo se contraron en el los intervalos de 0.18-823.1 ng/g (promedio 84.2 ± 172.8 ng/g; mediana = 8.9 ng/g) y de 3.3-9.9 ng/g (promedio 6.6 ± 3.3 ng/g; mediana = 6.7 ng/g) para las muestras de sedimento. Debido al amplio rango de concentraciones obtenidas en las muestras, no se observaron diferencias significativas en la concentración de Σ TOX entre las muestras de suelo y sedimento de ambos valles.

En general, los resultados de Σ TOX en las muestras de suelo y sedimento del área de estudio, fueron relativamente menores a los encontrados en suelos agrícolas de Loussiana, Alabama y Texas, donde reportan valores de concentración en el intervalo de $<3 - 6500$ ng/g, con una media geométrica de 113 ng/g y una media aritmética de 1138 ng/g (Bidleman et al., 2004b), y a los reportados por Harner et al. (1999b) en suelos agrícolas de Alabama, donde reportan concentraciones promedio de 688 ng/g. También, fueron relativamente menores a los reportados por Kannan et al. (2003) en suelos de agrícolas de Carolina del Sur y Georgia, EU, donde reportan valores de concentración en los intervalos de $3.3 - 2500$ ng/g y $9.5 - 269$ ng/g, respectivamente. Por su parte, los resultados obtenidos en el presente estudio fueron similares a los reportados suelos de varias localidades del sureste de México (Wong et al., 2008) donde se reportan concentracones en el intervalo de $0.066 - 69$ ng/g.

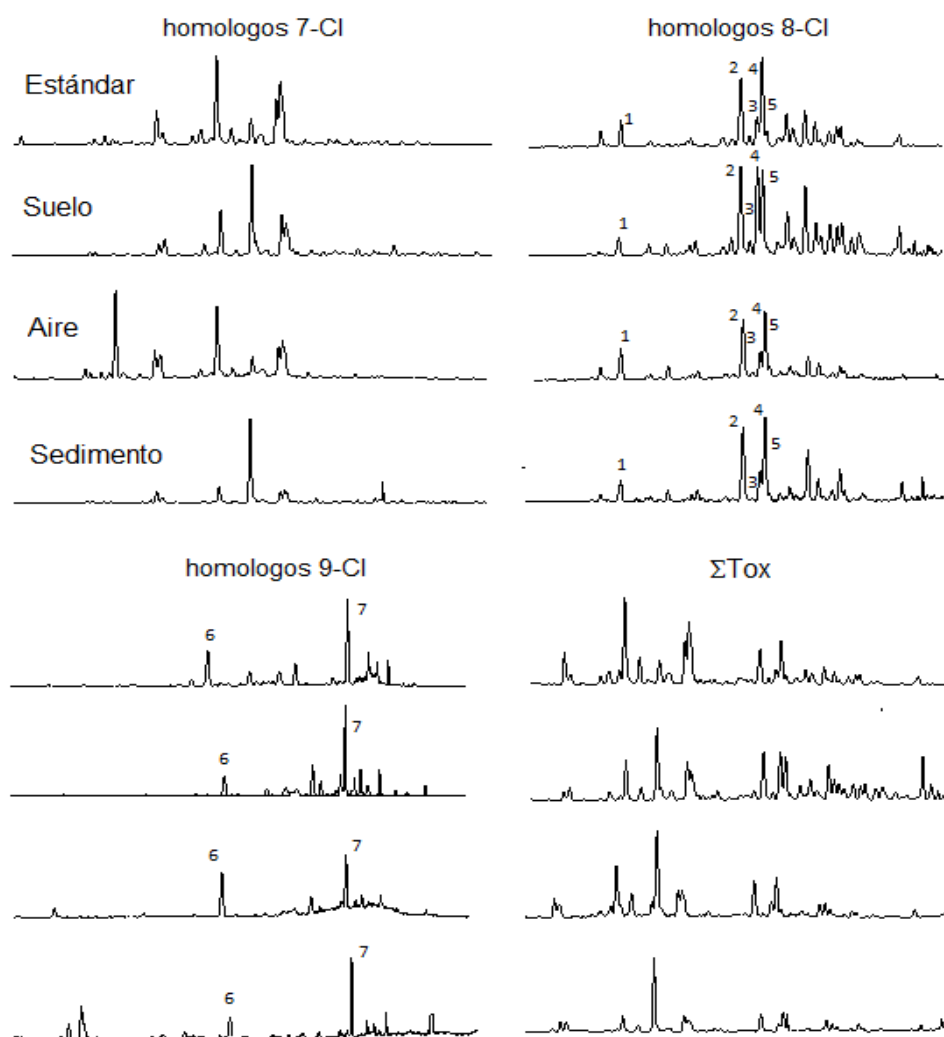


Figura 19. Perfil cromatográfico del análisis de Toxafeno en muestras de suelo, sedimento y aire del valle del Yaqui y del valle de Mexicali

La composición de los grupos homologos 7-Cl, 8-Cl y 9-Cl en el toxafeno total se muestra en la Figura 20a y 20b. De acuerdo Korytár et al. (2003), la composición de grupos homologos de la mezcla técnica de toxafeno esta compuesta por 9.6% de homologos con 5-Cl y 6-Cl, 33% de homologos 7-Cl, 42% de homologos 8-Cl, 14% de homologos 9-Cl y 1.4 de homologos 10-Cl y 11-Cl. Para las muestras de suelo y sedimento de ambos valles, la composición de los grupos homologos del

Σ TOX estuvo conformada por 9 - 86% (promedio = 46 ± 15) de los homologos 7-Cl, 9 - 62% (promedio = 35 ± 12) de los homologs 8-Cl, y 5 - 50% (promedio = 19 ± 8) de los homologos 9-Cl. La composición de los grupos homologos de las muestras del VM (Fig. 20a), presentaron en su mayoría un patrón de composición (40 ± 19 - 7-Cl; 41 ± 9 - 8-Cl; 19 ± 6 - 9-Cl) relativamente similar al presentado por el estándar de la mezcla técnica de toxafeno. No obstante, las muestras del VY presentaron un patrón de composición (52 ± 16 - 7-Cl; 30 ± 12 - 8-Cl; 18 ± 10 - 9-Cl) relativamente diferente al del estándar técnico en varios sitios de muestreo, con porcentajes de composición de los homologos 8-Cl y 9-Cl, tales como los parlares P44, P46, P50 y P63, ligeramente mayores al presentado por el estándar técnico.

Por otro lado, con base en el análisis del perfil de los cromatogramas de las muestras analizadas, se observa que tanto las muestras de suelo y sedimento de ambos valles muestran signos de transformación respecto al perfil presentado por la mezcla técnica de toxafeno. Dicha transformación se hace más evidente en las muestras de sedimentos del VY (Fig. 20a), donde se aprecia un aparente incremento en el porcentaje de composición del grupo homologo 7-Cl, probablemente debida a la degradación por dechlorinación de los homologos 8-Cl y 9-Cl. Para la mayoría de las muestras de sedimento en ambos valles, los perfiles cromatográficos muestran una patrón relativamente similar al presentado por los suelos de las estaciones cercanas a los sitios donde las muestras de sedimento fueron recolectadas. Esto último, sugiere a los suelos como la principal fuente de toxafeno hacia los sedimentos, probablemente debido a escurrimientos desde las tierras de cultivo.

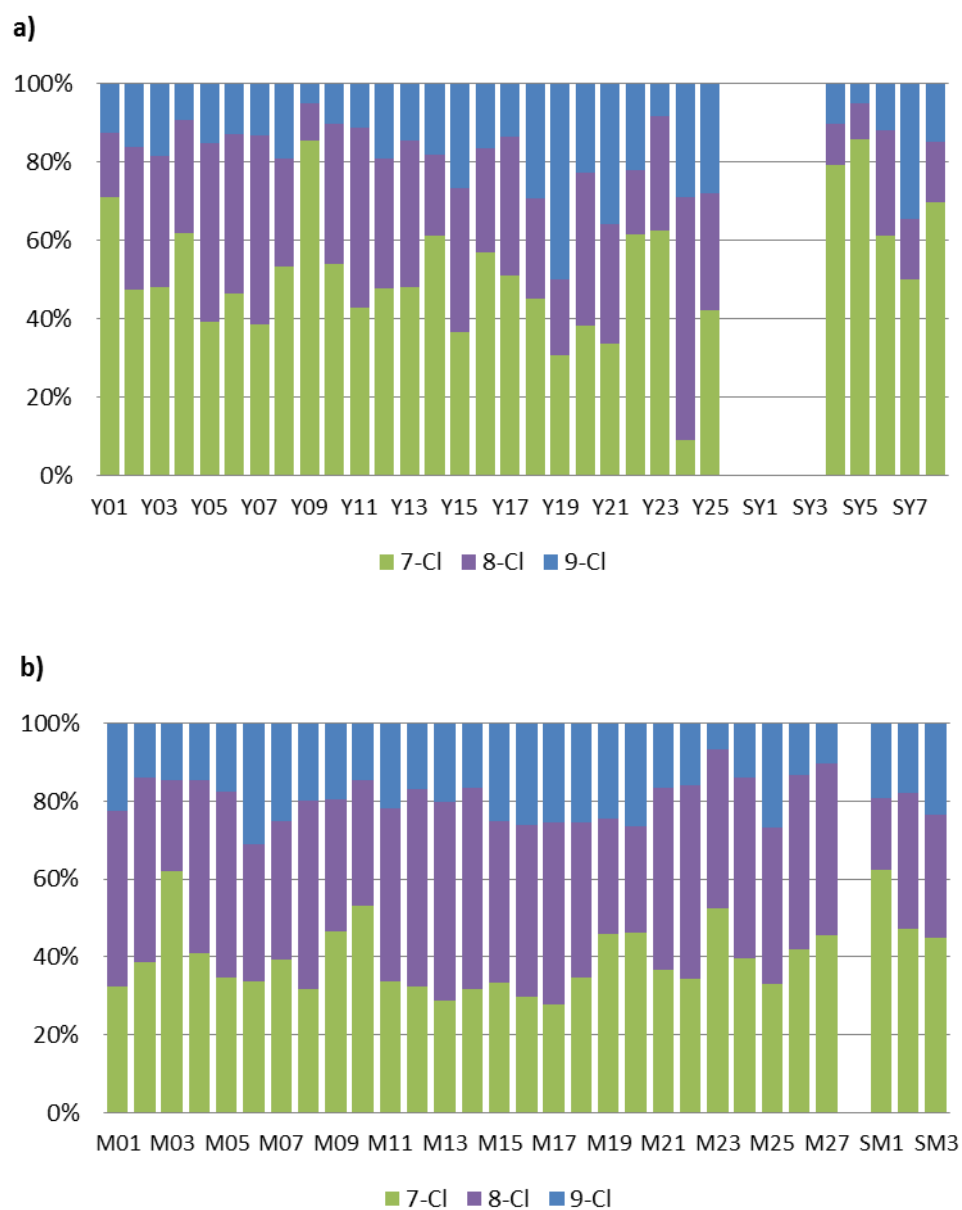


Figura 20. Composición de grupos homologos del Σ TOX en muestras de suelo y sediment de: a) VY y b) VM.

Aire

El Σ TOX en las muestras de aire se encontró en el intervalo de 4.3 – 1983.2 pg/m^3 . Para el VY, la concentración promedio fue de $394.4 \pm 426.8 \text{ pg/m}^3$ con un concentraciones máximas de 791.4 y 735.0 pg/m^3 durante el periodo primavera –

verano y mínimas de 47.1 y 4.3 pg/m³ para el otoño e invierno respectivamente. Por su parte, el VM presentó una concentración promedio 904.7 ± 1020.9 pg/m³, con concentraciones máximas en primavera y verano; y concentraciones mínimas de 56.9 y 8.82 pg/m³ en otoño e invierno. Al igual que las concentraciones de los otros plaguicidas estudiados, se observó un patrón de concentración durante el ciclo anual, similar a lo reportado por Wong et al. (2009), quien reporta diferencias estacionales en la concentración de algunos plaguicidas de una misma región.

La composición de homologos para las muestras de ambos valles estuvo conformada por 7-Cl > 8-Cl > 9-Cl con porcentajes de 45.9 ± 7.6 , 34.9 ± 5.5 y 19.1 ± 4.5 para los homologos 7-Cl, 8-Cl y 9-Cl respectivamente. El enriquecimiento del grupo homologo 7-Cl en las muestras de suelo respecto a la composición de la mezcla técnica (9.6% de homologos con 5-Cl y 6-Cl, 33% de homologos 7-Cl, 42% de homologos 8-Cl, 14% de homologos 9-Cl y 1.4 de homologos 10-Cl y 11-Cl), puede ser debida a la mayo presión de vapor que presenta éste grupo respecto a los homologos 8-Cl y 9-Cl, y por consiguiente su volatilización preferencial hacia el aire.

Con base en el análisis de los perfiles cromatográficos obtenidos en el análisis del Σ TOX en las muestras de aire, se observa que éstas muestran un patrón transformado respecto al presentado por la mezcla técnica (Fig. 19). Como se observa en la Figura 19, para los homologos 8-Cl y 9-Cl, la disminución de la respuesta en ciertas secciones del cromatograma, indican la existencia de un patrón de degradación preferencial

Como se mencionó anteriormente, en ambos valles se encontraron las máximas concentraciones durante la primavera y verano y menores concentraciones durante el otoño e invierno. Debido a que se observaron grandes diferencias en las concentraciones durante el ciclo anual de muestreo, se estimó la dependencia de la volatilización respecto a la temperatura, utilizando la ecuación de Clasius-Clapeyron

reportada por Cortes et al., 1998. De esta manera, con el objeto de establecer la relación estacional con la temperatura, se estableció la relación entre el log P (Presión parcial) versus $1/T$ (T = temperatura ambiental). Una correlación significativa implica que la temperatura es un factor que controla la concentración de los contaminantes en el aire. Así, del análisis de regresión se obtuvo un resultado no significativo ($p < 0.05$), lo que sugiere que existen otros factores, además de la temperatura, que controla la concentración del ΣTOX en el aire. Entre ellos, se puede mencionar a la textura del suelo, la cobertura vegetativa y el tamaño de la base de datos utilizada. Sobre esto último, Jantunen et al. (2000), indica que una base de datos pequeña puede ser una limitante en el resultado obtenido en el análisis de correlación.

7. Conclusiones

Con base en los resultados del análisis de plaguicidas OCs en suelos urbanos y sedimentos de los valles del Yaqui y de Mexicali, se observa que la contaminación por dichos compuestos está ampliamente distribuida al interior de ambos valles. Los niveles de concentración de ΣHCHs , ΣDDTs y ΣCHLs , no rebasaron el valor de referencia establecidos, para suelos y sedimentos contaminados de áreas agrícolas y residenciales. La composición isomérica del HCH, dominada por el $\beta\text{-HCH}$, y los valores de la razón $\alpha\text{-HCH}/\gamma\text{-HCH}$, indican que los residuos de HCH presentes en la mayoría de las muestras son debidos principalmente al uso histórico del HCH técnico. No obstante, existen sitios donde dichos valores indican la presencia de residuos de HCH debidos al uso de la mezcla técnica y del lindano. Los valores de EF del $\alpha\text{-HCH}$, indican una degradación preferente del enantiómero (+). Para algunos sitios de muestreo, dichos valores junto con los resultados de la composición isomérica, indican la posible ocurrencia de procesos de degradación

diferentes a los que ocurren en los otros sitios de muestreo. La composición isomérica y de metabolitos del DDT se encontró dominada por el p,p' -DDE y el p,p' -DDT. Estos resultados y los valores de la razón p,p' -DDT/(p,p' -DDE+ p,p' -DDD) indican que los residuos de Σ DDTs son debidos al uso histórico de la mezcla técnica. La fracción enantiomérica del o,p' -DDT indica una degradación preferente del enantiómero (+) en la mayoría de los sitios de muestreo. La razón o,p' -DDT/ p,p' -DDT sugiere la existencia de aportes recientes de o,p' -DDT, indicando la posible presencia de residuos debidos al uso del DDT técnico y del dicofol. La composición de los clordanos estuvo dominada por el Heptacloro en la mayoría de los sitios de muestreo. El porcentaje de composición del CC, ligeramente mayor al del TC, sugiere perdidas de TC por revolatilización hacia la atmósfera. La razón TC/CC indica que los residuos de clordano son debidos al uso histórico de la mezcla técnica. La fracción enantiomérica del TC y CC mostraron la presencia de los enantiómeros (+) y (-) respectivamente. La composición de grupos homologos del toxafeno y el análisis de los perfiles cromatograficos de las muestras analizadas, indican la presencia de residuos degradados por posibles procesos de dechlorinación. El perfil cromatográfico presentado por los sedimetnos, relativamente similar al de los suelos, sugiere a éstos últimos como la principal fuente de toxafeno hacia los sedimentos.

8. REFERENCIAS

- Aigner, E. J., A. D. Leone y R. L. Falconer, 1998. Concentrations and enantiomeric ratios of organochlorine pesticides in soil from the US Corn Belt. *Environmental Science and Technology*. 32(9): 1162 – 1168.
- Alegría, H., T. F. Bidleman y M. S. Figueroa, 2006. Organochlorine plaguicidas in the ambiente air of Chiapas, Mexico. *Environmental Pollution*. 140(3): 483 – 491.
- Alegria, H. A., F. Wong, L. M. Jantunen, T. F. Bidleman, M. Salvador-Figueroa, G. Gold-Bouchot, V. Ceja-Moreno, S. M. Waliszewski, R. Infanzon, 2008. Organochlorine pesticides and PCBs in air of southern Mexico (2002-2004). *Atmospheric Environment*. 42: 8810 – 8818.
- American Society of Testing and Materials (ASTM). 1995. Annual Book of ASTM Standards, Designation D4972-95a: Standard Test Methods for pH in soils.
- Ariens, E. J., 1989. Racemates- an impediment in the use of drugs and agrochemicals. In: Krstulovic AM (ed) *Chiral Separations by HPLC*. Ellis Horwood, Chichester, pp 31-68.
- ATSDR. 1996. www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp94.html
- Avalos-Gómez, M. y J. Ramírez-Gutiérrez, 2003. La situación del lindano en México. *Gaceta Ecologica INE-SEMARNAT* 69: 93 – 100.
- Barrie, L. A., D. Gregor, B. Hargrave, R. Lake, D. Muir y R. Shearer, 1992. Arctic contaminants: Sources, occurrence and pathways. *Science of the Total Environment*. 122: 1 – 74.
- Betanzos-Reyes, A. F., 2011. Challenges and progress in the elimination of malaria in Mexico. *Boletín Medico Hospital Infatil México*. 68: 159 – 168.
- Bidleman, T. F. y R. L. Falconer, 1999. Using enantiomers to trace pesticides emissions. *Environmental Science and Technology*. 33: 206A – 209A.
- Bidleman, T. F., A. D. Leone, R. L. Falconer, T. Harner, L. M. Jantunen, K. Wiberg, P. A. Helm, M. L. Diamond y B. Loo, 2002. Chiral pesticides in soil and water and exchange with the atmosphere. In: J.R. Coats and H. Yamamoto (eds.),

- Environmental Fate and Effects of Pesticides, ACS Symposium Series #853, ACS Books, American Chemical Society, Washington, DC, 196-225.
- Bidleman, T. F., L. M. Jantunen, P. A. Helm, E. Brorstrom-Lunden, S. Juntto, 2002. Chlordane enantiomers and temporal trends of chlordane isomers in arctic air. *Environmental Science and Technology*. 36: 539 – 544.
- Bidleman, T. F. y A. D. Leone, 2004a. Soil-air exchange of organochlorine pesticides in the southern United States. *Environmental Pollution*. 128: 49 – 57.
- Bidleman, T. F. y A. Leone, 2004b. Soil-Air relationships for toxaphene in the southern United States. *Environmental Toxicology and Chemistry*. 23(10): 2337 – 2342.
- Boul, H. L., M. L. Garnham, D. Hucker, D. Baird y J. Aislabie, 1994. Influence of agricultural practices on the levels of DDT and its residues in soil. *Environmental Science and Technology*. 28: 1397 – 1402.
- Brun, L., A. Abdulsamad, C. Geurtsen y G. Gary, 2010. Report: Agricultural value chains in the Mexicali Valley of Mexico. Center on Globalization, Governance and Competitiveness, Duke University, Durham, NC, USA. 24 pp.
- Buser, H. R. y M. D. Muller, 1995. Isomer and enantioselective degradation of hexachlorocyclohexane isomers in sewage-sludge under anaerobic conditions. *Environmental Science and Technology*. 29: 664 – 672.
- Cabrerizo, A., J. Dachs, K. C. Jones y D. Barcelo, 2011. Soil-exchange controls on background atmospheric concentrations of organochlorine pesticides. *Atmospheric Chemistry and Physics*. 11: 12799 – 12811.
- Cantu-Soto, E. U., M. M. Meza-Montenegro, A. I. Valenzuela-Quintanar, A. Félix-Fuentes, P. Grajeda-Cota, J. J. Balderas-Córtes, C. L. Osorio-Rosas, G. Acuña-García y M. G. Aguilar-Apodaca, 2011. Residues of Organochlorine pesticides in soils from Southern Sonora, Mexico. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*. 87: 556 – 560.
- Carvalho, F. P., S. Montenegro-Guillen, J. –P. Villeneuve, C. Cattini, I. Tolosa, J. Bartocci, M. Lacayo-Romero y A. Cruz-Granja, 2003. Toxaphene residues from

- cotton fields in soils and in the coastal environment of Nicaragua. *Chemosphere*. 53: 627 – 636.
- Carvalho, F. P., J. P. Villeneuve, C. Cattini, J. Rendón y J. Mota-de Oliveira, 2009. Pesticides and PCB residues in the aquatic ecosystems of Laguna de Terminos, a protected área of the coast of Campeche, Mexico. *Chemosphere*. 74: 988 – 995.
- Castillo, L. E., E. de la Cruz y C. Ruepert, 1997. Ecotoxicology and pesticides in tropical aquatic ecosystems of Central America. *Environmental Toxicology and Chemistry*. 16: 41 – 51.
- Choi, S. D., S. Y. Baek, Y. S. Chang, F. Wania, M. G. Ikononou, Y. J. Yoon, B. K. Park y S. Hong, 2008. Passive Air Sampling of Polychlorinated Biphenyls and Organochlorine Pesticides at the Korean Arctic and Antarctic Research Stations: Implications for Long-Range Transport and Local Pollution. *Environmental Science and Technology*. 42(19): 7125 – 7131.
- COFEPRIS, 2013. Catalogo Oficial de Plaguicidas <http://www.cofepris.gob.mx/AZ/Paginas/Plaguicidas%20y%20Fertilizantes/CatalogoPlaguicidas.aspx> (Último acceso Diciembre de 2013).
- de Boer, J. y P. Wester, 1991. Chlorobiphenyls and organochlorine pesticides in various sub-Antarctic organisms. *Marine Pollution Bulletin*. 22(9): 441 – 447.
- de Geus, H. J., P. G. Wester, J. de Boer y U. A. T. Brinkman, 2000. Enantiomer fraction instead of enantiomer ratios. *Chemosphere*. 41: 725 – 727.
- Díaz-Barriga Martínez, F., A. Trejo-Acevedo, A. F. Betanzos, G. Espinosa-Reyes, J. A. Alegría-Torres y I. N. Pérez-Maldonado, 2012. Assessment of DDT and DDE levels in soil, dust, and blood samples from Chihuahua, Mexico. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*. 62: 351 – 358.
- Dimond, J. B. y R. B. Owen, 1996. Long-term residue of DDT compounds in forest soils in Maine. *Environmental Pollution*. 92: 277 – 257.
- Eitzer, B. D., M. J. I. Mattina y W. Iannucci-Berger, 2001. Compositional and chiral profiles of weathered chlordane residues in soil. *Environmental Science and Technology*. 37: 4887 – 4893.

- Environment Canada, 1999a. Canadian soil quality guidelines for the protection of environment and human health. http://www.ccme.ca/publications/cegg_rcqe.html (last accessed August 11.08.2013).
- Environment Canada, 1999b. Canadian sediment quality guidelines for the protection of environment and human health. http://www.ccme.ca/publications/cegg_rcqe.html (last accessed August 11.08.2013).
- Escoboza-García, L. F., A. Niebla Aguilar, R. Soto-Ortíz, O. A. Viramontes-Olivas, J. A. Román-Calleros, D. Araiza-Zúñiga, A. Pérez-Márquez, S. M. Avilés-Marín, A. López-López, V. A. Cardenas-Salazar y M. I. Escoboza-García, 2008. Evaluación del rendimiento del algodón (*Gossypium hirsutum* L) con cuatro niveles de humedad aprovechable en suelo franco en el valle de Mexicali. *Tecnociencia Chihuahua*. 2(3): 147 – 155.
- Falconer, R. L., T. F. Bidleman y S. Y. Szeto, 1997. Chiral plaguicidas from an agricultural soil in the Fraser Valley, British Columbia. *Chemosphere*. 36(2): 345 – 355.
- Galindo-Reyes, G., C. Villagrana-Lizárraga y G. Lazcano-Álvarez, 1999. Environmental conditions and pesticide pollution of two coastal ecosystems in the Gulf of California, Mexico. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 44: 280 – 286.
- García-de la Parra, L. M., L. J. Cervantees-Mojica, C. González-Valdivia, F. J. Martínez-Cordero, G. Aguilar-Zarate, P. Bastidas-Bastidas y M. Betancourt-Lozano M, 2012. Distribution of pesticides and PCBs in sediments in the Culiacan Valley, Sinaloa, Mexico. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*. 63: 323 – 336.
- Garrison, A. W., 2006. Probing the enantioselectivity of chiral pesticides. *Environmental Science and Technology*. 40: 16 – 23.
- Gold-Bouchot, G., T. Silva-Herrera y O. Zapata-Pérez, 1993. Chlorinated pesticides in the Rio Palizada, Campeche, Mexico. *Marine Pollution Bulletin*. 26: 648 – 650.

- Gold-Bouchot, G., O. Zapata-Pérez, G. Rodríguez-Fuentes, V. Ceja-Moreno, M. del Rio-García y E. Chan-Cocom, 2006. Biomarkers and pollutants in the Nile tilapia, *Oreochromis niloticus*, in four lakes from San Miguel, Chiapas, Mexico. *International Journal of Environmental Pollution*. 26: 129 – 141.
- Gonzalez-Farias, F., 2003. Pesticides in the coastal zone of Mexico. In Klaine SJ, Carvalho FP, Barcelo D, Everaarts J. (Eds.), *Pesticides residues in the coastal tropical ecosystems*. Taylor&Francis, pp 311-337.
- Gutiérrez-Galindo, E., L .M. R. Mendoza, G. F. Munoz y J. A. V. Celaya, 1998. Chlorinated hydrocarbons in marine sediments of the Baja California (Mexico) - California (USA) border zone. *Marine Pollution Bulletin*. 36: 27 – 31.
- Hainzl, D., J. Burhenne y H. Parlar, 1994. Theoretical consideration of the structure variety in the toxaphene mixture taking into account recent experimental results. *Chemosphere*. 28: 245 – 251.
- Harner, T., T. F. Bidleman, J. L. Wideman, L. M. Jantunen y W.J. Parkhurst. 1999. Residues of organochlorine pesticides in Alabama soils. *Environmental Pollution*. 106: 323 – 332.
- Harner, T., K. Wiberg y R. Norstrom, 2000. Enantiomer fractions are preferred to Enantiomer ratios for describing chiral signatures in environmental analysis. *Environmental Science and Technology*. 34(1): 218 – 220.
- Hernández-Romero, A. H., C. Tovilla-Hernández, E. A. Malo y R. Bello-Mendoza, 2004. Water quality and presence of pesticides in a tropical coastal wetland in southern Mexico. *Marine Pollution Bulletin*. 48: 1130 – 1141.
- Herrera-Portugal, C., H. Ochoa, G. Franco-Sánchez, L. Yáñez y F. Díaz-Barriga, 2005. Environmental pathways of exposure to DDT for children living in a malarious area of Chiapas, Mexico. *Environmental Research*. 99: 158 – 163.
- Hitch, R. K. y H. R. Day, 1992. Unusual persistence of DDT in some western USA soils. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*. 48: 259 – 263.
- Iwata, H. S., S. Tanabe, N. Sakai y R. Tatsukawa, 1993. Distribution of persistent organochlorines in the oceanic air and surface seawater and the rol of oceans in

- their global transport and fate. *Environmental Science and Technology*. 27: 1080 – 1098.
- Jantunen, L. M. y T. F. Bidleman, 1998. Organochlorine pesticides and enantiomers of chiral pesticides in Arctic ocean water. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*. 35: 218 – 228.
- Jantunen, L. M., T. F. Bidleman, T. Harner y W. J. Parkhurst, 2000. Toxaphene, chlordane, and other organochlorine pesticides in Alabama air. *Environmental Science and Technology*. 34: 5097 – 5105.
- Joiris, C. R. y W. Overloop, 1991. PCBs and organochlorine pesticides in phytoplankton and zooplankton in the Indian sector of the Southern Ocean. *Antarctic Science*. 3(4): 371 – 377.
- Jones, K. C. y P. de Voogt, 1999. Persistent organic pollutants (POPs): state of the science. *Environmental Pollution*. 100: 209 – 230.
- Kannan, K., S. Battula, B. G. Loganathan, C. –S. Hong, H. Lam, D. L. Villeneuve, K. Sajwan, J. P. Giesy y K. M. Aldous, 2003. Trace organic contaminants, including toxaphene and trifluralin, in cotton fields soils from Georgia and South Carolina, USA. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*. 45: 30 – 36.
- Kim, S. K., J. R. Oh, W. J. Shim, D. H. Lee, U. H. Yim, S. H. Hong, Y. B. Shin y D. S. Lee, 2002. Geographical distribution and accumulation features of organochlorine residues in bivalves from coastal areas of South Korea. *Marine Pollution Bulletin*. 45: 268 – 279.
- Korytár, P., L. L. van Stee, P. E. Leonards, J. de Boer y U. A. Brinkman, 2003. Attempt to unravel the composition of toxaphene by comprehensive two-dimensional gas chromatography with selective detection. *Journal of Chromatography A*. 994(1-2): 179 – 189.
- Kurt-Karakus, P. B., T. F. Bidleman y K. C. Jones, 2005. Chiral organochlorine pesticide signatures in global background soils. *Environmental Science and Technology*. 39: 8671 – 8677.

- Larsson, P., C. Jarnmark y A. Sodergren, 1992. PCBs and Chlorinated Pesticides in the Atmosphere and Aquatic Organisms of Ross Island, Antarctica. *Marine Pollution Bulletin*. 25: 281 – 287.
- Leyva-Cardoso, D. O., G. Ponce-Vélez, A. V. Botello y G. Díaz-González, 2003. Persistent organochlorine pesticides in coastal sediments from Petacalco Bay, Guerrero, Mexico. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*. 71: 1244 – 1251.
- Li, Y. F., 1999. Global technical hexachlorocyclohexane usage and its contamination consequences in the environment: from 1948 to 1997. *Science of the Total Environment*. 232: 121 – 158.
- Li, Y. F., 2001. Toxaphene in the United States: 1. Usage gridding. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*. 106: 17919 – 17927.
- Li, Y. F., T. F. Bidleman y L. A. Barrie, 2001. Toxaphene in the United States: 2. Emissions and Residues. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*. 106: 17929–17938.
- Li, Y. F. y R. W. Macdonald, 2005. Sources and pathways of selected organochlorine pesticides in the Arctic and the effect of pathway divergence on HCH trends in biota: a review. *Science of the Total Environment*. 342: 87 – 106.
- Li, J., G. Zhang, S. Qi, X. Li y X. Peng, 2006. Concentrations, enantiomeric compositions, and sources of HCH, DDT and chlordane in soils from the Pearl River Delta, South China. *Science of the Total Environment*. 372: 215 – 224.
- Lobell, D. B., J. I. Ortiz-Monasterio, C. L. Addams y G. P. Asner, 2002. Soil, climate, and management impacts on regional wheat productivity in Mexico from remote sensing. *Agricultural and Forest Meteorology*. 114: 31 – 43.
- Lockhart, W. L., R. Wagemann, B. Tracey, D. Shuterland y D. J. Thomas, 1992. Presence and implications of chemical contaminants in the freshwater of the Canadian Arctic. *Science of the Total Environment*. 122: 165 – 243.
- López-Carrillo, L., L. Torres-Arreola, L. Torres-Sánchez, F. Espinosa-Torres, C. Jiménez, M. Cebrian, S. Waliszewski y O. Saldate, 1996. Is DDT use a public health problem in Mexico?. *Environment Health Perspectives*. 104: 584 – 588.

- Macdonald, R. W., L. A. Barrie, T. F. Bidleman, M. L. Diamond, D. J. Gregor, R. G. Semkin, W. M. J. Strachan, Y. F. Li, F. Wania, M. Alaee, L. B. Alexeeva, S. M. Backus, R. Bailey, J. M. Bowers, C. Gobeil, C. J. Halsall, T. Harner, J. T. Hoff, L. M. M. Jantunen, W. L. Lockhart, D. Mackay, D. C. G. Muir, J. Pudykiewicz, K. J. Reimer, J. N. Smith, G. A. Stern, W. H. Schroeder, R. Wagemann y M. B. Yunker, 2000. Contaminants in the Canadian Arctic: 5 years of progress in understanding sources, occurrence and pathways. *Science of the Total Environment*. 254: 93 – 234.
- Manz, M., K. D. Wenzel, U. Dietze y G. Schuurmann, 2001. Persistent organic pollutants in agricultural soils of central Germany. *Science of the Total Environment*. 277: 187 – 198.
- Martijn, A., H. Bakker y R. H. Schreuder, 1993. Soil persistence of DDT, dieldrin, and lindane over a long-period. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*. 51: 178 – 184.
- Mast, M. A., W. T. Foreman y S. V. Skaates, 2007. Current-use pesticides and organochlorine compounds in precipitation and lake sediments from two high-elevation national parks in the Western United States. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*. 52: 294 – 305.
- McBlain, W. A., 1987. The levo enantiomer of o,p'-DDT inhibits the binding of 17 β -estradiol to the estrogen receptor. *Life Sciences*. 40(2): 215 – 221.
- McBlain, W. A., V. Lewis y F. W. Wolfe, 1976. Differing estrogenic activity for the enantiomers of o,p'-DDT in immature female rats. *Canadian Journal of Physiology and Pharmacology*. 54: 629 – 632.
- Miersma, N. A., C. B. Pepper y T. A. Anderson, 2003. Organochlorine pesticides in elementary schools yards along the Texas-Mexico border. *Environmental Pollution*. 126: 65 – 71.
- Montes, A. M., F. A. G3nzales-Farias y A. V. Botello, 2012. Pollution by organochlorine pesticides in Navachiste-Macapule, Sinaloa, Mexico. *Environmental Monitoring Assessment*. 184: 1359 – 1369.

- Moody, J., 2003. *North America eliminates use of chlordane*; Trio, spring issue; North American Commission for Environmental Cooperation: Montreal. [http://www.cec.org/trio/stories/index.cfm?ed\)9&ID\)111&varlan\)English](http://www.cec.org/trio/stories/index.cfm?ed)9&ID)111&varlan)English).
- Moreno-Mena, J. A. y M. G. López-Limón, 2005. Desarrollo agrícola y uso de agroquímicos en el valle de Mexicali. *Estudios Fronterizos*. 6: 119 – 153.
- Muir, D. C. G., R. Wagemann, B. T. Hargrave, D. J. Thomas, D. B. Peakall y R. J. Norstrom, 1992. Arctic marine ecosystem contamination. *Science of the Total Environment*, 122: 75 – 134.
- Muir, D. y E. Sverko, 2006. Analytical methods for PCBs and organochlorine pesticides in environmental monitoring and surveillance: a critical appraisal. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 386: 769 – 789.
- Müller, M. D. y H. R. Buser, 1995. Isomer-selective and enantiomer-selective determination of DDT and related compounds using chiral high-resolution gas chromatography/mass spectrometry and chiral high performance liquid chromatography. *Analytical Chemistry*. 67: 2691 – 2698.
- NACEC, 1997a. *North American Regional Action Plan on DDT*; North American Commission for Environmental Cooperation, Sound Management of Chemicals: Montreal.
- NACEC, 1997b. *North American Regional Action Plan on Chlordane*; North American Commission for Environmental Cooperation, Sound Management of Chemicals: Montreal.
- NACEC, 2006. *The North American Regional Action Plan (NARAP) on Lindane and Other Hexachlorocyclohexane (HCH) Isomers*; North American Commission for Environmental Cooperation, Sound Management of Chemicals: Montreal.
- NACEC, 2003. *DDT no longer used in North America*; Fact Sheet DDT 04-2003; North American Commission for Environmental Cooperation, Sound Management of Chemicals: Montreal.
- Nakata, H., M. Kawazoe, K. Arizono, S. Abe, T. Kitano y H. Shimada, 2002. Organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyl residues in foodstuffs and human tissue from china: status of contamination, historical trend, and

- human dietary exposure. Archives of Environmental Contamination and Toxicology. 43: 473 – 553.
- Naylor, R. L., W. P. Falcon y A. Puente-González, 2001. Policy reforms and Mexican agricultura: views from the Yaqui Valley. CIMMYT. International Maize and Wheat Improvement Center. Economics Program Paper No. 01-01, CIMMYT. México, D.F.
- Nelson, D.W. y L. E. Sommers, 1996. Total carbon, organic carbon, and organic matter. In : Methods of Soil Analysis, Part 2, 2nd ed., Page AL, et al., Ed Agronomy. Am Soc of Agron, Inc. Madison, WI, 1996 (9); 961-1010.
- Noreña-Barroso, E., R. Sima-Álvarez, G. Gold-Bouchot y O. Zapata-Pérez, 2004. Persistent organic pollutants and histological lesions in Mayan catfish *Ariopsis assimilis* from the Bay of Chetumal, Mexico. Marine Pollution Bulletin, 48: 263 – 269.
- Noreña-Barroso, E., G. Gold-Bouchot y V. Ceja-Moreno, 2007. Temporal variation of persistent organic pollutant (POP) residue concentrations in sediments from the Bay of Chetumal, Mexico. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 79: 141 – 146.
- Osuna-Flores, I. y M. C. Riva, 2002. Organochlorine pesticide residue concentrations in shrimps, sediments, and surface water from Bay of Ohuira, Topolobampo, Sinaloa, Mexico. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology. 68: 532 – 539.
- Pérez-Maldonado, I. N., A. Trejo, C. Ruepert, R. C. Jovel, M. P. Méndez, M. Ferrari, E. Seballos-Sovalvarro, C. Alexander, L. Yáñez-Estrada, D. López, S. Henao, E. R. Pinto y F. Díaz-Barriga, 2010. Assessment of DDT levels in selected environmental media and biological samples from Mexico and Central America. Chemosphere. 78: 1244 – 1249.
- Pozo, K., T. Harner, M. Shoeib, R. Urrutia, R. Barra, O. Parra y S. Focardi, 2004. Passive-Sampler derived air concentration of persistent organic pollutants on a North-South transect in Chile. Environmental Science and Technology. 38(24): 6529 – 6534.

- Qiu, X., T. Zhu, B. Yao, J. Hu y S. Hu, 2005. Contribution of dicofol to the current DDT pollution in China. *Environmental Science and Technology*. 39: 4385 – 4390.
- Rice, C. P., P. J. Samson y G. E. Noguchi, 1986. Atmospheric transport of toxaphene to Lake Michigan. *Environmental Science and Technology*. 20: 1109 – 1116.
- Rivero-Rodríguez, L., V. H. Borja-Aburto y C. Santos-Burgoa, 1997. Exposure assessment for workers applying DDT to control malaria in Veracruz, Mexico. *Occupational Health and Industrial Medicine*, 36: 254 – 255.
- Robledo-Marengo, M. L., A. V. Botello, C. A. Romero-Bañuelo y G. Díaz-González, 2006. Presence of persistent organochlorine plaguicidas in estuaries of the subtropical Mexican Pacific. *International Journal of Environmental Pollution*. 26: 284 – 294.
- Rodan, B., D. W. Pennington, N. Eckley y R. S. Boethling, 1999. Screening for persistent organic pollutants: techniques to provide a scientific basins for POPs criteria in international negotiations. *Environmental Science and Technology*. 33: 3482 – 3488.
- Rodezno, R.A., 1997. Plaguicida y Salud en Nicaragua. In: *Memorias del Congreso Nacional sobre impacto de los plaguicidas en Ambiente, Salud, Trabajo y Agricultura*. Managua, Nicaragua, 27-31 Octubre de 1997, Managua, OPS-OMS, pp. 464-482
- Růžicková, P., J. Klánová, P. Čupr, G. Lammel y I. Holoubek, 2008. An assessment of air-soil exchange of polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides across central and southern Europe. *Environmental Science and Technology*. 42: 179 – 185.
- Saleh, M.A., 1991. Toxaphene: chemistry, biochemistry, toxicity and environmental fate. *Review of Environmental Contamination and Toxicology*. 1: 118: 1-85.
- Semeena, V. S. y G. Lammel, 2005. The significance of the grasshopper effect on the atmospheric distribution of persistent organic substances, *Geophysical Research Letter*. 32: L07804, doi:10.1029/2004GL022229.

- Shoeib, M. y T. Harner, 2002. Using measured octanol-air coefficients to explain environmental partitioning of organochlorine pesticides. *Environmental Contamination and Toxicology*. 21(5): 984 – 990.
- Thomas, D. J., B. Tracey, H. Marshall y R. J. Norstrom, 1992. Arctic terrestrial ecosystem contamination. *Science of the Total Environment*. 122: 135 – 199.
- Torres-Dosal, A., R. I. Martínez-Salinas, D. Hernandez-Benavides, F. J. Perez-Vazquez, C. Ilizaliturri-Hernández y I. N. Pérez-Maldonado, 2012. Assessment of the levels of DDT and DDE in soils and blood samples from Tabasco, Mexico. *Environmental Monitoring Assessment*. DOI 10.1007/s10661-012-2518-z.
- Tuduri, L., T. Harner y H. Hung, 2006. Polyurethane foam (PUF) disks passive air samplers: wind effect on sampling rates. *Environmental Pollution*. 144: 377 – 383.
- Turgut, C., C. Gokbulut y T. J. Cutright, 2009. Contents and sources of DDT impurities in dicofol formulations in Turkey. *Environmental Science Pollution Research*. 16: 214 – 217.
- Ulrich, E. M., W. T. Foreman, P. C. Van Metre, J. T Wilson y S. A. Rounds, 2009. Enantiomeric fractions of chlordane components in sediments from U.S. geological survey sites in lakes and rivers. *Science of the Total Environment*. 407: 5884 – 5893.
- U.S. Environmental Protection Agency, 1991. Hazardous waste management division, chemical concentration data near the detection limit. EPA/903/8-91/001.
- Vetter, W. y V. Schuring, 1997. Review: Enantioselective determination of chiral organochlorine compounds in biota by gas chromatography on modified cyclodextrins. *Journal of Chromatography A*. 774: 143 – 175.
- Vetter, W. y G. Scherer, 1999. Persistency of the toxaphene components in mammals that can be explained by molecular modeling. *Environmental Science and Technology*. 33: 3458 – 3461.
- Vetter, W. y M. Oehme, 2000. Toxaphene. Analysis and environmental fate of congeners. In Paasivirta J editor. *New types of persistent halogenated*

compounds. The handbook of environmental chemistry/anthropogenic compounds. Berlin: Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York. 237–287.

Waliszewski, S. M., A. A. Aguirre, R. M. Infanzón, C. S. Silva y J. Siliceo, 2001. Organochlorine pesticide levels in maternal adipose tissue, maternal blood serum, umbilical blood serum, and milk from inhabitants of Veracruz, Mexico. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*. 40: 432 – 438.

Waliszewski, S. M., R. Villalobos-Pietrini, S. Gómez-Arroyo y R. M. Infanzón, 2003. Persistent organochlorine pesticides in Mexican butter. *Food Additives and Contaminants*. 20: 361 – 367.

Waliszewski, S. M., O. Carvajal, R. M. Infanzon, S. Gómez-Arroyo, R. Villalobos-Pietrini, P. Trujillo y M. M. Hart, 2004a. Organochlorine pesticide levels in blood serum samples taken at autopsy from auto accident victims in Veracruz, Mexico. *Archives of Environmental Health*, 59: 441 – 448.

Waliszewski, S. M., O. Carvajal, R. M. Infanzón, P. Trujillo, A. A. Aguirre y M. Maxwell, 2004b. Levels of organochlorine pesticides in soils and rye plant tissues in a field study. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52: 7045 – 7050.

Waliszewski S. M., O. Carvajal, S. Gómez-Arroyo, O. Amador-Muñoz, R. Villalobos-Pietrini, P. M. Hayward-Jones y R. Valencia-Quintana, 2008. DDT and HCH isomer levels in soils, carrot root and carrot leaf samples. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*. 81: 343 – 347.

Wania, F. y D. Mackay, 1993. Global fractionation and cold condensation of low volatility organochlorine compounds in polar regions. *Ambio*, 22: 10 – 18.

Wiberg, K., R. J. Letcher, C. D. Sandau, R. J. Norstrom, M. Tysklind y T. F. Bidleman, 2000. The enantioselective bioaccumulation of chiral chlordane and α -HCH contaminants in the polar bear food chain. *Environmental Science and Technology*, 34: 2668 – 2674.

Wiberg K., T. Harner, J. L. Wideeman y T. F. Bidleman, 2001. Chiral analysis of organochlorine pesticides in Alabama Soils. *Chemosphere*. 45: 843 – 848.

Williams A., 1996. Review: Opportunities for chiral agrochemicals. *Pesticide Science*. 46: 3 – 9.

- Willis G. H., L. L. McDowell, L. A. Harper, L. M. Southwick y S. Smith, 1983. Seasonal disappearance and volatilization of toxaphene and DDT from cotton fields. *Journal of Environmental Quality*. 12: 80 – 85.
- Wöhrnschimmel H., P. Tay, H. von Waldow, H. Hung, Y. F. Li, M. MacLeod y K. Hungerbühler, 2012. Comparative assessment of the global fate of α - and β -hexachlorocyclohexane before and after phase-out. *Environmental Science and Technology*. 46: 2047 – 2054.
- Wong, Ch. S., 2006. Environmental fate processes and biochemical transformations of chiral emerging organic pollutants. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 386: 554 – 558.
- Wong, F., H. A. Alegria, L. M. Jantunen, T. F. Bidleman, M. S. Figueroa, G. Gold-Bouchot, V. Ceja-Moreno, S. M. Waliszewski y R. Infanzon, 2008. Organochlorine pesticides in soils and air of southern Mexico: Chemical profiles and potential for soil emission. *Atmospheric Environment*. 42: 7737 – 7745.
- Wong, F., H. A. Alegria y T. F. Bidleman, 2010. Organochlorine pesticides in soils of Mexico and the potential for soil-air exchange. *Environmental Pollution*. 158: 749 – 755.
- World Health Organization (WHO), 1989. Environmental Health Criteria for DDT and its Derivatives, Environmental Aspects. ISBN 92-4-154283-7. World Health Organization, Geneva, Switzerland.
- Xiao, H., N. Li y F. Wania, 2004. Compilation, evaluation, and selection of physical-chemical property data for α -, β -, and γ -Hexachlorocyclohexane. *Journal of Chemical Engineering Data*. 49: 173 – 185.
- Zeng, E. Y. y C. L. Vista, 1997. Organic pollutants in the coastal environment off San Diego, California. 1. Sources identification and assessment by compositional indices of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environmental Toxicology and Chemistry*. 16: 179 – 188.
- Zhang, A., W. Liu, H. Yuan, S. Zhou, Y. Su y Y. F. Li, 2011. Spatial distribution of hexachlorocyclohexanes in agricultural soils in Zhejiang province, China, and

correlations with elevation and temperatura. *Environmental Science and Technology*. 45: 6303 – 6308.

Zhang, A., L. Fang, J. Wang, W. Liu, H. Yuan, L. M. Jantunen y Y. F. Li, 2012. Residues of currently and never used organochlorine pesticides in agricultural soils from Zhejiang province, China. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 60: 2982 – 2988.

Anexo 1.

Tabla 1. Localidades y estaciones de muestreo para la recolección de suelos, sedimentos terrígenos y sedimentos marinos en el Valle del Yaqui (Agosto de 2009) y valle de Mexicali (Marzo 2008). Descripción y coordenadas geográficas

Estación	Localidad	Descripción	Latitud norte	Longitud oeste
Valle del Yaqui				
Suelos				
Y01	Potam	Escuela Primaria	-110.4169	27.6248
Y02	Vicam	Preparatoria	-110.2890	27.6350
Y03	Torim	Escuela Primaria	-110.2228	27.5793
Y04	Santa Teresa - Tinajera	Escuela Primaria	-110.0139	27.5541
Y05	Bacum	Escuela Secundaria	-110.0873	27.5546
Y06	San José Bacum	Campo de beisbol	-110.1470	27.5109
Y07	Ej Primero de Mayo	Jardín de niños y escuela primaria	-110.1212	27.3857
Y08	Bachomobampo	Escuela Secundaria	-110.2346	27.2999
Y09	Villa Guadalupe	Campo de fútbol	-110.1317	27.2100
Y10	Ejido Morelos	Campo de beisbol	-110.0163	27.2291
Y11	Pueblo Yaqui	Campos de juego y área de juegos	-110.0346	27.3489
Y12	Buena Vista	Escuela Primaria	-109.9044	27.8011
Y13	Cocorit	Escuela Primaria	-109.9666	27.5757
Y14	Lomas de Guamuchil	Campo de beisbol	-109.9831	27.6106
Y15	Fundición	Campo de futbol	-109.7397	27.3275
Y16	Agustín Melgar (Tesopaco)	Escuela Primaria	-109.6822	27.2093
Y17	Jecopaco	Escuela Secundaria	-109.7655	27.1971
Y18	Liliba	Escuela Primaria	-110.4561	27.3543
Y19	Col. Militar	Jardín de niños	-110.2485	27.4192
Y20	El Tobarito	Escuela Primaria	-109.8874	27.3694
Y21	Villa Juárez	Hospital	-109.8405	27.1273

Estación	Localidad	Descripción	Latitud norte	Longitud oeste
Y22	Agua Blanca	Área pública	-109.7331	27.1153
Y23	El Paredoncito	Escuela Primaria	-109.9110	27.0567
Y24	Quechhueca	Escuela Primaria	-109.9480	27.2620
Y25	Guasima	Escuela Primaria	-110.5813	27.8860
Sedimentos terrígenos				
SY1	Democracia	Canal bajo (canal de riego)	-110.2400	27.2813
SY2	Hornos	Canal de riego	-109.9051	27.7154
SY3	Jecopaco	Drén	-109.7684	27.2308
SY4	Buena Vista		-109.90097	27.81660
SY5	Cocorit		-109.95698	27.60852
SY6	Arroyo Cocoraque	Aroyo	-109.85010	27.19575
SY7	Canal Alto	Canal de riego	-109.70742	27.21624
SY8	Canal Bajo	Canal de riego	-109.92331	27.23044
Sedimentos marinos				
L1	Bahía Lobos	Laguna costera	-110.49700	27.35290
L2	Bahía Lobos	Laguna costera	-110.48615	27.30350
L3	Bahía Lobos	Laguna costera	-110.55002	27.36342
L4	Bahía Lobos	Laguna costera	-110.50754	27.35276
L5	Bahía Lobos	Laguna costera	-110.56821	27.41543
L6	Bahía Lobos	Laguna costera	-110.52400	27.29880
L7	Bahía Lobos	Laguna costera	-110.51895	27.37035
C1	Bahía Tobari	Laguna costera	-110.03359	27.09579
C2	Bahía Tobari	Laguna costera	-109.92995	27.03254
C3	Bahía Tobari	Laguna costera	-109.97165	27.06916
C4	Bahía Tobari	Laguna costera	-110.00284	27.09616
G1	Bahía Guasimas	Bahía	-110.59303	27.72289
G2	Bahía Guasimas	Bahía	-110.58243	27.84895
G3	Bahía Guasimas	Bahía	-110.58258	27.83927
G4	Bahía Guasimas	Bahía	-110.59370	27.74089

Estación	Localidad	Descripción	Latitud norte	Longitud oeste
Valle de Mexicali				
Suelos				
M01	La Puerta	Campo de beisnol	-115.3288	32.33237
M02	López Mateos	Jardín de niños	-115.31898	32.25491
M03	Rio Hardy	Área turística	-115.30106	32.15717
M04	Durango	Parque público	-115.25170	32.24839
M05	Ledón	Escuela Primaria	-115.17083	32.23553
M06	Col. Venustiano Carranza	Escuela Primaria	-115.15810	32.16726
M07	Coahuila	Parque público y Escuela Primaria	-115.00165	32.19416
M08	Guadalupe Victoria	Parque público	-115.10128	32.28725
M09	Bateques	Campo de beisbol	-115.06456	32.55309
M10	Ejido Guanajuato	Parque y Escuela Primaria	-115.33743	32.51915
M11	Ejido Jalapa	Parque público y área escolar	-115.19716	32.46609
M12	Ejido Pázcuarro	Campo de fútbol	-115.07010	32.34962
M13	Colonia Elías	Escuela Primaria	-114.99767	32.35155
M14	Veracruz	Parque público	-115.07584	32.39792
M15	Col Dos Tubos	Escuela Primaria	-115.08641	32.46835
M16	Tres de Marzo	Escuela Primaria	-114.94448	32.47007
M17	Col Miguel Alemán	Jardin de niños	-114.81618	32.49269
M18	Algodones	Escuela Primaria and hospital	-114.73147	32.71341
M19	Cuervos	Escuelas	-114.86167	32.63287
M20	Tecolote	Escuela Secundaria	-114.99636	32.57267
M21	Pólvora (Ejido Querétaro)	Escuela Primaria	-115.14532	32.54808
M22	Ejido México	Escuela Primaria	-114.97713	32.513
M23	Yucatán	Parque público	-115.09348	32.60518
M24	Aeropuerto	Parque público y área escolar	-115.27242	32.60039
M25	Mexicali	Preparatoria	-115.38222	32.61553
M26	Emiliano Zapata	Parque público	-115.60963	32.57188
M27	Progreso	Área pública	-115.54617	32.59672

Estación	Localidad	Descripción	Latitud norte	Longitud oeste
Sedimentos terrígenos				
SM1	Rio Hardy	Muelle – área turistica	-115.30085	32.15761
SM2	Lerma	Drén	-115.15083	32.11637
SM3	Tres de Marzo	Canal de riego	-114.94657	32.46644

Anexo 2.

Procedimiento de confirmación

Los plaguicidas OC determinados mediante GC-ECD fueron confirmados a través del uso de un cromatógrafo de gases acoplado a un detector selectivo de masas GC-MS. Para ello, se inyectó 1 µl en un cromatógrafo Agilent 7890A GC acoplado a un detector selectivo de masas Agilent 5975C, utilizando una columna HP-5MS (30 m x 25 mm d.i., 0.25 µm de grosor de película). La operación de la fuente de ionización fue en modo de impacto electrónico (EI) y monitoreo de ión único (SIM). El helio fue utilizado como gas transportador con un flujo de 1 ml/min. La temperatura del puerto de inyección fue programada a 280°C y la temperatura del horno fue programada de la siguiente manera: 70°C por 3 min, seguido de una rampa de temperatura de 5°C/min hasta 300°C, manteniendo dicha temperatura por 11 min. Los iones monitoreados para la confirmación de cada compuesto se describen en la siguiente tabla:

Compesto	Ion (<i>m/z</i>)
α-HCH	181, 183, 219
β-HCH	181, 183, 109
γ-HCH	181, 183, 219
δ-HCH	181, 183, 219
<i>o,p'</i> -DDE	246, 248, 176
<i>o,p'</i> -DDD	235, 237, 165
<i>o,p'</i> -DDT	235, 237, 165
<i>p,p'</i> -DDE	246, 248, 318
<i>p,p'</i> -DDD	235, 237, 165
<i>p,p'</i> -DDT	135, 137, 165
Hept	
Hepox	
TC	373, 371, 272
CC	373, 371, 237

Los compuestos fueron identificados y confirmados en base al tiempo de retención y a la razón de los iones en comparación con aquellos tiempos de retención y razones obtenidas con estándares individuales de los plaguicidas OCs de estudio, utilizando para ello el software Chemstation de Agilent Technologies. Para cada analito, se estableció una variación máxima permitida del tiempo de retención de $\pm 5\%$ respecto a aquel obtenido con los estándares individuales. También, se estableció una variación máxima de $\pm 10\%$ para la razón de los iones monitoreados en cada compuesto, comparado con los valores obtenidos con los estándares de plaguicidas OCs.

Anexo 3.

Teoría y calibración de los Recolectores pasivos de aire (PAS)

La teoría sobre los colectores pasivos de aire se describe ampliamente en descrita por diversos autores, entre ellos Pozo et al. (2004). Los recolectores pasivos de aire (PAS) son dispositivos de muestreo que operan sin la ayuda de bombas y que constan de un material o medio adsorbente con una alta capacidad de retención de los compuestos que se desean estudiar. El proceso de incorporación de los compuestos orgánicos persistentes (i.e plaguicidas organoclorados) en los PUFs ha sido descrito por Shoeib y Harner (2002). Dicho proceso esta en función del coeficiente de transferencia de masa (k_A) en la superficie del material expuesta al aire. Dicho parámetro depende poco de la temperatura y esta fuertemente relacionado con la velocidad del viento, presentando valores altos a altas velocidades del viento. Sin embargo, dicha relación con la velocidad del viento decrece a un mínimo a muy bajas velocidades del viento.

La máxima cantidad de un analito que puede ser incorporado en un PUF esta definido por su máxima capacidad de retención, o coeficiente de retención PUF-aire (K_{PUF-A}). Diversos trabajos han mostrado que K_{PUF-A} esta bien correlacionado con K_{OA} , cuyos valores son bien conocidos para varios compuestos orgánicos persistentes como los PCBs y los plaguicidas organoclorados (Harner y McKay, 1995; Harner y Bidleman, 1996; Kömp y McLachlan, 1997) De esta manera, el perfil de incorporación de en los PUFs esta descrito por la ecuación:

$$C_{PUF} = K_{PUF-A} C_A (1 - \exp - [(A_{PUF}) / (V_{PUF}) * (K_A / K_{PUF-A})] t) \quad (1)$$

donde, C_{PUF} y C_A son concentraciones (mas/cm³) del analito en el PUF y en el aire respectivamente, A_{PUF} y V_{PUF} son el área superficial (cm²) y el volumen (cm³)

del PUF, K_A esta en unidades de cm/día, y t es el tiempo de exposición en días. En 2002, Shoeib y Harner mostraron diversos valores de calibración incluyendo la relación entre K_{PUF-A} y K_{OA} . En dicho trabajo, mostraron que $K_{PUF-A'}$ difiere de K_{PUF-A} en que el primero es adimensional (i.e. $K_{PUF-A'} = K_{PUF-A} \times \text{densidad del PUF}$).

De esta manera, es posible interpretar a $K_{PUF-A'}$ como el volumen de aire equivalente que contiene la misma masa del analito como una unidad de volumen del medio que conforma el muestreador pasivo en condiciones de equilibrio, i.e. $K_{PUF-A'} = V_{AIRE}/V_{PUF} = C_{PUF}/C_{AIRE}$. De esta manera, sustituyendo en la ecuación 1, el volumen equivalente de la muestra de aire esta dado por la expresión:

$$V_{AIRE} = K_{PUF-A'} V_{PUF} (1 - \exp - [(A_{PUF}) / (V_{PUF}) * (K_A / K_{PUF-A'})] t) \quad (2)$$

Para compuestos químicos con valores de K_{OA} mayores de $10^{8.5}$, la tasa de muestreo se mantiene lineal sobre los primeros 100 días entre $\sim 3 - 4 \text{ m}^3/\text{día}$ y esta principalmente definido por la constante de transferencia de masa (CTM) (Jaward et al., 2004). Para compuestos con bajos valores de K_{OA} , el PUF se satura respecto al aire en menos de 100 días. El tiempo requerido para que un compuesto químico alcance la saturación (o en su defecto el máximo volumen equivalente de aire) es inversamente proporcional al valor de K_{PUF-A} (o al valor de K_{OA}). De esta manera, el volumen de aire muestreado puede ser estimado a partir de los resultados de la calibración y de la ecuación 2.

De igual manera, la medición directa del volumen de la muestra es posible por medio de la adición de compuestos de depuración (DC) sobre el PUF, antes de su instalación. Los compuestos de depuración pueden ser compuestos marcados isotópicamente o compuestos sin marcar que presenten una escasa concentración en el ambiente. Debido a que la incorporación de compuestos semivolátiles esta controlado por el área superficial del material adsorbente, la tasa de incorporación de los compuestos será igual a la tasa de pérdida. La ecuación 1, es una ecuación

de primer orden de la forma $\ln (C/C_0) = - K_E t$, donde K_E es la constante de velocidad de pérdida (unidades de tiempo⁻¹). Así, de la ecuación 1, K_E es equivalente a $1/\delta_{\text{película}} \times (K_A/ K_{\text{PUF-A}})$. Por tanto, K_A puede ser calculado a partir de los porcentajes de recuperación de los compuestos de depuración, inicialmente adicionados in los PUFs (i.e. C/C_0) utilizan la expresión:

$$K_A = \ln (C/C_0) \delta_{\text{película}} K_{\text{PUF-A}} / t \quad (3)$$

De esta manera, la tasa de muestreo de aire, R en m³/día, es equivalente a 10^6 A K_A (i.e. se requiere convertir 10^6 a m³, debido a que K_A tiene unidades de cm/día). Como se ha mencionado, los porcentajes de recuperación de los DC deben presentar valores entre el 20 y 80% de su concentración inicial, a fin de mantener la linealidad de la tasa de muestreo de cada PAS durante el periodo de tiempo en que sea instalado. En el presente trabajo, se utilizaron los PCB-33, PCB-105 y PCB-109 como DC. Asumiendo que la influencia de la velocidad del viento sobre la eliminación de los DC es minimizada por la cámara del PAS, K_A se mantendrá constante a lo largo de todo el periodo de muestreo.

La dependencia con la temperatura del coeficiente de partición, $K_{\text{PUF-A}}$, para los DC puede variar significativamente y por tanto debe ser considerada en la estimación de K_A . Dicho valor puede ser estimado mediante la corrección por temperatura del valor de K_{OA} de los DC y el uso de la relación descrita por Shoeib y Harner (2002) para el cálculo de $K_{\text{PUF-A}}$.

$$\log K_{\text{PUF-A}} = 0.6366 \log K_{\text{OA}} - 3.1774 \quad (4)$$

Debido a que el efecto de la temperatura sobre el coeficiente de partición es no lineal, el uso de la temperatura promedio para el periodo de muestreo para corregir $K_{\text{PUF-A}}$ puede no ser lo más adecuado para considerar el efecto de sobre el coeficiente de partición de los DC. Por tanto, el valor de $K_{\text{PUF-A}}$ debe ser corregido

por el efecto de la temperatura para cada día de muestreo y finalmente, el valor promedio de K_{PUF-A} estimado para el periodo de muestreo, debe ser utilizado para el cálculo de K_A .

Para el presente trabajo, se utilizaron las bases de datos de temperatura promedio diaria, obtenidas en el sitio web www.wunderground.com. Para el valle del Yaqui se obtuvieron los datos provistos por la estación meteorológica ISONORAS2, ubicada a 9 m sobre el nivel del suelo, a los 27.96 grados de latitud norte, y 111.04 grados de longitud oeste. Por su parte, para el valle de Mexicali, se obtuvieron los datos provistos por la estación meteorológica MBTTC1, ubicada a una elevación de 66 m, a los 32.74 grados de latitud norte y 114.88 grados de longitud oeste. Para cada base de datos, se obtuvieron los valores de temperatura promedio diaria del periodo de muestreo realizado, en cada uno de los valles, a partir de las cuales se realizó el cálculo de la tasa de muestreo (R) en cada uno de los PAS utilizados (Tabla 1). Cabe señalar que la base de datos obtenida para el VY, tuvo varios datos faltantes al inicio del periodo de muestreo. No obstante, fue la base de datos más completa que se pudo obtener.

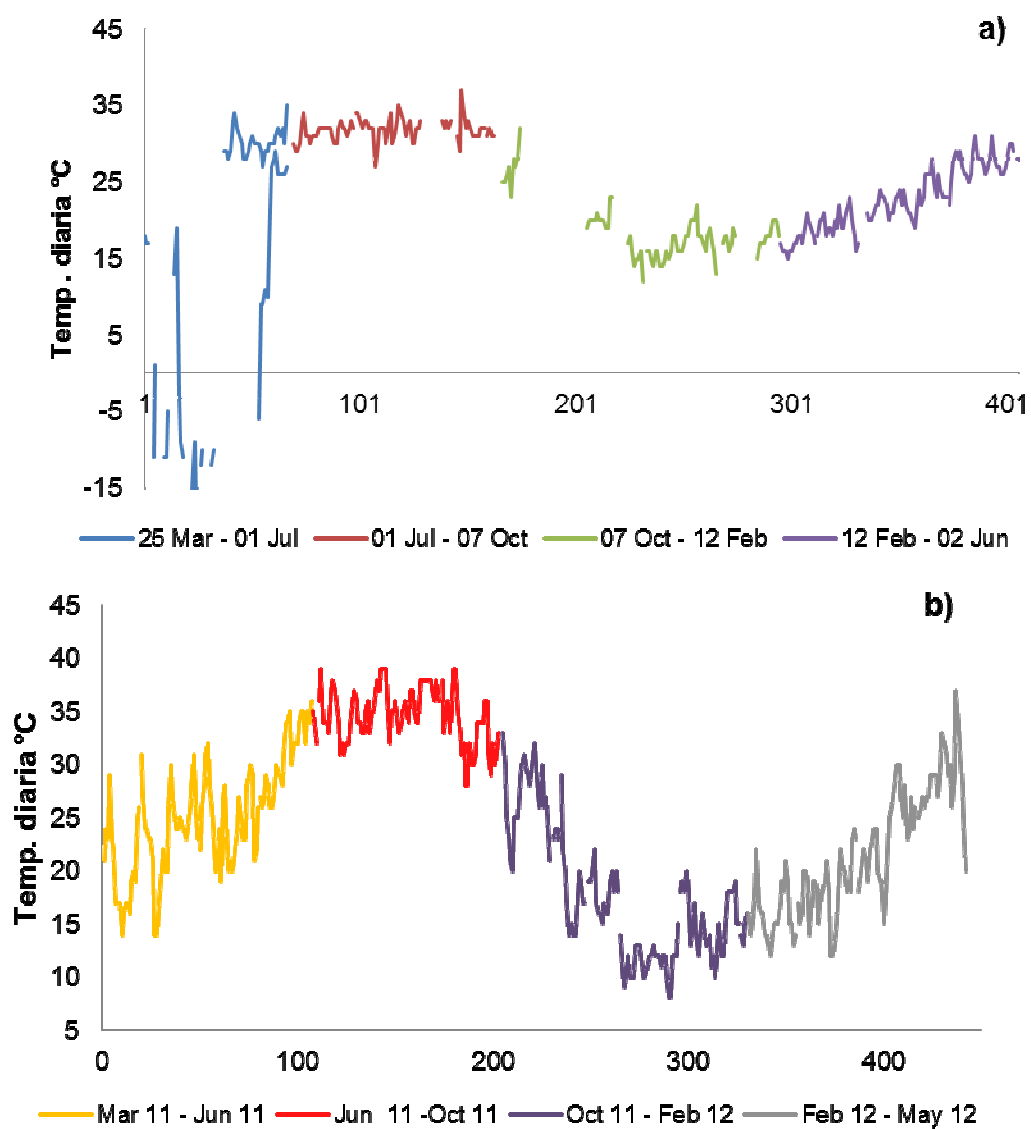


Figura 1. Temperatura ambiental diaria (°C) en: a) Valle del Yaqui y b) Valle de Mexicali.

Tabla 1. Calibración de flujos de aire en recolectores pasivos de aire (PAS), para el ciclo anual marzo 2011 – mayo 2012, en el VY y VM

PUF	% Recuperación			Tiempo (días)	Taza de muestreo R (m ³ /d) ^a
	PCB30	PCB105	PCB109		
VY1-1	49.4	58.8	47.9	98	4.5
VY1-2	50.8	56.0	46.5		4.3
VY2-1	42.5	95.9	110.9	98	6.3
VY2-2	46.7	100.8	105.2		5.6
VY3-1	45.3	68.6	76.6	128	4.2
VY3-2	51.8	76.7	83.9		3.5
VY4-1	34.8	63.2	80.9	110	6.3
VY4-2	35.5	63.1	80.9		6.2
VM1-1	44.4	89.3	85.4	107	4.7
VM1-2	47.3	94.4	85.8		4.4
VM2-1	16.0	78.1	90.6	96	4.0
VM2-2	22.9	85.5	97.8		4.7
VM3-1	49.0	80.0	85.6	126	3.3
VM3-2	51.9	82.3	86.0		3.0
VM4-1	27.6	64.3	76.4	112	6.7
VM4-2	27.3	68.3	80.2		6.8

^a Tasas de muestreo (R) calculadas a partir de los porcentajes de recuperación del PCB-30.

Referencias

- Harner, T. y D. Mackay. 1995. Measurement of octano-air partition coefficients for chlorobenzenes, PCBs, and DDT. *Environmental Science and Technology*. 29: 1599–1606.
- Harner, T. y T.F. Bidleman. 1996. Measurement of octanol-air partition for polychlorinated biphenyls. *Environmental Science and Technology*. 41: 895–899.
- Jaward, F.M., Farrar, N.J., Harner, T., Sweetman, A.J. y K.C. Jones. 2004. *Environmental Contamination and Toxicology*. 23: 1355–1364.

Kömp, P. y M. S. McLachlan, 1997. *Environmental Science and Technology*. 16: 2433–2437.

Pozo, K., T. Harner, M. Shoeib, R. Urrutia, R. Barra, O. Parra y S. Focardi. 2004. Passive-Sampler derived air concentration of persistent organic pollutants on a North-South transect in Chile. *Environmental Science and Technology*, 38(24): 6529–6534.

Shoeib M, Harner T. Characterization and comparison of three passive air samplers from persistent organic pollutants. *Environ Sci Technol* 2002; 36(19): 4142–4151.

Anexo 4.

Tabla 1. Concentración de plaguicidas organoclorados (ng/g) en muestras de suelos y sedimentos del valle del Yaqui y del valle de Mexicali.

Estación	α -HCH	γ -HCH	β -HCH	δ -HCH	<i>o,p'</i> -DDE	<i>o,p'</i> -DDD	<i>o,p'</i> -DDT	<i>p,p'</i> -DDE	<i>p,p'</i> -DDD	<i>p,p'</i> -DDT	Hept	Hepox	TC	CC	TOX
Valle del Yaqui															
Suelos															
Y01	0.0607	0.130	0.0351	nd	2.59	1.93	14.2	93.7	3.03	31.6	0.133	0.0630	2.37	3.07	5.02
Y02	0.0056	0.0129	0.0127	nd	0.0271	nd	0.0427	0.931	nd	0.096	0.0832	nd	0.0220	0.0169	5.26
Y03	0.0065	0.0146	0.0073	nd	0.0268	0.0613	0.0734	1.81	0.0225	nd	0.0377	0.00603	0.0109	0.0078	5.11
Y04	0.0409	0.0843	0.0249	nd	0.167	nd	nd	nd	nd	nd	0.114	0.0522	0.265	0.442	11.2
Y05	0.0187	0.0195	0.0360	nd	0.0267	0.0178	0.0744	1.49	nd	nd	0.367	0.0234	0.127	0.0408	16.7
Y06	0.0695	0.324	0.0122	nd	0.210	0.191	0.755	10.2	0.153	1.62	0.362	0.00976	0.0913	0.0496	8.74
Y07	0.0623	0.267	0.0176	nd	0.641	nd	nd	nd	nd	nd	0.412	0.296	19.7	4.45	18.5
Y08	0.154	2.44	0.492	nd	2.45	nd	nd	nd	nd	nd	0.130	0.0143	0.250	0.0431	6.06
Y09	0.0105	0.231	0.0575	nd	0.0294	0.0481	0.0455	0.329	0.0320	0.587	0.106	0.0293	0.0222	0.0179	20.3
Y10	0.0673	0.887	0.0140	nd	1.63	1.88	1.10	34.4	2.10	1.64	0.412	0.410	2.87	0.697	23.4
Y11	0.0615	0.0278	0.367	nd	0.0446	nd	0.0981	6.36	0.102	0.403	0.150	0.0167	0.0827	0.0528	1008
Y12	0.0724	nd	nd	nd	2.74	1.10	6.20	83.0	1.69	13.6	0.377	nd	0.2894	0.0698	4.49
Y13	0.0708	0.0144	0.0281	nd	0.0811	0.0311	0.22	2.77	0.0760	nd	0.404	nd	0.0713	0.0327	13.0
Y14	0.0290	0.284	0.0349	nd	1.10	nd	nd	nd	nd	nd	0.099	0.0544	0.506	0.121	7.46
Y15	0.0258	0.0292	0.0185	nd	0.0399	nd	nd	nd	nd	0.321	0.158	nd	0.0486	0.0417	3.74
Y16	0.0233	0.0153	0.0227	nd	0.135	0.0345	0.336	10.2	0.146	0.660	0.0799	0.0135	0.0509	0.0220	3.85
Y17	0.0202	0.0100	0.0388	nd	0.0452	0.0353	0.143	5.00	0.147	nd	0.135	0.0564	0.0800	0.0404	9.15
Y18	0.0838	0.202	0.0344	nd	0.115	nd	nd	nd	nd	nd	0.404	0.0261	0.429	0.350	2.46
Y19	0.141	0.0891	0.0839	0.0323	0.306	0.0512	1.06	35.3	0.368	4.59	0.411	0.0222	0.103	0.0381	1.79
Y20	0.0801	0.0520	0.493	nd	23.5	10.9	10.4	nd	7.74	30.1	0.359	0.114	2.22	1.16	4.52
Y21	0.0707	3.00	0.0650	nd	17.0	28.7	97.9	0.0040	26.0	97.9	0.431	nd	5.80	4.68	1.80
Y22	0.0110	0.0762	0.0411	nd	0.364	0.489	0.775	15.5	0.697	0.954	0.0764	0.0576	0.302	0.0633	3.00

Estación	α -HCH	γ -HCH	β -HCH	δ -HCH	<i>o,p'</i> -DDE	<i>o,p'</i> -DDD	<i>o,p'</i> -DDT	<i>p,p'</i> -DDE	<i>p,p'</i> -DDD	<i>p,p'</i> -DDT	Hept	Hepox	TC	CC	TOX
Y23	0.0505	0.104	0.0091	0.0375	0.0214	0.0330	0.245	2.49	0.150	0.671	0.397	0.00950	0.0379	0.0149	15.5
Y24	0.0298	0.284	0.0276	nd	0.439	0.263	0.847	11.8	0.184	0.634	0.363	0.0275	0.167	0.0455	1.31
Y25	nd	0.111	0.0105	nd	0.0140	0.0091	0.0460	0.322	0.0100	0.093	0.099	nd	0.0106	0.0090	1.42
Sedimentos															
SY1	0.381	5.05	0.126	0.0417	1.17	2.10	1.15	34.1	10.3	5.71	0.370	0.0296	0.631	nd	--
SY2	0.0393	nd	nd	nd	nd	0.0121	nd	0.118	0.0218	0.048	0.387	nd	0.0239	0.00862	--
SY3	0.0504	0.00959	0.0306	nd	0.0550	0.108	0.0391	3.47	0.254	0.163	0.405	nd	0.132	0.00925	--
SY4	0.0501	nd	0.0213	0.0218	0.0634	0.0303	0.135	1.37	0.327	0.233	0.0370	nd	nd	nd	6.15
SY5	0.0230	0.0249	0.0588	nd	0.0223	0.0511	0.0374	1.49	0.0137	0.099	nd	nd	nd	nd	6.04
SY6	0.0711	nd	0.0248	nd	0.0617	0.102	0.187	10.4	nd	1.24	0.0330	0.0584	nd	nd	11.8
SY7	0.0165	0.00622	nd	nd	0.0129	0.0062	0.0245	0.526	nd	0.121	0.0167	nd	nd	nd	1.39
SY8	0.0340	0.00621	nd	nd	0.0119	0.0206	0.0399	1.40	0.043	0.131	nd	0.0134	nd	nd	2.31
Aire															
VY1-1	2.2	5.00	10.7	nd	11.6	nd	3.76	2.78	nd	nd	203	16.6	nd	76.1	791
VY1-2	nd	6.30	12.8	nd	310	107	nd	59.0	nd	nd	nd	399	nd	2003	--
VY2-1	39.4	5.60	4.14	nd	13.9	5.66	15.5	347	12.2	31.8	2.03	10.2	nd	17.1	735
VY2-2	32.6	5.25	3.29	nd	9.83	3.29	11.6	266	9.10	24.6	1.17	6.18	nd	14.0	--
VY3-1	159	14.3	3.64	nd	8.16	11.6	7.68	181	9.01	12.6	24.0	39.9	143	13.1	47.1
VY3-2	159	14.5	4.47	nd	7.38	2.01	6.60	176	7.12	12.5	22.8	40.0	141	11.6	--
VY4-1	13.2	3.97	0.56	nd	1.42	0.69	1.75	54.8	2.21	6.22	0.70	6.86	nd	2.44	4.32
VY4-2	13.1	3.94	0.57	nd	1.37	0.76	1.63	55.0	2.34	6.25	0.82	6.69	nd	2.19	--
Valle de Mexicali															
Suelos															
M01	0.0068	nd	0.0190	nd	0.427	nd	0.0695	9.59	nd	0.204	0.158	0.0118	0.0715	0.0709	7.9
M02	0.961	0.465	0.617	0.722	2.18	0.446	1.03	55.9	0.109	1.54	nd	nd	0.430	0.202	56.2
M03	0.0770	0.0319	0.175	nd	0.0744	0.0867	0.0960	1.19	nd	0.266	0.245	0.0133	0.0344	0.0623	5.3
M04	0.117	0.0463	5.02	0.167	2.01	1.06	2.12	28.1	0.194	8.22	nd	nd	0.376	0.274	73.6

Estación	α -HCH	γ -HCH	β -HCH	δ -HCH	<i>o,p'</i> -DDE	<i>o,p'</i> -DDD	<i>o,p'</i> -DDT	<i>p,p'</i> -DDE	<i>p,p'</i> -DDD	<i>p,p'</i> -DDT	Hept	Hepox	TC	CC	TOX
M05	1.46	0.669	0.872	1.06	7.68	nd	7.66	83.8	5.16	47.3	1.23	0.612	0.840	2.19	151.3
M06	0.0552	0.0067	0.0309	0.0274	0.0593	0.0512	0.137	4.56	0.05	1.07	nd	nd	0.0393	0.0120	12.3
M07	0.0605	0.0396	0.0220	nd	0.0477	0.0637	0.164	1.41	nd	0.358	0.225	0.0130	0.0106	0.0471	3.1
M08	0.096	0.0495	0.886	nd	0.822	0.659	1.65	25.7	nd	6.86	0.228	0.0858	0.289	0.447	46.1
M09	0.243	0.0212	0.232	nd	0.238	0.261	0.455	13.4	nd	2.48	0.401	0.0555	0.0278	0.0891	3.4
M10	0.136	0.0265	0.436	nd	0.204	0.606	1.53	5.54	nd	2.22	0.509	0.0367	0.0870	0.177	5.2
M11	0.0854	0.0168	2.91	0.0771	0.564	0.532	2.16	7.49	nd	7.23	0.431	nd	0.0425	0.160	44.6
M12	0.0882	0.0459	0.357	nd	7.01	4.89	7.51	95.9	nd	30.6	0.500	0.326	0.697	1.65	342.4
M13	0.0758	0.0377	5.18	1.01	31.1	4.78	9.68	72.4	1.91	20.9	0.539	2.03	3.77	1.82	823.1
M14	0.131	0.0597	0.954	0.203	3.01	1.18	3.45	64.8	0.245	11.9	0.381	0.214	0.348	0.370	160.4
M15	0.097	0.0827	1.14	0.0704	0.296	0.180	0.587	28.8	nd	0.634	0.466	0.0121	0.0365	nd	3.9
M16	0.0890	nd	0.0159	0.0322	0.153	0.149	0.507	12.6	0.07	2.82	0.273	nd	0.0178	0.0882	1.8
M17	0.0589	nd	0.0375	0.0228	0.249	0.0592	0.314	6.27	0.187	2.14	0.289	nd	0.0319	0.0627	1.4
M18	0.0517	nd	0.0088	nd	0.0198	0.0232	0.0383	0.797	nd	0.402	0.296	nd	0.0117	0.0120	0.6
M19	0.789	nd	0.113	0.0917	0.514	0.0477	0.417	7.48	0.252	0.719	0.284	nd	0.0477	0.0903	3.1
M20	0.523	nd	0.214	0.121	0.410	0.818	1.42	14.4	0.108	1.60	0.283	0.158	0.0931	0.178	0.2
M21	0.124	nd	0.562	nd	1.31	0.598	0.784	13.6	0.128	4.02	0.498	0.0728	0.0890	0.157	3.7
M22	0.439	0.390	3.85	0.399	9.34	1.12	3.74	71.3	nd	27.8	6.28	0.456	0.676	0.545	15.6
M23	0.335	nd	7.48	0.185	4.39	1.40	6.36	5.47	nd	24.5	0.391	0.509	1.97	1.82	52.2
M24	0.0507	0.0490	0.24	0.196	8.44	0.724	1.75	57.0	0.399	6.48	0.365	nd	0.541	0.293	289.4
M25	0.0852	nd	0.0488	0.0277	0.0280	0.0491	nd	2.42	nd	0.541	0.456	nd	0.0275	0.0432	1.0
M26	2.15	1.13	1.14	2.03	5.52	12.24	14.55	70.5	nd	37.1	0.348	1.31	0.825	2.86	156.9
M27	0.243	0.100	2.46	0.218	2.93	nd	1.46	43.5	nd	2.55	0.563	0.328	0.409	0.6129	9.0
Sedimentos															
SM1	0.0656	0.0908	nd	nd	0.0437	0.0523	0.160	1.24	nd	1.20	0.416	nd	0.0358	0.0766	6.7
SM2	1.09	1.24	0.424	0.635	0.657	1.42	1.46	23.1	0.0575	2.95	0.286	0.00665	0.0132	0.417	9.9
SM3	0.0117	nd	nd	nd	0.0249	0.0244	0.101	1.00	nd	0.385	0.280	nd	0.0246	0.0714	3.3
Aire															
VM1-1	17.3	6.51	7.93	6.34	548	184	15.7	88.5	45.6	54.8	nd	2128	nd	701	1570

Estación	α -HCH	γ -HCH	β -HCH	δ -HCH	<i>o,p'</i> -DDE	<i>o,p'</i> -DDD	<i>o,p'</i> -DDT	<i>p,p'</i> -DDE	<i>p,p'</i> -DDD	<i>p,p'</i> -DDT	Hept	Hepox	TC	CC	TOX
VM1-2	18.5	5.43	7.16	nd	494	151	67.6	42.9	nd	3407	nd	2825	nd	629	--
VM2-1	10.1	3.24	2.03	nd	22.0	3.56	10.0	200	5.49	26.8	nd	5.85	nd	4.18	1983
VM2-2	11.9	4.94	2.58	nd	20.4	4.65	10.4	216	7.20	29.7	nd	11.4	nd	4.55	--
VM3-1	84.8	11.7	4.09	nd	13.9	11.4	8.99	163	9.95	23.2	24.6	11.2	6.15	6.89	57.0
VM3-2	109	20.6	4.84	nd	14.0	4.46	10.5	195	10.6	27.0	21.9	6.95	4.11	5.48	--
VM4-1	6.8	3.87	0.58	nd	3.36	4.24	8.75	139	10.4	28.5	1.09	6.56	nd	3.11	8.82
VM4-2	7.4	5.09	0.49	nd	7.39	3.33	7.41	130	7.27	22.3	1.06	33.6	2.88	2.33	--

a. nd = no detectado o debajo del límite de detección instrumental.

Anexo 5.

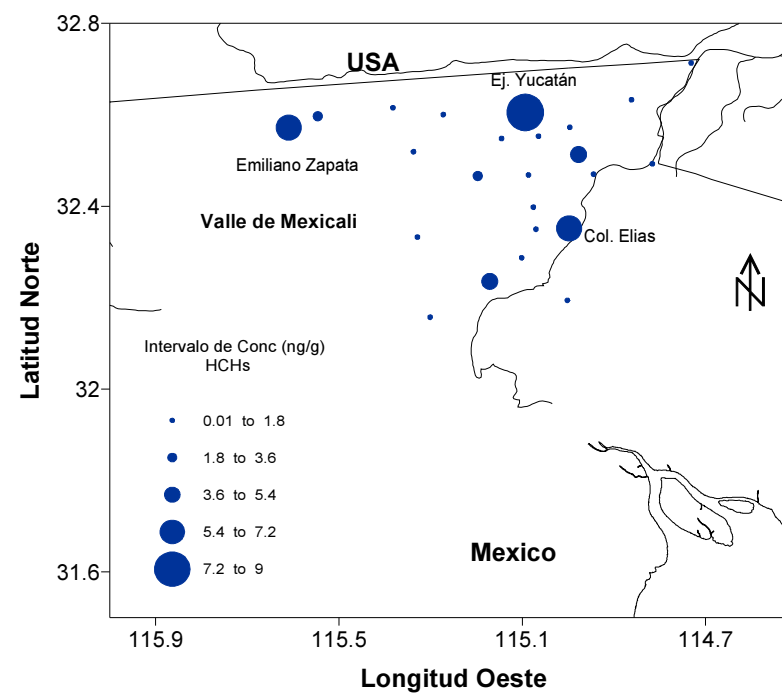
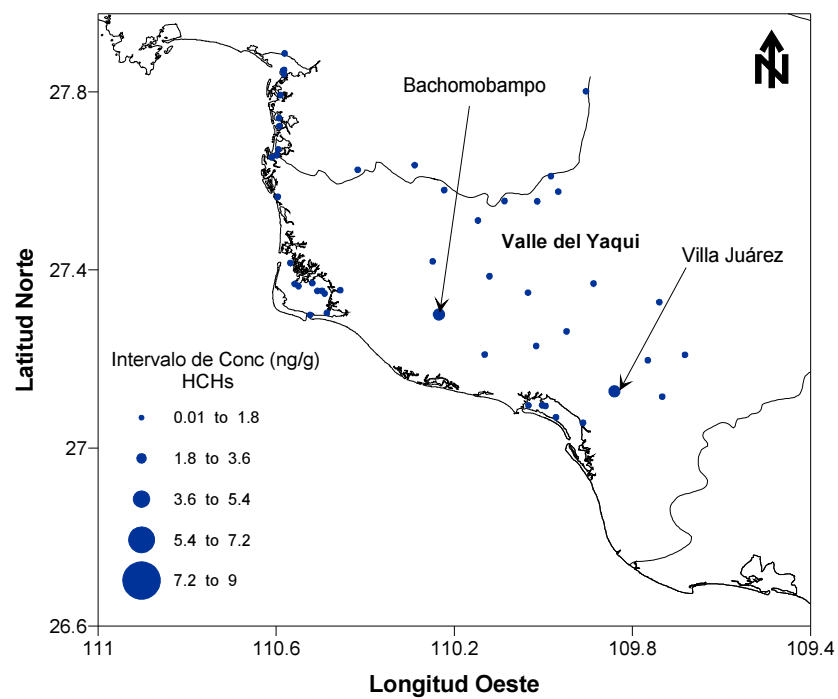


Figura 1. Distribución superficial de hexaclorociclohexanos totales en suelos de: a) Valle del Yaqui y b) Valle de Mexicali, en muestras recolectadas en abril y julio de 2009.

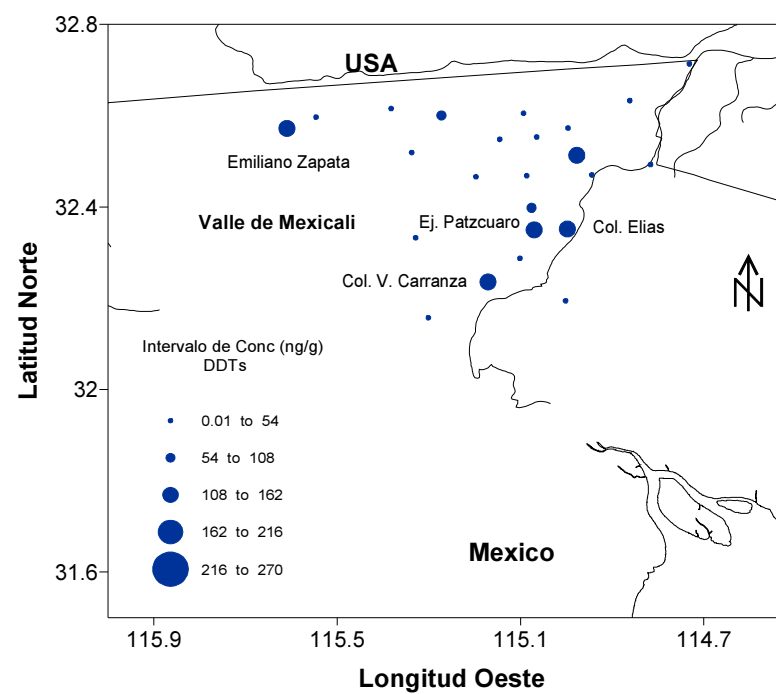
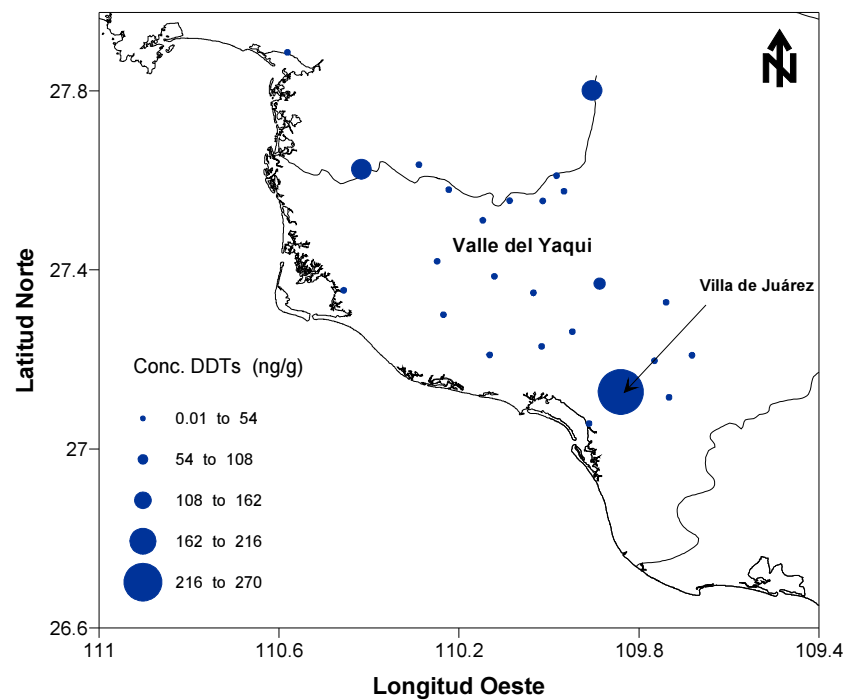


Figura 2. Distribución superficial de DDT totales en suelos de: a) Valle del Yaqui y b) Valle de Mexicali, en muestras recolectadas en abril y julio de 2009.

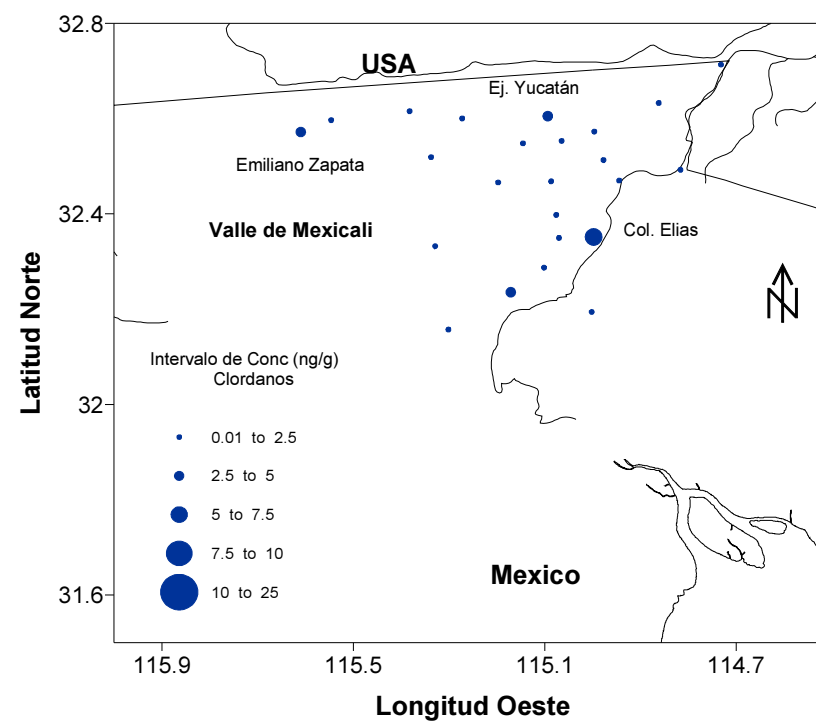
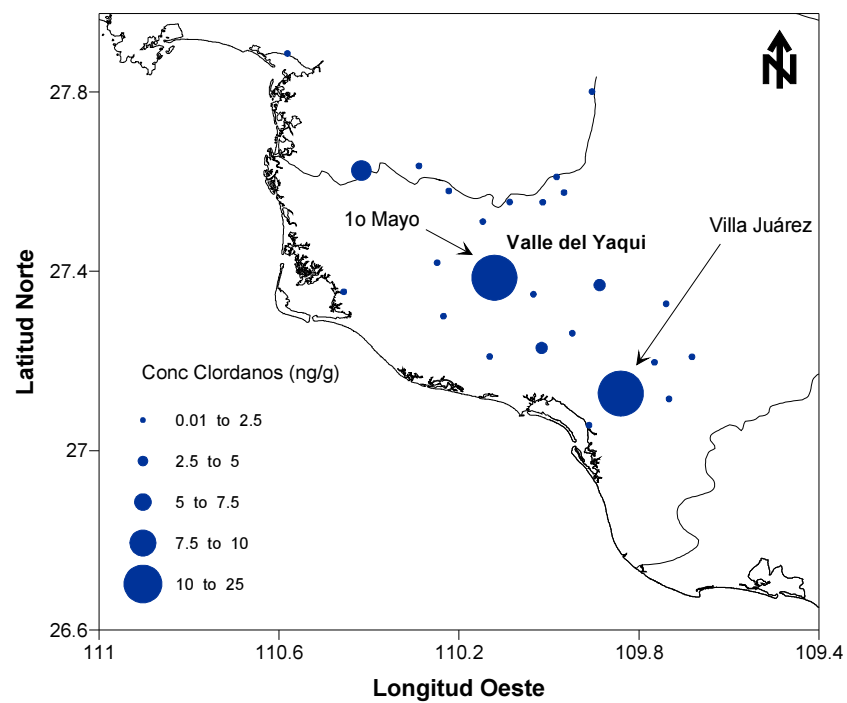


Figura 3. Distribución superficial de Clordanos totales en suelos de: a) Valle del Yaqui y b) Valle de Mexicali, en muestras recolectadas en abril y julio de 2009.

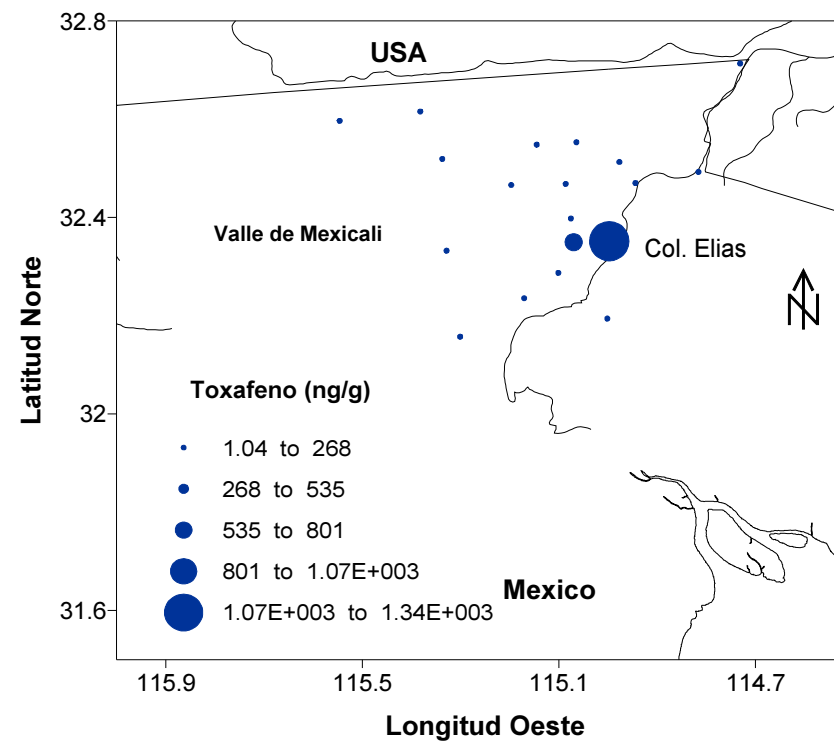
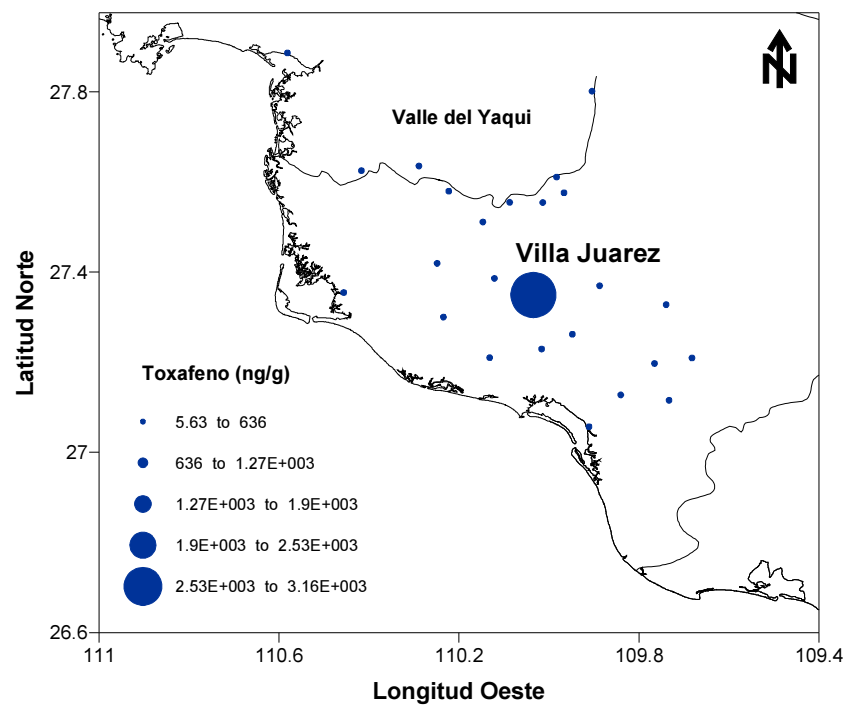


Figura 4. Distribución superficial de Toxafeno total en suelos de: a) Valle del Yaqui y b) Valle de Mexicali, en muestras recolectadas en abril y julio de 2009.

Anexo 6.

Tabla 1. Fracción enantiomérica en muestras de suelo y sedimento del valle del Yaqui y del Valle de Mexicali. Patrón de degradación preferencial.

Valle del Yaqui					Valle de Mexicali				
Sitio	EF α -HCH	EF o,p' -DDT	EF TC	EF CC	Site	EF α -HCH	EF o,p' -DDT	EF TC	EF CC
Suelo									
Y01		0.458 (+)	0.503 (-)	0.613 (-)	M01			0.494 (+)	0.515 (-)
Y02		0.424 (+)	0.490 (+)	0.569 (-)	M02	0.401 (+)	0.424 (+)	0.492 (+)	0.519 (-)
Y03		0.460 (+)	0.447 (+)	0.502 (-)	M03			0.502 (-)	0.488 (+)
Y04		0.470 (+)	0.440 (+)	0.541 (-)	M04	0.474 (+)	0.497 (+)	0.509 (-)	0.510 (-)
Y05		0.418 (+)	0.490 (+)	0.569 (-)	M05	0.495 (+)		0.644 (-)	
Y06		0.459 (+)	0.451 (+)	0.610 (-)	M06		0.467 (+)		
Y07	0.748 (-)	0.100 (+)	0.590 (-)	0.536 (-)	M07		0.541 (-)	0.489 (+)	0.505 (-)
Y08		0.453 (+)	0.530 (-)	0.534 (-)	M08	0.492 (+)	0.434 (+)	0.495 (+)	0.523 (-)
Y09					M09		0.460 (+)		
Y10		0.465 (+)	0.477 (+)	0.562 (-)	M10		0.398 (+)	0.506 (-)	0.522 (-)
Y11		0.358 (+)	0.574 (-)	0.589 (-)	M11	0.459 (+)	0.490 (+)	0.498 (+)	0.526 (-)
Y12		0.413 (+)	0.536 (-)	0.516 (-)	M12	0.431 (+)	0.446 (+)	0.593 (-)	0.363 (+)
Y13		0.479 (+)	0.507 (-)	0.701 (-)	M13	0.420 (+)	0.471 (+)	0.551 (-)	0.486 (+)
Y14					M14	0.486 (+)	0.476 (+)	0.494 (+)	0.514 (-)
Y15		0.408 (+)	0.490 (+)	0.560 (-)	M15		0.519 (-)		
Y16		0.463 (+)	0.543 (-)	0.430 (+)	M16				
Y17		0.442 (+)	0.416 (+)	0.514 (-)	M17	0.433 (+)	0.493 (+)	0.510 (-)	0.518 (-)
Y18		0.459 (+)	0.545 (-)	0.513 (-)	M18				
Y19					M19			0.504 (-)	0.501 R
Y20		0.488 (+)	0.493 (+)	0.550 (-)	M20		0.445 (+)	0.526 (-)	0.498 (+)
Y21					M21		0.498 (+)	0.500 R	0.512 (-)
Y22		0.450 (+)	0.564 (-)	0.628 (-)	M22	0.426 (+)	0.485 (+)	0.516 (-)	0.567 (-)
Y23		0.511 (-)	0.488 (+)	0.535 (-)	M23		0.472 (+)	0.512 (-)	0.510 (-)
Y24		0.461 (+)	0.432 (+)	0.557 (-)	M24		0.414 (+)	0.442 (+)	0.357 (+)
Y25					M25				
					M26	0.499 (+)	0.459 (+)	0.661 (-)	0.437 (+)
					M27		0.446 (+)	0.505 (-)	0.513 (-)
Sedimento									
SY1	0.497 (+)	0.478 (+)	0.518 (-)	0.467 (+)	SM1			0.519 (-)	0.588 (-)
SY2			0.509 (-)	0.567 (-)	SM2	0.443 (+)	0.482 (+)	0.484 (+)	0.510 (-)
SY3			0.547 (-)	0.512 (-)	SM3	0.425 (+)	0.461 (+)	0.569 (-)	0.507 (-)
SY4			0.530 (-)	0.571 (-)					
SY5			0.487 (+)	0.570 (-)					
SY6		0.467 (+)	0.478 (+)	0.610 (-)					
SY7			0.539 (-)	0.639 (-)					
SY8			0.498 (+)	0.568 (-)					