



Centro de Investigación Científica de Yucatán, A. C.

Posgrado en Ciencias del Agua

**“Evaluación de la sorción de plaguicidas usados
para el mantenimiento de un campo de golf en suelo
de la Riviera Maya, Quintana Roo”**

Tesis que presenta

Lucía Poot Angulo

En opción al título de

MAESTRO EN CIENCIAS DEL AGUA

Cancún, Quintana Roo, México

2016

*CENTRO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA DE YUCATÁN, A. C.
POSGRADO EN CIENCIAS DEL AGUA*



RECONOCIMIENTO

Por medio de la presente, hago constar que el trabajo de tesis de **Lucia Poot Angulo** titulado **“Evaluación de la sorción de plaguicidas usados para el mantenimiento de un campo de golf en suelo de la Riviera Maya, Quintana Roo** fue realizado en la Unidad de Ciencias del Agua, línea de Hidrogeología, laboratorio de Cromatografía del Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C., bajo la dirección de la Dra. Rosa María Leal Bautista, perteneciente al Programa de Posgrado en Ciencias del Agua del Centro.

Atentamente.



Dr. Manuel Martínez Estévez
Director de Docencia

Mérida, Yucatán, México, a 6 de junio de 2016

DECLARACIÓN DE PROPIEDAD

Declaro que la información contenida en la sección de Materiales y Métodos Experimentales, los Resultados y Discusión de este documento proviene de las actividades de experimentación realizadas durante el período que se me asignó para desarrollar mi trabajo de tesis, en las Unidades y Laboratorios del Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C., y que a razón de lo anterior y en contraprestación de los servicios educativos o de apoyo que me fueron brindados, dicha información, en términos de la Ley Federal del Derecho de Autor y la Ley de la Propiedad Industrial, le pertenece patrimonialmente a dicho Centro de Investigación. Por otra parte, en virtud de lo ya manifestado, reconozco que de igual manera los productos intelectuales o desarrollos tecnológicos que deriven o pudieran derivar de lo correspondiente a dicha información, le pertenecen patrimonialmente al Centro de Investigación Científica, A.C., y en el mismo tenor, reconozco que si derivaren de este trabajo productos intelectuales o desarrollos tecnológicos, en lo especial, estos se registrarán en todo caso por lo dispuesto por la Ley Federal del Derecho de Autor y la Ley de la Propiedad Industrial, en el tenor de lo expuesto en la presente Declaración.

Firma: 

Nombre: Lucía Poot Angulo

A mi mejor amiga, mi madre, por haberme forjado como la persona que soy y por haberme enseñado a luchar para alcanzar mis metas.

Al Sr. Florencio Angulo, por ser un padre incondicional.

A W.M.L., por su comprensión y apoyo absoluto pero sobre todo por motivarme a conseguir este objetivo.

AGRADECIMIENTOS

Al CONACYT por haberme otorgado el apoyo económico para la realización de este proyecto de tesis.

A la Dra. Rosa María Leal Bautista por brindarme la oportunidad de trabajar con ella, por el apoyo brindado, por su paciencia y persistencia pero sobre todo por su orientación a lo largo de este proyecto.

A mi comité de tesis, los doctores Mario Rebolledo Vieyra, Gabriela Rodríguez Fuentes, Iván González Chi y Luis Marín Stillman, por la dedicación y el tiempo destinado para la revisión de este trabajo y por aportarme sus consejos para la mejora del mismo.

A mi madre por estar al tanto de cada etapa de mi vida y apoyarme, pero sobre todo porque a pesar de la adversidad nunca dejaste de confiar en mí y en mis decisiones.

A mis hermanos, Zih, Gibrán, Mayté y Zacil, quienes a pesar de la distancia no dejaron de apoyarme y motivarme.

Al Sr. Florencio Angulo, por su apoyo incondicional en todo momento.

A Walter, por su paciencia y por brindarme la oportunidad de conocerlo a lo largo de este recorrido.

A mis amigos, quienes durante el camino se volvieron mi familia, Rocío por su paciencia y su apoyo tanto en campo como en laboratorio y por sus pláticas tan amenas, Aly quien siempre me brindó palabras positivas en los momentos difíciles, Juan quien a pesar de tener su propia carga pesada no dudo en apoyarme cuando lo requerí, Paloma por contagiarme su alegría y optimismo, a Abraham por compartir sus experiencias y positivismo.

A mis tíos Fernando y Lucy por su apoyo incondicional durante esta etapa.

A Zain, por las pláticas alentadoras cuando hicieron falta.

A Indira y Erika, por el amable recibimiento en su hogar.

A la M.C. Cinthya Grimaldo Hernández por su apoyo en el desarrollo de los experimentos en el laboratorio.

Al Centro de Investigación Científica de Yucatán por brindarme las herramientas necesarias para la conclusión de mis estudios de posgrado.

A mis profesores durante la maestría, quienes compartieron sus conocimientos y experiencias y de esa forma me incentivaron a seguir adelante.

Al Dr. Diego Armando Casas Beltrán por su paciencia y consejos para la mejora de este trabajo.

A los doctores Almendra Villela, Jesús Alvarado e Ismael Orozco por su amable disposición para acompañarme a las colectas.

A la Comisión de Agua Potable y Alcantarillado por otorgar los permisos correspondientes para la colecta de muestras.

A todos los que de alguna u otra forma me ayudaron a que esta etapa pudiera concluir.

ÍNDICE

| | |
|---|----|
| RESUMEN | 1 |
| ABSTRACT | 2 |
| CAPITULO 1 | 3 |
| 1.1 INTRODUCCIÓN..... | 3 |
| 1.2. GENERALIDADES | 6 |
| 1.2.1 COMPUESTOS ORGÁNICOS PERSISTENTES..... | 6 |
| 1.2.1.1 PROPIEDADES FÍSICOQUÍMICAS..... | 8 |
| 1.2.1.2 IMPACTO AL AMBIENTE. | 8 |
| 1.2.1.3 EFECTOS EN LA SALUD HUMANA..... | 9 |
| 1.2.2 PLAGUICIDAS. | 10 |
| 1.2.2.1 PLAGUICIDAS EN CAMPOS DE GOLF. | 11 |
| 1.2.3 TRANSPORTE DE CONTAMINANTES EN LA ZONA NO SATURADA. | 13 |
| 1.2.4 CARACTERÍSTICAS GEOLÓGICAS DE LA PENÍNSULA DE YUCATÁN. | 14 |
| 1.2.4.1 CARACTERÍSTICAS GEOLÓGICAS DE QUINTANA ROO..... | 15 |
| 1.2.5 CARACTERÍSTICAS DE LOS SUELOS DE LA PENÍNSULA DE YUCATÁN. | 16 |
| 1.2.5.1 SUELOS PREDOMINANTES EN QUINTANA ROO. | 17 |
| 1.3 PREGUNTA DE INVESTIGACIÓN..... | 24 |
| 1.4 HIPÓTESIS | 25 |
| 1.5 OBJETIVO GENERAL | 25 |
| 1.6 OBJETIVOS ESPECÍFICOS..... | 25 |
| 1.7 REFERENCIAS | 26 |
| CAPÍTULO 2. CASO DE ESTUDIO | 32 |
| 2.1 INTRODUCCIÓN..... | 32 |
| 2.2 PRESENCIA DE PLAGUICIDAS EN AGUA | 33 |
| 2.2.1 CONTEXTO INTERNACIONAL..... | 33 |
| 2.2.2 CONTEXTO MEXICANO..... | 34 |

| | |
|--|----|
| 2.2.2.1 CONTEXTO DE LA PENÍNSULA DE YUCATÁN. | 34 |
| 2.3 PRESENCIA DE PLAGUICIDAS EN SUELOS..... | 36 |
| 2.3.1 CONTEXTO INTERNACIONAL..... | 36 |
| 2.3.2 CONTEXTO MEXICANO..... | 37 |
| 2.3.2.1 CONTEXTO DE LA PENÍNSULA DE YUCATÁN. | 37 |
| 2.4. ÁREA DE ESTUDIO | 38 |
| 2.5. METODOLOGÍA..... | 40 |
| 2.5.1 COLECTA DE AGUA SUBTERRÁNEA. | 40 |
| 2.5.2 CONDICIONES DEL SISTEMA SUBTERRÁNEO: AGUA. | 41 |
| 2.5.3 COLECTA DE SUELOS. | 41 |
| 2.5.4 IDENTIFICACIÓN DE SUELOS MEDIANTE LA ESCALA MUNSELL. . | 42 |
| 2.5.5 DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS FISICOQUÍMICOS: AGUA. | 43 |
| 2.5.5.1 ALCALINIDAD. | 43 |
| 2.5.6 DETERMINACIÓN DE PARAMÉTROS FISICOQUÍMICOS: SUELO. ... | 43 |
| 2.5.6.1 CAPACIDAD DE INTERCAMBIO CATIONICO, MATERIA ORGÁNICA Y TEXTURA..... | 43 |
| 2.5.7 PLAGUICIDAS EN AGUA SUBTERRÁNEA. | 43 |
| 2.5.8 PLAGUICIDAS EN SUELOS. | 45 |
| 2.6. RESULTADOS | 46 |
| 2.6.1 CONDICIONES DEL SISTEMA SUBTERRÁNEO: AGUA. | 46 |
| 2.6.1.1 TEMPERATURA Y pH. | 46 |
| 2.6.1.2 CONDUCTIVIDAD. | 46 |
| 2.6.2 PARÁMETROS FISICOQUÍMICOS: AGUA..... | 48 |
| 2.6.2.1 ALCALINIDAD. | 48 |
| 2.6.3 IDENTIFICACIÓN DE SUELOS MEDIANTE LA ESCALA MUNSELL. . | 49 |
| 2.6.4 PARAMÉTROS FISICOQUÍMICOS: SUELO..... | 52 |
| 2.6.4.1 CAPACIDAD DE INTERCAMBIO CATIONICO (CIC), MATERIA ORGÁNICA Y TEXTURA..... | 52 |
| 2.6.5 PLAGUICIDAS EN AGUA SUBTERRÁNEA. | 53 |
| 2.6.6 PLAGUICIDAS EN SUELOS. | 54 |
| 2.7. DISCUSIÓN | 58 |
| 2.7.1 TEMPERATURA, CONDUCTIVIDAD Y PH. | 58 |

| | |
|---|------------|
| 2.7.2 ALCALINIDAD..... | 59 |
| 2.7.3 PLAGUICIDAS EN AGUA SUBTERRÁNEA Y SUELOS..... | 59 |
| 2.8 REFERENCIAS..... | 66 |
| CAPITULO 3. EVALUACIÓN DEL PROCESO DE SORCIÓN..... | 72 |
| 3.1 INTRODUCCIÓN..... | 72 |
| 3.2 FACTORES FÍSICOQUÍMICOS RELACIONADOS CON EL PROCESO DE SORCIÓN DE PLAGUICIDAS | 73 |
| 3.2.1 CAPACIDAD DE INTERCAMBIO CATIÓNICO..... | 73 |
| 3.2.2 TEXTURA..... | 74 |
| 3.2.3 FRACCIÓN DE CARBÓN ORGÁNICO (FOC)..... | 76 |
| 3.3 ISOTERMAS DE SORCIÓN POR EL MÉTODO BATCH..... | 76 |
| 3.3.1 ISOTERMA DE SORCIÓN LINEAL. | 78 |
| 3.3.2 ISOTERMA DE SORCIÓN DE FREUNDLICH..... | 79 |
| 3.3.3 MODELO DE LANGMUIR. | 80 |
| 3.4. METODOLOGÍA..... | 81 |
| 3.4.1 SOLUCIONES ESTÁNDAR PARA CURVAS DE CALIBRACIÓN Y DE SELECCIÓN DE CONCENTRACIONES PARA EL EXPERIMENTO..... | 81 |
| 3.4.2 EVALUACIÓN DE SORCIÓN POR ANALITO. | 82 |
| 3.4.2.1 A) ORGANOCLORADOS..... | 82 |
| 3.4.2.2 B) ORGANOFOSFORADOS..... | 82 |
| 3.4.3 DETERMINACIÓN DE ISOTERMAS MEDIANTE EXPERIMENTOS BATCH. | 83 |
| 3.4.4 DESARROLLO DEL EXPERIMENTO BATCH. | 84 |
| 3.5 RESULTADOS | 85 |
| 3.5.1 SORCIÓN POR ANALITO..... | 85 |
| 3.5.1.1 A) ORGANOCLORADOS..... | 85 |
| 3.5.1.2 B) ORGANOFOSFORADOS..... | 91 |
| 3.6. DISCUSIÓN..... | 95 |
| 3.7 REFERENCIAS | 100 |
| CAPÍTULO 4. DISCUSIÓN GENERAL, CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS..... | 103 |
| 4.1 DISCUSIÓN GENERAL | 103 |

| | |
|------------------------|-----|
| 4.2 CONCLUSIONES | 106 |
| 4.3 PERSPECTIVAS | 107 |
| 4.4 REFERENCIAS | 108 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1. Tipos de suelos del Estado de Quintana Roo (Tomado de Fragoso, 2015)..... | 19 |
| Figura 2. Zona de estudio..... | 38 |
| Figura 3. Sitios de colecta. Los puntos en color azul representan los sitios de colecta de agua subterránea y los puntos en color rojo los sitios de colecta de muestras de suelo | 41 |
| Figura 4. Primeros centímetros del perfil de suelo en Aktun Chen..... | 49 |
| Figura 5. Concentración de plaguicidas organoclorados en muestras de suelo..... | 56 |
| Figura 6. Concentración de plaguicidas organofosforados en muestras de suelo..... | 58 |
| Figura 7. Esquema del desarrollo de las isotermas mediante el método de <i>batch</i> | 85 |
| Figura 8. Representación del efecto del tiempo de exposición y agitación sobre el equilibrio de sorción del 4-4' DDD | 86 |
| Figura 9. Distribución de los datos normalizados por réplica correspondientes al experimento batch de 4-4' DDD | 87 |
| Figura 10. Representación del efecto del tiempo de exposición y agitación sobre el equilibrio de sorción del aldrín | 89 |
| Figura 11. Distribución de los datos normalizados por réplica correspondientes al experimento batch de aldrín | 90 |
| Figura 12. Representación del efecto del tiempo de exposición y agitación sobre el equilibrio de sorción del forato | 91 |
| Figura 13. Distribución de los datos normalizados por réplica correspondientes al experimento batch de forato | 92 |

| | |
|---|----|
| Figura 14. Representación del efecto del tiempo de exposición y agitación sobre el equilibrio de sorción del dimetoato | 93 |
| Figura 15. Distribución de los datos normalizados por réplica correspondientes al experimento batch de dimetoato | 94 |

ÍNDICE DE CUADROS

| | |
|--|----|
| Cuadro 1. Compuestos orgánicos persistentes dentro de la Convención de Estocolmo. | 7 |
| Cuadro 2. LMP de plaguicidas en µg/l, según la NOM-127-SSA1-1997..... | 11 |
| Cuadro 3. Plaguicidas utilizados en algunos campos de golf de la Riviera Maya. | 12 |
| Cuadro 4. Clubs de golf en la Riviera Maya, longitud y su ubicación. | 13 |
| Cuadro 5. Ubicación de sitios de colecta de agua subterránea..... | 39 |
| Cuadro 6. Ubicación de sitios de colecta de suelo. | 40 |
| Cuadro 7. Descripción general de las técnicas de cromatografía utilizadas en los análisis. | 44 |
| Cuadro 8. Condiciones del cromatógrafo de gases..... | 44 |
| Cuadro 9. Parámetros fisicoquímicos in situ medidos en agua subterránea. | 47 |
| Cuadro 10. Determinación de alcalinidad en muestras de agua. | 48 |
| Cuadro 11. Descripción del suelo mediante escala Munsell. | 50 |
| Cuadro 12. Determinación de parámetros fisicoquímicos de muestras de suelo. | 53 |
| Cuadro 13. Incidencia de plaguicidas organofosforados en muestras de agua subterránea. | 54 |
| Cuadro 14. Análisis de plaguicidas organoclorados en muestras de suelo. | 55 |
| Cuadro 15. Incidencia de plaguicidas organofosforados en suelos..... | 57 |
| Cuadro 16. Niveles máximos de contaminantes permisibles de plaguicidas en suelos según la EPA, (1990). | 61 |
| Cuadro 17. Retención de 4-4' DDD en suelo. | 88 |
| Cuadro 18. Retención de Aldrín en suelo. | 90 |
| Cuadro 19. Retención de forato en suelo..... | 93 |
| Cuadro 20. Retención de dimetoato en suelo. | 95 |

| | |
|--|------------|
| Cuadro 21. Analitos por grupo orgánico..... | 112 |
|--|------------|

INDICE DE ANEXOS

| | |
|--|------------|
| ANEXO 1. PREPARACIÓN DE SOLUCIONES ESTÁNDAR PARA CALIBRACIÓN..... | 112 |
| ANEXO 2. CURVAS DE CALIBRACIÓN DE LOS ANALITOS..... | 113 |
| ANEXO 3. IDENTIFICACIÓN DE ORGANOCORADOS EN SUELOS..... | 115 |
| ANEXO 4. IDENTIFICACIÓN DE ORGANOFOSFORADOS EN SUELOS | 116 |
| ANEXO 5. CONCENTRACIÓN DE 4-4' DDD EN LA FASE ACUOSA EN FUNCIÓN DEL TIEMPO Y NORMALIZACIÓN DE VALORES..... | 117 |
| ANEXO 6. EXPERIMENTO BATCH DE ALDRÍN. CONCENTRACIÓN POR RÉPLICA Y POR TIEMPO Y NORMALIZACIÓN DE VALORES..... | 117 |
| ANEXO 7. EXPERIMENTO BATCH DEL FORATO. CONCENTRACIÓN POR RÉPLICA Y POR TIEMPO Y NORMALIZACIÓN DE VALORES..... | 118 |
| ANEXO 8. EXPERIMENTO BATCH DE DIMETOATO. CONCENTRACIÓN POR RÉPLICA Y POR TIEMPO Y NORMALIZACIÓN DE VALORES..... | 118 |

RESUMEN

En el estudio del transporte de contaminantes en sistemas subterráneos, la expresión principal de flujo está basada en el movimiento del agua, sin embargo una parte importante es la retención o sorción que algunos suelos pueden presentar en este transporte. En la Riviera Maya, los plaguicidas son utilizados para mantener la calidad de céspedes de campos de golf; los plaguicidas pueden ser transportados al acuífero debido a su movilidad y a las características hidrogeológicas de la Península de Yucatán. Se espera que los suelos de la zona de un club de golf de la Riviera Maya presenten el proceso de sorción de estos plaguicidas y con ello retrasar su llegada al acuífero.

La determinación de los plaguicidas se enfocó en el análisis de los grupos organoclorados y organofosforados para 14 muestras de agua subterránea así como de 11 muestras de suelo colectadas en un campo de golf y área aledaña. Los resultados indicaron la presencia de plaguicidas organoclorados y organofosforados en suelo, sin embargo solo se detectó la presencia de plaguicidas organofosforados en agua. En suelo, para organoclorados, el heptacloro tuvo mayor incidencia (5 /11), y el analito que reportó una mayor concentración fue el DDE con 8.73 mg/kg de suelo, mientras que del grupo organofosforados, el famphur fue el que tuvo mayor incidencia (4/11) y el paration-metil el que se encontró en mayor concentración con 23.31 mg/kg de suelo. Por otra parte, en agua solo se confirmó la presencia de plaguicidas organofosforados. Con base en estos resultados se realizaron isotermas de la cinética de sorción (método *batch*) con los organoclorados: aldrín y 4,4' DDD, los organofosforados: forato y dimetoato y con un suelo de la zona libre de estos compuestos. Los resultados indicaron que el suelo de la Riviera Maya tiene la capacidad de presentar sorción en función de las características combinadas de materia orgánica y textura (arcillas), así como de las características de hidrofobicidad de los plaguicidas. Se reportó que la sorción ocurre con mayor rapidez para el grupo de organoclorados, lo cual explica su ausencia en la matriz acuosa. De esta manera un suelo en la Riviera Maya con estas características puede retrasar la infiltración de plaguicidas al acuífero, por lo que sería adecuado recomendar el incremento del espesor de este tipo de suelos en donde se presentan campos de golf.

ABSTRACT

The main expression of the flow of contaminants through groundwater systems is based on the movement of water. However, an important part during this transport is the potential for retention or sorption that some soils may present. Golf courses at Riviera Maya use pesticides to maintain grass quality. These compounds can be transported into the aquifer due to their mobility and to the hydrogeological characteristics of the Yucatan Peninsula. It is expected that the sorption process of these pesticides will be present at soils of a golf club zone in the Riviera Maya and thereby delay their arrival to the aquifer.

The analysis focused on two groups of pesticides, organochlorine and organophosphorus, in 14 groundwater samples and 11 soil samples collected on a golf course and surrounding area at the Riviera Maya. The results indicated the presence of both groups of pesticides in soil. Within the organochlorines group, heptachlor reported the highest incidence (5/11), and DDE reported the highest concentration (8.73 mg/kg of soil). Within the organophosphorus group, famphur reported the highest incidence (4/11) and methyl parathion reported the highest concentration (23.31 mg/kg of soil). Moreover, only the presence of organophosphorus pesticides was confirmed in groundwater. Based on these results, sorption kinetics isotherms (*batch* method) were developed with two organochlorines (aldrin and 4,4' DDD), two organophosphates (phorate and dimethoate) and finally, with soil free of these compounds. The results indicated that the soil from the Riviera Maya has the capacity for sorption processes depending on the presence of organic matter, the texture (clay), and the hydrophobicity of pesticides. It was reported that sorption occurs faster for the organochlorine group, which explains its absence in the aqueous matrix. Thus, soil in the Riviera Maya with these characteristics will delay the infiltration of these groups of pesticides into the aquifer; also it would be appropriate to recommend the increase the thickness of this soil, where golf courses are built.

CAPITULO 1

1.1 INTRODUCCIÓN

El uso de sustancias químicas repercute en los diferentes compartimientos ambientales ya que estas son transportadas por diferentes mecanismos a los suelos y al agua e incluso a la atmósfera.

En consecuencia de la necesidad de prevenir la contaminación de suelos y aguas subterráneas se ha promovido un aumento de estudios sobre la interacción entre solutos y medio poroso, para entender los principales mecanismos del transporte de contaminantes (Candela *et al.*, 2003).

En los últimos años se ha incrementado la presencia de los Compuestos Orgánicos Persistentes (COPs) en el ambiente como lo demuestran los estudios realizados por Shomar, Müller y Yahya (2006), Schipper *et al.* (2008), Albert (1996), Polanco-Rodríguez *et al.* (2014), Cobos-Gasca *et al.* (2014), Metcalfe *et al.* (2011), Vargas (2015) entre otros, lo anterior, como resultado de las emisiones generadas por las actividades humanas (agrícola, industria, manufacturera e incluso turística). Debido a su persistencia y movilidad, los COPs están literalmente en todas partes del mundo, incluso en el Ártico, la Antártida y las islas remotas del Pacífico (PNUMA, 2003). Los COPs son un conjunto de compuestos fabricados artificialmente por el hombre que tienen una alta toxicidad y son capaces de ocasionar efectos adversos a la salud y al ambiente debido a que son persistentes, es decir, que pueden durar muchos años e incluso décadas antes de degradarse en otras formas menos peligrosas, se pueden evaporar y viajar grandes distancias por el aire y el agua y se acumulan en los tejidos grasos (PNUMA, 2003). Lo anterior ha incrementado la preocupación mundial pues sus concentraciones en el ambiente global no disminuirán a corto plazo, aunque su producción y uso disminuyan o cesen completamente (Albert, 1996).

Además de la persistencia, los COPs presentan otras propiedades fisicoquímicas que influyen en su comportamiento tales como la solubilidad en el agua, la presión de vapor, la constante de la ley de Henry (H), el coeficiente de partición octanol-agua (K_{ow}) y el coeficiente de partición carbono orgánico-agua (K_{oc}). Estas propiedades varían de manera muy amplia, dependiendo de la naturaleza de la molécula, por ejemplo hay compuestos orgánicos clorados de persistencia y toxicidad bajas y escasa movilidad

ambiental así como compuestos de baja solubilidad en agua, muy solubles en lípidos y de presión de vapor relativamente alta a las temperaturas ambientales más comunes, por lo que típicamente son semivolátiles, lo que les confiere la movilidad ambiental que los caracteriza (Albert, 1997). Si bien el grado de persistencia varía de un país a otro, todos los COPs son persistentes.

Los 12 COPs hasta ahora priorizados por el Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente (PNUMA) para su reducción y/o prevención de sus emisiones son del grupo de los organoclorados y esto incluye ocho plaguicidas, estos últimos son sustancias o mezcla de sustancias que se destinan a controlar cualquier plaga.

Los plaguicidas son catalogados en México en función a la persistencia en el ambiente como ligeramente persistentes: menos de cuatro semanas; poco persistentes: de cuatro a veintiséis semanas; moderadamente persistentes: de veintisiete a cincuenta y dos semanas; altamente persistentes: más de un año y menos de veinte o bien, permanentes: más de veinte años (CICOPLAFEST, 2004).

Si bien es difícil presentar un patrón preciso del uso de plaguicidas en diferentes regiones de México debido a la escasez de información sobre este aspecto y la dificultad en la obtención de la misma, se sabe que los mayores porcentajes de aplicación se realizan en las costas del país (González-Farías, 2003). En el año 1995, se estimó que de las 180 000 T de plaguicidas usados en México, el 76 % se destinó a la agricultura y un 3 % se destinó a la jardinería, lo cual representa 3540 T por año (González-Farías, 2003). Por otro lado, el crecimiento de los desarrollos turísticos, ha promovido el aumento de las áreas destinadas a la jardinería para los servicios hoteleros así como las crecientes superficies destinadas a campos de golf, los cuales se han convertido en un atractivo imprescindible en la industria del turismo residencial en todo el mundo, lo que implica un aumento en el porcentaje destinado a la aplicación de estos plaguicidas.

En México, actualmente existen 211 campos de golf (Hautè Golf Magazine, 2015), que cubren una superficie aproximada de 6,330 ha (Infogolf; 2009, citado en León García, 2009). Estos campos se encuentran por todo el país, pero la costa de Quintana Roo es una de las zonas más importantes, ya que cuenta con al menos 15 campos con una

superficie total aproximada de 500 ha (Mexican Caribbean Golf 2009, Infogolf; 2009, citado en León García, 2009).

El crecimiento en la demanda de esta actividad en la zona trae consigo el uso de los plaguicidas (insecticidas y herbicidas) para mantener la calidad de los céspedes; estos plaguicidas pueden contaminar el medio ambiente a través de la escorrentía y la lixiviación (Kendall *et al.*, 1992), lo que genera un alto riesgo al ambiente y a la salud del ser humano, todo esto debido a la exposición a trazas de estas sustancias a través de los alimentos y el agua potable (Margini *et al.*, 2002).

El acuífero de la Península de Yucatán se caracteriza por ser un acuífero cárstico costero, este tipo de acuíferos proveen el 25% del agua potable en el mundo (Ford y Williams, 2007). Debido precisamente a sus características cársticas, la zona costera noreste de la Península de Yucatán es parte de una plataforma plana de piedra caliza de relieve bajo que presenta cobertura mínima del suelo y rápida infiltración del agua de lluvia (Back, 1985), lo cual lo hace altamente vulnerable a la contaminación por infiltración. Por ello, la importancia de evaluar los principales mecanismos de transporte de contaminantes, así como su posible retardo en los suelos de la Riviera Maya; este conocimiento permitirá la protección del acuífero que es vulnerable debido a sus características hidrogeológicas.

El presente trabajo se organizó en cuatro capítulos. En el capítulo 1 se hace referencia a la temática de los COPs y su uso en campos de golf así como las características geológicas de la Península de Yucatán. En el capítulo 2 se abarca el estudio de una zona de desarrollo turístico situada en el norte del estado de Quintana Roo, en la Riviera Maya, la cual cuenta con un club de golf y grandes áreas de jardinería. En este se presentan las condiciones fisicoquímicas al igual que el estudio de plaguicidas en agua subterránea y suelo. El capítulo 3 trata de la evaluación de la sorción de los plaguicidas detectados, en muestras de suelo de la zona de estudio mediante el desarrollo de experimentos *batch* y en el capítulo 4 se discute de manera general los resultados obtenidos en este trabajo.

1.2. GENERALIDADES

1.2.1 COMPUESTOS ORGÁNICOS PERSISTENTES.

Los contaminantes orgánicos persistentes (COPs) son sustancias químicas orgánicas, normalmente hidrofóbicas. En los sistemas acuáticos y suelos se retienen fuertemente a los sólidos, materia orgánica en particular, evitando la fase acuosa (Jones y De Voogt, 1999). Por otro lado, de acuerdo al Convenio de Estocolmo (2008), los COPs se concentran en los organismos vivos a través de un proceso llamado bioacumulación esto quiere decir que aunque no son solubles en agua, los COPs se absorben fácilmente en el tejido graso, donde las concentraciones pueden llegar a ser magnificadas por hasta 70000 veces los niveles de fondo. En la cadena alimenticia, peces, aves rapaces, mamíferos y seres humanos se encuentran en lo más alto y de esta forma absorben las mayores concentraciones y cuando viajan, los COPs viajan con ellos. Como resultado de estos dos procesos, los COPs se pueden encontrar en las personas y los animales que viven en regiones como el Ártico, a miles de kilómetros de cualquier fuente importante de COPs. Además, esta extensa contaminación del medio ambiente y de organismos vivos incluye muchos productos alimenticios, lo que ha dado lugar a que muchas especies, incluyendo los seres humanos, hayan estado en exposición continua por períodos de tiempo que abarcan generaciones, resultando en efectos tóxicos crónicos.

Es importante destacar que los COPs son propensos a entrar en la fase gaseosa a temperaturas ambientales. Por lo tanto, pueden volatilizarse de los suelos, la vegetación y cuerpos de agua en la atmósfera y, por su resistencia a las reacciones de descomposición, viajar en el aire largas distancias antes de ser redepositados (Jones y De Voogt, 1999).

De acuerdo a la convención de Estocolmo, los COPs se encuentran enlistados en la siguiente clasificación (Cuadro 1), de un total de 25, solo 15 son considerados plaguicidas (aparecen en color rojo).

Cuadro 1. Compuestos orgánicos persistentes dentro de la Convención de Estocolmo.

| Anexo | Compuesto |
|------------------------------|---|
| A. Para su eliminación | <ol style="list-style-type: none"> 1. Aldrin 2. Clordina 3. Clorodecona 4. Dieldrin 5. Endrina 6. Heptacloro 7. Hexabromobifenil 8. Hexaclorodifenil éter y heptabromodifenil éter 9. Hexaclorobenceno (HCB) 10. Alfa hexaclorociclohexano 11. Beta Hexaclorociclohexano 12. Lindano 13. Mirex 14. Pentaclorobenceno 15. Bifenilos policlorados (PCB) 16. Endosulfan técnico y sus isómeros relacionados 17. Tetrabromodifenil éter y pentabromodifenil éter 18. Toxafeno |
| B. Para restricción | <ol style="list-style-type: none"> 1. DDT 2. Ácido perfluorooctanosulfónico, sus sales y Fluoruro de perfluorooctanosulfonilo |
| C. Producción no intencional | <ol style="list-style-type: none"> 1. Dibenzo p-dioxinas policloradas (PCDD) 2. Dibenzofuranos policlorados 3. Hexaclorobenceno (HCB) 4. Pentaclorobenceno 5. Bifenilos policlorados (PCB) |

Nota: Los compuestos considerados plaguicidas se encuentran señalados en rojo.

Entre las propiedades que inciden en la peligrosidad de las sustancias químicas resaltan aquellas que favorecen su movilización en el aire, como, por ejemplo, su presión de vapor que determina su volatilidad; su solubilidad en agua, que influye en su infiltración en el suelo hacia los mantos freáticos; su coeficiente de reparto octanol/agua, que permite conocer su capacidad de penetrar a través de las membranas biológicas y de acumularse en el tejido adiposo; así como su persistencia, que indica cual es la vida media de las sustancias en el ambiente conservando sus propiedades tóxicas (Cortinas, 2000).

1.2.1.1 PROPIEDADES FÍSICOQUÍMICAS.

Las propiedades químicas y físicas de los COPs se determinan por la estructura de la molécula y la naturaleza de los átomos presentes en la molécula. Estas características físicoquímicas permiten que estos compuestos se produzcan ya sea en fase de vapor o adsorbidos sobre partículas atmosféricas lo cual facilita su transporte a larga distancia a través de la atmósfera (El-Shahawi *et al.*, 2010).

En general, el uso de compuestos potencialmente tóxicos al ambiente y a la salud humana se ha dado en aplicaciones donde se busca una combinación de propiedades entre las que se cuentan: elevada resistencia y estabilidad mecánica y química; alta permitividad eléctrica; resistencia a la oxidación, al calor y al fuego (altas temperaturas de inflamación) y en algunos casos, afinidad por disolventes grasos. Los COPs pueden clasificarse en dos subgrupos: los hidrocarburos poliaromáticos y los hidrocarburos halogenados (Albert, 1997).

Los COPs suelen ser compuestos halogenados, y en su mayoría son clorados. Los hidrocarburos aromáticos generalmente son los más resistentes a la degradación y se han producido, empleado y liberado de una manera más amplia. Se ha observado que los derivados clorados son los más persistentes de todos los hidrocarburos halogenados debido a que los enlaces carbono-cloro son muy estables frente a la hidrólisis y a mayor el número de estos enlaces en la molécula, más elevada es la resistencia a la degradación por acción fotolítica o biológica (Ritter *et al.*, 1995).

1.2.1.2 IMPACTO AL AMBIENTE.

Se han encontrado COPs en todas las muestras ambientales procedentes de prácticamente todas las regiones del mundo que se han analizado con este objeto. Tal como ocurre con la mayoría de los contaminantes ambientales, en el caso de los COPs es muy difícil establecer la relación entre las enfermedades o alteraciones que se observen en una especie o ecosistema en especial y la exposición a un COP específico o un grupo de ellos en particular (Albert, 1997).

Los COPs se han relacionado con efectos significativos para el medio ambiente en una gran variedad de especies y prácticamente en todos los niveles tróficos. Si bien la intoxicación aguda por COPs está bien documentada, preocupan en particular los efectos perjudiciales asociados con la exposición crónica a concentraciones bajas en el medio ambiente (INECC, 2013).

Los COPs tienen una larga vida media biológica, facilitando de esta manera la acumulación de concentraciones unitarias aparentemente pequeñas durante períodos prolongados de tiempo. Para varios de estos contaminantes, hay algunas pruebas experimentales que indican que tal exposición acumulativa a un nivel bajo puede estar asociada con efectos no letales crónicos, entre ellos una posible inmunotoxicidad, efectos cutáneos, alteración del rendimiento reproductor y carcinogenicidad patente (INECC, 2013).

1.2.1.3 EFECTOS EN LA SALUD HUMANA.

Los seres humanos están expuestos a los COPs a través de los alimentos, siendo los más importantes los que son ricos en grasa (INECC, 2013).

La evidencia científica sugiere que algunos de los COPs tienen el potencial de causar efectos adversos significativos sobre la salud humana, tanto a nivel local y, a través de transporte a larga distancia, a nivel regional y mundial (Ritter *et al.*, 1995). Para algunos COPs, en especial los plaguicidas, la exposición ocupacional y accidental a altos niveles es motivo de preocupación tanto para la exposición aguda y crónica. Esto es particularmente cierto en los países en desarrollo, donde las prácticas de seguridad e higiene así como las normas de aplicación, formulación, almacenamiento y transporte de fabricación son inadecuadas (Repetto y Baliga, 1996).

Una gama amplia de efectos adversos en diferentes órganos, aparatos y sistemas del ser humano se ha asociado con la exposición aguda o crónica a los COPs. Efectos como disfunciones inmunitarias, disfunciones neurológicas, disfunciones reproductivas, alteraciones hormonales, alteraciones del desarrollo, trastornos neuroconductuales y cáncer que han sido detectados a través de estudios de laboratorio y de campo en

animales silvestres, domésticos y en estudios clínicos y epidemiológicos en los seres humanos. Los datos de campo y los de estudios epidemiológicos coinciden con los resultados de los estudios experimentales y los confirman (Albert, 1996).

Tal como ocurre con los efectos sobre el ambiente, ha sido muy difícil establecer las relaciones causa-efecto entre la exposición humana a los COPs y la incidencia de enfermedades. Esto se debe a que, al igual que las especies silvestres, los humanos están expuestos a una amplia gama de contaminantes ambientales, por lo común de manera simultánea.

1.2.2 PLAGUICIDAS.

En México la autoridad que regula a los plaguicidas es la Comisión Intersecretarial para el Control del Proceso y Uso de Plaguicidas, Fertilizantes y Sustancias Tóxicas (CICOPLAFEST).

Según información de esta institución, se denomina plaguicida a cualquier sustancia o mezcla de sustancias que se destine a controlar una plaga, incluyendo los vectores de enfermedades humanas y de animales, así como las especies no deseadas que causen perjuicio o que interfieran con la producción agropecuaria y forestal. Otros ejemplos, son las plagas que causan daño durante el almacenamiento o transporte de los alimentos u otros bienes materiales, así como las que interfieran con el bienestar del hombre y de los animales. Se incluyen en esta definición las sustancias defoliantes y las desecantes.

La legislación mexicana, la NOM 127-SSA1-1994 "SALUD AMBIENTAL, AGUA PARA USO Y CONSUMO HUMANO-LIMITES PERMISIBLES DE CALIDAD Y TRATAMIENTOS A QUE DEBE SOMETERSE EL AGUA PARA SU POTABILIZACION", regula el uso de ocho plaguicidas organoclorados únicamente (Cuadro 2).

Cuadro 2. LMP de plaguicidas en µg/L, según la NOM-127-SSA1-1997.

| Analito | LMP |
|--|------------|
| Aldrín y dieldrín (separados o combinados) | 0.03 |
| Clordano (total de isómeros) | 0.30 |
| DDT (total de isómeros) | 1.00 |
| Gamma-HCH (lindano) | 2.00 |
| Hexaclorobenceno | 0.01 |
| Heptacloro y epóxido de heptacloro | 0.03 |
| Metoxicloro | 20.00 |
| 2,4 – D | 50.00 |

1.2.2.1 PLAGUICIDAS EN CAMPOS DE GOLF.

El uso de plaguicidas por acre en los campos de golf ha sido reportado como equivalente e incluso en ocasiones, superior al utilizado para cultivos agrícolas (Jaffe *et al.*, 1991, citado en Lewis *et al.*, 2001). Un campo de golf requiere un promedio de 1500 kilos de fertilizantes, plaguicidas y herbicidas al año (Vigna, 2008).

Además, las aplicaciones de estos contaminantes potenciales son más frecuentes en las zonas que se caracterizan por la alta precipitación anual (Lewis *et al.*, 2001). En algunos de los campos de golf de la Riviera Maya se aplican los siguientes plaguicidas (Cuadro 3).

Cuadro 3. Plaguicidas utilizados en algunos campos de golf de la Riviera Maya.

| Campo de golf | Insecticidas | Herbicidas | Fungicidas | Referencia |
|----------------------------|--|---------------------------|---|-------------------------------|
| Puerto Aventuras Golf Club | Insecticidas chlorpyrifos, glyphosate y aldicarb | 2,4 D, dicamba y atrazine | Tebucanazole, chlorotalonil, quintozene | |
| Moon Palace Golf Club | Productos marca PHC (tecnología microbiana) México | | | Plant Health Care, Mex. 2006. |
| Playacar Golf Club | Productos marca PHC (tecnología microbiana) México | | | Plant Health Care, Mex. 2006. |

La Riviera Maya tiene siete de los veintidos campos de golf del estado (Cuadro 4).

Cuadro 4. Clubs de golf en la Riviera Maya, longitud y su ubicación.

| Club | Longitud (Metros) | Ubicación | | Referencia |
|----------------------------------|-------------------|---------------|---------------|--|
| | | Latitud | Longitud | |
| El Manglar | 2923 | 20°46'0.09"N | 86°57'23.79"O | Golfnow, 2015 |
| Riviera Maya Golf Club | 2672.79 | 20°22'45.71"N | 87°19'56.21"O | Bahia Principe Residences & Golf, 2015 |
| El Camaleón Mayakoba | 6649.52 | 20°41'13.76"N | 87° 1'52.24"O | Golf Playa del Carmen.com, 2015 |
| Grand Coral Riviera Maya | 6422.75 | 20°39'48.42"N | 87° 2'45.17"O | Grand Coral Golf Riviera Maya, 2015 |
| Iberostar Playa Paraiso | 6440.12 | 20°45'55.75"N | 86°58'12.58"O | Golf Playa del Carmen.com, 2015 |
| Hard Rock Golf Club Riviera Maya | 6217.92 | 20°36'46.70"N | 87° 5'17.78"O | Golf Playa del Carmen.com, 2015 |
| Puerto Aventuras Golf Club | 6532.47 | 20°30'13.56"N | 87°13'22.70"O | Golfnow, 2015 |

1.2.3 TRANSPORTE DE CONTAMINANTES EN LA ZONA NO SATURADA.

La disipación y degradación de los plaguicidas se lleva a cabo principalmente en el suelo. A pesar de que el objetivo de su aplicación son los cultivos o las malezas, ocurre una significativa volatilización, y el depósito restante, eventualmente será lavado por la lluvia hacia el interior del suelo, será desplazado al mismo por medio de las plantas o bien incorporado al suelo por los residuos de los cultivos. Una vez que se encuentra en el suelo, las moléculas de los plaguicidas se particionan entre las fases acuosa y sólida del suelo (Wauchope *et al.*, 2002).

En suelos estructurados, el flujo en macroporos a menudo causa una rápida lixiviación no uniforme a través de flujos preferenciales, donde una fracción del

contaminante se filtra al agua subterránea antes de que pueda degradarse o ser sorbido por el suelo (Köhne *et al.*, 2009).

La filtración de plaguicidas a través de la zona vadosa al agua subterránea es un proceso complejo controlado por una serie de condiciones tanto del suelo como ambientales. De acuerdo con esto, los modelos del destino de plaguicidas representan una variedad de procesos incluyendo el flujo de agua del suelo, el transporte de solutos, el transporte de calor, la sorción de plaguicidas, la transformación y la degradación, la volatilización, la sorción por el cultivo, y la escorrentía superficial (Köhne *et al.*, 2009). La fuerza y grado de las reacciones de sorción, son gobernadas por las características químicas y físicas de los suelos y de los plaguicidas involucrados (Spark y Swift, 2002).

Las fases principales entre las cuales ocurre la partición de los compuestos son la solución acuosa misma, la materia orgánica, superficies minerales y tejidos biológicos (Barbash, 2014).

1.2.4 CARACTERÍSTICAS GEOLÓGICAS DE LA PENÍNSULA DE YUCATÁN.

La geología de la Península de Yucatán consiste de una topografía cárstica altamente permeable. El agua de lluvia se filtra rápidamente a través del sustrato poroso en el nivel freático. Está formada de rocas sedimentarias que abarcan del Mesozoico al Cenozoico (Bauer-Gottwein *et al.*, 2011), esta potente secuencia subyace en la mayor parte de los estados peninsulares de Yucatán, Quintana Roo y Campeche (Bonet y Butterlin, 1962). Los espesores de los sedimentos del mesozoico, varían de 1,300 a más de 3,150 m (López Ramos, 1973).

Otra característica principal del relieve cárstico de la península son los cientos de dolinas, conocidas, localmente, como cenotes (Lugo-Hubp *et al.*, 1990), donde es posible identificar la presencia de agua.

De acuerdo a Lugo-Hubp *et al.* (1990), la plataforma de Yucatán es una de las estructuras geológicas y geomorfológicas más jóvenes de territorio mexicano. Además, la diferencia del relieve submarino en las márgenes del golfo y el Caribe es notable: en el

primero es pasiva, con plataforma continental amplia; en el segundo, activa, con grandes profundidades, 4000 m a pocos kilómetros de la costa. En ambos casos el margen continental se comporta igual: una planicie estructural sin accidentes.

La Península de Yucatán constituye una provincia hidrogeológica integrada principalmente por calizas y dolomías de alta permeabilidad; hacia la parte sur central de ésta se encuentran yesos y anhidritas (Perry *et al.*, 2009). La elevada precipitación pluvial, la gran capacidad de infiltración del terreno y la reducida pendiente topográfica favorecen la renovación del agua subterránea y propician que los escurrimientos superficiales sean nulos o de muy corto recorrido, al sur de la Península se manifiesta un drenaje incipiente que desaparece en resumideros o en cuerpos de agua superficial.

Gran parte de la precipitación pluvial se infiltra al subsuelo a través de flujos preferenciales los cuales se producen en un intervalo de escalas: en zonas de fractura a escala regional (~10-100s de kilómetros), grandes conductos de disolución (~1-10s de kilómetros) y fracturas a pequeña escala y conductos de disolución (~10s de metros) (Bauer-Gottwein *et al.*, 2011).

El nivel freático presenta un gradiente hidráulico (2 cm/km) cuyo límite costero refleja un control por el nivel del mar y, en menor medida, por la recarga de la precipitación anual de 500 a 1500 mm (CNA, 1990).

1.2.4.1 CARACTERÍSTICAS GEOLÓGICAS DE QUINTANA ROO.

Quintana Roo está situado en la porción sureste de la República Mexicana, entre los paralelos 17° 54' y 21° 36' de latitud norte, y entre los meridianos 86° 45' y 89° 10' de longitud oeste y ocupa una superficie de 50 212 km² (CNA, 1990).

El margen geológico de Quintana Roo, está formado por rocas sedimentarias que fueron originadas en el mesozoico (CNA, 1990). Las rocas más antiguas son calizas dolomitizadas, silicificadas y recristalizadas, de coloración clara y con delgadas intercalaciones de margas y yeso; datan del Cenozoico.

Sedimentos arcillosos y depósitos evaporíticos rellenaron las depresiones en los últimos 23 Ma, variando su espesor entre 10 y 140 m. Las rocas más jóvenes (menos de

1.5 Ma), afloran en áreas dispersas: coquinas, calizas y depósitos de litoral de arenarcilloso en la faja costera: material residual arcilloso y calichoso, producto de alteración, de espesor reducido, en la áreas interiores. Las rocas presentan una disposición prácticamente horizontal en toda la entidad, excepto en las inmediaciones del Río Hondo, donde se encuentra plegadas, y en la porción meridional de aquella, donde la continuidad de los estratos es interrumpida por fallas normales que dan al terreno configuración escalonada. Las fallas tienen longitud de varios kilómetros y se manifiestan en escarpes con desnivel de 10 a 100 m; algunas de ellas han originado fosas, gradualmente convertidas en pantanos, lagos y lagunas, siendo la mayor de ellas la Laguna de Bacalar.

1.2.5 CARACTERÍSTICAS DE LOS SUELOS DE LA PENÍNSULA DE YUCATÁN.

Las características distintivas de las capas de suelo y carbonato superficial de la Península de Yucatán afectan fuertemente la evapotranspiración, la infiltración de las aguas subterráneas y la recarga. Aunque la exposición de la roca en Yucatán es casi completa en algunas zonas, la estratigrafía detallada no es muy conocida, en gran parte debido a la extensa alteración de roca superficial. El resultado de esta alteración es una capa superficial casi impermeable de caliche de hasta 3 metros m de espesor que cubre gran parte del norte de la península (Perry *et al.*, 2002).

Esta capa de caliche, llamada "caparazón" atribuye su formación a la recristalización de aragonita y a la calcita rica en magnesio para formar un mineral más estable, la cual disminuye la permeabilidad del material (Quiñones y Allende, 1974, en Perry *et al.*, 2003), sobre esta capa se pueden formar suelos. En la Península de Yucatán, el espesor máximo de los suelos es de 1.20 m (Gaona-Vizcayno *et al.*, 1980). De acuerdo a Bautista (2011), la Península de Yucatán es una región conformada por cuatro subregiones con base en los ambientes y al interior de esas subregiones hay 36 sistemas o paisajes geomorfológicos identificados, en primera instancia, con base en el modelo digital de elevación, imágenes de radar e imágenes satelitales multiespectrales. Las subregiones son las siguientes.

Subregión litoral. Se localiza en el borde externo continental, en una transición entre el continente y el océano. Se forma de los sedimentos continentales y marinos, retrabajados por las olas, las mareas y la deriva litoral.

Subregión fluvio-palustre. Reconocido en las planicies bajas acumulativas, con inundación periódica, presentando procesos de hidromorfismo en los suelos.

Subregión cárstica. Es la más representativa de la Península de Yucatán, presenta una combinación entre la actividad neotectónica y los patrones de disolución que dan origen al relieve cárstico. El relieve cárstico se debe al proceso de disolución diferencial por el agua de las rocas caliza, dolomita, yeso y sal, subsuperficiales y subterráneas. El relieve en su conjunto es considerado del tipo carst de mesa por el predominio de estructuras tabulares monoclinales, organizado en planicies estructurales a diferentes niveles altitudinales de 20 a más de 200 m.s.n.m.

Subregión cárstica-tectónica. Comprende un lomerío alto y la montaña, ambas fueron originadas por las fallas de Ticul y Sayil y presenta un escarpe tectónico inactivo.

En la Península de Yucatán dominan las asociaciones con suelos poco profundos o Leptosoles, de reciente formación, y Cambisol crómico que son suelos de escaso grado de desarrollo pedogenético. Los suelos de mayor extensión son los Leptosoles rendzicos y líticos (67%) en las zonas cársticas; Gleysoles (15.5%) en las zonas costeras; Luvisoles (4.44%) en planicies cársticas; Vertisoles (3.02%) al sur y al noreste; Solonchak en las zonas costeras, Regosoles e Histosoles en el litoral y planicies costeras principalmente (Bautista *et al.*, 2012).

1.2.5.1 SUELOS PREDOMINANTES EN QUINTANA ROO.

Los sedimentos superficiales en Quintana Roo son irregulares y delgados con terra rosa o suelos rojos, en ambientes cársticos pueden ser Leptosoles, Cambisoles, Luvisoles, Nitisoles y Vertisoles crómicos y suelos orgánicos presentes en la superficie de la tierra (Gmitro, 1986). Consecuentemente hay una rápida infiltración de recarga

meteórica en una superficie altamente fracturada que se drena al acuífero cárstico costero (Isphording, 1974, en Cambesis y Coke, 2013).

En Quintana Roo se encuentran presentes 12 de los 32 grupos de suelos que hay en México, de acuerdo a la clasificación Base Referencial Mundial del Recurso Suelo (WRB) (INEGI, 2008b, citado en Fragoso, 2015) (Figura 1).

Los leptosoles se encuentran presentes en el 77.1% de la superficie del Estado, seguido de los Phaeozems en el 7.3 %, Vertisoles en el 6.7 %, Gleysoles en el 4.5 %, Luvisoles en el 1.4 % y Solonchaks en 1.2 %, en tanto que los Arenosoes, Regosoles, Histosoles, Nitisoles, Cambisoles y Fluvisoles, representan un porcentaje del 1.7 % (INEGI, 2008b, citado en Fragoso, 2015). A continuación se detallan las características de cada suelo en el estado.

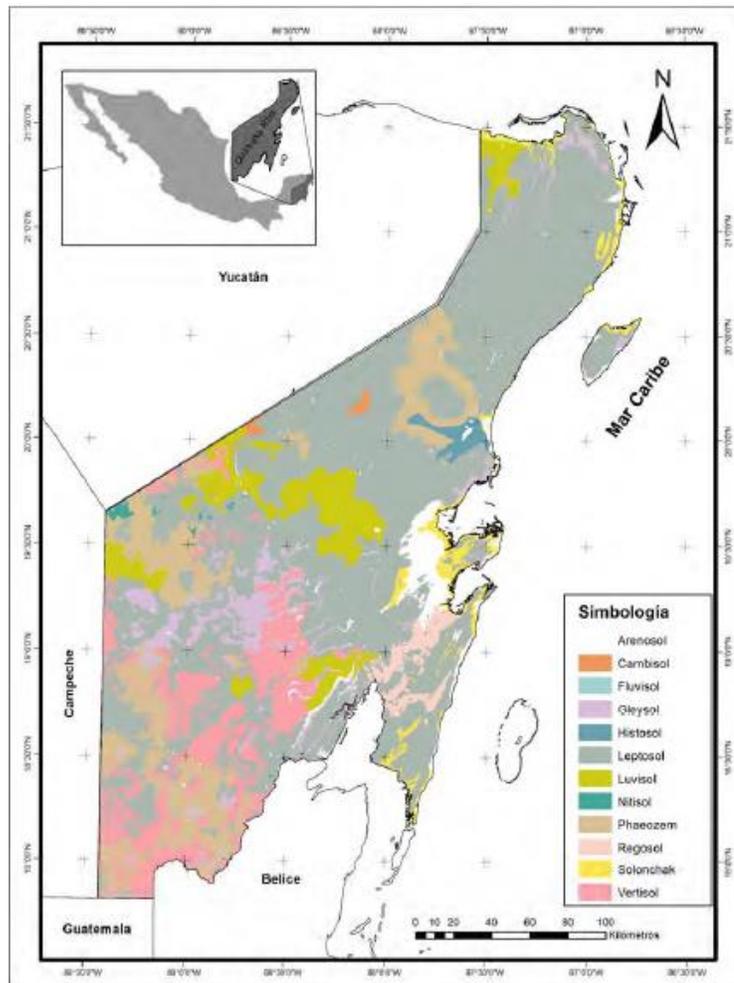


Figura 1. Tipos de suelos del estado de Quintana Roo (Tomado de Frago, 2015).

Leptosoles. Los Leptosoles son suelos muy someros sobre roca continua y suelos extremadamente gravillosos y/o pedregosos (WRB, 2007). Contienen una limitada profundidad por roca continua dentro de los 25 cm de la superficie del suelo; o presentan menos de 20 por ciento (en volumen) de tierra fina promediada en una profundidad de 75 cm de la superficie del suelo o hasta roca continua, lo que esté a menor profundidad.

En Quintana Roo se encuentran Leptosoles húmicos (rendzicos) cuya profundidad está entre los 10 y los 25 centímetros; Leptosoles humico (líticos) de muy poca profundidad que va desde unos pocos centímetros a los 10 como máximo. En Yucatán hay una gran variedad de calificadores para los Leptosoles dominando los líticos, hiperesqueléticos y rendzicos. Estos suelos se encuentran asociados a Cambisoles,

Regosoles, Calcisoles, Luvisoles e Histosoles (Bautista y Palacio, 2011). Los leptosoles se distribuyen en todo el territorio Estatal, y dominan en la región norte y centro (Fragoso, 2015). El grupo predominante, abarca 58.8 % de la entidad, principalmente en los municipios de Solidaridad, Benito Juárez, y la parte norte de Felipe Carrillo Puerto (Tello, 2011).

Phaeozems. Son suelos oscuros ricos en materia orgánica; del griego *phaios*, oscuro, y ruso *zemlja*, tierra. Acomodan suelos de pastizales relativamente húmedos y regiones forestales en clima moderadamente continental. Tienen horizonte superficial oscuro, rico en humus y Pueden o no tener carbonatos secundarios pero tienen alta saturación con bases en el metro superior del suelo (WRB, 2007).

En la Península de Yucatán los calificadores son: léptico, lúvico, calcárico, hiposódico, esquelético, crómico y gléyico.

Al igual que el grupo de los Leptosoles, lo podemos encontrar en todos los municipios del Estado de Quintana Roo, como suelo dominante de la unidad o asociado con otros grupos (Tello, 2011), sin embargo se ubican principalmente en el occidente del Estado, en las zonas con mayor relieve, normalmente se encuentran asociados con los Leptosoles y Vertisoles (Fragoso, 2015).

Suelos aptos para la agricultura, por la fertilidad natural que poseen lo que hace que produzcan buenas cosechas. En Yucatán y Campeche el principal uso que se les da es en el cultivo de maíz, mientras que en Quintana Roo presentan cobertura vegetal de selva mediana subperennifolia (Bautista y Palacio, 2011).

Vertisoles. Son suelos que tienen un horizonte vértico que comienza dentro de los 100 cm de la superficie del suelo; y, después que los primeros 20 cm han sido mezclados, tienen 30 % o más de arcilla entre la superficie del suelo y el horizonte vértico en todo el espesor; y, grietas que se abren y cierran periódicamente (WRB, 2007).

En los tres estados de la Península de Yucatán hay Vertisoles. En Quintana Roo hay Vertisoles humigleyicos; Vertisoles gipsyglyeyicos con material Yeso como material

parental; Vertisoles hiposaligleyicos; Vertisoles cálcicos (Bautista y Palacio, 2011). Se ubican principalmente en la zona sur y sureste, en dónde se encuentran importantes áreas dedicadas a la agricultura (Fragoso, 2015), principalmente en el municipio Othón P. Blanco, en la zona cañera, por lo general en las partes planas (Tello, 2011). Otros cultivos en los que se utilizan son el sorgo, maíz y arroz. En condiciones naturales presentan una cubierta vegetal de selva baja subperennifolia (Bautista, 2012).

Gleysoles. Son suelos que tienen dentro de 50 cm de la superficie del suelo mineral una capa de 25 cm o más de espesor, que tiene condiciones reductoras en algunas partes y un patrón de color gléyico en todo el espesor o el 60 % o más del espesor completo del suelo cuando la roca continua o una capa cementada o endurecida comienza entre 25 y 50 cm de la superficie del suelo (WRB, 2007).

Los Gleysoles son suelos de humedales que, a menos que sean drenados, están saturados con agua freática por períodos suficientemente largos para desarrollar un característico patrón de color gléyico. Este patrón está esencialmente hecho de colores rojizos, parduzcos o amarillentos en la cara de los agregados y/o en la capa o capas superficiales del suelo, en combinación con colores grisáceos/azulados en el interior de agregados y/o más profundo en el suelo.

Los Gleysoles se localizan en los tres estados de la Península de Yucatán. Los tenemos en las partes bajas del relieve cercanas a las costas en los tres estados pero también se encuentran en las partes de mayor altitud, en los lomeríos y en las montañas en zonas de baja permeabilidad. En Quintana Roo hay Gleysoles húmico, se forman en las partes bajas donde se acumula agua, normalmente presentan un color gris y cuando están saturados de agua se tornan azules o verdosos, al secarse manchan de rojo, tal es el caso de la zona agrícola de Nicolás Bravo (Bautista y Palacio, 2011) al igual que en las zonas de inundación cerca de las zonas costeras del norte y en el centro del estado (Fragoso, 2015).

Luvisoles. Los Luvisoles son suelos que tienen mayor contenido de arcilla en el subsuelo que en el suelo superficial como resultado de procesos pedogenéticos

(especialmente migración de arcilla) que lleva a un horizonte subsuperficial árgico. Los Luvisoles tienen arcillas de alta actividad en todo el horizonte árgico y alta saturación con bases a ciertas profundidades (WRB, 2007).

En Quintana Roo, hay Luvisoles humiprofúndicos y Luvisoles humiendolépticos (Bautista y Palacio, 2011). Son principalmente de color rojo, se ubican como manchones en el norte, en el Municipio de Lázaro Cárdenas, en el centro y en el sur, son suelos con uso agrícola y forestal (Fragoso, 2015).

Solonchak. Los Solonchaks son suelos que tienen alta concentración de sales solubles en algún momento del año. Tienen un horizonte sálico que comienza dentro de 50 cm de la superficie del suelo (WRB, 2007).

En la península de Yucatán se localiza principalmente en la subregión litoral y en la fluvio-palustre. En el estado de Quintana Roo en la Costa Baja desde Tulum pasando por Punta Herrero, Mahahual hasta la ciudad de Chetumal en el municipio de Othón P. Blanco.

Los Solonchak se encuentran asociados a Gleysoles, Leptosoles e Histosoles, principalmente. En áreas bajas que presentan un nivel freático somero, la acumulación de sales es más fuerte en la superficie del suelo que donde el nivel freático es profundo.

Los Solonchak localizados en las costas o en la subregión fluvio-palustre, generalmente se encuentran desprovistos de vegetación cuando son hipersálicos o con vegetación de mangle y herbáceas halófitas con escaso crecimiento cuando la salinidad no es extrema (Bautista y Palacio, 2011).

Arenosoles. Comprende suelos arenosos, incluyendo tanto suelos desarrollados en arenas residuales después de la meteorización *in situ* de sedimentos o rocas ricas en cuarzo, y suelos desarrollados en arenas recién depositadas tales como dunas en desiertos y tierras de playas (WRB, 2006).

Los Arenosoles presentan textura gruesa y se ubican en las costas del extremo norte, en el centro, en la zona de las Bahías y en Mahahual (Fragoso, 2015).

Regosoles. Suelos débilmente desarrollados en material no consolidado; del griego rhexos, manta. Los Regosoles son suelos minerales muy débilmente desarrollados en materiales no consolidados que no tienen un horizonte mólico o úmbrico, no son muy someros ni muy ricos en gravas (Leptosoles), arenosos (Arenosoles) o con materiales flúvicos (Fluvisoles) (WRB, 2011).

En Quintana Roo, los Regosoles se encuentran, por lo regular, muy cerca de las costas y unos pocos que podríamos catalogar como inclusiones al interior de la misma por el hecho de ser suelos que no clasifican en otro grupo, la mayor parte de ellos se localiza desde Xcalak hasta la Bahía de la Ascensión.

Los Regosoles de la Península de Yucatán presentan una mezcla de Vegetación de Manglar con Vegetación de Tular o Vegetación de Tular con vegetación de Manglar achaparrado, Petenes y una pequeña parte con vegetación halófila. Las texturas gruesas hacen que la fertilidad sea limitada, la infiltración muy rápida y la retención de humedad muy baja. En estos suelos es necesario utilizar riego para establecer parcelas productivas (Bautista y Palacio, 2011).

Histosoles. Los Histosoles se encuentran en todas las altitudes, pero la gran mayoría ocurren en tierras bajas. Recibe nombres comunes como suelos de turba, suelos de lodo, suelos de pantanos y suelos orgánicos. Los Histosoles comprenden suelos formados en material orgánico (WRB, 2006):

Presentan cobertura vegetal de manglar, tular y popal. También se les localiza en comunidades vegetales endémicas de la Península de Yucatán llamadas los petenes. En ellos crecen islas de vegetación de árboles característicos de la selva mediana subperennifolia, la cual está rodeada de vegetación de tular, saibadal y mangle (sin formar parte de ellos) (Bautista y Palacio, 2011).

Nitisoles y Cambisoles. Los Nitisoles son suelos rojos tropicales profundos, bien drenados, con límites difusos entre horizontes y un horizonte subsuperficial con por lo menos 30 por ciento de arcilla y estructura en bloques angulares moderada a fuerte con

elementos que fácilmente se deshacen en los característicos elementos brillantes, de bordes planos o nuciformes. La meteorización es relativamente avanzada pero los Nitisoles son mucho más productivos que la mayoría de los otros suelos rojos tropicales (WRB, 2011)

Los Cambisoles combinan suelos con formación de por lo menos un horizonte subsuperficial incipiente. La transformación del material parental es evidente por la formación de estructura y decoloración principalmente parduzca, incremento en el porcentaje de arcilla, y/o remoción de carbonatos (WRB, 2006).

Como se localiza en diversos ambientes y posee diversas características químicas, físicas, minerales y biológicas, los usos del Cambisol son también diversos. De manera general, son suelos de buena calidad agrícola manejados de manera intensiva. Los Cambisoles eútricos son los más productivos.

Los Cambisoles vérticos y Cambisoles háplicos calcáricos de planicies aluviales en las zonas secas, bajo condiciones de riego son utilizados en la producción de alimentos. En planicies cársticas onduladas o en el nivel de base de los lomeríos los cambisoles son utilizados en una amplia variedad de cultivos perennes (Bautista y Palacio, 2011). La presencia de estos suelos, al igual que los nitisoles es escasa en el estado de Quintana Roo y las áreas en las que se encuentran es en la parte centro, cerca de los límites con el Estado de Yucatán (Fragoso, 2015).

Fluvisoles. Los Fluvisoles acomodan suelos azonales genéticamente jóvenes, en depósitos aluviales (WRB, 2006). Son el grupo con menor presencia en el Estado, el área ocupada por este grupo de suelo se ubica en el los alrededores de la Laguna Chichankanab, en el Municipio de José María Morelos (Fragoso, 2015).

1.3 PREGUNTA DE INVESTIGACIÓN

¿Es posible que los suelos presentes en las zonas de campos de golf puedan retardar el transporte de los contaminantes orgánicos (plaguicidas) al agua subterránea?

1.4 HIPÓTESIS

El incremento de campos de golf en la Riviera Maya repercute en el uso de plaguicidas para mantener la calidad de los céspedes, los cuales, dadas las características del sistema cárstico de la Península de Yucatán, se infiltrarían afectando el agua subterránea. Se espera que los suelos de la zona de un club de golf presenten el proceso de sorción de estos plaguicidas y con ello retrasen su llegada al acuífero.

1.5 OBJETIVO GENERAL

Evaluar el proceso de sorción de plaguicidas utilizados para el mantenimiento en campos de golf de la Riviera Maya, durante su transporte en suelo y agua.

1.6 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Identificar los plaguicidas presentes en los compartimientos ambientales de una zona de campo de golf de la Riviera Maya:

- A) suelo, y
- B) agua,

2. Determinar la capacidad de sorción de los suelos reconocidos de la zona de campo de golf de la Riviera Maya.

1.7 REFERENCIAS

- Albert, L.A. (1996). Persistent Pesticides in Mexico, en: Reviews of Environmental Contamination and Toxicology, Ware, G.W. (Ed.). Springer New York. pp. 1-44.
- Albert, L. A. (1997). Compuestos Orgánicos Persistentes, en Introducción a la Toxicología Ambiental, Albert, L. A. (Ed.). Centro Panamericano de Ecología Humana y Salud; Organización Panamericana de la Salud; Organización Mundial de la Salud. México. pp. 333-358.
- Back, W. (1985). "Part III: Hydrogeology of the Yucatan", en: Geology and Hydrogeology of the Yucatan and Quaternary Geology of Northeastern Yucatan Peninsula, W. C. Ward, A. E. Weidie, W. Back (Eds.). New Orleans Geological Society, Nueva Orleans. pp. 99-124.
- Bahia Principe Residences & Golf (2015). Riviera Maya Golf Club. Actualizado en 2015 Disponible en: <http://www.bahiaprinciperivieramayagolf.com/golf> [Acceso 03 noviembre 2015].
- Barbash, J. E. (2014). 11.15 - The Geochemistry of Pesticides, en *Treatise on Geochemistry (Second Edition)*, Holland, H., Turekian, K. (Eds), Oxford: Elsevier. pp. 535-572.
- Bauer-Gottwein, P., B. Gondwe, G. Charvet, L. Marín, M. Rebolledo-Vieyra y G. Merediz-Alonso (2011). "Review: The Yucatán Peninsula Karst Aquifer, Mexico." *Hydrogeology Journal* 19(3), 507-524.
- Bautista, F. y G. Palacio (2011). Parte III. Regionalización edáfica del territorio de México. Capítulo 24. Península de Yucatán, en Geografía de suelos de México, Krasilnikov, P., Jiménez, F.J., Reyna, T., García N.E. (Eds), Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Ciencias, México. pp. 355-406.
- Bonet y Butterlin (1962). Stratigraphy of the northern part of the Yucatan Peninsula. *New Orleans Geological Society*. 52-57.
- Candela L., S. Fabregat, M. Solé y R. L. Rodríguez-Pacheco (2003). Estudios cinéticos de transporte del herbicida 2,4-d en columnas de laboratorio. *Estudios de la Zona No Saturada del Suelo*. 105-112.

- Cambesis, P. y J. G. Coke (2013). Overview of the Controls on Eogenetic Cave and Karst Development in Quintana Roo, Mexico, en: Coastal Karst Landforms, Lacey, M. J. y Mylroie, J.E. (Eds.). Springer. EEUU. pp. 347-373.
- CICOPLAFEST (Comisión Intersectorial para el Control del Proceso y Uso de Plaguicidas, Fertilizantes y Sustancias Tóxicas), (2004). Catálogo de plaguicidas. [Online] (Actualizado 16 marzo 2015). Disponible en: <http://www.cofepris.gob.mx/AZ/Paginas/Plaguicidas%20y%20Fertilizantes/CatalogoPlaguicidas.aspx>. [Acceso marzo de 2016].
- CNA (Comisión Nacional del Agua), (1990). Sinopsis Geohidrológica del Estado de Quintana Roo, Comisión Nacional del Agua, México, D.F.
- Cobos-Gasca, V., R. Barrientos Medina, J. Navarro Alberto, J. Rendón-von Osten (2014). "Plaguicidas Organoclorados: Contaminantes Persistentes En Cenotes De Yucatán." *Bioagrobiencias* 7:24-27.
- Cortinas de Nava, C. (2000). *Características de peligrosidad ambiental de plaguicidas*. Instituto Nacional de Ecología. México. 270 p.
- El-Shahawi, M. S., A. Hamza, A. S. Bashammakh y W. T. Al-Saggaf (2010). An overview on the accumulation, distribution, transformations, toxicity and analytical methods for the monitoring of persistent organic pollutants. *Talanta*, 80(5), 1587-1597.
- Ford, D. y P. D. Williams (2013). *Karst hydrogeology and geomorphology*. John Wiley & Sons Ltd. 576 p.
- Fragoso, P. (2015). Análisis Espacial de los Suelos de Quintana Roo con un Enfoque Geomorfoedafológico. Tesis de doctorado. Universidad de Quintana Roo. México. 153 p.
- Gaona-Vizcayno, S., T. Gordillo de Anda y M. Villasuso-Pino (1980). Cenotes, Karst Característico: Mecanismo De Formación. *Revista mexicana de ciencias geológicas*. 4(1), 32-36.
- Gmitro, D.A., 1986. The Interactions of Waters with Carbonate Rocks in Yucatan, Mexico. Tesis de maestría. Northern Illinois University. Estados Unidos. 111 p.

- Golfnow (2015). Puerto Aventuras Golf Club. Actualizado en enero 2015. Disponible en: <http://www.golfcancun.com/courses/puerto-aventuras/>. [Acceso 03 noviembre 2015].
- Golfnow (2015). El Manglar Golf Club at Vidanta Riviera Maya. Actualizado en enero 2015. Disponible en: <http://www.golfcancun.com/courses/el-manglar/> [Acceso 03 noviembre 2015].
- Golf Playa del Carmen.com (2015). Golf Club Iberostar Playa Paraiso. Disponible en: http://www.golfplayadelcarmen.com/golfclub_iberostar_playaparaiso_rivieramaya.htm. [Acceso 03 noviembre 2015].
- Golf Playa del Carmen.com (2015). Golf Club El Camaleon. Actualizado en 2015. Disponible en: http://www.golfplayadelcarmen.com/golfclub_elcamaleon_mayakoba_rivieramaya.htm. [Acceso 03 noviembre 2015].
- Golf Playa del Carmen.com (2015). Golf Club Playacar and SPA Changed its name to Hard Rock Golf Club Riviera Maya Actualizado en 2015. Disponible en: http://www.golfplayadelcarmen.com/golfclub_playacar_spa_rivieramaya.htm
- González-Farias (2003). Pesticides in the coastal zone of Mexico, en: Pesticide Residues in Coastal Tropical Ecosystems: Distribution, Fate and effects. Taylor, Milton D. Klaine Stephen J., Carvalho, Fernando P., Barcelo, Damia, Everaarts, Jan (eds.) CRC Press. Londres. pp. 311-337.
- Grand Coral Golf Riviera Maya (2015). GRAND CORAL GOLF RIVIERA MAYA. Actualizado en 2015. Disponible en: <http://www.grandcoralgolf.com/>. [Acceso 03 noviembre 2015].
- Hautè Golf Magazine, 2015. Campos de Golf en México [Online] (Actualizado 2015). Disponible en <http://www.golfmagazine.com.mx/Campos-Mexico.html> . [Acceso 09 marzo 2016].
- INECC (Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático), (2013). Contaminantes Orgánicos Persistentes (COPs). Actualizado 11 junio 2013. Disponible en: <http://www.inecc.gob.mx/sqre-temas/765-sqre-cop> [Acceso 09 noviembre 2015].

- Jones, K. C., y P. De Voogt (1999). "Persistent Organic Pollutants (Pops): State of the Science." *Environmental Pollution* 100(1), 209-21.
- Kendall, R. J., L. W. Brewer, R. R. Hitchcock y J. R. Mayer (1992). "American Wigeon Mortality Associated with Turf Application of Diazinon Ag500." *Journal of Wildlife Diseases* 28(2), 263-67.
- Köhne, J. M., S. Köhne y J. Šimůnek (2009). A review of model applications for structured soils: b) Pesticide transport. *Journal of Contaminant Hydrology*, 104(1), 36-60.
- León García, I. (2009). "Detección De Sphenophorus Venatus Vestitus Chittenden Y Manejo De *Spodoptera frugiperda* (J. E. Smith) Sobre Césped En Quintana Roo, México.". Colegio de Postgraduados.
- Lewis, M. A., S. S. Foss, P. S. Harris, R. S. Stanley y J. C. Moore (2001). Sediment chemical contamination and toxicity associated with a coastal golf course complex. *Environmental toxicology and chemistry*, 20(7), 1390-1398.
- López Ramos, E. (1973). Estudio Geológico De La Península De Yucatán. *Boletín Asociación Mexicana de Geólogos Petroleros* 25, 23-76.
- Lugo-Hubp, José (1990). El Relieve de la Península Mexicana. *Revista del Instituto de Geología*, 9(1), 82-111
- Margni, M., D. Rossier, P. Crettaz y O. Jolliet (2002). Life cycle impact assessment of pesticides on human health and ecosystems. *Agriculture, ecosystems & environment*, 93(1), 379-392.
- Metcalfe, C. D., P. A. Beddows, G. G. Bouchot, T. L. Metcalfe, H. Li y H. Van Lavieren (2011). Contaminants in the coastal karst aquifer system along the Caribbean coast of the Yucatan Peninsula, Mexico. *Environmental pollution*, 159(4), 991-997.
- Perry, E., G. Velazquez-Oliman y L. Marin (2002). "The Hydrogeochemistry of the Karst Aquifer System of the Northern Yucatan Peninsula, Mexico." *International Geology Review* 44(3), 191-221.
- Perry, E., G. Velezquez Oliman y R. A. Socki (2003). Hydrogeology of the Yucatan Peninsula, en *The Lowland Maya Area: Three Millenia at the Human-Wildland*

- Interface. Gómez-Pompa, A., Allen, M. F., Fedick, S. L., Jiménez-Osornio, J. (eds). Food Products Press, 115-38.
- Perry, E., A. Paytan, B. Pedersen, y G. Velazquez-Oliman (2009). Groundwater geochemistry of the Yucatan Peninsula, Mexico: constraints on stratigraphy and hydrogeology. *Journal of Hydrology*, 367(1), 27-40.
- Plant Health Care, Mex. (2006). Catálogo 2006-2007. (Recuperado el 16 julio 2014). Disponible en http://www.phcmexico.com.mx/pdfs/catalogos/golf_06_07.pdf.
- PNUMA (Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente), (2003). LIBERANDO AL MUNDO DE LOS COP: GUÍA AL CONVENIO DE ESTOCOLMO SOBRE CONTAMINANTES ORGÁNICOS PERSISTENTES. Boletín. Suiza. 18 p.
- Polanco-Rodríguez, A. G., J. A. Navarro Alberto, J. Solorio Sánchez, G. J. Mena Rejón, J. M. Marrufo Gómez y T. A. Del Valls Casillas (2014). Contamination by organochlorine pesticides in the aquifer of the Ring of Cenotes in Yucatán, México. *Water and Environment Journal*, 29(1), 140-150.
- Repetto, R., y S.S. Baliga (1996). Pesticides and the immune system: The public health risks. World Resource Institute, Washington. 104 p.
- Ritter, L., K.R. Solomon y J. Forget. (1995). *Contaminantes orgánicos persistentes. Informe sobre: aldrin, dieldrin, endrin, clordano, heptacloro, hexaclorobenceno, mirex, toxafeno, BPCs, dioxinas y furanos*. Programa Internacional de Seguridad de las Sustancias Químicas. Programa Interinstitucional para la Gestión Racional de las Sustancias Químicas de las Naciones Unidas.
- Schipper, P. N. M., M. J. M. Vissers y A. V. D. Linden (2008). Pesticides in groundwater and drinking water wells: overview of the situation in the Netherlands. *Water Science and Technology*, 57(8), 1277-1286.
- Shomar, B. H., G. Müller y A. Yahya (2006). Occurrence of pesticides in groundwater and topsoil of the Gaza Strip. *Water, Air, & Soil Pollution*, 171(1-4), 237-251.

- Stockholm Convention (2008). What are POPs?. Actualizado 2008. Disponible en: <http://chm.pops.int/TheConvention/ThePOPs/tabid/673/Default.aspx>. [Acceso 03 noviembre 2015].
- Spark y Swift (2002). Effect of soil composition and dissolved organic matter on pesticide sorption. *The Science of the Total Environment*, 298, 147–161.
- Tello, H. (2001). Suelos, en: Riqueza Biológica de Quintana Roo: Un análisis para su conservación. *Tomo 1*. Pozo, C. Armijo Canto, N., Calmé, S. (eds.). Conabio, ECOSUR, Gobierno del Estado de Quintana Roo y Programa de Pequeñas Donaciones (ppd). México. pp. 57-61.
- Vargas Hernández, A. (2015). Impacto de compuestos orgánicos persistentes (COP's) en la zona sur del acuífero de Quintana Roo, México. Tesis de maestría. Centro de Investigación Científica de Yucatán. 84 p.
- Vigna, A. (2008). "La Gran Mentira Del "Ecoturismo" en Centroamérica Y México". *Le Monde diplomatique* 4(1), 20-22.
- WRB (World Reference Base of Soil), (2007). Base Referencial Mundial del Recurso Suelo. Primera actualización 2007. Informes sobre Recursos Mundiales de Suelos No. 103. FAO, Roma. 117 p.
- Wauchope, R. D., S. Yeh, J. B. H. J. Linders, R. Kloskowski, K. Tanaka, B. Rubin y J. B. Unsworth (2002). Pesticide soil sorption parameters: theory, measurement, uses, limitations and reliability. *Pest Management Science*, 58(5), 419-445.

CAPÍTULO 2. CASO DE ESTUDIO

2.1 INTRODUCCIÓN

La Riviera Maya, es uno de los principales destinos turísticos mexicanos que en los últimos años ha crecido aceleradamente en cuanto su demografía, economía y afluencia turística (SECTUR y UQROO, 2014). Debido a este crecimiento gran cantidad de inversionistas han apostado por estos destinos turísticos, lo cual ha traído consigo un aumento de población, empleos, infraestructura y servicios. La presencia de estos agentes implica una amenaza a los recursos hídricos subterráneos por la presión en la disponibilidad pero también por la posibilidad de infiltración directa de contaminantes de la superficie (entre ellos los plaguicidas), al acuífero debido al transporte a través del sustrato poroso o bien por las entradas directas en los cenotes (Metcalf *et al.*, 2011). En esta zona, los plaguicidas son ampliamente utilizados para mantener la calidad de los céspedes y existe evidencia de que una vez aplicados estos compuestos en la superficie del suelo pueden ser transportados y contaminar rápidamente al agua subterránea pasando la zona no saturada del suelo (Johnson *et al.*, 1995 en Mirbagheri y Hashemi Monfared, 2009). Este potencial de los plaguicidas de contaminar depende tanto de las propiedades del suelo como de los mismos plaguicidas que afectan la movilidad y también su persistencia en el suelo (Pennel *et al.*, 1990; Singh *et al.*, 1989; citado en Yunus y Anwar, 2011).

De acuerdo a estudios realizados en agua subterránea de la Península de Yucatán por Metcalfe *et al.* (2001), Polanco-Rodríguez *et al.* (2014), Cobos-Gasca *et al.* (2014) y Vargas (2015), se ha encontrado presencia de plaguicidas considerados en el Convenio de Estocolmo para su eliminación y para su restricción (aldrin, clordano, endrin, heptacloro, alfa hexaclorociclohexano, beta hexaclorociclohexano, lindano, endosulfan técnico y sus isómeros relacionados y DDT). El Diario Oficial de la Federación clasificó, a partir del 19 de agosto de 1991 al DDT y los HCH (hexaclorociclohexanos) de uso restringido por su alto riesgo para la salud humana, su elevada persistencia y sus propiedades de bioacumulación así como el aldicarb, dicofol, forato, metoxicloro, mvinfos, paraquat, pentaclorofenol y quintozeno.

La elevada persistencia que presentan estos compuestos químicos en el ambiente (Capítulo I), principalmente del grupo de organoclorados, y la vulnerabilidad del sistema

subterráneo (debido a sus características cársticas), es de vital importancia determinar si existe presencia de estos contaminantes en el acuífero ya que este es la única fuente de abastecimiento de agua en el estado de Quintana Roo.

2.2 PRESENCIA DE PLAGUICIDAS EN AGUA

2.2.1 CONTEXTO INTERNACIONAL.

La contaminación del agua por plaguicidas es un tema de interés internacional y muestra de ello son los estudios realizados por Shomar *et al.* (2006), quienes identificaron y cuantificaron la concentración de plaguicidas en las aguas subterráneas y el suelo superficial de la Franja de Gaza. Las muestras de agua fueron colectadas durante tres periodos separados y se tomaron de 73 pozos municipales y de 21 pozos privados seleccionados para representar a las 5 áreas geográficas de esta zona.

El plaguicida que se presentó con más frecuencia fue la atrazina y fue detectado en 18 pozos, abarcando toda el área, mientras que la atrazina-desisopropilo, propazina y simazina fueron detectados en 15, 8 y 5 pozos, respectivamente. El DDT se detectó en ocho pozos, y uno de estos pozos tuvo niveles medibles de DDE y de DDD. Dos pozos privados mostraron 5µg/L de triadimenol, los pozos se encontraban ubicados en el área de una planta de tratamiento de aguas residuales.

Un estudio realizado en los Países Bajos, Schipper *et al.* (2008) demostró la ocurrencia de plaguicidas en aguas subterráneas. De 771 muestras de agua tomadas en 2007, el 27% de ellas reportaron la presencia de residuos de plaguicidas, el 11% superó los 0.1 µg/L. Un análisis detallado de los resultados mostró que en los lugares donde se utilizan plaguicidas, de 27-55% de los pozos contenían residuos en concentraciones por encima de 0.1 µg/l a profundidades de entre 1 y 7 m. A una profundidad de 7-20 m, del 15-40% y a profundidades mayores a 20 m fue del 7-36% de los pozos. Los plaguicidas que tuvieron mayor incidencia fueron del tipo herbicida.

2.2.2 CONTEXTO MEXICANO.

Uno de los grupos de los COPs más importantes es el de los plaguicidas organoclorados, (Albert, 1996). En México, la presencia de estos plaguicidas en el medio ambiente, los alimentos y los tejidos humanos no se ha considerado un problema importante o suficientemente estudiado. Los estudios que se han realizado en agua subterránea son escasos y se han enfocado sobre todo al estudio de plaguicidas organoclorados.

García y Bernal-González (2001) reportaron en un estudio sobre la presencia de plaguicidas carbamatos en el Valle del Yaqui, Sonora, México, región predominantemente agrícola, ganadera e industrial en crecimiento en la cual, el agua se utiliza principalmente en la agricultura y como fuente de agua potable para las zonas rurales. El estudio constó de 18 muestras de 8 pozos. Dos de las muestras estudiadas resultaron contaminadas por carbamatos, una con una concentración de 5,4 µg/L de metiocarb y una muestra con 18 ug/L de hidroxicarbofuran.

2.2.2.1 CONTEXTO DE LA PENÍNSULA DE YUCATÁN.

Polanco-Rodríguez *et al.* (2014), evaluaron la contaminación por plaguicidas de las aguas subterráneas en la zona del Anillo de Cenotes en Yucatán; se colectaron muestras de 20 cenotes durante temporadas de lluvias y de estiaje. Los resultados indicaron un total de 324 detecciones positivas, y se identificaron un total de 14 plaguicidas organoclorados y sus metabolitos en concentraciones variables, durante las dos estaciones. Cada vez que se detectó un organoclorado, la concentración correspondiente superó el límite máximo permisible establecido (LMP) por la NOM-127-SSA1 1994, así mismo, se observó que los niveles de concentración fueron más altos en la época seca que en la temporada de lluvias. Los metabolitos de lindano fueron más frecuentes durante la estación de estiaje, y se detectó en 19 sitios. La concentración media de 4,4'DDD y heptacloro fueron las únicas que difirieron entre ambos períodos.

De acuerdo con los autores, la distribución de los organoclorados permite visualizar que las concentraciones más altas se encuentran a) hacia la descarga costera y b) en el centro de la zona de recarga del anillo de cenotes.

Cobos-Gasca *et al.* (2014), cuantificaron la presencia de compuestos organoclorados en nueve cuerpos de agua ubicados en el anillo de cenotes en Yucatán. Los autores detectaron ocho tipos de plaguicidas: aldrin, clordano, HCH, endosulfan, endrin, heptacloro, metoxicloro, DDT y sus metabolitos. El DDT's se presentó en 75 % de los sitios en concentraciones que van desde 962.56 hasta 2,355.58 ng/l, mientras que el heptacloro presentó la concentración más baja con 365.67 ng/L en todos los cenotes estudiados. Los compuestos organoclorados detectados, como DDT's, heptacloro y endosulfan, son similares a los determinados por Polanco-Rodríguez *et al.* (2014), para varios cuerpos de agua del anillo de cenotes, sin embargo, no se detectó al lindano, el cual fue el compuesto más frecuente encontrado por Polanco-Rodríguez *et al.* (2014). Una diferencia más entre estos autores, se da en las concentraciones detectadas de organoclorados los cuales para Cobos-Gasca *et al.* (2014) no rebasan los límites permitidos en la norma mexicana (NOM-127-SSA1-1994).

Metcalf *et al.* (2001) evaluaron cinco sitios de descarga de agua subterránea en la Riviera Maya, Quintana Roo, utilizando técnicas de muestreo pasivo (dispositivos de membrana semipermeable (SPMDs) y Polar Organic Chemical Integrative Sampler (POCIS), lo cual les permitió identificar compuestos orgánicos contaminantes y de esta forma inferir las fuentes probables de contaminación. De los cinco sitios de muestreo, dos reportan presencia de herbicidas del tipo clorofenoxi; los autores especulan que la fuente probable de contaminación fue la aplicación de herbicidas a los céspedes y jardines cercanos, y en particular, en el césped en un campo de golf.

Vargas (2015), indicó que en seis pozos de uso agrícola y ocho pozos de agua potable de la zona cañera localizada al sur del estado de Quintana Roo, se detectó presencia de plaguicidas de los grupos organoclorados, organofosforados y piretroides. En los pozos agrícolas se detectó un organoclorado (endrin aldehído), y de los organofosforados fenclorfos, paration metil y sulfotep. En los pozos de agua potable se detectó los organoclorados alfa-HCH (hexaclorociclohexano), beta HCH, endrin y DDT y, de los organofosforados, azinfo etil, azinfo metil, dimetoato, paration etil, paration metil, sulfotep, tionazine, zinfofos y cypermetrina del grupo de piretroides; el autor indica que es resultado de la infiltración de estos compuestos debido a su aplicación en la zona.

2.3 PRESENCIA DE PLAGUICIDAS EN SUELOS

2.3.1 CONTEXTO INTERNACIONAL.

Al igual que en el caso de los estudios realizados en agua, el estudio de plaguicidas en suelos también se ha enfocado, en la mayoría de los casos, al grupo de organoclorados en zonas agrícolas y en ningún caso a zonas relacionadas con campos de golf.

Shegunova *et al.* (2007), determinaron la presencia de plaguicidas organoclorados en 19 muestras de suelo de tres regiones de la República Checa. Detectaron la ocurrencia de clordano en concentraciones de <0.028 a 0.62 ng/g (de suelo), epóxido de heptacloro de <0.036 a 0.72 ng/g, dieldrin de <0.136 a 2.78 ng/g y endrin de <0.90 a 1.20 ng/g.

Marrugo-Negrete *et al.* (2014) determinaron la presencia de plaguicidas organoclorados en muestras de suelo colectadas en Córdoba, Colombia, en dos temporadas durante 2009; estiaje, en la cual se colectó muestras de áreas agrícolas a lo largo del margen del Río Sinú y durante la transición de la temporada de estiaje a lluvias. Se encontró presencia de plaguicidas en 35 % de las muestras. El plaguicida encontrado con más frecuencia fue el alfa-clordano, 25 % de las muestras con concentraciones de 30 a 1120 µg/kg y un valor promedio de 240 ± 280 µg/kg. El lindano (gamma HCH) se detectó en 15 % de las muestras con concentraciones de 350.0 a 5600.0 µg/kg y un valor promedio de 1850.0 ± 1440.0 µg/kg. El DDT fue reportado en una concentración de hasta 25 µg/kg y el 4,4' DDD en una concentración de hasta 41 µg/kg. El endosulfan se encontró en tres muestras entre ND a 103.0 µg/kg con un valor promedio de 3.0 ± 20.0 µg/kg. También se encontró residuos de beta-HCH en concentraciones de ND a 3.16 µg/kg.

Mawussi *et al.* (2014) evaluaron siete sitios en Togo, se colectaron cinco muestras compuestas en cada uno, es decir, un total de 35 muestras de suelos, a una profundidad de 20 cm. Un 77 % de las muestras de los siete sitios estuvieron contaminadas con al menos un plaguicida, detectando presencia de delta-HCH (0.053 a 4.88 µg/kg), epóxido de heptacloro (0.613 a 6.837 µg/kg), 4,4'-DDE (0.388 a 2.288 µg/kg), alfa-endosulfan (0.573 a 0.737 µg/kg), beta-endosulfan (0.611 µg/kg) y endosulfan sulfato (0.943 a 1.2

µg/kg), lambda-cyhalotrina y clorpirifos en concentraciones que variaron de 1.889 a 26.93 µg/kg. En seis muestras se detectó presencia de residuos de organoclorados, un organofosforado y un piretroide. El epóxido de heptacloro se detectó en 74 % de las muestras, el-HCH en 41 %, 4,4-DDE en 37 %, chlorpirifos en 11 %, alfa- y sulfato endosulfan y lambda-cyhalothrin en 7 % y alfa-endosulfan en 4 %.

2.3.2 CONTEXTO MEXICANO.

Macías-Zamora *et al.* (2008), reportaron la presencia de BHC y los metabolitos del DDT, aldrines, clordanos y endosulfan en el Valle del Yaqui, Sonora. Se establecieron 27 estaciones de muestreo de suelos en sitios con cercanía a las poblaciones, el estudio también abarcó sedimentos de río y sedimentos marinos. En relación a los plaguicidas en suelos, destacó que las concentraciones de los DDTs no son relativamente altas, ya que se presentaron en concentraciones de 0.06 a 209 ng/g. Los aldrines se detectaron entre 0.04 a 214 ng/g. Una situación o distribución muy similar fue encontrada para los plaguicidas organoclorados.

Cantu-Soto *et al.* (2011), evaluaron 234 muestras de suelo del Valle del Yaqui y Mayo de 24 comunidades de origen residencial y de un área agrícola. Los reportes indicaron presencia de BHC, lindano (ND-13.9 mg/kg), aldrin (ND-74.0 mg/kg), endrin (ND-377.3 mg/kg), metoxiclor (ND-71.7 mg/kg) y DDTs (4,4' DDE, 4,4'-DDD y 4,4'-DDT). Los contaminantes dominantes fueron el BHC que se encontró en hasta 938.5 µg/g y DDT (679.7 µg/g).

2.3.2.1 CONTEXTO DE LA PENÍNSULA DE YUCATÁN.

Vargas (2015) determinó la presencia de plaguicidas de organoclorados, organofosforados y piretroides, en 12 muestras de suelos de la Zona Cañera al sur de Quintana Roo colectadas en temporada de lluvias y de estiaje. Su estudio reportó presencia de los plaguicidas clordano, endrín-ketone, endrin aldehído, 4,4' DDT, beta endosulfan, heptacloro, delta HCH, aldrín, 4,4' DDE, alfa andosulfan, diendrín, endrín, 4,4' DDD, alachlor, atrazine/simazine, alfa HCH, beta HCH, methox ychlorine, del grupo de los

organoclorados, etil-paration, apaclor, metil-azinfo, etil-azinfo, DDVP (Diclorvos), butaclor, famphur, sulfotep, dimetoato, paration, malation, tinozine (zinofos), metil-paration, forato, del grupo de los organofosforados y lambda-cyaloatrina del grupo de los piretroides.

2.4. ÁREA DE ESTUDIO

En este estudio se definió un área en la Riviera Maya con presencia de campo de golf y una metodología que permitiera determinar la presencia de estos compuestos en suelos y agua que a continuación se describe.

El área o zona de estudio se encuentra ubicado en la denominada Riviera Maya entre las localidades de Akumal y Chemuyil, en el estado de Quintana Roo, la cual incluye un desarrollo turístico-residencial con campo de golf (coordenadas 20°22'28.12"N y 87°20'10.42"O). El campo de golf se encuentra en el costado derecho, de la carretera federal 307 Cancún-Tulum, de norte a sur, a escasos 700 m de la costa. El área abarcó 26.3 km² aproximadamente, Figura 2. En la zona se colectó muestras de agua en 10 sitios (Cuadro 5) y 11 de suelos (Cuadro 6).

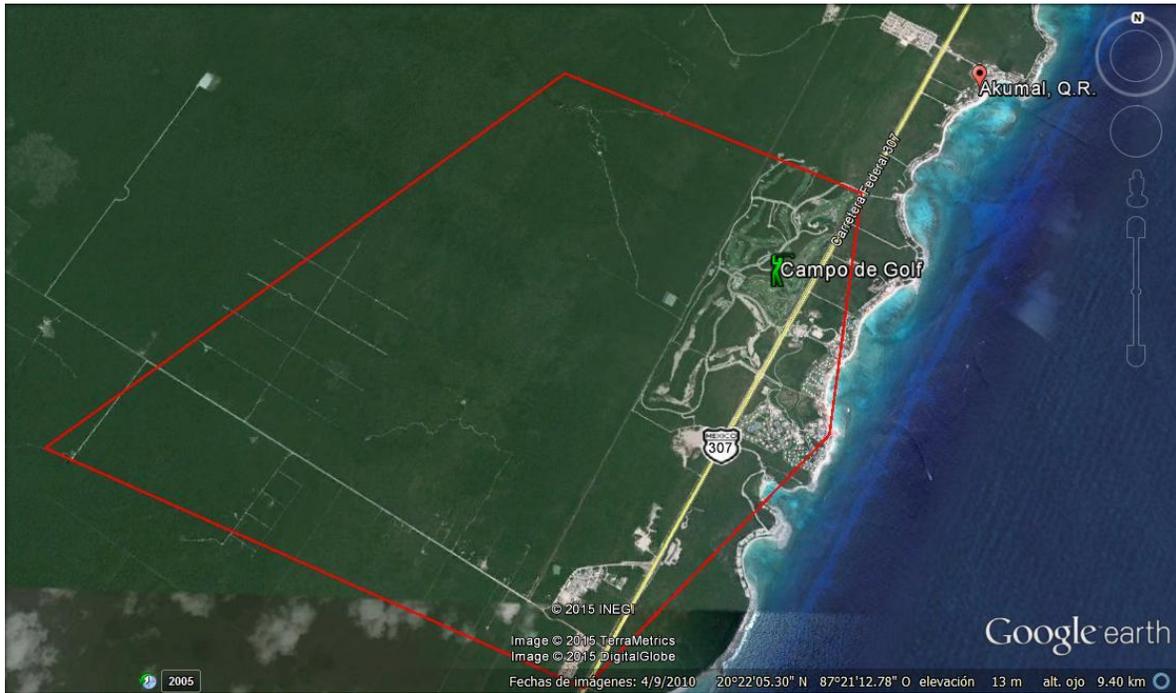


Figura 2. Zona de estudio.

Cuadro 5. Ubicación de sitios de colecta de agua subterránea.

| Agua subterránea | | |
|------------------|---------------|--------------|
| Sitio | N | O |
| A1 | 20°22'14.70" | 87°20'0.11" |
| A2 | 20°22'13.80" | 87°20'0.05" |
| A3 | 20°22'19.96" | 87°20'44.40" |
| A4 | 20°21'23.40" | 87°23'59.50" |
| A5 | 20°21'23.34" | 87°23'59.74" |
| A6 | 20°21'3.30" | 87°21'30.02" |
| A7 | 20°20'46.30" | 87°21'23.60" |
| A8 | 20°20'37.3" | 87°21'39.1" |
| A9 | 20°26'53.17" | 87°23'26.19" |
| A10 | 20° 23' 32.4" | 87° 21'24.2" |

Cuadro 6. Ubicación de sitios de colecta de suelo.

| Suelo | | |
|--------------|--------------|--------------|
| S1 | 20°22'19.96" | 87°20'44.40" |
| S2 | 20°22'3.57" | 87°20'46.44" |
| S3 | 20°22'44.70" | 87°20'6.50" |
| S4 | 20°21'24.80" | 87°23'59.80" |
| S5 | 20°20'52.90" | 87°21'35.30" |
| S6 | 20°20'53.80" | 87°21'36.40" |
| S7 | 20°21'47.80" | 87°19'58.70" |
| S8 | 20°20'40.26" | 87°21'41.04" |
| S9 | 20°20'40.26" | 87°21'41.04" |
| S10 | 20°23'30.18" | 87°21'26.04" |
| S11 | 20°21'25.26" | 87°23'59.16" |

2.5. METODOLOGÍA

2.5.1 COLECTA DE AGUA SUBTERRÁNEA.

Las muestras de agua subterránea se identificaron con el prefijo A, seguido del número del sitio. Dentro del campo de golf se colectaron las muestras A1 y A2 que corresponden a dos pozos, y de un cenote (A3). Así mismo, se colectaron muestras de agua de cenotes y pozos aledaños al campo de golf. Los sitios A4, A5, A6, A7, A8, corresponden a cenotes en Chemuyil, A9 pozo del poblado de Uxuxubi y A10 cenote en el parque recreativo Aktun Chen (Figura 3.)

La colecta en los sitios A1 y A2 se realizó directamente de llave de monitoreo del pozo, antes de tomar la muestra se permitió que el agua fluyera durante 30 segundos. Las muestras A3 y A6 se colectaron mediante botella muestreadora Naskin de 2.2 L y A4, A5, A7, A8, A9 y A10 dada su poca profundidad se colectaron de manera directa del cuerpo de agua. Cabe señalar que todas las muestras de cenote se colectaron en el primer metro de profundidad de la columna de agua. Las muestras para el análisis de plaguicidas se colectaron en viales EPA de 40 ml especiales para el análisis de compuestos orgánicos volátiles. Además, 60 ml de agua fueron colectados en frascos HDPE para analizar en el laboratorio la alcalinidad de cada sitio. Las muestras se mantuvieron a baja temperatura durante su transporte al laboratorio.

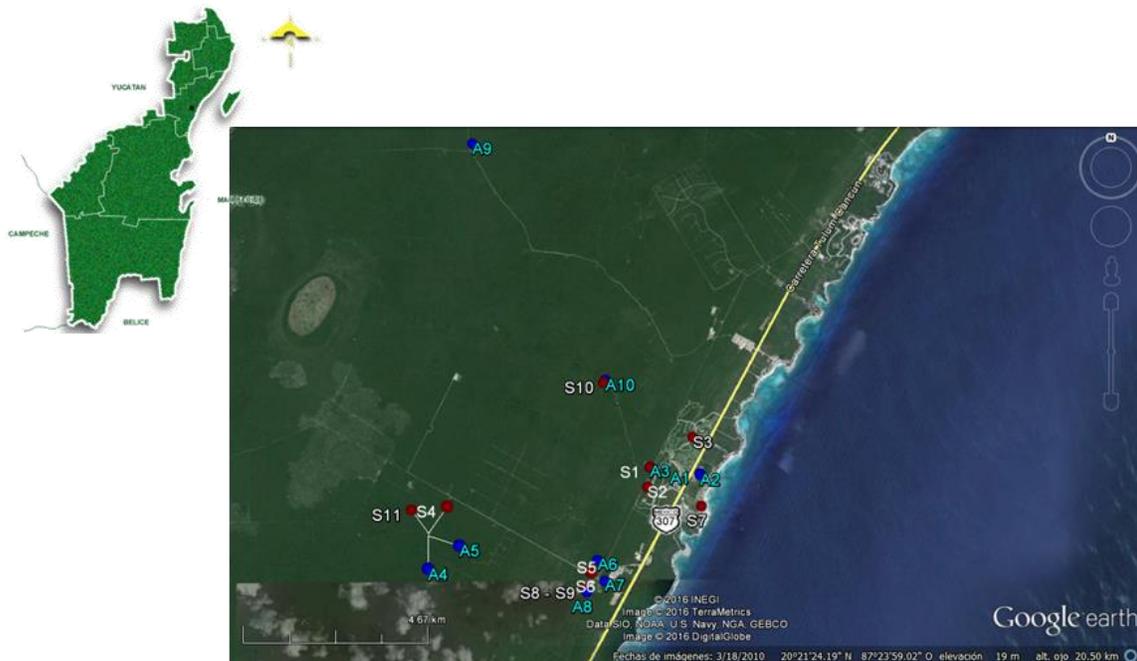


Figura 3. Sitios de colecta. Los puntos en color azul representan los sitios de colecta de agua subterránea y los puntos en color rojo los sitios de colecta de muestras de suelo.

2.5.2 CONDICIONES DEL SISTEMA SUBTERRÁNEO: AGUA.

A las muestras de agua subterránea colectadas se les determinó, en campo, los parámetros de temperatura ($^{\circ}\text{C}$), conductividad ($\mu\text{S}/\text{cm}$) y pH, para lo cual se utilizó una sonda multiparamétrica modelo CNPC18 del fabricante Conductronic. Los parámetros se determinaron en un recipiente limpio el cual previamente se lavó tres veces con la misma agua del punto de colecta.

2.5.3 COLECTA DE SUELOS.

La colecta de muestras de suelo se realizó procurando que se obtuviera lo más cerca posible a los sitios de colecta de agua, para distinguirlos se identifican con el prefijo S. De esta manera se tiene que los sitios S1, S2 y S3 corresponden a las tres muestras colectadas dentro del campo de golf. Las muestra S4, S5, S6, S7, S8, S9, S10 y S11 corresponden a las colectadas en sitios aledaños al campo de golf. Los sitios S4, S5, S6,

S9 y S11 corresponden al poblado Chemuyil, S7 a un sitio cerca de la costa (lado izquierdo de la carretera federal 307 Cancún-Tulum, enfrente al campo de golf) y S10 al parque recreativo Aktun Chen (Figura 3).

Debido al escaso espesor de suelo en la zona según lo reportado en la literatura (Cap. 1) se colectó un total de 1.5 kg de suelo por cada sitio (NOM-021-RECNAT-2000, QUE ESTABLECE LAS ESPECIFICACIONES DE FERTILIDAD SALINIDAD Y CLASIFICACIÓN DE SUELOS. ESTUDIOS, MUESTREO Y ANÁLISIS), dentro de los primeros 20 cm de profundidad del perfil, la colecta se efectuó con una pala la cual se limpió con agua destilada cada vez que se colectó una nueva muestra para evitar una posible contaminación. El resguardo de las muestras se realizó en bolsas negras para evitar la degradación por luz de los compuestos de interés.

2.5.4 IDENTIFICACIÓN DE SUELOS MEDIANTE LA ESCALA MUNSELL.

Teniendo en cuenta que el color del suelo refleja la composición así como las condiciones pasadas y presentes de óxido-reducción (FAO, 2009), se realizó una identificación rápida de los suelos colectados para lo cual se utilizó la escala Munsell. Tomando de base el color de la matriz del suelo en condiciones de humedad usando las notaciones para matiz, valor y croma como se da en la Tabla de Colores de Suelo Munsell (Munsell, 1975). El matiz, es el color espectral dominante (rojo, amarillo, verde, azul o violeta); el valor, es la claridad u oscuridad de los intervalos de color de 1 (oscuro) a 8 (claro); y el croma, es la pureza o fuerza del intervalo de color desde 1 (pálido) a 8 (brillante) (FAO, 2009).

También se realizó la detección de textura al tacto para lo cual a una pequeña cantidad de suelo se le añadió agua hasta verificar que se pudiera amasar fácilmente y si era posible obtener una masa homogénea. Así mismo se determinó el porcentaje aproximado de rocas grandes en la muestra de acuerdo a la tabla Geotechnical Gauge.

2.5.5 DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS FISICOQUÍMICOS: AGUA.

2.5.5.1 ALCALINIDAD.

Las muestras de agua colectadas se resguardaron en condiciones de refrigeración (4 °C). Y a más tardar un día después de la colecta se les midió la alcalinidad mediante el método de Gran, expresado en HCO_3^- por medio del kit Titulador Digital Hach. Para determinar la concentración se agregó H_2SO_4 0.16 N y las mediciones se realizaron con un potenciómetro de la marca Fisher Scientific™ accumet™ Excel XL15.

2.5.6 DETERMINACIÓN DE PARAMÉTROS FISICOQUÍMICOS: SUELO.

2.5.6.1 CAPACIDAD DE INTERCAMBIO CATIONICO, MATERIA ORGÁNICA Y TEXTURA.

Los parámetros de capacidad de intercambio catiónico (CIC), materia orgánica y textura se determinaron en el laboratorio Suelos-Agua-Planta del Instituto Tecnológico de Conkal. Los análisis se realizaron de acuerdo a la NOM-021-RECNAT-2000. La materia orgánica del suelo se evaluó a través del contenido de carbono orgánico con el método de Walkley y Black. La determinación de la textura del suelo se realizó por el procedimiento de Bouyoucos y la CIC se determinó empleando el método de acetato de amonio.

2.5.7 PLAGUICIDAS EN AGUA SUBTERRÁNEA.

Previo al análisis, las muestras se sacaron del refrigerador y se permitió que alcanzaran temperatura ambiente. El proceso de extracción de plaguicidas se realizó mediante microextracción en fase sólida (SPME, por sus siglas en inglés). Para esto se introdujo el soporte de fibra directamente en la septa del vial y se expuso la fibra (con recubrimiento de polidimetilsiloxano) en la matriz acuosa durante 30 min. Posteriormente se retiró la fibra y se llevó al puerto de inyección del cromatógrafo para la desorción térmica de los analitos.

Las muestras fueron analizadas mediante cromatografía de gases para lo cual se utilizó un equipo marca Thermo Scientific™ TRACE™ G Ultra el cual se equipó con un

detector de captura de electrones (ECD, por sus siglas en inglés) para el análisis de organoclorados y con un detector de ionización de llama (FID, por sus siglas en inglés) para el análisis de organofosforados.

Las condiciones cromatográficas se establecieron de acuerdo a varios métodos modificados (Cuadro 8). Las condiciones del equipo se presentan en el Cuadro 9.

Cuadro 7. Descripción general de las técnicas de cromatografía utilizadas en los análisis.

| Grupo orgánico | Método | Detector | Estándar |
|-------------------------|---|---|---|
| Organoclorados | Método EPA 505, determina varios pesticidas y bifenilos policlorados en líquidos y sólidos mediante cromatografía de gases. | Detector de captura de Electrones (GC/ECD). | USEPA 625 CPL |
| Organofosforados | Modificación a Pinheiro y de Andrade (2009) mediante cromatografía de Gases. | Detector de Ionización de llama (GC/FID). | US- EPA 8270 Organophosphorus Pest Mix A (SUPELCO) |

Cuadro 8. Condiciones del cromatógrafo de gases.

| Columna | Parámetro | Especificación según método | |
|---|-----------------------------|--|--|
| | | Organoclorados | Organofosforados |
| Columna capilar de silica fundida con una fase unida químicamente a metilpolisiloxano, diámetro interno 0,32 mm ID; longitud 30 m y espesor de película 0.25 µm | Gas de arrastre | N ₂ con velocidad de flujo de 1.5 ml/min | N ₂ con velocidad de flujo de 1.0 ml/min |
| | Flujo del gas de arrastre | 25 cm/s a 180 °C | 25 cm/s a 180 °C |
| | Presión del gas de arrastre | 9 PSI | 9 PSI |
| | Temperatura del inyector | 250 °C | 250 °C |
| | Modo de inyección | Splitless | Splitless |
| | Temperatura del detector | 320 °C | 330 °C |
| | Temperatura del horno | 50 °C 1 min R1 20°C (160) 5 min R2 3 °C (275) 0 min R3 20°C (310) 1 min | 120 °C - 5 min R1: 10 °C (310) 5 min R2: 10 °C (320) 1 min |
| | Flama | NO | Aire: 300 ml/min H ₂ : 35 ml/min N ₂ : 30 ml/min |

Para la cuantificación se consideró el área bajo la curva de los picos de los estándares (Anexo 1 y Anexo 2) con los picos de los plaguicidas detectados.

2.5.8 PLAGUICIDAS EN SUELOS.

Los plaguicidas en muestras sólidas de suelo fueron extraídos con solventes, se realizó un pre-tratamiento a las muestras para homogeneizarlas. Como primer paso disgregándolas con un mortero y como segundo paso tamizado a partículas menores a 2 mm. Las muestras se dejaron secar a temperatura ambiente durante 48 h en recipientes de vidrio.

Posteriormente, en viales EPA de una capacidad de 44 ml y considerando una relación 1:10 de suelo:solvente, se determinó el peso de la fase sólida y el volumen de la fase acuosa. Considerando que el volumen de un vial EPA es de 44 ml se siguió la relación:

$$\begin{aligned} 44 \text{ ml} &- 100\% \\ x &- 10\% \\ x &= 4.4 \text{ ml} = 4.4 \text{ gr de suelo} \end{aligned}$$

En un vial EPA se pesaron los 4.4 g de suelo utilizando una balanza analítica Adventurer Ohaus. Se agregó un volumen de 40 ml de hexano:isopropanol 80:20, para extraer los compuestos de los suelos. El volumen correspondiente a cada solvente fue determinado mediante la siguiente relación:

$$\begin{aligned} 40 \text{ ml} &- 100\% \\ x &- 80\% \\ x &= 32 \text{ ml de hexano} \\ 40 \text{ ml} - 32 \text{ ml} &= 8 \text{ ml de isopropanol} \end{aligned}$$

Los viales se colocaron en el Roto Shake Genie modelo no. SI-1100 por 48 h continuas para promover la separación de los compuestos de interés a los solventes. El siguiente paso consistió en la separación de la fase líquida y la fase sólida mediante sedimentación por gravedad. Se extrajo 2 μL de la fase líquida con una microjeringa Hamilton y se inyectaron en el puerto de inyección del cromatógrafo de gases.

El análisis cromatográfico de la fase líquida se realizó de acuerdo al procedimiento y especificaciones descritos en la sección 2.5.7 PLAGUICIDAS EN AGUA SUBTERRÁNEA.

2.6. RESULTADOS

2.6.1 CONDICIONES DEL SISTEMA SUBTERRÁNEO: AGUA.

2.6.1.1 TEMPERATURA Y pH.

El Cuadro 9 presenta que la temperatura más alta durante el muestreo fue de 27.1 °C en el sitio A6 y la mínima de 24.7 °C en el sitio A4, ambas durante el mes de marzo de 2015. De acuerdo a esto, la temperatura varió hasta en 2.4 °C.

El sitio A6, con el valor más alto de pH (7.57) coincidió con tener la temperatura más alta (27.1 °C), por otro lado, el sitio con menor pH reportado fue A8 con un valor de 5.74. El pH varió entre estaciones hasta en 1.83 durante la colecta.

2.6.1.2 CONDUCTIVIDAD.

El valor más alto registrado de conductividad fue en el sitio A1 con un valor de 5530 $\mu\text{S}/\text{cm}$, este sitio corresponde a un pozo dentro del complejo turístico, mientras que el valor más bajo fue en el sitio A9 con 1210 $\mu\text{S}/\text{cm}$, este sitio corresponde a un cenote en el poblado de Uxuxubi. Existe una mayor variación de la conductividad en comparación con los otros dos parámetros medidos *in situ* y llegó a variar hasta 4320 $\mu\text{S}/\text{cm}$ entre sitios.

Cuadro 9. Parámetros fisicoquímicos *in situ* medidos en agua subterránea.

| | Primer muestreo (febrero 2015) | | | Segundo muestreo (marzo 2015) | | | Tercer muestreo (junio 2015) | | |
|-------|--------------------------------|-----------------------|------|-------------------------------|-----------------------|------|------------------------------|-----------------------|------|
| Sitio | Temperatura (°C) | Conductividad (µS/cm) | pH | Temperatura (°C) | Conductividad (µS/cm) | pH | Temperatura (°C) | Conductividad (mS/cm) | pH |
| A1 | 26.1 | 5530 | 6.83 | NM | NM | NM | NM | NM | NM |
| A2 | 26.2 | 5500 | 6.69 | NM | NM | NM | NM | NM | NM |
| A3 | 26.3 | 2500 | 6.54 | NM | NM | NM | NM | NM | NM |
| A4 | 25.3 | 2050 | 6.84 | 24.7 | 2.1 | 7.32 | NM | NM | NM |
| A5 | 25.3 | 2880 | 7.1 | NM | NM | NM | 26.7 | 2430 | 7.23 |
| A6 | 26.4 | 2070 | 6.55 | 27.1 | 1.84 | 7.57 | NM | NM | NM |
| A7 | 25.5 | 3840 | 6.04 | 25.1 | 3.18 | 7.13 | NM | NM | NM |
| A8 | NM | NM | NM | NM | NM | NM | 25.9 | 3030 | 5.74 |
| A9 | NM | NM | NM | NM | NM | NM | 26.7 | 1210 | 6.47 |
| A10 | NM | NM | NM | NM | NM | NM | 25 | 2220 | 7.12 |

NM = no se realizó muestreo en este sitio.

2.6.2 PARÁMETROS FÍSICOQUÍMICOS: AGUA.

2.6.2.1 ALCALINIDAD.

El cuadro 10 presenta la alcalinidad expresada como bicarbonato (HCO_3^-). Para este parámetro, el valor más alto lo presentó el sitio A9 con 454.65 ppm mientras que en el sitio A6 se presentó el menor valor con 156.89 ppm, ambos sitios corresponden a agua subterránea de cenotes.

Los valores más altos se presentaron en los sitios A1, A5 que corresponden a pozos de extracción, así como al A9 que corresponde al pozo en el poblado de Uxuxubi a aproximadamente 10 km de la costa. Los valores más bajos de alcalinidad (de 156.892 a 229.59 ppm), fueron registrados durante febrero, en los sitios A4, A5 y A6.

Cuadro 10. Determinación de alcalinidad en muestras de agua.

| Alcalinidad ppm HCO_3^- | | | |
|----------------------------------|---------------------------|--------------------------|-------------------------|
| Sitio | Primer muestreo (febrero) | Segundo muestreo (marzo) | Tercer muestreo (junio) |
| A1 | 385.31 | NM | NM |
| A2 | 362.92 | NM | NM |
| A3 | 380.99 | NM | NM |
| A4 | 376.65 | 186.22 | NM |
| A5 | 388.46 | NM | 339.64 |
| A6 | 351.95 | 156.89 | NM |
| A7 | 341.46 | 229.69 | NM |
| A8 | NM | NM | 334.66 |
| A9 | NM | NM | 454.65 |
| A10 | NM | NM | 328.20 |

NM = no se realizó muestreo en este sitio.

2.6.3 IDENTIFICACIÓN DE SUELOS MEDIANTE LA ESCALA MUNSELL.

Como se mencionó anteriormente (sección 2.5.3), las muestras fueron colectadas en los primeros 20 cm de profundidad. En este apartado es importante mencionar que las muestras S8 y S9 corresponden a un mismo sitio pero a distinta profundidad, puesto que fue el único sitio en el que se encontró más de un horizonte dentro de los primeros 20 cm del perfil (Figura 4), este sitio de colecta se localiza en el poblado de Chemuyil.

El cuadro 11 presenta la descripción de los suelos colectados. De acuerdo a los resultados, los tipos de suelo varían del código 7 hasta el 13. Siendo los más recurrentes los códigos 7 y el 8. El color que más abundó fue el olivo oscuro grisáceo (cuatro muestras). De acuerdo al Geotechnical Gauge en todas las muestras se identificó presencia de rocas grandes, el porcentaje varió de 3% a 50 %, siendo en el sitio S1 el que reporto (50%).



Figura 4. Primeros centímetros del perfil de suelo en Aktun Chen.

Cuadro 11. Descripción del suelo mediante escala Munsell.

| Muestra | Descripción | Fecha de colecta | Atributos | | Munsell | | Porcentaje de rocas | Consistencia |
|---------|---------------------|------------------|-----------|-------------|-----------------------|----------|----------------------------|---|
| | | | | | | | | |
| S1 | Suelo cenote CT | 23/02/2015 | Suelo 7 | Semi Húmedo | Olivo oscuro grisáceo | 5Y3/2 | 50% rocas o granos grandes | No hay formación de masa homogénea al humedecer |
| S2 | Suelo de relleno CT | 23/02/2015 | suelo 7 | Húmedo | Olivo oscuro grisáceo | 513/2 | 5% rocas o granos grandes | Formación de masa homogénea al humedecer |
| S3 | Campo golf | 23/02/2015 | suelo 11 | Húmedo | Amarillo pálido | 2.5Y8/3 | 3% rocas o granos grandes | No hay formación de masa homogénea al humedecer |
| S4 | Cenote Yutziles | 24/02/2015 | Suelo 7 | Húmedo | Olivo oscuro grisáceo | 5Y3/2 | 25% rocas o granos grandes | No hay formación de masa homogénea al humedecer |
| | | | | seco | Olivo grisáceo | 5Y4/2 | 25% rocas o granos grandes | No hay formación de masa homogénea al humedecer |
| S5 | Caveland (1) | 24/02/2015 | Suelo 8 | Húmedo | Olivo oscuro grisáceo | 7.5YR3/2 | 25% rocas o granos grandes | Formación de masa homogénea al humedecer |
| S6 | Caveland (2) | 24/02/2015 | Suelo 8 | Húmedo | Olivo oscuro grisáceo | 7.5YR3/2 | 5% rocas o granos grandes | Formación de masa homogénea al humedecer |
| S7 | Manglar DIF | 30/03/2015 | Suelo 10 | Seco | Olivo pálido | 5Y6/3 | 3% rocas o granos grandes | No hay formación de masa homogénea al humedecer |

| | | | | | | | | |
|------------|----------------------|------------|----------|--------|----------------------|------------|----------------------------|---|
| S8 | Xunaan Há 1° Estrato | 02/06/2015 | Suelo 3 | Seco | Gris pardo claro | 2.5Y6/2 | 40% rocas o granos grandes | No hay formación de masa homogénea al humedecer |
| S9 | Xunaan Há 2° Estrato | 02/06/2015 | Suelo 13 | Húmedo | Pardo amarillo claro | 10YR6/4 | 25% rocas o granos grandes | No hay formación de masa homogénea al humedecer |
| S10 | Aktun Chen | 02/06/2015 | Suelo 13 | Húmedo | Pardo amarillo claro | 10YR6/4 | 40% rocas o granos grandes | No hay formación de masa homogénea al humedecer |
| S11 | Yutziles | 02/06/2015 | Suelo 8 | Húmedo | Pardo fuerte | 7.5YR2.5/3 | 15% rocas o granos grandes | Formación de masa homogénea al humedecer |

2.6.4 PARAMÉTROS FISICOQUÍMICOS: SUELO.

2.6.4.1 CAPACIDAD DE INTERCAMBIO CATIÓNIC (CIC), MATERIA ORGÁNICA Y TEXTURA.

Las muestras S1 y S4 son las que tienen los valores más altos tanto de CIC, contenido de materia orgánica, y contenido de arcillas (Cuadro 12). En ambas muestras la materia orgánica fue mayor a 50 %. Si bien, todas las muestras se encontraron dentro de la clase textural francosa, para S1 y S4 la textura estuvo en la clasificación de franco arcilla arenosas, de acuerdo a la clasificación americana del Departamento de Agricultura de Estados Unidos (USDA), es decir que presentan un porcentaje considerable de arcillas en comparación con las otras muestras. Los sitios S2, S8, S9, S10 y S11 coincidieron en porcentaje de materia orgánica y en tener textura franco arenosa, con un contenido de arena de 63.88%, excepto S11 con 35.88%. De este grupo de muestras S2 y S8 presentaron un contenido de limo y de arcillas similar. La CIC fue semejante para los sitios S3 y S10, la diferencia radica en que el S10 tuvo un mayor porcentaje de materia orgánica. Los sitios S5 y S6 tuvieron una textura franco limoso pero no se identificó alguna otra coincidencia. Los valores de FOC para todas las muestras son una aproximación estimada en función de la materia orgánica de acuerdo a IDEM (2007).

Cuadro 12. Determinación de parámetros fisicoquímicos de muestras de suelo.

| Sitio | C.I.C (meq/100 g) | Materia orgánica (%) | Foc* (%)* | Textura (Bouyoucos) | Arena (%) | Limo (%) | Arcilla (%) |
|-------|-------------------|----------------------|-----------|------------------------|-----------|----------|-------------|
| | Acetato de amonio | Walkley-Black | | | | | |
| S1 | 51.6 | 60.86 | 35.30 | Franco arcilla arenosa | 47.88 | 26 | 26.12 |
| S2 | 14.8 | 9.66 | 5.60 | Franco arenosa | 63.88 | 30 | 6.12 |
| S3 | 2.8 | 4.81 | 2.79 | ----- | N/D | N/D | N/D |
| S4 | 67.4 | 50.74 | 29.43 | Franco arcillo arenoso | 69.88 | 8 | 22.12 |
| S5 | 42 | 28.98 | 16.81 | Franco limoso | 29.88 | 54 | 16.12 |
| S6 | 34.8 | 17.03 | 9.88 | Franco limoso | 33.88 | 60 | 6.12 |
| S7 | 6 | 4.88 | 2.83 | ----- | N/D | N/D | N/D |
| S8 | 6 | 9.66 | 5.60 | Franco arenosa | 63.88 | 30 | 6.12 |
| S9 | 3.6 | 9.77 | 5.67 | Franco arenosa | 63.88 | 20 | 16.12 |
| S10 | 2.8 | 9.66 | 5.60 | Franco arenosa | 63.88 | 22 | 14.12 |
| S11 | 37.6 | 9.66 | 5.60 | Francosas | 35.88 | 44 | 20.12 |

* Estimado de acuerdo a IDEM (2007).

----- No pudo realizarse el análisis correspondiente.

2.6.5 PLAGUICIDAS EN AGUA SUBTERRÁNEA.

De los análisis cromatográficos efectuados para cada uno de los grupos en las muestras de agua, es decir para los organoclorados y los organofosforados; se encontró lo siguiente:

a) La detección de plaguicidas organoclorados en las muestras de los diferentes cenotes y pozos evaluados fue negativa, es decir no presentó detección de organoclorados.

b) Para el caso de los organofosforados dos muestras reportaron la presencia del analito con tiempo de retención de 12.9s, y siete muestras con detecciones positivas para el analito con tiempo de retención de 13.72s (Cuadro 13); estos tiempos de retención del forato y dimetoato reportados por Magdic *et al.* (1996) sirvieron de referencia para efectuar una evaluación de los picos de manera individual usando los estándares individuales de grado analítico Dimethoate PESTANAL® y Phorate PESTANAL® y, rectificar esta identificación y en consecuencia la presencia del analito.

Cuadro 13. Incidencia de plaguicidas organofosforados en muestras de agua subterránea.

| ORGANOFOSFORADOS (8) | | |
|-----------------------------|----------------------------------|------------------------------|
| ANALITO | INCIDENCIA | SITIO |
| | AGUA SUBTERRÁNEA (n = 14) | |
| Thionazin | 0 | |
| Sulfotep | 0 | |
| Disulfotón | 0 | |
| Metil paratión | 0 | |
| Paratión | 0 | |
| Famphur | 0 | |
| Forato | 2 | A1, A2 |
| Dimetoato | 7 | A4, A5, A6, A7, A8, A9, A5/2 |
| Total | 9 | |

2.6.6 PLAGUICIDAS EN SUELOS.

Con respecto a los análisis efectuados en las muestras de suelo, se detectó la presencia de ambos grupos de plaguicidas, tanto de organoclorados como organofosforados.

a) Para el grupo de organoclorados, el Cuadro 14 presenta la incidencia de plaguicidas en las 11 muestras de suelo. de los 11 sitios evaluados solo en tres no se detectó plaguicidas organoclorados, S5, S7 y S10 (Anexo 3) es decir 72.7% de los suelos tiene presencia de plaguicidas organoclorados. Siendo el sitio S3 en el que se detecta la mayor incidencia de organoclorados (se identificó 13 analitos de los 17 correspondientes al estándar).

Cuadro 14. Análisis de plaguicidas organoclorados en muestras de suelo.

| ORGANOCLORADOS (17) | | |
|----------------------------|-----------------------|---------------------|
| ANALITO | INCIDENCIA | SITIO |
| | SUELO (n = 11) | |
| Hexaclorociclopentadieno | 1 | S4 |
| Alfa HCH | 4 | S2, S3, S4, S6 |
| Beta HCH | 3 | S2, S3, S4 |
| Gamma HCH | 3 | S2, S3, S4 |
| Heptacloro | 5 | S2, S3, S4, S9, S11 |
| Delta HCH | 4 | S2, S3, S4, S9, S11 |
| Aldrín | 3 | S2, S3, S4 |
| Epóxido de heptacloro | 1 | S4 |
| Alfa endosulfan | 3 | S2, S3, S4 |
| DDE | 3 | S2, S3, S4 |
| Dieldrín | 3 | S2, S3, S4 |
| Endrín | 3 | S2, S3, S4 |
| 4,4' DDD | 3 | S2, S3, S4 |
| Beta endosulfan | 4 | S2, S3, S4, S6 |
| DDT | 3 | S2, S3, S4 |
| Endrín aldehído | 1 | S1 |
| Endosulfan sulfato | 0 | |
| Total | 47 | |

La concentración de los organoclorados varió de ND a 8.73 mg/kg (suelo), siendo las concentraciones de hexaclorociclopentadieno (BLC-14.61 mg/Kg), gamma HCH (BLC-1.81), heptacloro (BLC-8.46), aldrín (BLC-5.63), DDE (BLC-8.73), dieldrín (BLC-1.85), endrín (BLC-0.67), y 4,4' DDD (BLC-7.78), ver Figura 5.

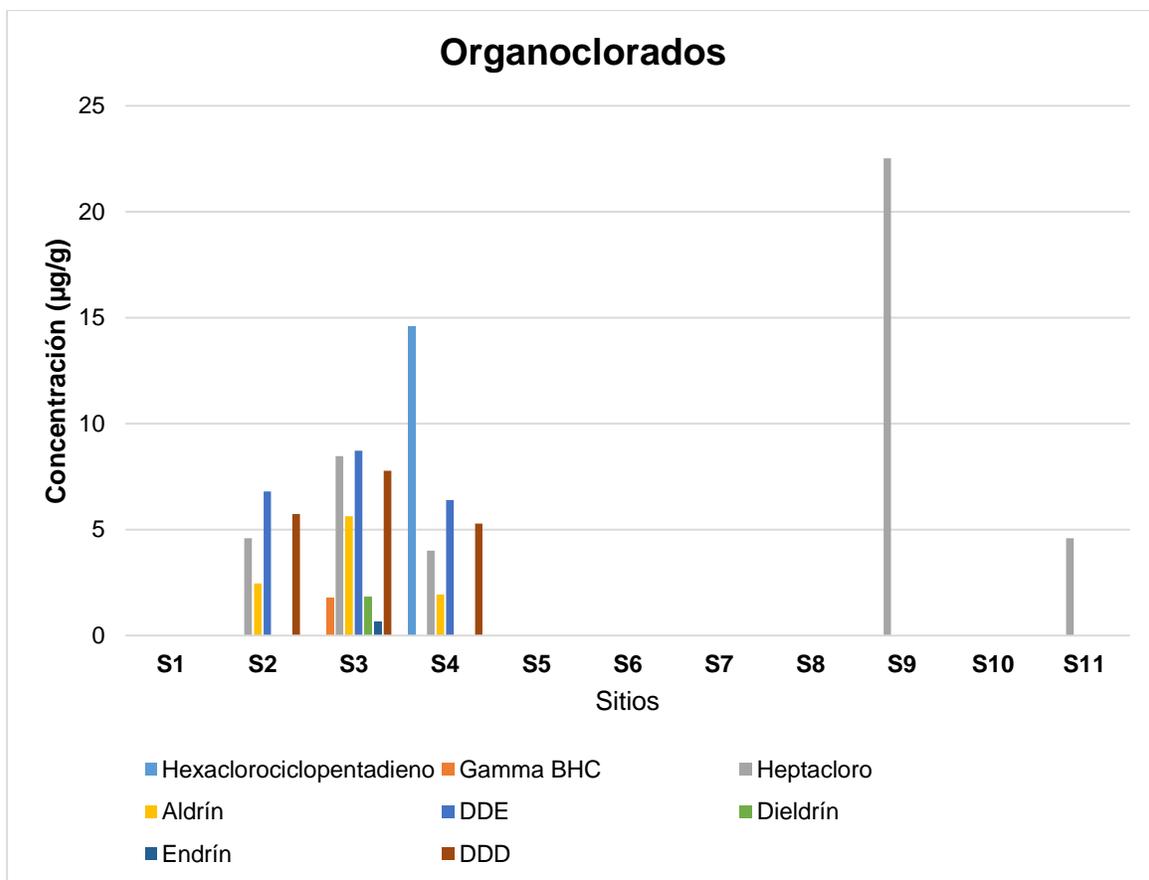


Figura 5. Concentración de plaguicidas organoclorados en muestras de suelo.

b) Para el grupo organofosforados se detectaron cinco sitios con presencia de organofosforados es decir solo 45.4% de las muestras presentan organofosforados (Cuadro 15 y Anexo 4). El sitio en el que se identificó un mayor número de plaguicidas fue el S5. Se identificó cuatro analitos de ocho analizados en el estándar.

El famphur fue el analito con más incidencia y fue identificado en cuatro sitios, mientras que el metil paratión y el paratión, fueron detectados en solo dos sitios del total de once.

El analito que se encontró en mayor concentración fue el metil paratión con una concentración de 23.31 mg/kg, Ver Figura 6.

b) Para el grupo organofosforados se detectaron cinco sitios con presencia de organofosforados es decir solo 45.4% de las muestras presentan organofosforados (Cuadro 15 y Anexo 4). El sitio en el que se identificó un mayor número de plaguicidas fue el S5. Se identificó cuatro analitos de ocho analizados en el estándar.

El famphur fue el analito con más incidencia y fue identificado en cuatro sitios, mientras que el metil paratión y el paratión, fueron detectados en solo dos sitios del total de once.

El analito que se encontró en mayor concentración fue el metil paratión con una concentración de 23.31 mg/kg, Ver Figura 6.

Cuadro 15. Incidencia de plaguicidas organofosforados en suelos.

| ORGANOFOSFORADOS (8) | | |
|-----------------------------|-----------------------|--------------|
| ANALITO | INCIDENCIA | SITIO |
| | SUELO (n = 11) | |
| Thionazin | 0 | -- |
| Sulfotep | 0 | -- |
| Disulfotón | 0 | -- |
| Metil paratión | 2 | S4, S5 |
| Paratión | 2 | S9, S11 |
| Famphur | 4 | S4, S5, S6 |
| Forato | 0 | -- |
| Dimetoato | 1 | S5 |
| Total | 9 | |

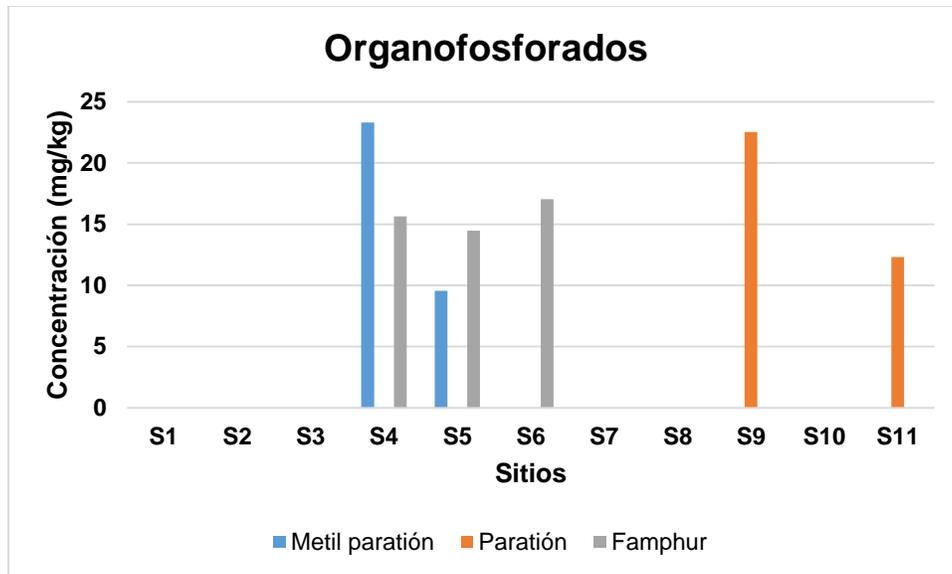


Figura 6. Concentración de plaguicidas organofosforados en muestras de suelo.

2.7. DISCUSIÓN

2.7.1 TEMPERATURA, CONDUCTIVIDAD Y pH.

Los parámetros fisicoquímicos temperatura, conductividad y pH que fueron medidos *in situ* en los cuerpos de agua, permitieron identificar que el agua colectada tiene origen subterráneo, como lo demuestran los valores de conductividad (1210-5530 $\mu\text{S}/\text{cm}$), los cuales coinciden con lo reportado por Sanders (1998), quien señala que los valores de conductividad en agua subterránea se encuentran entre 50 y 50000 $\mu\text{S}/\text{cm}$, esto indica que el agua no fue de escorrentía, de riego o precipitación.

Los valores registrados durante los muestreos presentan una disminución en la conductividad conforme más lejos de la costa se encuentran, caso similar a lo reportado por Cervantes-Martínez *et al.* (2011) en un estudio realizado en agua subterránea del norte de Quintana Roo. Los autores encontraron en la costa este, de Playa del Carmen a Tulum y Cancún valores de conductividad mayores a 2000 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

Para el caso de la temperatura, los valores registrados en este trabajo (24.7-27.1 $^{\circ}\text{C}$) se encuentran dentro del intervalo reportado por Alcocer *et al.* (1998), en Schmitter-Soto *et al.* (2002), quienes mencionan que la temperatura promedio del agua de los

cenotes se encuentra entre 24 y 29 °C y tiende a ser similar a la media anual del ambiente.

La variación de estos parámetros entre cuerpos de agua nos indica que esta fue colectada tanto en situaciones de cavernas, es decir, donde hay menor influencia de la temperatura externa, y se encontraron temperaturas menores, así como situaciones de cuerpos de agua abiertos en los cuales las condiciones de cambio durante el día sí afectan al sistema, por lo cual se encontraron temperaturas mayores.

En todos los casos el intervalo de pH (5.74-7.57) se mantuvo dentro de lo reportado en el estudio de Cervantes Martínez *et al.* (2011), el cual se mantuvo entre 6.9 a 7.6 y coincide con lo señalado por (Hall, 1936 en Scmitter-Soto *et al.* 2002) quienes señalan que el pH de los cenotes costeros puede encontrarse desde ligeramente básico hasta ligeramente ácido, con valores de 6.7 a 8.0.

2.7.2 ALCALINIDAD.

La alcalinidad fluctúa ampliamente en los cenotes, causado por el aporte variable de agua freática, rica en carbonatos y bicarbonatos, y de agua de lluvia, que baja la concentración de estos iones por dilución, y por neutralización con sustancias húmicas y taninos (Navarro-Mendoza, 1998; Alcocer *et al.*, 1998), lo cual puede explicar los bajos valores de alcalinidad (156.892 a 229.59) durante febrero, en los sitios A4, A5 y A6, puesto que justo antes de realizar la colecta se presentó una precipitación en la zona de estudio.

2.7.3 PLAGUICIDAS EN AGUA SUBTERRÁNEA Y SUELOS.

De los resultados descritos en las secciones 2.6.5 y 2.6.6 se detectó que los suelos presentan una mayor incidencia de los plaguicidas tanto del grupo de organoclorados como el de organofosforados en comparación con las muestras de agua.

A diferencia de lo reportado por Polanco-Rodríguez *et al.* (2014), Cobos-Gasca *et al.* (2014) y Vargas (2015), en la Península de Yucatán, quienes reportan la detección de organoclorados en muestras de agua colectadas en cenotes, donde la actividad predominante es la agrícola, en este estudio, en donde las muestras de agua colectadas

estuvieron relacionadas con la actividad del club de golf, el grupo de organoclorados no fue detectado.

No obstante, sí fue posible identificar plaguicidas del grupo de organofosforados (forato y dimetoato), el forato coincide con lo reportado por Vargas (2015) en una zona agrícola del sur del estado de Quintana Roo. Cabe señalar que los plaguicidas organofosforados son ampliamente usados como insecticidas alternos a los plaguicidas organoclorados como DDT, debido a su rápida descomposición y bajo potencial de bioconcentración en organismos acuáticos (Saeger *et al.*, 1979; UNEP/FAO/WHO/IAEA, 1979, en Vagi *et al.*, 2010).

Estos resultados pueden relacionarse con la solubilidad de los plaguicidas organofosforados tal como señala el Departamento de California de Regulación de Plaguicidas (The California Department of Pesticide Regulation) el cual ha determinado que los plaguicidas con una solubilidad en agua mayor a 3 mg/L tienen potencial de contaminar la matriz acuosa, característica que concuerda con los organofosforados identificados. Sin embargo, Barbash *et al.* (1996) señalan que esto no es garantía puesto que se han encontrado plaguicidas con solubilidades menores a las indicadas, en otros estudios.

La mayoría de los plaguicidas, como los organoclorados, son no polares e hidrofóbicos, por lo tanto, no son muy solubles en agua y tienden a permanecer en el suelo con la materia orgánica no polar (Zacharia, 2011). Los contaminantes orgánicos hidrofóbicos se consideran de movilidad lenta en el ambiente debido a su alta tendencia a asociarse con los suelos y sedimentos (Ding y Wu, 1995). Asimismo, la presencia en el suelo de minerales arcillosos afecta al transporte de los plaguicidas, dada la alta capacidad de sorción que estos presentan (López *et al.*, 1992).

En México no se han establecido Límites Máximos Permisibles (LMP) de plaguicidas COPs en suelos y acuíferos contaminados, por lo cual para tener un marco de referencia sobre dichos niveles Romero *et al.* (2009) plantean considerar los empleados en los EUA y en Canadá, países con los cuales México suscribió el ACAAN (Acuerdo de Cooperación Ambiental de América del Norte). Los niveles máximos de contaminantes permisibles (LMP) en suelos de acuerdo a la Agencia de Protección Ambiental (EPA, por sus siglas en inglés) (1990), se encuentran señaladas en el Cuadro 16.

Cuadro 16. Niveles máximos de contaminantes permisibles de plaguicidas en suelos según la EPA, (1990).

| Plaguicida | mg/kg |
|--------------------------|--------------|
| Aldrin | 0.04 |
| Clordano | 0.5 |
| DDD | 3.0 |
| DDE | 2.0 |
| DDT | 2.0 |
| Dieldrin | 0.04 |
| Dimetoato | 300 |
| Endosulfan | 4.0 |
| Endrin | 20 |
| Heptacloro | 0.2 |
| Epóxido de heptacloro | 0.08 |
| Hexaclorociclopentadieno | 600 |
| Lindano | 0.5 |
| Metil paratión | 20 |
| Paratión | 500 |

Como se mencionó, los suelos presentan una mayor incidencia de los plaguicidas que el agua. De los 17 organoclorados evaluados, 16 de ellos fueron identificados en las 11 muestras de suelos. La incidencia de los plaguicidas identificados en este trabajo también ha sido reportada en otros estudios alrededor del mundo (Kumari *et al.*, 2008, Cantú-Soto *et al.*, 2011, Mawussi *et al.*, 2011, Zhang *et al.*, 2011, Aldana *et al.*, 2014, Marrugo-Negrete *et al.*, 2014) El interés ha sido enfocado principalmente a zonas agrícolas, no obstante estos compuestos también han sido identificados en zonas en las cuales nunca han sido aplicados directamente (Shegunova *et al.*, 2007).

Llama la atención la detección del hexaclorociclopentadieno como el compuesto con más alta concentración (14.61 mg/kg), ya que su detección no ha sido reportado en otro estudio, esto puede deberse a que es parte de varios plaguicidas ya que es usado en la manufacturación de los plaguicidas aldrin, clordano, dieldrin, endosulfan, endrin, heptacloro, isodrin, mirex, y pentac (ATSDR, 2014). Cabe señalar que a pesar de su detección, su concentración (hexaclorociclopentadieno) se encontró por debajo del nivel máximo de contaminantes permisible en suelos según la EPA (1990).

La presencia de aldrín ha sido muy relacionada a actividades agrícolas como lo reporta Cantú-Soto *et al.* (2011) y Aldana *et al.* (2014) en las principales zonas agrícolas del estado de Sonora. La presencia de este plaguicida es de especial interés puesto que se encontró hasta 5.59 mg/kg arriba del LMP de plaguicidas en suelos según la EPA, (1990) (Cuadro 16). A su vez, este compuesto se encuentra regulado por la normatividad mexicana (NOM 127-SSA1 1994) teniendo un límite máximo permisible en agua para consumo de 0.03 µg/L, además de que se encuentra en la lista de COPs para eliminar del Convenio de Estocolmo.

La concentración de los plaguicidas dieldrín (BLC-1.85 mg/kg) y endrín (BLC-0.67 mg/kg) se presentaron en concentraciones mayores a las reportadas por Shegunova *et al.* (2007), quienes detectaron al dieldrin en una concentración de 0.00058 a 0.00278 mg/kg en suelos de montaña (donde nunca habían sido aplicados plaguicidas) y de máximo 0.0016 mg/kg en suelos rodeados por una zona agrícola, y endrín en máximo 0.0012 mg/kg, en suelos de montaña de la República Checa. La concentración de endrín encontrada en nuestra zona de estudio fue menor a la reportada por Cantú-Soto *et al.* (2011) en concentraciones de hasta 377.3 mg/kg en suelos de zonas agrícolas y residenciales del estado de Sonora. Cuando se pudo cuantificar el dieldrín, este se encontró por encima del LMP de acuerdo a la EPA (1990) por hasta 1.81 mg/kg, sin embargo para el caso del endrín se encontró por debajo de este nivel.

El DDT en el suelo puede transformarse fácilmente en DDD y DDE convirtiéndose en compuestos más estables y persistentes y por consiguiente más abundantes (Bossi *et al.*, 1992; Thomas *et al.*, 2008, en Marrugo-Negrete *et al.*, 2014). La concentración de DDT no alcanzó el límite de cuantificación del método analítico, sin embargo los metabolitos DDD y DDE se detectaron en concentraciones de BLC-7.78 mg/kg y de BLC-8.73 mg/kg, respectivamente. Estas concentraciones se encuentran arriba de lo reportado por Macías-Zamora *et al.* (2008) quienes reportan una concentración de 0.0000651-0.209 mg/kg, en suelos de una zona agrícola del Valle de Yaqui, Sonora. Sin embargo, las concentraciones encontradas fueron menores que lo detectado en suelos residenciales y agrícolas de los Valles de Yaqui y Mayo en el 2011 por Cantú-Soto *et al.* (2011) quienes reportaron la presencia de DDD en hasta 197.3 mg/kg y al DDE en hasta 621.3 mg/kg. Cada vez que pudo cuantificarse DDD se encontró por arriba del nivel máximo de contaminante permisible según la EPA (1990), por hasta 4.78 mg/kg, caso similar que el DDE el cual se encontró por hasta 6.73 mg/kg.

Si bien en esta evaluación se confirmó la detección de estos isómeros del HCH (alfa HCH, beta HCH gamma HCH y delta HCH), no pudo ser cuantificada ya que se encontraron por debajo del límite de cuantificación, no obstante, la presencia de beta HCH ha sido identificada en otros estudios como el de Marrugo-Negrete *et al.* (2014) en hasta un 0.00316 mg/kg. La presencia de HCH y sus isómeros, es de especial interés puesto que este plaguicida está incluido en la lista de los COPs del Convenio de Estocolmo además de que el isómero gamma HCH se encuentra restringido en la NOM-127-SSA1-1994.

Además del HCH, la concentración de epóxido de heptacloro nunca alcanzó el límite de cuantificación del método analítico. Este plaguicida también fue identificado por Shegunova *et al.* (2007), en un intervalo de 0.000036 a 0.00072 mg/kg en suelos de la República Checa, así como por Mawussi *et al.* (2014) en concentraciones de hasta 0.0068 mg/kg en Togo. Al igual que el aldrín y el epóxido de heptacloro, este compuesto se encuentra en la lista de COPs a eliminar, del Convenio de Estocolmo.

Las concentraciones de alfa endosulfan y beta endosulfan, tampoco alcanzaron el límite de cuantificación del método analítico sin embargo su presencia ha sido reportada en suelos de diferentes zonas de cultivo tal es el caso de Kumari *et al.* (2008) quienes identificaron tanto a alfa como a beta endosulfan en suelos agrícolas de la India, reportando el primero en concentraciones en el intervalo de ND a 0.011 mg/kg y el segundo en concentraciones de 0.0006 a 0.016 mg/kg. Estos compuestos también fueron identificados en el sureste de China por Zhang *et al.* (2011), en concentraciones de ND a 0.00084 mg/kg y de ND a 0.01138 mg/kg para alfa y beta endosulfan respectivamente. En tanto que Mawussi *et al.* (2014) identificaron al alfa endosulfan en áreas agrícolas de Togo en los intervalos de ND a 0.00073 mg/kg y al beta endosulfan en el intervalo de ND a 0.000645 mg/kg. En Colombia, el beta endosulfan fue encontrado en el intervalo de ND a 0.103 mg/kg en suelos agrícolas por Marrugo-Negrete *et al.* (2014).

Sin embargo no se encontró coincidencia de la detección de endrín aldehído, en algún otro estudio en suelos.

Como se mencionó anteriormente la evaluación de estos compuestos se ha enfocado principalmente a zonas agrícolas, no obstante la literatura reporta que también han sido identificados en zonas en las cuales nunca han sido aplicados directamente (Shegunova *et al.*, 2007). Tal es el caso de la muestra de suelo S4, la cual fue colectada

fuera del complejo del club de golf y reportó una mayor incidencia de plaguicidas organoclorados. En el sitio S4 se detectaron un total de 15 analitos de los 17 analizados, indicando con ello la probable dispersión de los contaminantes por los vientos de la zona de aplicación (campo de golf) por vientos y la lluvia.

A pesar de que la presencia de los compuestos organoclorados no se detectó en agua subterránea sino en suelos, si alguna condición cambia en el sistema (como el incremento de precipitación), se puede presentar nuevamente la movilidad de estos compuestos y contaminar el acuífero, como es el caso del acuífero del Anillo de Cenotes en el estado de Yucatán, en el cual Polanco-Rodríguez *et al.* (2014) y Cobos-Gasca *et al.* (2014) sí confirmaron la presencia de plaguicidas.

Dada la presencia del DDD y DDE en suelos, en concentraciones mayores a la del DDT y, de acuerdo con Van den Hoop *et al.* (1999), quienes demostraron la cinética y transformación de DDT en DDD y DDE, y, considerando que el campo de golf fue construido en el año 2006, puede inferirse que este plaguicida sigue siendo aplicado a pesar de su prohibición en México en 1999.

De los plaguicidas organofosforados estudiados, se detectó la presencia de metil paratión y de paratión en dos de los suelos de los sitios estudiados y de famphur en cuatro sitios, así como de dimetoato en un sitio. En los cuatro casos, las muestras corresponden a la zona en la cual no se desarrollan actividades relacionadas con el golf. Si bien son escasos los estudios referidos al estudio de plaguicidas organofosforados, el dimetoato fue detectado en la India en un rango de ND a 0.002 mg/kg por Kumari *et al.* (2008) así como por Vargas (2015), indicando la presencia de esos compuestos como control herbicida en la zona cañera al sur del estado. Por lo que esta detección coincide en su identificación en suelos del estado de Quintana Roo.

La presencia de dimetoato, es de preocupación debido a que este compuesto se encuentra regulado por la EPA (1990), con un nivel máximo de contaminante de 300 mg/kg, así como del metil paratión el cual en un sitio se encontró 3 mg/kg por encima del nivel máximo. El paratión también está establecido por la EPA (1990) con un límite de 500 mg/kg, sin embargo en este estudio se encontró por debajo de esa concentración.

La no detección de plaguicidas organoclorados en agua subterránea, aplicados en los campos de golf puede atribuirse a la combinación de características hidrofóbicas de

este grupo, en combinación con los factores de materia orgánica y textura (arcillas) en el suelo, las cuales pueden retardar su transporte al agua subterránea, así como a la posible presencia de un sistema de drenaje dentro del propio campo.

Los resultados de este estudio coinciden con Vargas (2015) quien encuentra una situación similar para la zona cañera de Quintana Roo, identificando 4 analitos organoclorados de un total de 20 analizados en muestras de agua mientras que en muestras de suelo identifica los 20 evidenciando la tendencia de retención de los mismos en el suelo.

Por lo que puede decirse que el suelo está cumpliendo su función de retardante durante el transporte de contaminantes, pues de acuerdo al análisis de suelos se encontró que todas las muestras tuvieron presencia de arcillas y de materia orgánica, la cual en algunas muestras fue mayor a 30 e incluso 50%, sin embargo no se sabe por cuánto tiempo podría suceder este retardo ya que existen estudios en los que sí se ha identificado la presencia de plaguicidas en un cuerpo de agua subterráneo cercano a la zona de estudio, el cual es reportado por Metcalfe *et al.* (2011).

2.8 REFERENCIAS

- Albert, L. (1996). Persistent pesticides in Mexico, en: *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, Ware, G. (Ed.). Springer New York. pp. 1-44.
- Aldana Madrid, M. L.; S. D. Leal Soto, J. García Hernández, B. O. Camarena Gómez, M. I. Silveira Gramont, S. A. Palma Durán, A. I. Valenzuela Quintanar, G. N. Leyva García, M. de C. Bermúdez Almada, M. M. Meza Montenegro, M. de L. Gutiérrez Coronado, C. P. Valenzuela Navarro y P. Grajeda Cota (2014). RESIDUOS DE PLAGUICIDAS ORGANOCORADOS EN SUELOS AGRÍCOLAS. *Terra Latinoamericana*, 32, 1-11.
- Arias-Estévez, M., E. López-Periago, E. Martínez-Carballo, J. Simal-Gándara, J. C. Mejuto, y L. García-Río (2008). The mobility and degradation of pesticides in soils and the pollution of groundwater resources. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 123(4), 247-260.
- ATSDR (Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de enfermedades), (2014). Hexaclorociclopentadieno (HCCPD). [Online] (Actualizado 9 diciembre 2014). Disponible en: http://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es_phs112.html. [Acceso 11 febrero 2015].
- Barbash, J.E., y E.A., Resek, (1996), *Pesticides in ground water: Distribution, trends, and governing factors: Volume 2 of the series: Pesticides in the Hydrologic System*: Ann Arbor Press, Chelsea, Michigan, 590 p
- Cantú-Soto, E. U., M. Meza-Montenegro, A. I. Valenzuela-Quintanar, A. Félix-Fuentes, P. Grajeda-Cota, J. J. Balderas-Cortes, C. L. Osorio-Rosas, G. Acuña-García y M. G. Aguilar-Apodaca (2011). Residues of Organochlorine Pesticides in Soils from the Southern Sonora, Mexico. *Bulletin of environmental contamination and toxicology*, 87(5), 556-560.
- Cervantes-Martínez, A., M.A. Gutiérrez-Aguirre, I. Thomas y O. Frausto-Martínez (2011). Calidad del agua en un acuífero cárstico de México, en: *Retos de la Investigación del Agua en México*. Libro de la Red del Agua. CONACYT. México, pp. 335-340.

- Cobos-Gasca, V., R. Barrientos Medina, J. Navarro Alberto, J. Rendón-von Osten (2014). "Plaguicidas Organoclorados: Contaminantes Persistentes En Cenotes De Yucatán." *Bioagrociencias* 7:24-27.
- Cuevas, E., J. Pacheco, A. Cabrera, V. Coronado, J. Vázquez, M. Comas, y P. Norte (2002). Calidad química y bacteriológica del agua subterránea en el principal campo de pozos para el abastecimiento de Mérida, Yucatán, México. In: *Congreso Nacional de Ingeniería Sanitaria y Ciencias Ambientales. Federación Mexicana de Ingeniería Sanitaria y Ciencias Ambientales, AC (FEMISCA), Guanajuato, Gto* (Vol. 4). pp. 17-20.
- De Souza Pinheiro A. y J.B. de Andrade (2009). Development, validation and application of a SDME/GC-FID methodology for the multiresidue determination of organophosphate and pyrethroid pesticides in water. *Talanta*. 79(5), 1354-1359.
- Delgado, C., J. Pacheco, A. Cabrera, E. Batllori, R. Orellana, y F. Bautista. (2010). Quality of groundwater for irrigation in tropical karst environment: the case of Yucatan, Mexico. *Agricultural Water Management*, 97(10), 1423-1433.
- Ding, J., y S. Wu. (1995). Partition coefficients of organochlorine pesticides on soil and on the dissolved organic matter in water. *Chemosphere*, 30(12), 2259-2266.
- EPA (Agencia de Protección Ambiental), (1990). Resource Conservation and Recovery Act. 55 FR 30798. 27 julio 1990. EUA.
- EPA (Agencia de Protección Ambiental), (1995). Analysis of organohalide pesticides and commercial polychlorinated biphenyl (pcb) products in water by microextraction and gas chromatography. Método. 36 p.
- FAO (Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura), (2009). *Guía para la descripción de suelos*, FAO, Italia. 99 p.
- FAO (Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura), (2015). Portal de suelos de la FAO, propiedades químicas. Actualizado en 2015. Disponible en: <http://www.fao.org/soils-portal/levantamiento-desuelos/propiedades-del-suelo/propiedades-quimicas/es/> . [Acceso 03 noviembre 2015].

- Fetter, C. W. (1994). *Applied Hydrogeology*, 4ta edición. Macmillan College Publishing, Inc., Nueva York, 616 p.
- García de Llasera, M.P., y M. Bernal-González (2001) Presence of carbamate pesticides in environmental waters from the northwest of Mexico: determination by liquid chromatography. *Water Research*. 35(8), 1933-1940
- Hillel, D. (2004). *Introduction to environmental soil physics*. Elsevier Academic press. Estados Unidos. 494 p.
- IDEM (Indiana Department of Environmental Management) 2007. Determining the Fraction of Organic Carbon, RISC Nondefault Option. OLQ-General ID-0119. Guía técnica. Indiana Department of Environmental Management, Office of Land Quality. Indiana, 4 p.
- Jackson, M.L. (1964). *Análisis químico de suelos* (Traducido por J. Bertrán). Ediciones Omega, S. A. Barcelona, España. 662 p.
- Kumari. B., V. Madan V. y T. Kathpal (2008). Status of insecticide contamination of soil and water in Haryana, India. *Environmental Monitoring and Assessment*, 136(1-3), 239-244.
- López, J.A., C. Martínez, L. Moreno y P. Navarrete. (1992). Movimiento de los plaguicidas hacia las aguas subterráneas. En *Las aguas subterráneas y los plaguicidas*, Instituto Geológico y Minero de España. Madrid. pp. 34-55.
- Macías-Zamora J. V., J. L. Sánchez Osorio, N. Ramírez Álvarez, J. Hernández, y M. A. Martínez Cordero (2008). Reporte final: Diagnóstico de contaminantes orgánicos persistentes (COP) en el Valle del Yaqui. 69 p.
- Magdic, S., A. Boyd-Boland, K. Jinno, y J. B. Pawliszyn (1996). Analysis of organophosphorus insecticides from environmental samples using solid-phase microextraction. *Journal of chromatography A*, 736(1), 219-228.
- Marrugo-Negrete, J. L., A. E. Navarro-Frómata, y I. D. Urango-Cardenas, (2014). Organochlorine Pesticides in Soils from the Middle and Lower Sinú River Basin (Córdoba, Colombia). *Water, Air, & Soil Pollution*, 225(8), 1-13.

- Mawussi, G., R. Scorsa Júnior, E. Dossa, y K. Alaté (2014). Insecticide residues in soil and water in coastal areas of vegetable production in Togo. *Environmental monitoring and assessment*, 186(11), 7379-7385.
- Metcalf, C. D., P. A. Beddows, G. G. Bouchot, T. L. Metcalfe, H. Li, y H. Van Lavieren (2011). Contaminants in the coastal karst aquifer system along the Caribbean coast of the Yucatan Peninsula, Mexico. *Environmental pollution*, 159(4), 991-997.
- Mirbagheri, S. A., y S. A. Hashemi Monfared (2009). Pesticide transport and transformation modeling in soil column and groundwater contamination prediction. *International Journal of Environmental Science & Technology*, 6(2), 233-242.
- Munsell (1975). Standard soil color charts.
- Polanco-Rodríguez, A. G., J. A. Navarro Alberto, J. Solorio Sánchez, G. J. Mena Rejón, J. M. Marrufo Gómez, y T. A. Del Valls Casillas, (2014). Contamination by organochlorine pesticides in the aquifer of the Ring of Cenotes in Yucatán, México. *Water and Environment Journal*, 29(1), 140-150.
- Romero, T., C. Cortinas y V. Gutiérrez (2009). *Diagnóstico nacional sobre la situación de los contaminantes orgánicos persistentes en México*. Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales. México. 342 p.
- Ritter, L., K.R. Solomon y J. Forget (1995). *Contaminantes orgánicos persistentes. Informe sobre: aldrin, dieldrin, endrin, clordano, heptacloro, hexaclorobenceno, mirex, toxafeno, BPCs, dioxinas y furanos*. Programa Internacional de Seguridad de las Sustancias Químicas. Programa Interinstitucional para la Gestión Racional de las Sustancias Químicas de las Naciones Unidas. 43 p.
- Sanders, L. (1998). *A manual of field Hydrogeology*. Prentice-Hall, Inc. Nueva Jersey. 381 p.
- SECTUR (Secretaría de Turismo) y UQROO (Universidad de Quintana Roo), (2013). *Agendas de competitividad de los destinos turísticos de México 2013: Estudio de Competitividad Turística del destino Riviera Maya*. 548 p.

- Shegunova, P., J. Klánová y I. Holoubek (2007). Residues of organochlorinated pesticides in soils from the Czech Republic. *Environmental Pollution*, 146(1), 257-261.
- Schipper, P. N. M., M. J. M. Vissers, y A. M. A. van der Linden (2008). "Pesticides in Groundwater and Drinking Water Wells: Overview of the Situation in the Netherlands". *Water Science & Technology*. 57(8), 1277–1286.
- Schmitter-Soto J.J., E. Escobar-Briones, J. Alcocer, E. Suárez-Morales, M. Elías-Gutiérrez y L. E. Marín (2002). Los cenotes de la península de Yucatán, en Lagos y presas de México, de La Lanza, G. y García Calderón. J.L. (comps.), México, 2002.
- Shomar, B. H., G. Müller, y A. Yahya (2006). "Occurrence of Pesticides in Groundwater and Topsoil of the Gaza Strip " *Water, Air, and Soil Pollution* 171 (1-4): 237–251.
- Smart, P. L., P. A. Beddows, J. Coke, S. Doerr, S. Smith y F. F. Whitaker (2006). Cave development on the Caribbean coast of the Yucatan Peninsula, Quintana Roo, Mexico. *Geological Society of America Special Papers*, 404, 105-128.
- Vagi, M. C., A. S. Petsas, M. N. Kostopoulou, y T. D. Lekkas (2010). Adsorption and desorption processes of the organophosphorus pesticides, dimethoate and fenthion, onto three Greek agricultural soils. *International Journal of Environmental and Analytical Chemistry*, 90(3-6), 369-389.
- Van den Hoop, M. y P. Kreula (1999). Sorption kinetics and transformation of DDT in sediment. *Water, Air, and Soil Pollution*, 110(57), 57-66.
- Vargas Hernández, A. (2015). Impacto de compuestos orgánicos persistentes (COP's) en la zona sur del acuífero de Quintana Roo, México. Tesis de maestría. Centro de Investigación Científica de Yucatán. 84 p.
- Yunus, A., y A. F. Anwar (2011). An Investigation of Pesticide Transport in Soil and Groundwater in the Most Vulnerable Site of Bangladesh, en: Survival and Sustainability, Gökçekus, H., Türker, U., LaMoreaux, J.W. (Eds). Springer Verlag. Berlin. pp. 1451-1462.

Zacharia, J. (2011). Identity, Physical and Chemical Properties of Pesticides, Pesticides in the Modern World, en Trends in Pesticides Analysis, Stoytcheva, M. (Ed.). InTech. pp. 1-18.

Zhang, J., S. Qi, X. Xing, L. Tan, X. Gong, X., Y. Zhang y J. Zhang (2011). Organochlorine pesticides (OCPs) in soils and sediments, southeast China: a case study in Xinghua Bay. *Marine Pollution Bulletin*, 62(6), 1270-1275.

CAPITULO 3. EVALUACIÓN DEL PROCESO DE SORCIÓN

3.1 INTRODUCCIÓN

El estudio de la contaminación del agua subterránea requiere la comprensión de la teoría básica detrás del movimiento de los solutos contenidos en el agua. Los procesos por los que las sustancias se mueven a través del medio poroso son complejos y pueden ser expresados matemáticamente, sin embargo, en algunas instancias, el cómo obtener datos de campo necesarios para aplicar las ecuaciones teóricas no es claro (Fetter, 1994). Hay dos procesos de funcionamiento básicos para el transporte de solutos: difusión y advección.

Difusión es el proceso por el cual especies iónicas o moleculares disueltas en agua se mueven de áreas de concentración más alta (actividad química) a áreas de menor concentración. En tanto que advección es el proceso por el cual el agua subterránea en movimiento acarrea con ella solutos disueltos. No obstante, hay procesos físicos y químicos que causan el retardo del movimiento de solutos por lo que no podrían moverse tan rápido como la tasa de advección indicaría (Fetter, 1994), entre ellos se encuentra la sorción, la transferencia de una sustancia de una fase móvil a una fase sólida. El primer proceso se evalúa mediante isothermas de sorción, una curva que describe la retención de una sustancia en un sólido a varias concentraciones, esta es una gran herramienta para describir y predecir la movilidad de una sustancia en el ambiente ya que la sorción es un fenómeno universal (Limousin *et al.*, 2007).

Los métodos más comunes para evaluar la sorción son mediante columnas de sorción y el método *batch* o por lotes. El método *batch* es más fácil de usar que cualquier otro método. En este método, el sólido se agita con la solución hasta que se alcanza el equilibrio de sorción o desorción, después se mide el soluto remanente. Sin embargo, debido a algunas desventajas que presenta el método *batch* tales como que en ocasiones la relación de sólido/solución es alta o baja en comparación con las condiciones naturales o bien no se cumplen las condiciones hidrodinámicas de medios porosos naturales, el método *batch* es útil como una primera aproximación en un experimento preliminar pero la extrapolación a los medios porosos requiere otras investigaciones (Limousin *et al.*, 2007).

De acuerdo a Fetter (1994), los procesos de sorción incluyen adsorción, quimisorción, absorción e intercambio de iones. La adsorción incluye los procesos por los cuales un soluto se adhiere a una superficie sólida. Cuando los cationes pueden ser

atraídos a una región cercana a la superficie de una arcilla mineral cargada negativamente y se mantienen por fuerzas electrostáticas, el proceso es llamado intercambio catiónico. El intercambio iónico puede ocurrir en sitios cargados positivamente en óxidos de hierro y aluminio y los bordes rotos de arcillas minerales. La quimisorción ocurre cuando el soluto es incorporado a una superficie de sedimento, suelo o roca por una reacción química. La absorción ocurre cuando las partículas del acuífero son porosas entonces el soluto puede ser difundido en la partícula y ser sorbido en la superficie interior (Wood *et al.*, 1990, en Fetter, 1994). Como resultado de los procesos de sorción, algunos solutos se mueven más lento en el acuífero que el agua que los transporta, este efecto es llamado retardo.

Los estudios de sorción/desorción son útiles para generar la información esencial sobre la movilidad de los productos químicos y su distribución tanto en el suelo, agua y aire de la biosfera. Se pueden utilizar en la predicción o estimación, por ejemplo, de la disponibilidad de un producto químico para la degradación, la transformación y la absorción por los organismos; la lixiviación a través del perfil del suelo; volatilidad del suelo; y la escorrentía de superficies de tierra a las aguas naturales (OECD, 2000).

3.2 FACTORES FÍSICOQUÍMICOS RELACIONADOS CON EL PROCESO DE SORCIÓN DE PLAGUICIDAS

Los suelos presentan algunas características físicas y químicas relacionadas directamente con su capacidad de sorción. En el desarrollo del presente trabajo se consideraron tres de estas características, pues de acuerdo a varios autores (OECD, 2000) son las que mantienen una mayor relación con este proceso: estos parámetros fisicoquímicos son capacidad de intercambio catiónico, porcentaje de materia orgánica y textura de las muestras colectadas.

3.2.1 CAPACIDAD DE INTERCAMBIO CATIONICO.

De acuerdo a la FAO (2015), la Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC) es una medida de cantidad de cargas negativas presentes en las superficies de los minerales y componentes orgánicos del suelo (arcilla, materia orgánica o sustancias húmicas) y

representa la cantidad de cationes que las superficies pueden retener (Ca, Mg, Na, K, NH₄ etc.). Estos serán intercambiados por otros cationes o iones de hidrogeno presentes en la solución del suelo y liberados por las raíces. El nivel de CIC indica la habilidad de suelos a retener cationes, disponibilidad y cantidad de nutrientes a la planta, su pH potencial entre otras. Un suelo con baja CIC indica baja habilidad de retener nutrientes, arenoso o pobre en materia orgánica. La unidad de medición de CIC es en centimoles de carga por kg de suelo cmolc/kg o meq/100g de suelo.

La CIC depende de la textura del suelo y del contenido de materia orgánica. En general, entre más arcilla y materia orgánica en el suelo, la capacidad de intercambio es mayor. El contenido de arcilla es importante, debido a que estas pequeñas partículas tienen una relación alta de área superficial a volumen.

3.2.2 TEXTURA.

La fase sólida del suelo consiste en partículas minerales que tienen varias formas y tamaños, así como compuestos amorfos como materia orgánica y óxidos de hierro hidratado que normalmente se encuentran unidos a las partículas. En general, es posible clasificar o agrupar las partículas del suelo de acuerdo a sus tamaños y caracterizar al suelo como un todo, en términos de las proporciones relativas de esos grupos de tamaños. Los grupos pueden ser diferentes de uno a otro en composición mineral así como en tamaño de la partícula (Hillel, 2004).

El término textura del suelo se refiere a la gama del tamaño de las partículas en un suelo, es decir, si un suelo dado contiene una amplia o relativamente limitada gama de partículas de suelo y si las partículas son principalmente grandes, pequeñas o de tamaño intermedio. El término implica tanto connotaciones cualitativas como cuantitativas. Cualitativamente, representa el “sentir” del material del suelo, si es grueso y arenoso o fino y suave al tacto. En un sentido más riguroso, cuantitativamente, el término textura del suelo denota la distribución medida con precisión del tamaño de partículas y las proporciones de los diferentes tamaños de las partículas que componen un suelo dado (Hillel, 2004).

La forma tradicional de caracterizar el tamaño de las partículas en los suelos es dividir la gama de diámetros de partícula en tres intervalos de tamaños convenientemente

separables conocidos como fracciones texturales o separados, llamados, arena, limo y arcilla (Hillel, 2004).

Un criterio esencial para determinar la textura del suelo es el límite superior del tamaño de una partícula incluida en la definición de material del suelo. Algunos suelos contienen grandes rocas que no se comportan como suelo, pero, si son numerosas, podrían afectar el comportamiento del suelo. La definición convencional de material del suelo incluye partículas más pequeñas de 2 mm de diámetro.

Las partículas más grandes que son generalmente reconocidas como material del suelo se denominan arenas, definidas como partículas cuyo diámetro se encuentra en el intervalo de 2000 μm (2 mm) a 50 μm

La siguiente fracción es limo, la cual consiste en partículas intermedias en tamaño entre las arenas y las arcillas. Sin embargo, ya que los limos son más pequeños, las partículas tienen una mayor área de superficie por unidad de masa y a menudo se recubren con arcilla fuertemente adherente, los limos pueden presentar, en un grado limitado, algunas de las características fisicoquímicas que se atribuyen generalmente a las arcillas.

La fracción arcilla, con partículas con un tamaño menor a 2 μm , es la fracción coloidal. Las partículas de arcilla son característicamente de forma de placas o aciculares.

Son minerales secundarios, formados en el suelo durante el curso de la evolución de los minerales primarios que se encontraban contenidos en la roca original. En algunos casos, sin embargo, la fracción arcilla puede incluir partículas (como óxidos de hierro y carbonato de calcio) que no pertenecen a la categoría arcilla mineral aluminosilicato.

Las arcillas son la fracción con más influencia en el comportamiento de sorción de un suelo debido a que presentan área superficial mayor al de cualquier otra partícula (limos o arenas) por unidad de masa y su actividad fisicoquímica resultante por los minerales arcillosos. Las arcillas adsorben agua y se hidratan causando de esta forma que el suelo se expanda al mojarse y se contraiga tras al secado. Las partículas de arcilla típicamente presentan una carga electrostática negativa y, cuando se hidratan, forman una doble capa electrostática con iones intercambiables en la solución que los rodea (Hillel, 2004).

3.2.3 FRACCIÓN DE CARBÓN ORGÁNICO (FOC).

La fracción de carbón orgánico (FOC) es una medida adimensional (masa-carbono/masa-suelo) de la masa de carbono orgánico del suelo (OC) con respecto al suelo. Este parámetro se utiliza para estimar la capacidad de un suelo para adsorber o unirse a ciertos contaminantes (EPA, 2014). Cuanto mayor sea el contenido de carbono orgánico, mayor será la adsorción de los productos químicos al suelo y menos de esos productos químicos estarán disponibles para lixiviarse al agua subterránea (Jackson, 1964).

Debido a su importante papel en la vinculación de contaminantes en el medio suelo, la FOC puede afectar el análisis de las vías de exposición y la migración de los contaminantes a otros medios ambientales. Con el fin de determinar con precisión el FOC del suelo, es importante tener en cuenta el entorno geológico del lugar, la heterogeneidad del perfil del suelo, la presencia de hidrocarburos u otras fuentes de carbono orgánico en el suelo, y el propósito para el cual se está haciendo la determinación (EPA, 2014).

El OC se encuentra en forma de residuos orgánicos poco alterados de vegetales, animales y microorganismos, en forma de humus y en formas muy condensadas de composición próxima al C elemental (Jackson, 1964).

3.3 ISOTERMAS DE SORCIÓN POR EL MÉTODO *BATCH*

La realización de estudios de absorción de laboratorio involucra el uso de un suelo o sedimento específico y solutos dados. En una evaluación de isotermas, las soluciones de las sustancias en estudio son preparadas a concentraciones definidas. Para cada concentración se prepara una masa, antes pesada, de sedimento/suelo seco la cual se mezcla con porciones específicas que permita la interacción de las partículas sólidas con la solución. En una segunda aproximación, se puede variar el sorbente seco se mezclan con porciones de la misma solución, cada uno con la misma concentración. En cada una de estas opciones, se presenta un del equilibrio entre el sedimento y la solución que ha sido determinada, la concentración del soluto en cada *batch* es determinada hasta definir el máximo retenido de esta manera la cantidad de soluto adsorbido por un sedimento o material geológico se encuentra en proporción directa a la actividad química del soluto (Fetter, 1994).

El objetivo de los experimentos *batch* es obtener un valor de sorción que pueda ser utilizado para predecir la partición o distribución de un contaminante, bajo una variedad de condiciones ambientales; con este fin, los coeficientes de equilibrio de sorción para un producto químico en suelos se determina como una función de las características del suelo: contenido de carbono orgánico, contenido de arcilla, la textura del suelo, y pH (OECD, 2000).

Para obtener el valor de sorción, uno de los medios más comunes es la cuantificación mediante el uso del coeficiente de reparto sólido-líquido, K_d , la relación de la concentración de plaguicida en la fase sólida del suelo (C_s) a la concentración de plaguicida en la fase de solución del suelo (C_w) en el equilibrio. Debido a la correlación reconocida entre la sorción de compuestos orgánicos y el contenido de carbono orgánico de los suelos, también es posible normalizar los coeficientes de partición en términos de la FOC, descrito como el coeficiente de partición de carbono orgánico (K_{oc}) (Cooke *et al.*, 2004).

El valor numérico de K_d es dependiente de las características específicas de cada suelo y de las características físicoquímicas de los plaguicidas estudiados. Los plaguicidas con un alto coeficiente de reparto sólido-líquido (valores de K_d) se encuentran más fuertemente sorbidos a los suelos y es menos probable que se filtren debido a su baja disponibilidad para transportarse en la solución del suelo. En contraste, los plaguicidas con valores bajos de K_d solamente quedan sorbidos débilmente a los suelos y son más propensos a lixiviarse ya que son más solubles en agua y por lo tanto exhiben mayor movilidad en la solución del suelo (Cooke *et al.*, 2004).

Fetter (1993) y Rama-Krishna y Philip (2008) indican que cuando el proceso es demasiado lento el soluto puede no alcanzar el equilibrio por lo cual el coeficiente de distribución se debe referir a la cinética de sorción, lo mismo ocurre cuando el sorbato presenta condiciones muy heterogéneas o mezcladas llevando el proceso a extremos rápidos saturando los puntos de sorción y confundiendo con la desorción. En estos casos los autores recomiendan evaluar la cinética del proceso en la isoterma.

Como resultado de cada *batch* para cada isoterma uno sabe la masa sorbida por unidad de peso del sedimento, la literatura presenta tres modelos para representar el proceso de sorción: el modelo Lineal, de Freundlich y de Langmuir, de acuerdo al comportamiento del soluto.

3.3.1 ISOTERMA DE SORCIÓN LINEAL.

Para este modelo, la cantidad de contaminante sorbida en el suelo puede ser calculada como la diferencia en masa del soluto en solución antes de la prueba y en solución a equilibrio. Como resultado de la prueba de cada *batch* se conoce la cantidad de masa sorbida por unidad de peso del suelo, C^* , como función de las concentraciones de equilibrio del soluto restante en la solución, C . Un gráfico de C como función de C^* es conocida como *isoterma de sorción* en su más simple expresión matemática es decir lineal (Fetter, 1994).

Una de las condiciones de linealidad es que la relación de C^* (eje y) y C (eje x) es una línea de origen cero. Esto significa que la relación entre la concentración del compuesto que permanece en solución y sorbida en el sólido es la misma en cualquier concentración. Esta relación es generalmente llamada "coeficiente de distribución" o "coeficiente de partición": K_d o K_p (kg L^{-1}). La simplicidad de esta isoterma no debe justificar su uso sin la verificación del comportamiento, de lo contrario podría llevar a conclusiones erróneas. Por ejemplo, si el sólido tiene una cantidad limitada de sitios de adsorción, la isoterma podría ser no lineal debido a un posible equilibrio de saturación. El resultado de la isoterma de sorción lineal es descrito por la ecuación:

$$C^* = K_d C$$

Donde:

C^* = masa del soluto sorbida por unidad de peso seco del sólido (mg/kg)

C = concentración del soluto en solución en equilibrio con la masa del soluto sorbido en el sólido (mg/L)

K_d = Coeficiente de distribución (L/Kg)

El coeficiente K_d es conocido como coeficiente de distribución, Es equivalente a la pendiente de la isoterma de sorción lineal.

Para una expresión lineal un gráfico de C^* versus C , la pendiente es una línea recta y su relación es lineal, y b tiene un valor de uno. Bajo estas condiciones la derivada de C^* con respecto de C conduce a la relación (Fetter, 1994):

$$\frac{dC^*}{dC} = K_d$$

Donde K_d es conocido como coeficiente de distribución.

Existen dos limitaciones en los modelos de isothermas lineales, uno es que no limita la cantidad de soluto que puede ser sorbido en el sólido. Además, si solo existen algunos datos (puntos), lo que es en realidad un gráfico experimental curvilíneo de C contra C^* podría ser malinterpretado como una relación lineal.

El factor de retardo, r_f , está dado por:

$$1 + \frac{B_d}{\theta} K_d = r_f$$

La isoterma lineal se utiliza a menudo como una aproximación fácil de usar (para un estrecho intervalo de concentración o concentraciones muy bajas tal como se observa para contaminantes traza) en lugar de una descripción exacta.

3.3.2 ISOTERMA DE SORCIÓN DE FREUNDLICH.

Otro modelo de evaluación de sorción es el denominado Freundlich o isoterma cóncava que es la isoterma más ampliamente conocida. El modelo es empírico y se basa en una relación no lineal entre la cantidad sorbida, C^* y la concentración remanente de soluto, C (Van Bemmelen, 1888; Freundlich, 1909 en Fetter, 1994):

$$C^* = KC^N$$

Donde K ($L \text{ kg}^{-1}$) y N (adimensional) son dos constantes ($N < 1$).

Si las características de la isoterma pueden ser descritas por una isoterma de Freundlich, cuando C es graficado como función de C^* los datos resultaran en una expresión logarítmica. La que es descrita matemáticamente como:

$$\text{Log} C^* = \text{Log} K + N \text{Log} C$$

En este caso el gráfico resultante puede ser transformado a una expresión lineal donde se representa en el eje x a $\text{Log} C$ y a $\text{Log} C^*$ como eje y lo cual permite delinear una recta donde se puede identificar la pendiente que corresponde al coeficiente de distribución (K_d) solo que se representa como N interceptando el eje y en un punto identificado como $\text{log} K$. De acuerdo con la ecuación de Freundlich, la isoterma no alcanza una meseta o zona estable cuando C aumenta (Limousin *et al.*, 2007).

El factor de retardo para una isoterma de sorción de Freundlich, r_{ff} , es:

$$1 + \frac{B_d KNC^{N-1}}{\theta} = r_{ff}$$

La isoterma de sorción de Freundlich tiene el mismo problema fundamental que la isoterma de sorción lineal: no hay un límite teórico de la cantidad que pueda ser sorbida (Fetter, 1994).

3.3.3 MODELO DE LANGMUIR.

La isoterma de sorción de Langmuir se desarrolló con el concepto de que la superficie de un sólido posee un número finito de sitios de sorción. Cuando todos los sitios de sorción son ocupados, la superficie ya no podrá sorber solutos de la solución (Fetter, 1994). El sólido se supone que tiene una capacidad de adsorción limitada, Q_{max} , además, todos los sitios de adsorción, (i) se supone que son idénticos, (ii) cada sitio conserva una molécula del compuesto dado y (iii) todos los sitios son energéticamente y estéricamente independientes de la cantidad adsorbida. Entonces, se considera la siguiente reacción:

Sitio libre + soluto \leftrightarrow superficie compleja

Puesto que las actividades de las especies adsorbidas no están claramente definidas termodinámicamente, no puede ser aplicado directamente la ley de acción de masas a esta reacción (Limousin *et al.*, 2007).

La forma de la isoterma de sorción de Langmuir es (Fetter, 1993):

$$\frac{C}{C^*} = \frac{1}{\alpha\beta} + \frac{C}{\beta}$$

Donde:

α = constante de absorción relacionada con la energía de enlace.

β = máxima cantidad de soluto que puede ser sorbida por el sólido (mg/kg).

La isoterma de Langmuir linealizada es (Limousin *et al.*, 2007):

$$\frac{C^*}{C} = C^*_{max}L - LC^*$$

El factor de retardo para la isoterma de sorción de Langmuir, r_{fl} , es (Fetter, 1993):

$$1 + \frac{B_d}{\theta} + \left(\frac{\alpha\beta}{(1 + \alpha C)^2} \right) = r_{fl}$$

Para el modelo de Langmuir hay un punto crítico relacionado con la capacidad máxima de sitios de sorción, lo cual es posible relacionar si se evalúan condiciones iónicas y minerales arcillosos.

3.4. METODOLOGÍA

Para realizar la selección de los plaguicidas organoclorados para el experimento, por logística, se consideró los analitos detectados en muestras de agua de las dos primeras colectas (febrero y marzo), y suelos de la primera colecta. Para los plaguicidas organofosforados se consideró los plaguicidas detectados en muestras de agua y suelo de las dos primeras colectas (febrero y marzo). Se eligió el aldrín debido a su consideración dentro de la NOM-127-SSA1 y el 4,4' DDD debido a que es un metabolito del DDT, plaguicida prohibido en México desde 1999, además de su prioridad en los reglamentos de la EPA y la OMS. Del grupo de los organofosforados se seleccionó el forato y dimetoato debido a su incidencia en las dos matrices, además de que el dimetoato también es considerado de prioridad en los reglamentos de la EPA.

3.4.1 SOLUCIONES ESTÁNDAR PARA CURVAS DE CALIBRACIÓN Y DE SELECCIÓN DE CONCENTRACIONES PARA EL EXPERIMENTO.

Para el experimento *batch* fueron utilizados estándares de grado analítico de la marca Sigma Aldrich de cada plaguicida seleccionado: Dimethoate PESTANAL®, Phorate PESTANAL®, 4,4'-DDD PESTANAL® y FLUKA Aldrin, PESTANAL®, a excepción del forato la presentación de los estándares fue en polvo.

La calibración y obtención de la concentración de los analitos en las muestras requirió la construcción de una curva de calibración, que se generó para cada compuesto antes de iniciar el experimento (con el objetivo de tener la certeza de que el equipo esté trabajando a las condiciones adecuadas para cada analito) con los valores de las áreas reflejadas en función de las concentraciones de los estándares.

3.4.2 EVALUACIÓN DE SORCIÓN POR ANALITO.

3.4.2.1 A) ORGANOCLORADOS.

4-4' DDD. Una solución estándar madre de 1000 ppm de 4-4' DDD en hexano y una solución estándar *stock* a 1 ppm fueron preparadas. El reactivo se pesó con una balanza analítica marca Adventurer™ Ohaus con una legibilidad de 0.0001 g. Por último, se prepararon soluciones estándar de 0.001, 0.01, 0.05, 0.1, 0.5 y 1 ppm y, para obtener una mezcla homogénea se utilizó el método de sonicación además de que este acelera la disolución de los sólidos al romper las interacciones intermoleculares. La identificación/separación del analito se realizó por cromatografía de gases.

Con base a Cheng *et al.* (2014) y Wolcott *et al.* (1970), se consideró trabajar con una concentración de 0.05 ppm de 4-4' DDD para el experimento. Entonces, se preparó una solución estándar madre de 4-4' DDD a 1000 ppm en un volumen de 10 ml de hexano, posteriormente a partir de esta solución, se preparó una solución de 0.05 ppm en un matraz aforado de 100 ml.

ALDRÍN. Una solución madre de aldrín a 1000 ppm en un volumen de 10 ml de hexano fue preparada. El reactivo se pesó con una balanza analítica marca Adventurer™ Ohaus con una legibilidad de 0.0001 g. Seguidamente se preparó una solución estándar a 1 ppm en un matraz de 50 ml. A partir de esta solución se prepararon estándares a 0.001, 0.01, 0.05, 0.1, 0.5 y 1.0 ppm y, para obtener una mezcla homogénea se utilizó el método de sonicación. Por cromatografía de gases se realizó la identificación/separación del analito.

Dada la experiencia con el 4-4' DDD se consideró la concentración de 5.0 ppm para el experimento. La solución se preparó en un matraz de 100 ml.

3.4.2.2 B) ORGANOFOSFORADOS.

FORATO. Una concentración de 20 ppm fue seleccionada con base en Rani y Juwarka (2009) y Chen *et al.* (2004). Para la calibración, se preparó una solución madre de 100 ppm de forato en un volumen de 50 ml, partiendo de esta solución se prepararon estándares de 1.0, 10.0, 25.0, 75.0 y 100.0 ppm. Por medio de cromatografía de gases se

realizó la identificación/separación del analito. Para la realización del experimento se preparó una solución de 20.0 ppm en un matraz de 100 ml.

DIMETOATO. Una solución con una concentración de 100 ppm fue seleccionada con base a Al Kuisi (2002). Para la calibración del analito se preparó una solución estándar madre de 100 ppm de Dimetotato en un volumen de 50 ml de agua, el reactivo se pesó con una balanza analítica marca Adventurer™ Ohaus con una legibilidad de 0.0001 g. A partir de esta solución se prepararon estándares a 0.1, 1.0, 2.5, 5.0, 10.0, 20.0, 50.0, 80.0 y 100 ppm. Por cromatografía de gases se realizó la identificación/separación del analito. La solución de 20 ppm se preparó en un matraz de 50 ml y se permitió estabilizar. La solución se preparó cada día para cada réplica.

3.4.3 DETERMINACIÓN DE ISOTERMAS MEDIANTE EXPERIMENTOS BATCH.

La evaluación de la sorción del suelo para cada plaguicida seleccionado se hizo mediante el desarrollo de experimentos *batch*, los cuales se realizaron utilizando agua con condiciones controladas de pH para garantizar que solo sea el proceso de sorción el que se presentara.

La muestra de suelo S11 fue seleccionada ya que esta se encontró libre de los plaguicidas seleccionados, además de que el uso de un solo tipo de suelo disminuye las variables para el desarrollo de las isotermas. El suelo seleccionado presentó una CIC de 37.6 meq 100 g, 9.66 % de materia orgánica, contiene 35.88 % de arena, 44 % de limos y 20.12% de arcillas.

La muestra de suelo se secó durante 48 horas. Posteriormente se tamizó a un tamaño de partícula ≤ 2 mm para obtener partículas de tamaño homogéneo en todas las repeticiones y con ello mantener la reproducibilidad de los resultados.

En cada *batch* se colocó 22.5 g de suelo seco y se agregó 32.7 ml de la solución del analito a la concentración definida inicial.

La masa del suelo para cada *batch* se determinó con base en un balance y conociendo la densidad del H₂O a una temperatura constante (δ_{H_2O} a T_{cte}):

$$\delta = \text{Peso/vol}$$

$$M_T = M_{H_2O} + M_{Sólido}$$

Teniendo como referencia que la masa del H₂O debe ser del 45 al 60 % y sabiendo que el volumen del vial (microreactor) de la isoterma es de 44 ml y que el peso debe ser el 100 % del contenedor:

$$M_T = M_{H_2O} + M_{Sólido}$$

$$100\% = 45 - 60\% + 55 - 40\%$$

Las proporciones de masa del sorbato (suelo) y soluto fueron siempre las mismas para cada evaluación de analito, por triplicado. Las concentraciones a las que se prepararon cada una de las soluciones se basaron en recomendaciones de normas mexicanas e internacionales y en referencias bibliográficas. Los experimentos se realizaron a una temperatura de 25 °C.

3.4.4 DESARROLLO DEL EXPERIMENTO *BATCH*.

Los experimentos *batch* se desarrollaron tomando en cuenta el tiempo de extracción y el de evaluación cromatográfica, por lo que cada *batch* ocupó 390 min (6 hrs. con 50 minutos).

En un vial EPA con 22.5 g de suelo se agregó 32.7 ml de la solución y se agitó por 25 min para pasar el vial a centrifugación durante 2 min a 1500 rpm en un equipo de la marca Eppendorf AG, con el fin de separar las fases. Una vez separadas las fases se realiza la evaluación de la concentración remanente en la solución mediante microextracción (SPME) se introdujo la fibra en el vial y expuso a la fase líquida durante 10 min. Este proceso no requiere uso de solventes y la fibra se lleva directamente al puerto de inyección del cromatógrafo para que se realice la desorción por 5 min y el análisis cromatográfico para determinar la concentración del soluto remanente en la solución.

Este procedimiento se repitió hasta haber analizado la solución 10 veces, es decir hasta haber abarcado un tiempo de 390 min de interacción entre la solución y el suelo. El instrumento utilizado fue de la marca Trace GC Ultra, Thermo Electron Corporation, equipado con un detector de captura de electrones (ECD, por sus siglas en inglés).

Este procedimiento se usó para tres réplicas de cada analito a una temperatura constante de 25 °C. Con los resultados obtenidos se generó la curva de cinética de sorción para cada uno de ellos. La Figura 7 presenta un esquema general del desarrollo de los experimentos de sorción.

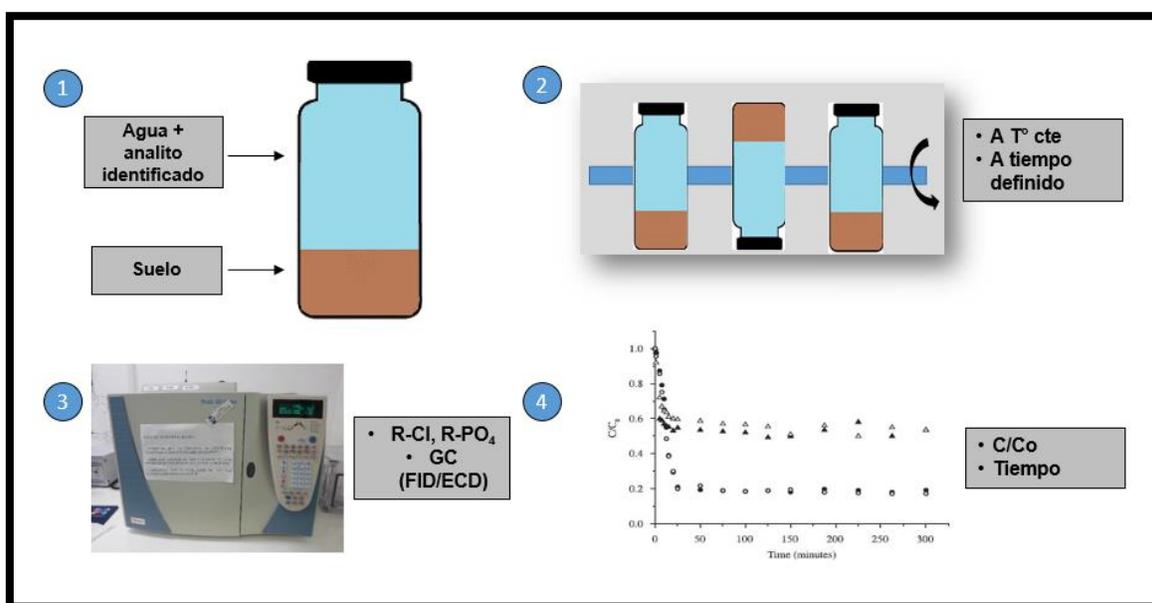


Figura 7. Esquema del desarrollo de las isothermas mediante el método de *batch*.

3.5 RESULTADOS

Dado las condiciones de extracción y evaluación el método se modificó para poder evaluar el proceso de sorción en su cinética y con ello poder observar los cambios en la fase líquida y el aparente equilibrio de los plaguicidas evaluados a los 390 minutos. El comportamiento de cada analito se presenta por separado.

3.5.1 SORCIÓN POR ANALITO.

3.5.1.1 A) ORGANOCLORADOS.

4-4' DDD. La concentración de 4-4' DDD en relación al tiempo de exposición determinada en la fase acuosa durante la extracción de las muestras de suelo se

presentan en el Anexo 5. La Figura 8 presenta el comportamiento cinético del 4-4' DDD, se observan dos etapas de sorción, una primera etapa durante los primeros 30 minutos en la cual se lleva a cabo una rápida sorción, sin embargo, a partir del minuto 70 (segunda etapa) se puede apreciar una sorción lenta. A los 230 minutos (3:50 h) se puede ver un aparente equilibrio entre la fase sólida y la fase acuosa, a este tiempo se había sorbido más del 96 % de la concentración inicial, prácticamente el total.

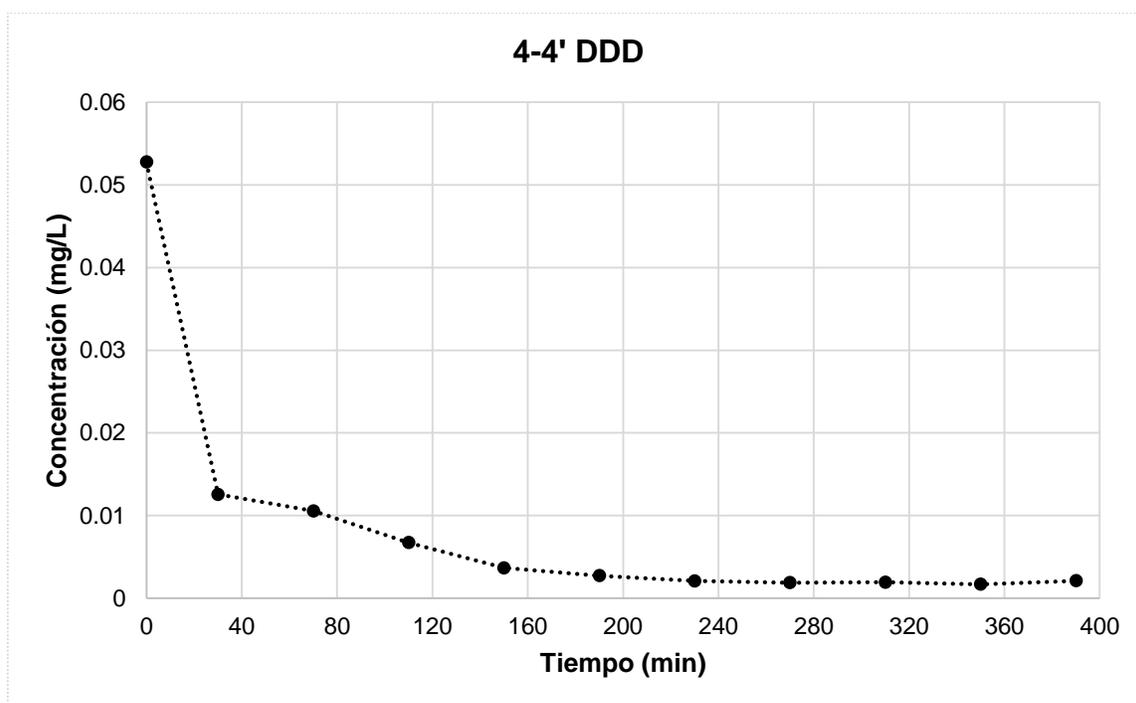


Figura 8. Representación del efecto del tiempo de exposición y agitación sobre el equilibrio de sorción del 4-4' DDD.

Al normalizar los valores, se reitera que la concentración en la solución remanente tiene una mayor variación durante los primeros 110 minutos. A partir del minuto 150 los sitios disponibles empiezan a disminuir y al minuto 230 se presenta un equilibrio de sorción entre la concentración en el soluto y en el sorbente (Anexo 5).

La Figura 9 presenta el avance de la sorción del soluto en función del tiempo como función del cociente de C entre C_0 ; C representa la concentración del soluto a un tiempo dado y C_0 la concentración inicial del mismo. Cada caja agrupa las tres réplicas a distinto

tiempo. Se aprecia la tendencia de la curva a estabilizarse a partir del minuto 150, así mismo los valores tienden a variar menos después de este tiempo.

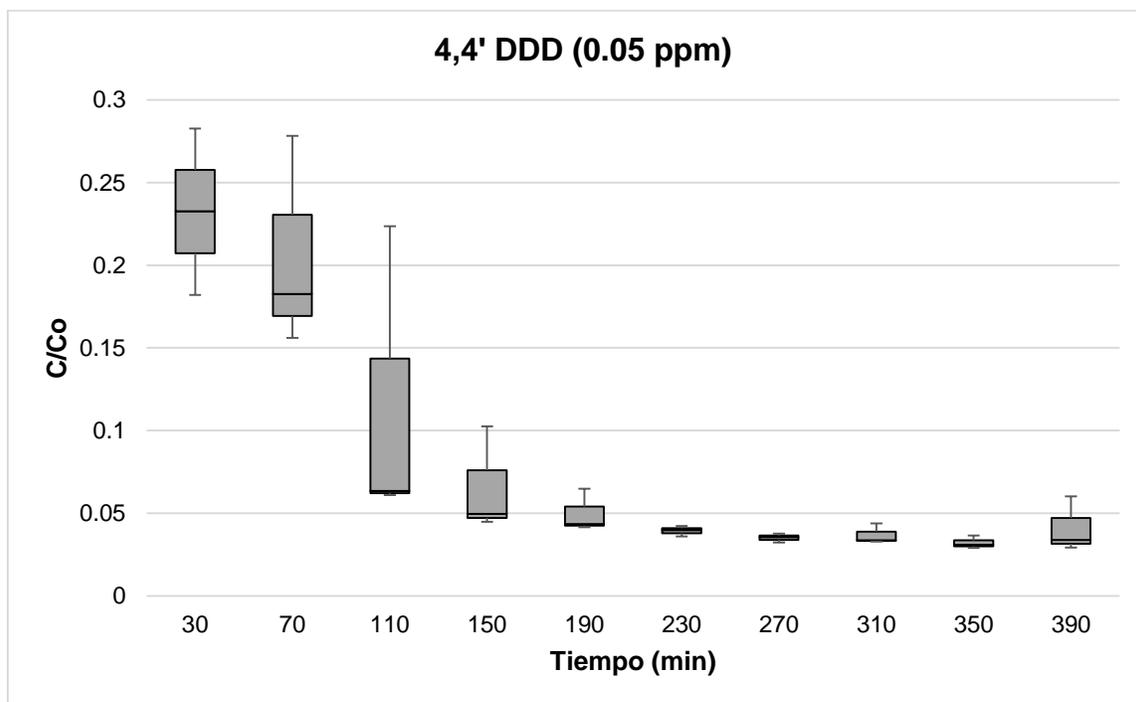


Figura 9. Distribución de los datos normalizados por réplica correspondientes al experimento *batch* de 4-4' DDD.

La retención del suelo usando una concentración inicial de 0.05 ppm de 4-4' DDD, está dada por la diferencia de la concentración inicial menos la concentración remanente en la solución de 4-4' DDD. En el cuadro 18, C_{Co} representa la concentración inicial, C_B la concentración en la solución remanente y C_s la concentración en el suelo, se puede observar que la concentración retenida del 4-4' DDD es fue de 0.07 mg/g.

Cuadro 17. Retención de 4-4' DDD en suelo.

| Analito | Cco (mg/L) | Promedio Co (mg/L) | CB (mg/L) | Promedio CB (mg/L) | Cco-CB | Promedio | Cs (mg/g) | Promedio Cs |
|-------------|------------|--------------------|-----------|--------------------|--------|----------|-----------|-------------|
| 4,4' DDD-R1 | 0.064 | 0.053 | 0.002 | 0.002 | 0.06 | 0.05 | 0.09 | 0.07 |
| 4,4' DDD-R2 | 0.048 | | 0.002 | | 0.05 | | 0.07 | |
| 4,4' DDD-R3 | 0.047 | | 0.001 | | 0.04 | | 0.06 | |

ALDRIN. Se determinó la concentración de aldrín en la fase acuosa, en relación al tiempo de exposición y agitación del suelo con la solución. Para el caso de la primera réplica, se tuvo que omitir el primer registro debido a una desorción antes de que el equipo estuviera a las condiciones establecidas (Anexo 6).

En la Figura 10 se puede observar dos etapas durante el experimento, una rápida sorción del analito durante la primera etapa la cual ocurre en los primeros 30 minutos aproximadamente y una segunda etapa, a partir de los 30 min hasta los 110 min en la cual se puede apreciar una sorción más lenta. Durante los primeros 110 min se queda sorbida una cantidad de 5.795 ppm del plaguicida lo cual significa que durante los primeros minutos queda sorbida más del 98 % de la concentración inicial, al igual que en el caso del 4-4' DDD, es prácticamente el total del plaguicida. A partir del minuto 150 se presenta un aparente equilibrio en la relación a la concentración en la fase sólida y la fase acuosa.

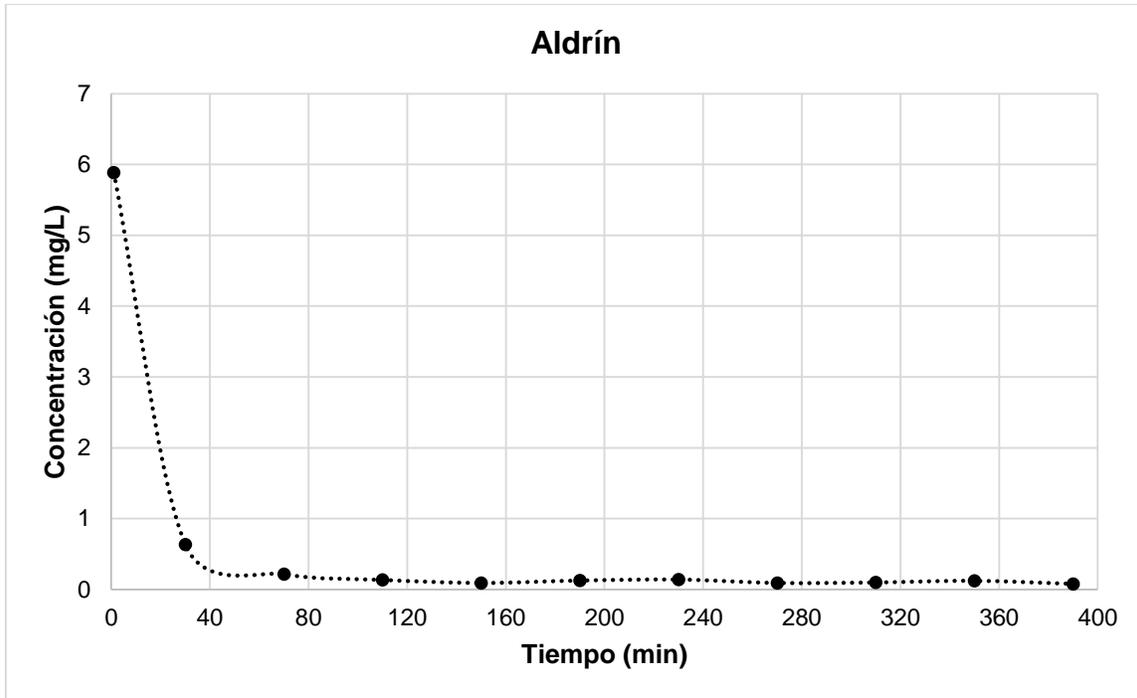


Figura 10. Representación del efecto del tiempo de exposición y agitación sobre el equilibrio de sorción del aldrín.

Al normalizar los valores, se apreció que la mayor variación se da entre el minuto 30 y el 70, a partir de esto la variación es mínima entre valores lo cual señala que se dio una rápida sorción desde la primera hora de contacto del plaguicida con el suelo (Anexo 6).

En la siguiente Figura 11, se representa la cinética de sorción la cual es representada como el cociente de C entre C_0 , donde C representa la concentración a un tiempo dado y C_0 la concentración inicial, se aprecia el avance de la sorción en función del tiempo. Cada caja representa las dos réplicas a distinto tiempo. Para los tiempos 110 y 150 los valores tuvieron una distribución mínima en comparación de los demás tiempos. La curva tiende a estabilizarse a partir de los 150 minutos, lo cual indica que se alcanzó un aparente equilibrio a este tiempo.

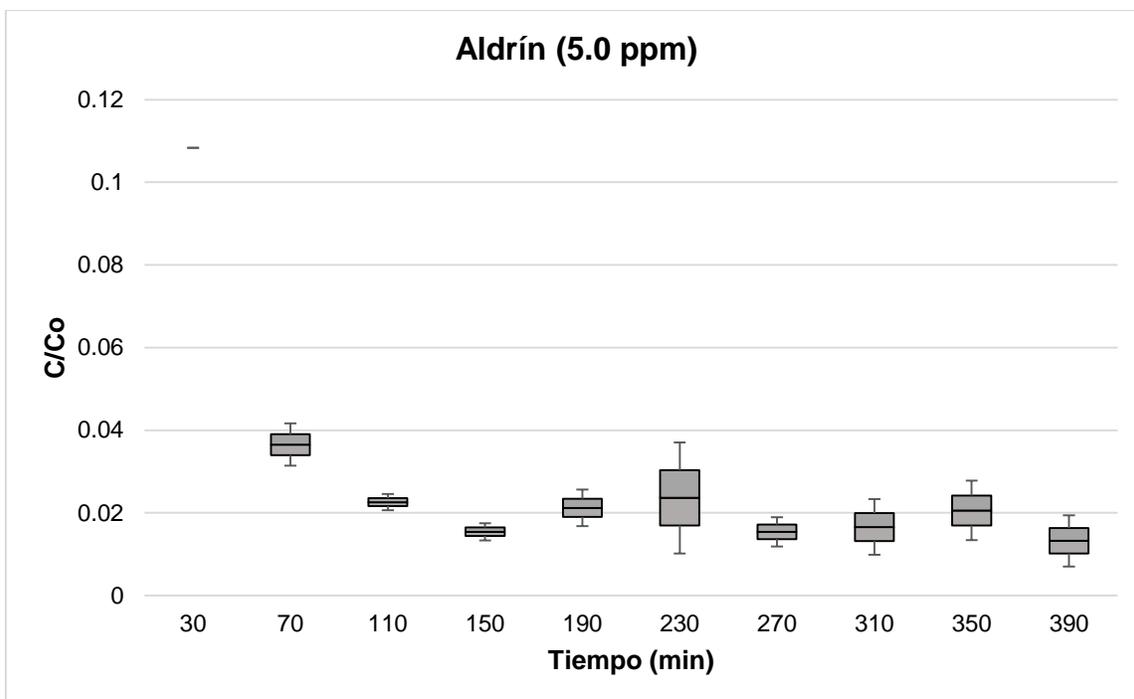


Figura 11. Distribución de los datos normalizados por réplica correspondientes al experimento *batch* de aldrín.

La retención del suelo usando una concentración inicial de 5.0 ppm de aldrín, está dada por la diferencia de la concentración inicial menos la concentración en la solución remanente. En el cuadro 19, donde C_{Co} representa la concentración inicial, CB la concentración en la solución remanente y C_s la concentración en el sedimento, se puede observar que la concentración retenida fue de 3.99 mg/g.

Cuadro 18. Retención de Aldrín en suelo.

| Analito | C_{Co} (mg/L) | Promedio C_o (mg/L) | CB (mg/L) | Promedio CB (mg/L) | $C_{Co}-CB$ | Promedio | C_s (mg/g) | Promedio C_s |
|--------------|--------------------|--------------------------|--------------|--------------------------|-------------|----------|-----------------|-------------------|
| ALDRIN R1 | 5.93 | 5.89 | 0.07 | 0.09 | 5.85 | 5.80 | 4.03 | 3.99 |
| ALDRIN R2 | 5.85 | | 0.11 | | 5.74 | | 3.95 | |

3.5.1.2 B) ORGANOFOSFORADOS.

FORATO. Se determinó la concentración de forato en la fase acuosa, en relación al tiempo de exposición y agitación del suelo con la solución (Anexos 7)

La Figura 12 representa el comportamiento del forato en función del tiempo, en el cual se pueden apreciar dos etapas de sorción, una primera etapa en la cual ocurre una sorción rápida durante los primeros 30 minutos y una siguiente etapa de sorción lenta a partir de este tiempo tras el cual se aprecia un comportamiento errático hasta el minuto 360.

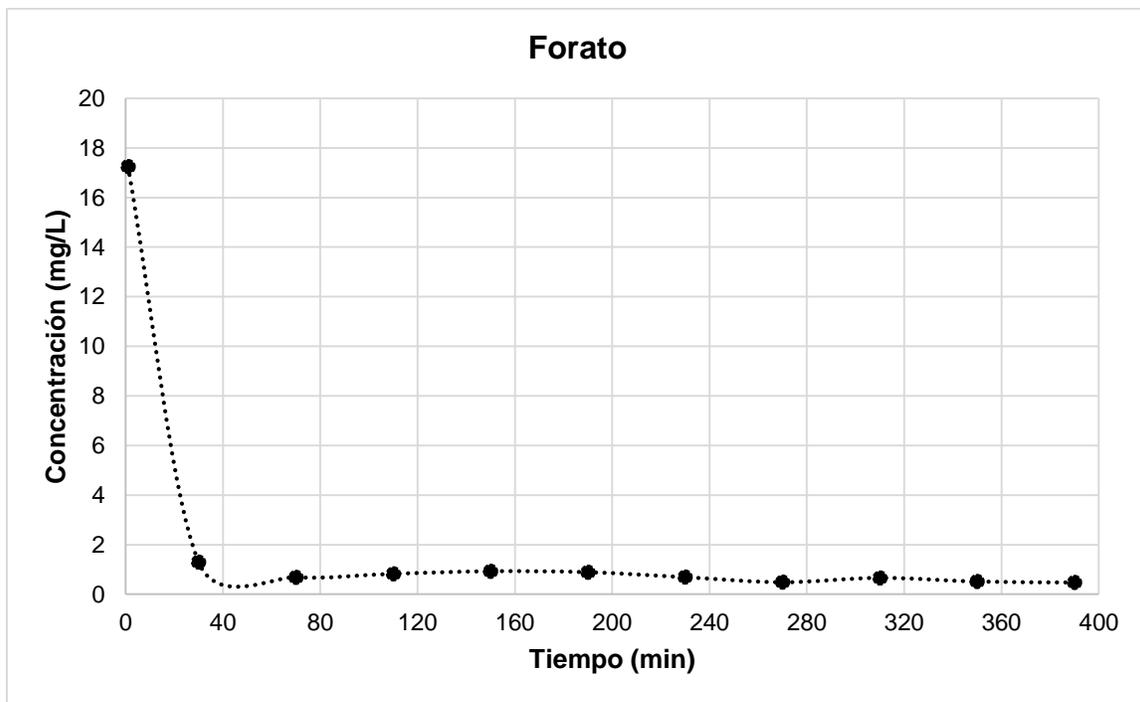


Figura 12. Representación del efecto del tiempo de exposición y agitación sobre el equilibrio de sorción del forato.

Al normalizar los valores se aprecia el comportamiento errático del compuesto con una mayor variación entre el intervalo del minuto 30 y 70 y entre los intervalos del minuto 190 a 230 y de 310 a 350 (Anexo 7).

En la siguiente Figura 13, en la cual C representa la concentración a un tiempo dado y C_0 la concentración inicial, se aprecia la distribución de los valores en función del

tiempo. Cada caja representa las tres réplicas para cada tiempo. Se puede observar el comportamiento errático del plaguicida, sin embargo, a medida de que transcurre el tiempo la concentración disminuye aunque no de manera lineal. Durante los primeros 70 minutos la sorción disminuye sin embargo a partir este minuto se aprecia un aumento en la concentración hasta los 150 minutos, tiempo después del cual la concentración disminuye nuevamente hasta los 270 minutos y después de los 310 minutos la variación es mínima encontrándose un aparente equilibrio a este tiempo.

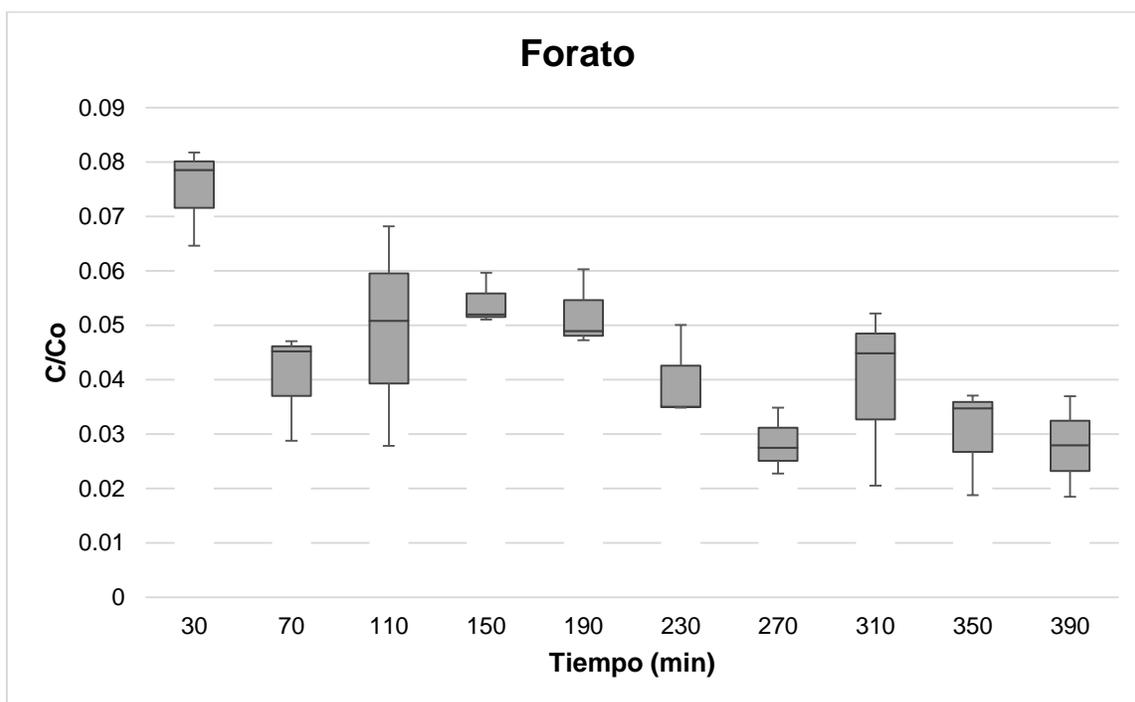


Figura 13. Distribución de los datos normalizados por réplica correspondientes al experimento *batch* de forato.

La retención del suelo usando una concentración inicial de 20.0 ppm de forato, está dada por la diferencia de la concentración inicial y la concentración en la solución remanente. En el cuadro 20, donde C_{Co} representa la concentración inicial, C_B la concentración en la solución remanente y C_s la concentración en el sedimento, se puede observar que la concentración retenida resultó de 24.13 mg/g.

Cuadro 19. Retención de forato en suelo.

| Analito | Cco (mg/L) | Promedio Co (mg/L) | CB (mg/L) | Promedio CB (mg/L) | Cco-CB | Promedio | Cs (mg/g) | Promedio Cs |
|-----------|------------|--------------------|-----------|--------------------|--------|----------|-----------|-------------|
| FORATO R1 | 17.71 | 17.26 | 0.79 | 0.66 | 16.91 | 16.59 | 24.58 | 24.13 |
| FORATO R2 | 15.82 | | 0.82 | | 14.998 | | 21.797 | |
| FORATO R3 | 18.25 | | 0.37 | | 17.87 | | 25.97 | |

DIMETOATO. Se determinó la concentración de dimetoato en la fase acuosa, en relación al tiempo de exposición y agitación del suelo con la solución (Anexo 8)

En la Figura 14 se puede apreciar dos etapas de sorción, una primera etapa los primeros 70 minutos en la cual la tiene lugar una rápida sorción, y una segunda etapa en la cual la curva mantiene un comportamiento errático a partir del minuto 70 y hasta el 350, a partir de este último se puede apreciar un aparente equilibrio.

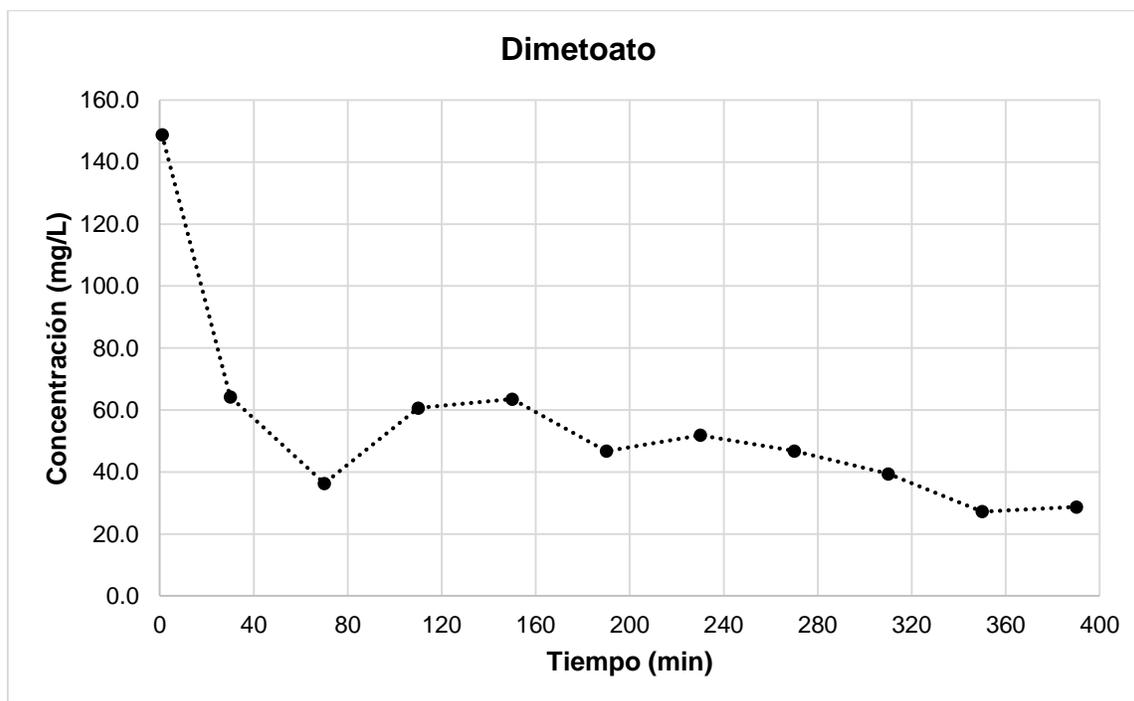


Figura 14. Representación del efecto del tiempo de exposición y agitación sobre el equilibrio de sorción del dimetoato.

Al normalizar los datos se corrobora el comportamiento errático del analito observándose una disminución en la variación a partir del minuto 190 (Anexo 8).

En la siguiente Figura 15, se aprecia el avance de la sorción la cual es representada como el cociente de C entre C_0 , en donde C representa la concentración a un tiempo dado y C_0 la concentración inicial, se aprecia cómo se distribuyen los valores en función del tiempo. Cada caja representa las dos réplicas a distinto tiempo. Se puede observar el comportamiento errático del plaguicida, sin embargo, la concentración tiende a disminuir. Si bien la distribución de los valores es mayor durante los minutos 70 y 150 se puede ver que esta distribución disminuye en los minutos 350 y 390, tiempo en el cual se presenta un aparente equilibrio de sorción.

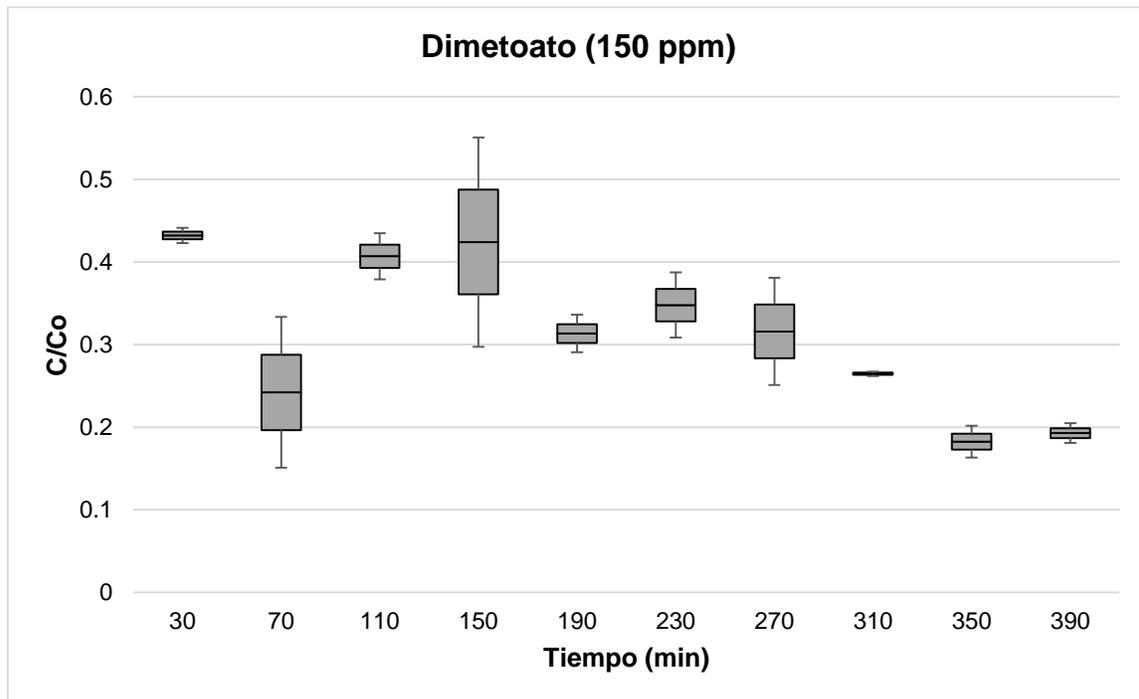


Figura 15. Distribución de los datos normalizados por réplica correspondientes al experimento *batch* de dimetoato.

La retención del suelo usando una concentración inicial de 150.0 ppm de dimetoato, está dada por la diferencia de la concentración inicial menos la concentración en la solución remanente. En el cuadro 21, donde C_{C_0} representa la concentración inicial,

CB la concentración en la solución remanente y Cs la concentración en el sedimento, se puede observar que la concentración retenida resultó de 138.15 mg/g.

Cuadro 20. Retención de dimetoato en suelo.

| Analito | Cco (mg/L) | Promedio Co (mg/L) | CB (mg/L) | Promedio CB (mg/L) | Cco-CB | Promedio | Cs (mg/g) | Promedio Cs |
|--------------|------------|--------------------|-----------|--------------------|--------|----------|-----------|-------------|
| DIMETOATO R1 | 152.07 | 135.43 | 40.64 | 40.37 | 111.42 | 95.06 | 161.94 | 138.15 |
| DIMETOATO R2 | 145.59 | | 38.14 | | 107.44 | | 156.15 | |
| DIMETOATO R3 | 108.63 | | 42.32 | | 66.31 | | 96.37 | |

3.6. DISCUSIÓN

La sorción de solutos por sólidos es un proceso complejo y no existe un modelo universal por lo que el mejor enfoque consiste en hacer un estudio experimental de capacidad de sorción y razón de un soluto particular y sólido de interés (Fetter, 1993). Por lo que este estudio se realizó con el propósito de conocer el comportamiento de ciertos contaminantes en un suelo representativo de una zona de club de golf de la Riviera Maya.

El proceso experimental demostró que la relación de tiempo y de sorción era incompatible con el proceso de análisis en el cromatógrafo, por lo que se evaluó la cinética de sorción como parte del proceso y así identificar la capacidad del proceso. Por lo cual se realizó una modificación al protocolo de obtención de isoterms de sorción, lo cual consistió en que en lugar de seleccionar distintas concentraciones se seleccionó una sola y la sorción se evaluó en función de la cinética de sorción.

Todos los experimentos se realizaron por triplicado en un suelo con CIC de 37.6 meq 100 g, 9.6 % de materia orgánica, 5.6 % de carbón orgánico y 20.12 % de arcillas. En todos los casos, la velocidad de sorción fue mayor durante los primeros 30 minutos, así como el equilibrio aparente de los plaguicidas organoclorados se alcanzó primero que el de los organofosforados.

El aldrín fue el analito que alcanzó el equilibrio de sorción más rápido, lo cual sucedió a los 70 minutos de haber iniciado el experimento. Este tiempo fue menor al

reportado por Yaron *et al.* (1967) en el cual este analito alcanzó el equilibrio a los 90 minutos en un suelo con 5.95 y 3.3 % de materia orgánica, al igual que no hubo un aumento significativo de sorción después de los 70 minutos, caso similar a lo encontrado por los mismos autores quienes estudiaron el fenómeno por un período de 5 minutos a 5 días de contacto; en el presente trabajo se usó un período de 30 a 390 minutos, es decir 6:50 horas. De acuerdo al comportamiento de este analito puede decirse que el fenómeno de adsorción (sorción rápida) es más significativa que el de sorción lenta (la migración y difusión de las moléculas a otros sitios como la matriz de materia orgánica y la estructura mineral), Gao *et al.* (1998); Kumar y Philip (2006); Krishna y Philip (2008). El tiempo requerido para que el aldrín alcance un equilibrio aparente de sorción fue solamente de 10 minutos más que lo reportado por Ozcan *et al.* (2012), en el cual, usando arcillas el equilibrio para 5 µg/L de aldrín se alcanzó a los 60 minutos. A pesar de que los suelos de la zona de estudio pertenecen al grupo de los leptosoles y se caracterizan por ser pedregosos y muy someros, presentan una gran capacidad de retención gracias a que tienen un alto porcentaje de materia orgánica (NOM-021-RECNAT-2000) si se compara con lo encontrado por Ozcan *et al.* (2012).

El 4-4' DDD fue el segundo analito en alcanzar un equilibrio de sorción que ocurrió a los 230 minutos (3:50 h) después de haber iniciado el experimento. Aunque no se encontró algún estudio en el que se haya realizado un experimento similar, ya que es un metabolito del DDT, Van den Hoop, *et al.* (1999) evaluaron la cinética de sorción y transformación del DDT en sedimento y encontraron que la concentración de DDD (metabolito) en la fase acuosa se mantuvo más o menos constante (1.1 ± 0.2 nmol/L) desde la primera media hora del experimento y hasta las 212 horas (siete días), por lo que se puede esperar un comportamiento similar de este plaguicida en el suelo.

La mayoría de los plaguicidas organofosforados son ligeramente solubles en agua y tienen grandes coeficientes de partición octanol-agua y baja presión de vapor (no volátiles), propiedades por las cuales tienden a transportarse con mayor facilidad con el agua.

El forato y el dimetoato, del grupo de organofosforados alcanzaron ambos un equilibrio aparente hasta los últimos minutos antes de terminar el experimento. Para el caso del forato, el tiempo de equilibrio fue mayor a lo encontrado por Felsot y Dahm, (1979), quienes reportaron que el equilibrio de este compuesto se alcanzó después de

dos horas de haber iniciado el experimento en dos suelos distintos, uno con CIC de 6.10 meq 100 g, 1.07 % de carbón orgánico, 8 % de arcillas y otro con CIC 77.34 meq 100 g, 18.36 % de carbón orgánico y 19 % de arcillas. Por otro lado, el tiempo fue menor al reportado por Rani y Juwarkar, (2010), de entre 8 y 10 horas en un suelo típico de la India tipo vertisol con un porcentaje de 1.641 % de carbón orgánico y 63.02 % de arcillas. También fue menor a lo observado por Beltran *et al.* (1995), quienes reportaron un equilibrio hasta las 72 horas, de tres plaguicidas organofosforados incluyendo el forato en dos tipos de suelos los cuales fueron colectados en los primeros 20 cm de la columna de suelo tal como se hizo en el presente trabajo, sin embargo, el equilibrio coincidió con el tiempo reportado por Chen *et al.* (2004), de 6 horas en cuatro suelos tropicales con un porcentaje de materia orgánica de 3.5 a 8.2%.

Vagi *et al.* (2010), reportaron que el equilibrio para el dimetoato fue alcanzado entre las primeras 24 horas en tres suelos colectados en los primeros 20 cm del perfil del suelo, con un CIC de 4.8 a 24.4 meq 100 g, la materia orgánica varió en 1 a 2.7 % y el contenido de arcillas de 6 a 26 %. Valverde-Garcia *et al.* (1988), también reporta un tiempo de 24 horas para que el dimetoato alcance el equilibrio en suelos con CIC de 3.8 a 25.6 cmol kg, materia orgánica de 0.57 a 3.55 % y contenido de arcillas de 4.1 a 14.1 %. Sin embargo, en el trabajo de Beltran *et al.* (1995), el equilibrio aparente se obtuvo hasta las 72 horas en dos suelos incluyendo uno colectado a una profundidad de 0 a 20 cm de la columna de suelo que tuvo 2.21 % de materia orgánica y 40.2 % de contenido de arcillas. Como se indico, las condiciones de extracción y evaluación el método se sobreponían y no permitían evaluar la diferencia de concentración que ocurría en el experimento *batch*. Por lo que se modificó para poder evaluar el proceso de sorción en su cinética y con ello poder observar los cambios en la fase líquida y el aparente equilibrio de los plaguicidas evaluados a los 390 minutos. Es conveniente realizar una modificación al método de análisis (extracción y evaluación cromatográfica) para poder evaluar el comportamiento del sorbato y el sorbente en un mayor tiempo dado que los suelos tienen un número limitado de sitios disponibles en los cuales se puede dar la sorción y en este estudio no se obtuvo un valor máximo de sorción, el cual es una condición para obtener el valor de K_d .

Las dos etapas de sorción observadas en el presente trabajo han sido reportadas en los estudios de Gao *et al.* (1998), Rani y Juwarkar (2010) y Chen *et al.* (2014), quienes reportan el proceso inicial de sorción como un fenómeno de superficie, seguido de una

difusión y migración lenta del compuesto a la matriz orgánica y a la estructura mineral. Al igual que lo mencionado por los mismos autores, en el presente trabajo el comportamiento de los analitos fue de una curva de tipo L (clasificación de Giles *et al.*, 1960), según lo cual, a medida que más sitios en el sustrato se llenan, cada vez es más difícil para una molécula de soluto encontrar un sitio vacante disponible.

La hidrofobicidad del aldrín fue mayor en comparación con el 4-4' DDD, el forato y el dimetoato, como era de esperarse. Debido a las propiedades fisicoquímicas del aldrín y del 4,4' DDD tales como la solubilidad en agua (0.011 mg/L a 20 °C y 0.090 mg/L a 25 °C, de aldrín y de 4,4' DDD respectivamente) y coeficiente de partición de contenido orgánico (Log 7.67 y Log 5.18, de aldrín y de 4,4' DDD respectivamente), en comparación con las características fisicoquímicas de los organofosforados tales como la solubilidad en agua (50 mg/L a 25 °C y de 25 mg/L a 21 °C para forato y dimetoato respectivamente) y coeficiente de partición de contenido orgánico (Log 3.56 y Log 0.78 del forato y del dimetoato respectivamente), los plaguicidas organoclorados presentaron mayor sorción que los organofosforados.

La sorción de plaguicidas de la fase acuosa tiene lugar principalmente en las superficies de la materia orgánica (Felsot y Dahm, 1979) la cual representa un gran porcentaje del área superficial del suelo debido a su estructura porosa molecular por lo que la oportunidad de los plaguicidas de tener contacto primero con una superficie orgánica son muy altas ya que, a pesar de que el suelo de la región no se caracteriza por tener altas concentraciones de materia orgánica como el humus (o las denominadas tierras negras), dada su característica de leptosol, el suelo de nuestro estudio sí presentó grandes porcentajes de materia orgánica (9.66 %). Esta cantidad de materia orgánica aunado al porcentaje de arcillas de 20.12 % el cual es comparable con los suelos utilizados por los autores mencionados, afirma la influencia de estos factores en la retención de contaminantes durante su transporte al acuífero, es decir se tiene la combinación de alta superficie de contacto con materia orgánica que influyen de manera directa en la capacidad de sorción de los suelos. De acuerdo al comportamiento de los compuestos, que es similar a lo reportado en los estudios consultados, se espera que mientras más materia orgánica y contenido de arcillas en el suelo habrá mayor sorción.

Por otro lado, una vez que el compuesto es retenido en el suelo, este ya no se encuentra disponible para las plantas, microorganismos y plagas y esto no permite que actúe sistemáticamente en las plagas objetivo (Rani y Juwakar, 2010).

La evaluación fue posible para dos analitos de cada grupo y si bien cada compuesto tiene características químicas específicas, los resultados indican que los comportamientos del proceso de sorción es similar entre miembros del mismo grupo por lo tanto se puede esperar que el proceso de sorción sea semejante entre los miembros de cada grupo.

3.7 REFERENCIAS

- Al Kuisi, M. (2002). Adsorption of dimethoate and 2, 4-D on Jordan Valley soils and their environmental impacts. *Environmental Geology*, 42(6), 666-671.
- Beltran, J., F. Hernández, y I. Morell (1995). Estudios de adsorción de plaguicidas en suelos mediante experiencias en batch. *Avances en la investigación en Zona no Saturada*. 257-268.
- Chen, J. P., S.O. Pehkonen, y C.C Lau (2004). Phorate and terbufos adsorption onto four tropical soils. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 240(1), 55-61.
- Cheng, D., J. Yu, T. Wang, W. Chen y P. Guo (2014). Adsorption characteristics and mechanisms of organochlorine pesticide DDT on farmland soils. *Polish Journal of Environmental Studies*, 23(5), 1527-1535.
- Cooke, C. M., G. Shaw y C.D. Collins (2004). Determination of solid-liquid partition coefficients (K_d) for the herbicides isoproturon and trifluralin in five UK agricultural soils. *Environmental Pollution*, 132(3), 541-552.
- EPA (Agencia de Protección Ambiental) (2014). Sampling and Analysis of Fraction Organic Carbon (foc) in Soils. TECHNICAL GUIDANCE COMPENDIUM VA30007.14.022.
- FAO (Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura), (2015). Propiedades del suelo [Online] (actualizado 2016) Disponible en <http://www.fao.org/soils-portal/levantamiento-de-suelos/propiedades-del-suelo/propiedades-quimicas/es/> [Acceso 15 abril 2015].
- Felsot, A., y P.A. Dahm (1979). Sorption of organophosphorus and carbamate insecticides by soil. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 27(3), 557-563.
- Fetter, C. W. (1993). *Contaminant Hydrogeology*. Macmillan College Publishing, Inc., Nueva York, 500 p.
- Fetter, C. W. (1994). *Applied Hydrogeology*, 4ta edición. Macmillan College Publishing, Inc., Nueva York, 616 p.

- Gao, J. P., J. Maguhn, P. Spitzauer, y A. Kettrup (1998). Sorption of pesticides in the sediment of the Teufelsweiher pond (Southern Germany). I: Equilibrium assessments, effect of organic carbon content and pH. *Water Research*, 32(5), 1662-1672.
- Giles, C. H., T.H. MacEwan, S.N. Nakhwa y D. Smith (1960). 786. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 3973-3993.
- Hillel, D. (2004). *Introduction to environmental soil physics*. Elsevier Academic press. Estados Unidos. 494 p.
- Huddleston, J. H. (1996). *How soil properties affect groundwater vulnerability to pesticide contamination*. Corvallis, Or.: Extension Service, Oregon State University.
- Jackson, M.L. (1964). *Análisis químico de suelos* (Traducido por J. Bertrán). Ediciones Omega, S. A. Barcelona, España. 662 p.
- Kerle, E. A., J. J. Jenkins y P. A. Vogue (1996). Understanding pesticide persistence and mobility for groundwater and surface water protection. Report EM 8561, Oregon State University Extension Service.
- Krishna, K. R., y L. Philip (2008). Adsorption and desorption characteristics of lindane, carbofuran and methyl parathion on various Indian soils. *Journal of hazardous materials*, 160(2), 559-567.
- Kumar, M., y L. Philip (2006). Adsorption and desorption characteristics of hydrophobic pesticide endosulfan in four Indian soils. *Chemosphere*, 62(7), 1064-1077.
- Limousin, G., J.P. Gaudet, L. Charlet, S. Szenknect, V. Barthes y M. Krimissa (2007). Sorption isotherms: a review on physical bases, modeling and measurement. *Applied Geochemistry*, 22(2), 249-275.
- OECD (Organización para la Cooperación Económica y el Desarrollo), (2000). Test No. 106: Adsorption - Desorption Using a Batch Equilibrium Method, OECD Guidelines for the Testing of Chemicals, Section 1, OECD Publishing, París. 45 p.

- Ozcan, S., A. Tor y M. E. Aydin (2012). An investigation on the sorption behaviour of montmorillonite for selected organochlorine pesticides from water. *Environmental technology*, 33(11), 1239-1245.
- Rani, R., y A. Juwarkar (2010). Adsorption of phorate, an organophosphorus pesticide, on vertisol. *Archives of environmental contamination and toxicology*, 58(4), 927-934.
- Vagi, M. C., A. S. Petsas, M. N. Kostopoulou, y T. D. Lekkas (2010). Adsorption and desorption processes of the organophosphorus pesticides, dimethoate and fenthion, onto three Greek agricultural soils. *International Journal of Environmental and Analytical Chemistry*, 90(3-6), 369-389.
- Valverde-Garcia, A., E. Gonzalez-Pradas, M. Villafranca-Sanchez, F. del Rey-Bueno y A. Garcia-Rodriguez (1988). Adsorption of thiram and dimethoate on Almeria soils. *Soil Science Society of America Journal*, 52(6), 1571-1574.
- Van den Hoop, M. A., P. Kreule y J. G. Loch (1999). Sorption kinetics and transformation of DDT in sediment. *Water, air, and soil pollution*, 110(1-2), 57-66.
- Wolcott, A. R., Y. O., Shin, y J.J. Chodan (1970). Adsorption of DDT by soils, soil fractions, and biological materials. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 18(6), 1129-1133.
- Yaron, B., A. R. Swoboda, y G. W. Thomas (1967). Aldrin adsorption by soils and clays. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 15(4), 671-675.

CAPÍTULO 4. DISCUSIÓN GENERAL, CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

4.1 DISCUSIÓN GENERAL

La importancia de este trabajo radica en evaluar el proceso de sorción de plaguicidas durante su transporte en suelos hacia el acuífero en una zona de la Riviera Maya la cual cuenta con un complejo de club de golf, para lo cual se desarrolló la metodología adecuada para la identificación de estos compuestos en suelo y agua subterránea.

La presencia de plaguicidas del grupo organoclorados y del grupo organofosforados fue identificada en las dos matrices estudiadas. En suelo se detectó presencia de los dos grupos de plaguicidas, el grupo predominante fue el de los organoclorados ya que se encontró de manera positiva 16 de los 17 plaguicidas del grupo de referencia en un intervalo de BLC a 14.61 mg/kg. El grupo de los organofosforados fue el menos predominante dado que de los ocho plaguicidas analizados, solo se encontraron de manera positiva cuatro de ellos en un intervalo de BLC a 23.31 mg/kg. Los analitos que tuvieron mayor incidencia fueron heptacloro (BLC-2477 µg/L) de los organoclorados y famphur (BLC-1874 µg/L) de los organofosforados.

Del total de 11 muestras de suelo el 72.72% presentó al menos una detección positiva de plaguicidas organoclorados y el 45.45% presentó al menos una detección positiva de plaguicidas organofosforados. Cabe señalar que en cuatro sitios (S4, S6, S9 y S11) fue positiva la detección de ambos grupos.

La presencia de estos contaminantes en suelo ha sido reportada en estudios previos y se asemeja a lo encontrado por Shegunova *et al.* (2007), Kumari *et al.* (2008), Marrugo-Negrete *et al.* (2014), Mawussi *et al.* (2014) y Zhang *et al.* (2011). En México, estos compuestos han sido estudiados en suelos por Macías-Zamora *et al.* (2008), Cantú-Soto *et al.* (2011), Aldana *et al.* (2014), y Vargas (2015), sin embargo, estos estudios han sido realizados en zonas agrícolas por lo que la relevancia de los resultados presentados en este trabajo se centra a que son escasos los estudios enfocados a la presencia de COPs en zonas destinadas a actividades recreativas como el golf.

Los resultados obtenidos del análisis de 14 muestras de agua subterránea demuestran que los organofosforados son el único grupo que alcanza a llegar al acuífero, ya que se detectó en el 64.2 % de las muestras, este grupo también fue detectado en

aguas subterráneas por Vargas (2015) pero en una zona agrícola al sur del estado Quintana Roo.

La presente evaluación permite sugerir que presencia de plaguicidas en suelos puede deberse al proceso de sorción sustentado con los estudios realizados en suelos con distinto origen y tipo por Yaron *et al.* (1967), Felsot y Dahm (1979), Chen *et al.* (2004), Beltran *et al.* (1995), Rani y Juwarkar (2010), Vagi *et al.* (2010) y Ozcan *et al.* (2012). El proceso de sorción juega un papel predominante en la lixiviación de los plaguicidas en el subsuelo y debe ser considerada cuando se predice el transporte de contaminantes (Jarvis *et al.*, 1991; Simunek *et al.*, 1999, en Boivin, 2005). Por otro lado, desafortunadamente la literatura solo reporta esta capacidad para situaciones agrícolas por lo cual adquiere relevancia este estudio dada la cantidad de plaguicidas que son aplicados a los campos de golf ya que como señala Jaffe *et al.*, 1991, citado en Lewis *et al.* (2001), llega a ser equivalente y, a veces, superior a la destinada a los cultivos agrícolas.

La evaluación del proceso de sorción mediante una muestra de suelo libre de los compuestos analizados se basó en el uso, por parte de los organoclorados de aldrín y 4,4' DDD y, por parte de los organofosforados de forato y dimetoato.

Los resultados del experimento demuestran que el proceso de sorción posee una cinética rápida ya que para el grupo de organoclorados se encontró que desde los 70 minutos ya se había alcanzado un equilibrio de sorción y para el grupo de organofosforados el equilibrio se alcanzó desde los 350 minutos. Los resultados con aldrín fueron similares al tiempo de proceso reportado por Ozcan *et al.* (2012) con el mismo analito ya que el equilibrio de sorción del aldrín en nuestro trabajo fue a los 70 min y la del autor a los 60 min. En el caso del 4,4' DDD, el comportamiento se asemeja a lo encontrado en estudios realizados por Van den Hoop *et al.* (1999). La cinética de sorción del forato resultó similar a lo encontrado por Chen *et al.* (2004), es decir se alcanzó el equilibrio de sorción a las 6 h y la del dimetoato alcanzó una respuesta al proceso de sorción menor a otros estudios como el de Vagi *et al.* (2010), Valverde-Garcia *et al.* (1988) y Beltran *et al.* (1998).

El orden en que los analitos alcanzaron un equilibrio cinético fue: aldrín<4,4' DDD<forato<dimetoato. Esta es una condición que nos indica que el primer grupo en ser sorbido es el de organoclorados y después el de organofosforados, lo cual obedece a las

propiedades fisicoquímicas de hidrofobicidad del primer grupo por su carácter apolar, lo cual los hace menos móviles (Lans, 2011) ya que mientras los organoclorados generalmente tienen un Log Kow mayor a 5 (Crosby, 1998) el de los organofosforados es de 3.9 (IPCS, 2012a), y 0.78 (IPCS, 2012b), para forato y dimetoato respectivamente, por lo que tienen una retención preferente por la materia orgánica y las arcillas (FAO, 1993), razón por la que los analitos que conforman el grupo de organoclorados pasan a ser sorbidos antes que los compuestos que conforman el grupo de organofosforados.

Recordemos que aparte de las condiciones químicas que presentan los contaminantes, los factores que determinan el proceso de sorción se da en las características de los suelos como fue señalado en el Capítulo 2. Considerando las características del suelo estudiado, se puede decir que es la combinación de factores fisicoquímicos la que influye en la sorción, y no uno solo de manera individual, dichos factores son la textura (arcillas) y la materia orgánica en forma de FOC y CIC, esto también fue señalado por Yaron *et al.* (1967), Valverde-García *et al.* (1988), Beltrán *et al.* (1998), Vagi *et al.* (2010), Rani y Juwarkar (2010). Por lo tanto, el proceso de sorción sí se presenta en suelos de tipo leptosol de la zona de estudio que como se midió poseen 37.6 meq 100 g de CIC, y porcentaje de arcillas (20.12 %), 9.6 % de materia orgánica, y FOC de 5.60 %. En consecuencia, es de esperarse un retardo en el movimiento de estos compuestos hacia el acuífero siempre y cuando en los campos de golf de la Riviera Maya se encuentren las mismas condiciones de textura y FOC.

Dada la concentración de plaguicidas encontrada en agua y suelos tanto dentro como fuera del club de golf, resulta evidente la necesidad de establecer un criterio o norma que marque los niveles de concentración permisible de plaguicidas en suelos, más aún en la zona de estudio ya que se caracteriza por ser una zona vulnerable al transporte de contaminantes y, si alguna condición de retención (sorción) cambia en el sistema los plaguicidas pueden quedar disponibles y, a través de la lixiviación llegar a contaminar el acuífero. Si bien es este estudio solo se encontró evidencia de la presencia de plaguicidas organofosforados en el acuífero, la presencia de los organoclorados ha sido reportada en el estado de Yucatán en un acuífero con condiciones kársticas parecidas a las de la zona de estudio así como en el acuífero de la zona cañera del estado de Quintana Roo, Vargas (2015).

4.2 CONCLUSIONES

El presente trabajo tuvo como objetivo evaluar la sorción y por lo tanto el retraso en suelo de plaguicidas aplicados a un campo de golf en la Riviera Maya. Para lograr esto, antes que todo se analizó e identificó la presencia de plaguicidas, entre ellos los pertenecientes a un grupo denominado COPs. El interés por estos compuestos además de sus características de toxicidad es por la vulnerabilidad del acuífero de la Península de Yucatán a ser contaminado debido a su carácter cárstico.

La identificación de plaguicidas se realizó mediante el análisis de las matrices ambientales suelo, de la cual se obtuvieron 11 muestras de los primeros 20 cm del perfil y agua, de la cual se obtuvieron 14 muestras de cuerpos de agua subterránea. En suelos se analizaron e identificaron la presencia de 16 plaguicidas organoclorados y cuatro organofosforados y en agua la de dos plaguicidas organofosforados.

Además, se detectó que los grupos de plaguicidas identificados en la zona son de uso insecticida y acaricida principalmente, de acuerdo a la clasificación de la CICOPLAFEST, 2004, esto incluye a los plaguicidas organofosforados, endosulfan y DDT.

Con base en estos resultados se realizaron isotermas de la cinética de sorción (mediante *batch*) con los organoclorados aldrín y 4,4' DDD y los organofosforados forato y dimetoato y con un suelo de la zona libre de estos compuestos.

Mediante el desarrollo de este experimento se pudo observar que los suelos de una zona de campo de golf de la Riviera Maya tienen la capacidad de presentar sorción de los plaguicidas evaluados, sin embargo, el proceso ocurre con mayor rapidez para el grupo de organoclorados, lo cual se atribuye a las características de hidrofobicidad de los plaguicidas: organoclorados > organofosforados.

Las condiciones del suelo de la zona (leptosol), presentan un porcentaje alto de materia orgánica y de arcillas. Esta combinación demostró tener un rol fundamental en la sorción, lo cual se sustenta al ser comparado con otros trabajos (Yaron *et al.*, 1967, Valverde-García *et al.*, 1988, Beltrán *et al.*, 1998, Kumar y Philip, 2006, Vagi *et al.*, 2010, Rani y Juwarkar, 2010).

Por lo tanto, mediante la evaluación realizada mediante el proceso de sorción, pudo comprobarse que sí se presenta el proceso de retardo de plaguicidas utilizados para

el mantenimiento en campos de golf de la Riviera Maya, como consecuencia del proceso de sorción, durante el transporte en suelos y agua.

En resumen, la evaluación realizada demostró que el proceso de retardo de plaguicidas utilizados para el mantenimiento en campos de golf de la Riviera Maya, se presenta como consecuencia del proceso de sorción, durante el transporte en suelos y agua. Por lo que se puede sugerir que considerando que los suelos del grupo leptosoles ocupan la mayor del estado de Quintana Roo (Fragoso, 2015) y de la Península de Yucatán (Bautista, 2010), el proceso de sorción-retardo es factible de ocurrir en los suelos de la Península, a pesar de que se caracterizan por ser delgados y escasos. No obstante, se debe considerar que si bien estos suelos pueden inmovilizar los plaguicidas por un tiempo, este proceso puede ser modificado ante cualquier cambio ambiental y continuar su transporte por gravedad hacia el acuífero tal como se ha reportado en situaciones similares en el estado de Yucatán.

4.3 PERSPECTIVAS

Para continuar con la generación de conocimiento relativo al transporte de contaminantes hacia el acuífero y en específico con el proceso de sorción se generan las siguientes perspectivas de futuros trabajos:

1. Evaluar este proceso en otras áreas que permita identificar la sorción para otros suelos característicos de la Península de Yucatán.
2. Considerar la evaluación de sorción en suelo de otras zonas de campos de golf de la zona de la Riviera Maya.
3. Considerar una modificación a los tiempos de extracción y análisis que permita evaluar los plaguicidas estudiados a distintas concentraciones para poder conocer el valor máximo de sorción.
- 4 Identificar que suelos permiten una mayor o menor retención por el proceso de sorción.
5. Definir los coeficientes de distribución que permitan integrar la relación de Retardo a la ecuación de flujo en el transporte de contaminantes.

4.4 REFERENCIAS

- Aldana Madrid, M. L.; S. D. Leal Soto, J. García Hernández, B. O. Camarena Gómez, M. I. Silveira Gramont, S. A. Palma Durán, A. I. Valenzuela Quintanar, G. N. Leyva García, M. de C. Bermúdez Almada, M. M. Meza Montenegro, M. de L. Gutiérrez Coronado, C. P. Valenzuela Navarro y P. Grajeda Cota (2014). RESIDUOS DE PLAGUICIDAS ORGANOCOLORADOS EN SUELOS AGRÍCOLAS. *Terra Latinoamericana*, 32(1) 1-11.
- Bautista, F. (2010). El suelo, en: Biodiversidad y desarrollo humano en Yucatán. Durán, R. y González, M. (Eds). Centro de Investigación Científica de Yucatán. Yucatán, México. pp. 14-16.
- Beltran, J., F. Hernández, y I. Morell (1995). Estudios de adsorción de plaguicidas en suelos mediante experiencias en batch. *Avances en la investigación en Zona no Saturada*. 257-268.
- Boivin, A., R. Cherrier y M. Schiavon (2005). A comparison of five pesticides adsorption and desorption processes in thirteen contrasting field soils. *Chemosphere*, 61(5), 668-676.
- Cantú-Soto, E. U., M. Meza-Montenegro, A. I. Valenzuela-Quintanar, A. Félix-Fuentes, P. Grajeda-Cota, J. J. Balderas-Cortes, C. L. Osorio-Rosas, G. Acuña-García y M. G. Aguilar-Apodaca (2011). Residues of Organochlorine Pesticides in Soils from the Southern Sonora, Mexico. *Bulletin of environmental contamination and toxicology*, 87(5), 556-560.
- Chen, J. P., S.O. Pehkonen, y C.C Lau (2004). Phorate and terbufos adsorption onto four tropical soils. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 240(1), 55-61.
- Crosby, D. (1998). *Environmental Toxicology and Chemistry*. Oxford University Press, Nueva York. 336 p.
- FAO (Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura), (1993). *Prevención de la contaminación del agua por la agricultura y actividades afines*. Food & Agriculture Org. Santiago, Chile. 385 p.

- Felsot, A., y Dahm, P. A. (1979). Sorption of organophosphorus and carbamate insecticides by soil. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 27(3), 557-563.
- Fragoso, P. (2015). Análisis Espacial de los Suelos de Quintana Roo con un Enfoque Geomorfoedafológico. Tesis de doctorado. Universidad de Quintana Roo. México. 153 p.
- Hansch, C., A. Leo y D. Hoekman (1995). Exploring QSAR - Hydrophobic, Electronic, and Steric Constants. Washington, DC, American Chemical Society, 36 p.
- Hansch, C., A. Leo y D. Hoekman. (1995). Exploring QSAR - Hydrophobic, Electronic, and Steric Constants. Washington, DC: American Chemical Society, 36 p.
- IPCS (International Programme on Chemical Safety) (2012a). Phorate. [Online] (Actualizado 2012). Disponible en http://www.ilo.org/dyn/icsc/showcard.display?p_card_id=1060. (Acceso abril 2016).
- IPCS (International Programme on Chemical Safety) (2012b). Dimetoathe. [Online] (Actualizado 2012). Disponible en http://www.ilo.org/dyn/icsc/showcard.display?p_card_id=0741. (Acceso abril 2016).
- Kumar, M., y L. Philip (2006). Adsorption and desorption characteristics of hydrophobic pesticide endosulfan in four Indian soils. *Chemosphere*, 62(7), 1064-1077.
- Kumari. B., V. Madan V. y T. Kathpal (2008). Status of insecticide contamination of soil and water in Haryana, India. *Environmental Monitoring and Assessment*, 136(1-3), 239-244.
- Lans, E., J.L. Marrugo y B. Díaz (2008). Estudio de la contaminación por pesticidas organoclorados en aguas de la Ciénaga Grande del Valle Bajo del río Sinú. *Temas Agrarios*, 13(1).
- Lewis, M. A., S. S. Foss, P. S. Harris, R. S. Stanley y J. C. Moore (2001). Sediment chemical contamination and toxicity associated with a coastal golf course complex. *Environmental toxicology and chemistry*, 20(7), 1390-1398.
- Macías-Zamora J. V., J. L. Sánchez Osorio, N. Ramírez Álvarez, J. Hernández, y M. A. Martínez Cordero (2008). Reporte final: Diagnóstico de contaminantes orgánicos persistentes (COP) en el Valle del Yaqui. 69 p.

- Marrugo-Negrete, J. L., A. E. Navarro-Frómata, y I. D. Urango-Cardenas, (2014). Organochlorine Pesticides in Soils from the Middle and Lower Sinú River Basin (Córdoba, Colombia). *Water, Air, & Soil Pollution*, 225(8), 1-13.
- Mawussi, G., Júnior, R. P. S., Dossa, E. L., y Alaté, K. K. A. (2014). Insecticide residues in soil and water in coastal areas of vegetable production in Togo. *Environmental monitoring and assessment*, 186(11), 7379-7385.
- Ozcan, S., A. Tor y M. E. Aydin (2012). An investigation on the sorption behaviour of montmorillonite for selected organochlorine pesticides from water. *Environmental technology*, 33(11), 1239-1245.
- Rani, R., y A. Juwarkar (2010). Adsorption of phorate, an organophosphorus pesticide, on vertisol. *Archives of environmental contamination and toxicology*, 58(4), 927-934.
- Shegunova, P., J. Klánová y I. Holoubek (2007). Residues of organochlorinated pesticides in soils from the Czech Republic. *Environmental Pollution*, 146(1), 257-261.
- Vagi, M. C., A. S. Petsas, M. N. Kostopoulou, y T. D. Lekkas (2010). Adsorption and desorption processes of the organophosphorus pesticides, dimethoate and fenthion, onto three Greek agricultural soils. *International Journal of Environmental and Analytical Chemistry*, 90(3-6), 369-389.
- Valverde-Garcia, A., E. Gonzalez-Pradas, M. Villafranca-Sanchez, F. del Rey-Bueno y A. Garcia-Rodriguez (1988). Adsorption of thiram and dimethoate on Almeria soils. *Soil Science Society of America Journal*, 52(6), 1571-1574.
- Van den Hoop, M. y P. Kreula (1999). Sorption kinetics and transformation of DDT in sediment. *Water, Air, and Soil Pollution*, 110(57), 57-66.
- Vargas Hernández, A. (2015). Impacto de compuestos orgánicos persistentes (COP's) en la zona sur del acuífero de Quintana Roo, México. Tesis de maestría. Centro de Investigación Científica de Yucatán. 84 p.
- Yaron, B., A. R. Swoboda, y G. W. Thomas (1967). Aldrin adsorption by soils and clays. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 15(4), 671-675.

Zhang, J., S. Qi, X. Xing, L. Tan, X. Gong, X., Y. Zhang y J. Zhang (2011). Organochlorine pesticides (OCPs) in soils and sediments, southeast China: a case study in Xinghua Bay. *Marine Pollution Bulletin*, 62(6), 1270-1275.

ANEXO 1. PREPARACIÓN DE SOLUCIONES ESTÁNDAR PARA CALIBRACIÓN

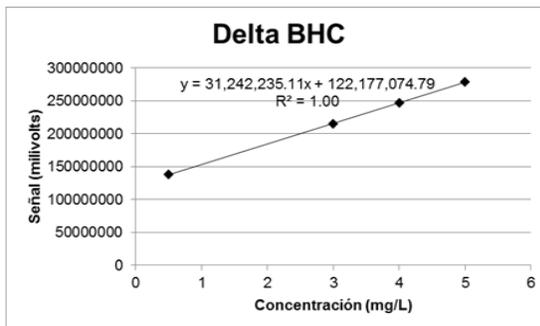
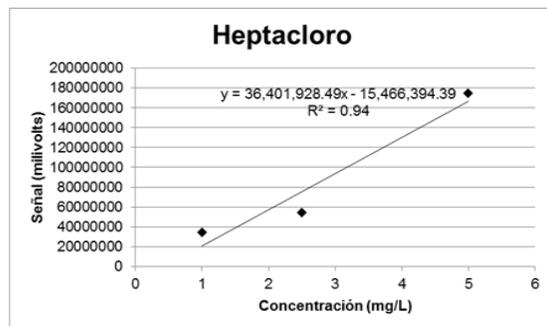
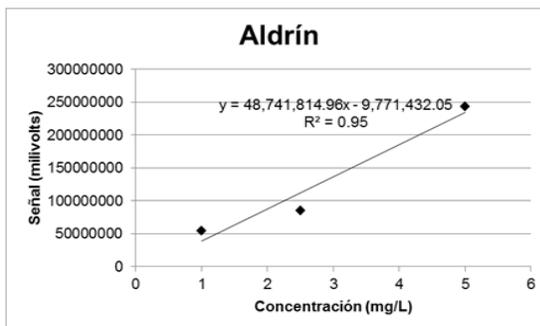
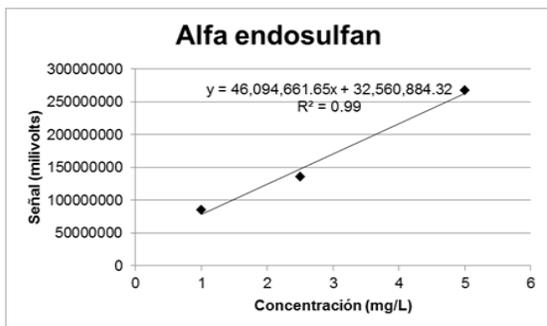
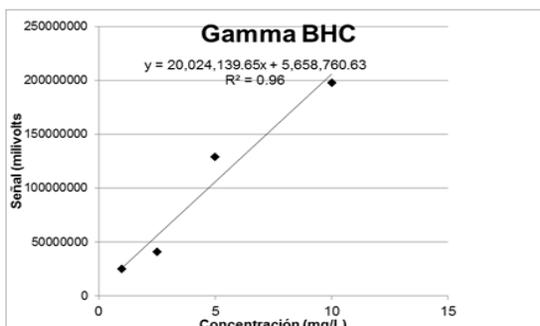
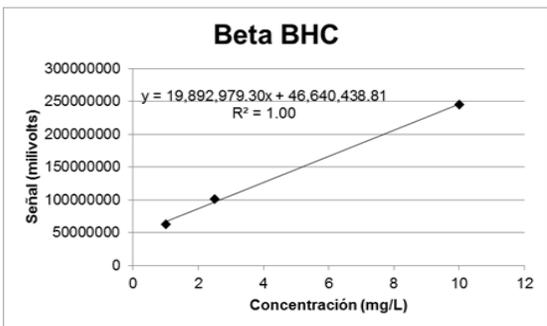
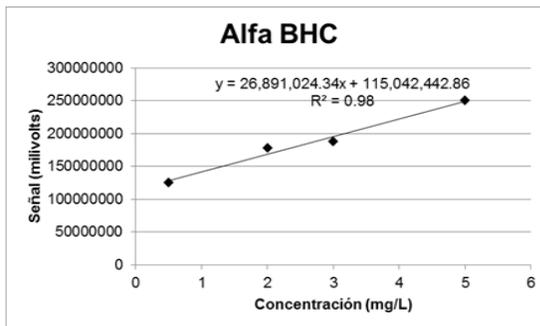
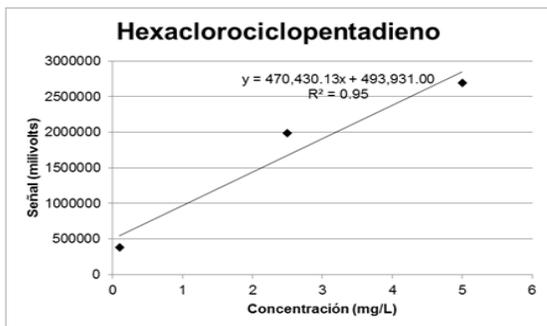
La cuantificación de los compuestos se realizó mediante el método de estándar externo el cual consiste en extraer e inyectar en el cromatógrafo disoluciones de concentraciones conocidas y crecientes del compuesto que se desea cuantificar, tras esto, el equipo arroja la cantidad de compuesto frente al tamaño de pico (área) el cual se grafica y se obtiene una línea recta.

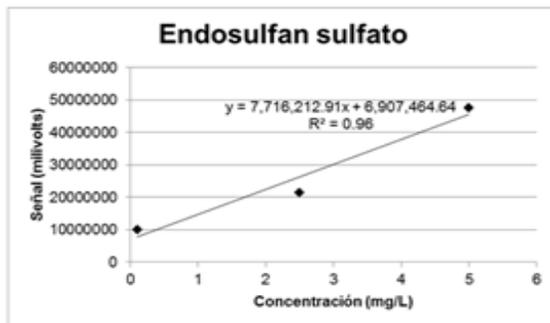
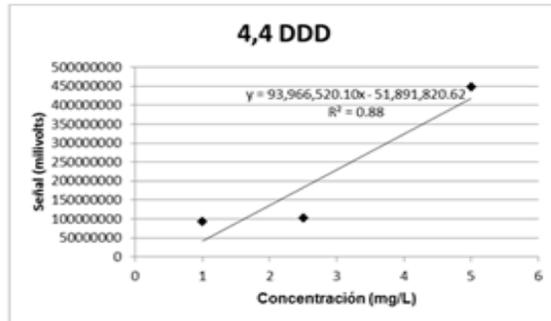
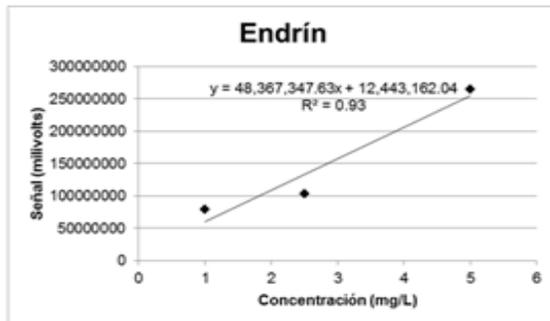
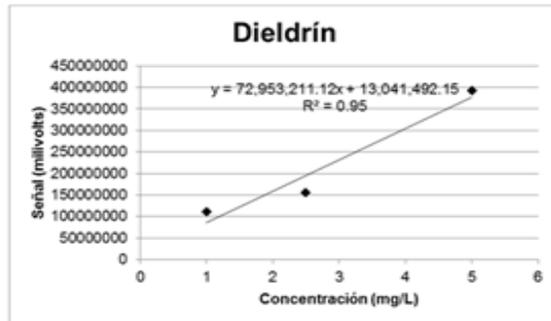
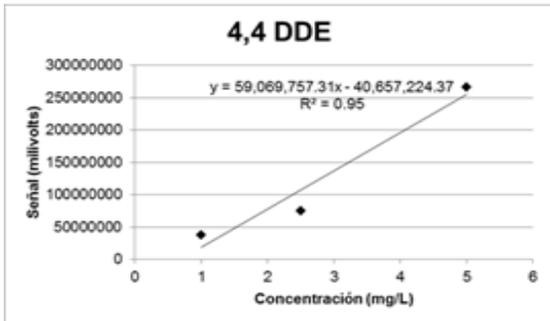
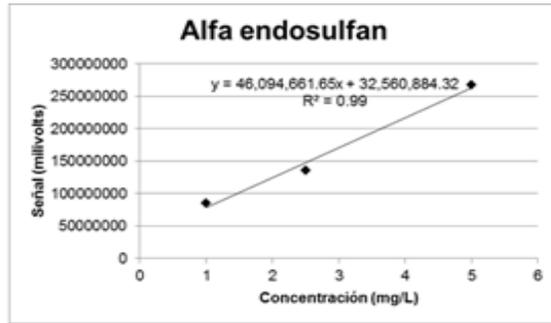
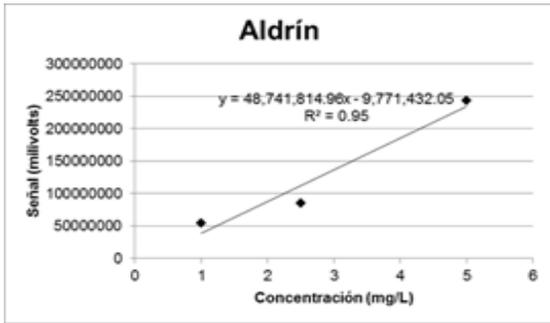
Se utilizaron estándares analíticos de la marca Sigma Aldrich para plaguicidas organoclorados (EPA 625/CLP Pesticide Mix, incluye 17 analitos) y plaguicidas organofosforados (EPA 8270 Organophosphorus Pesticides Mix, incluye 6 analitos) (Cuadro 21). Para el caso de los plaguicidas organoclorados se preparó estándares a partir de la concentración del estándar analítico (2000 µg/mL) a 0.5, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0 y 10.0 ppm en agua. Para los plaguicidas organofosforados se preparó estándares a partir de una solución madre de 50 ppm a 0.1, 0.5, 1.0, 2.5 y 5.0 ppm en agua. Los estándares se analizaron mediante cromatografía de gases para obtener la curva de calibración.

Cuadro 21. Analitos por grupo orgánico

| ANALITOS ANALIZADOS POR GRUPO ORGÁNICO | |
|--|------------------|
| ORGANOCORADOS | ORGANOFOSFORADOS |
| Hexaclorociclopentadieno | Thionazin |
| Alfa HCH | Sulfotep |
| Beta HCH | Disulfotón |
| Gamma HCH | Metil paratión |
| Heptacoloro | Paratión |
| Delta HCH | Famphur |
| Aldrín | |
| Epóxido de heptacoloro | |
| Alfa endosulfan | |
| DDE | |
| Dieldrín | |
| Endrín | |
| 4,4' DDD | |
| Beta endosulfan | |
| DDT | |
| Endrín aldehído | |
| Endosulfan sulfato | |

ANEXO 2. CURVAS DE CALIBRACIÓN DE LOS ANALITOS.





ANEXO 3. IDENTIFICACIÓN DE ORGANOCOLORADOS EN SUELOS

| Organoclorados en suelos (mg/kg) | | | | | | | | | | | |
|----------------------------------|--------------|-------------|-------------|--------------|----|-----|----------|------------|--------------|-----|-------------|
| Analito | Febrero 2015 | | | | | | Mzo 2015 | Junio 2015 | | | |
| | S1 | S2 | S3 | S4 | S5 | S6 | S7 | S8 | S9 | S10 | S11 |
| Hexaclorociclopentadieno | ND | ND | ND | 14.61 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND |
| Alfa HCH | ND | BLC | BLC | BLC | ND | BLC | ND | ND | ND | ND | ND |
| Beta HCH | ND | BLC | BLC | BLC | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND |
| Gamma HCH | ND | BLC | 1.81 | BLC | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND |
| Heptacloro | ND | 4.59 | 8.46 | 4.00 | ND | ND | ND | ND | 22.52 | ND | 4.59 |
| Delta HCH | ND | BLC | BLC | BLC | ND | ND | ND | ND | BLC | ND | ND |
| Aldrín | ND | 2.46 | 5.63 | 1.94 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND |
| Epóxido de heptacloro | ND | ND | ND | BLC | ND | ND | ND | BLC | ND | ND | ND |
| Alfa endosulfan | ND | BLC | BLC | BLC | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND |
| DDE | ND | 6.80 | 8.73 | 6.40 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND |
| Dieldrín | ND | BLC | 1.85 | BLC | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND |
| Endrín | ND | BLC | 0.67 | BLC | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND |
| 4,4' DDD | ND | 5.74 | 7.78 | 5.28 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND |
| Beta endosulfan | ND | BLC | BLC | BLC | ND | BLC | ND | ND | ND | ND | ND |
| DDT | ND | BLC | BLC | BLC | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND |
| Endrín aldehído | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND |
| Endosulfan sulfato | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND |

ND = No detectado

BLC = Bajo el límite de cuantificación

ANEXO 4. IDENTIFICACIÓN DE ORGANOFOSFORADOS EN SUELOS

| Organofosforados en suelos (mg/kg) | | | | | | | | | | | | |
|------------------------------------|--------------|----|----|--------------|--------------|--------------|----------|------------|--------------|-----|--------------|--|
| Analito | Febrero 2015 | | | | | | Mzo 2015 | Junio 2015 | | | | |
| | S1 | S2 | S3 | S4 | S5 | S6 | S7 | S8 | S9 | S10 | S11 | |
| Thionazin | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | |
| Sulfotep | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | |
| Disulfotón | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | |
| Metil paratión | ND | ND | ND | 23.31 | 9.57 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | |
| Paratión | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 22.52 | ND | 12.32 | |
| Famphur | ND | ND | ND | 15.63 | 14.46 | 17.04 | ND | ND | BLC | ND | ND | |
| Forato | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | |
| Dimetoato | ND | ND | ND | ND | BLC | ND | ND | ND | BLC | ND | ND | |

BLD = Bajo el límite de detección

BLC = Bajo el límite de cuantificación

ANEXO 5. CONCENTRACIÓN DE 4-4' DDD EN LA FASE ACUOSA EN FUNCIÓN DEL TIEMPO Y NORMALIZACIÓN DE VALORES

| 4,4' DDD | | | | | | | | |
|--------------|----------------------|-------|-------|----------|----------------------|------|------|----------|
| Tiempo (min) | Concentración (mg/L) | | | | Valores normalizados | | | |
| | Réplica | | | Promedio | Réplica | | | Promedio |
| | A | B | C | | A | B | C | |
| 30 | 0.018 | 0.011 | 0.008 | 0.013 | 1.39 | 1.30 | 1.22 | 1.31 |
| 70 | 0.010 | 0.009 | 0.013 | 0.011 | 1.18 | 1.22 | 1.39 | 1.26 |
| 110 | 0.014 | 0.003 | 0.003 | 0.007 | 1.29 | 1.06 | 1.07 | 1.14 |
| 150 | 0.007 | 0.002 | 0.002 | 0.004 | 1.11 | 1.05 | 1.05 | 1.07 |
| 190 | 0.004 | 0.002 | 0.002 | 0.003 | 1.07 | 1.04 | 1.05 | 1.05 |
| 230 | 0.003 | 0.002 | 0.002 | 0.002 | 1.04 | 1.04 | 1.04 | 1.04 |
| 270 | 0.002 | 0.002 | 0.002 | 0.002 | 1.04 | 1.04 | 1.03 | 1.04 |
| 310 | 0.002 | 0.002 | 0.002 | 0.002 | 1.03 | 1.05 | 1.03 | 1.04 |
| 350 | 0.002 | 0.002 | 0.001 | 0.002 | 1.03 | 1.04 | 1.03 | 1.03 |
| 390 | 0.002 | 0.003 | 0.002 | 0.002 | 1.03 | 1.06 | 1.04 | 1.04 |

ANEXO 6. EXPERIMENTO *BATCH* DE ALDRÍN. CONCENTRACIÓN POR RÉPLICA Y POR TIEMPO Y NORMALIZACIÓN DE VALORES

| Aldrín | | | | | | |
|--------------|----------------------|-------|----------|----------------------|------|----------|
| Tiempo (min) | Concentración (mg/L) | | | Valores normalizados | | |
| | Réplica | | Promedio | Réplica | | Promedio |
| | A | B | | A | B | |
| 30 | | 0.822 | 0.728 | | 1.12 | 0.561 |
| 70 | 0.186 | 0.177 | 0.202 | 1.03 | 1.04 | 1.038 |
| 110 | 0.145 | 0.129 | 0.132 | 1.03 | 1.02 | 1.023 |
| 150 | 0.079 | 0.141 | 0.107 | 1.01 | 1.02 | 1.016 |
| 190 | 0.099 | 0.089 | 0.113 | 1.02 | 1.03 | 1.022 |
| 230 | 0.060 | 0.031 | 0.103 | 1.01 | 1.04 | 1.024 |
| 270 | 0.070 | 0.068 | 0.083 | 1.01 | 1.02 | 1.016 |
| 310 | 0.058 | 0.071 | 0.088 | 1.01 | 1.02 | 1.017 |
| 350 | 0.079 | 0.078 | 0.106 | 1.01 | 1.03 | 1.021 |
| 390 | 0.042 | 0.066 | 0.074 | 1.01 | 1.02 | 1.013 |

ANEXO 7. EXPERIMENTO *BATCH* DEL FORATO. CONCENTRACIÓN POR RÉPLICA Y POR TIEMPO Y NORMALIZACIÓN DE VALORES

| Forato | | | | | | | | |
|--------------|----------------------|-------|-------|----------|----------------------|------|------|----------|
| Tiempo (min) | Concentración (mg/L) | | | | Valores normalizados | | | |
| | Réplica | | | Promedio | Réplica | | | Promedio |
| | A | B | C | | A | B | C | |
| 30 | 1.447 | 1.023 | 1.433 | 1.301 | 0.08 | 0.06 | 0.08 | 0.07 |
| 70 | 0.834 | 0.716 | 0.525 | 0.691 | 0.05 | 0.05 | 0.03 | 0.04 |
| 110 | 0.900 | 1.079 | 0.508 | 0.829 | 0.05 | 0.07 | 0.03 | 0.05 |
| 150 | 0.904 | 0.944 | 0.949 | 0.932 | 0.05 | 0.06 | 0.05 | 0.05 |
| 190 | 0.866 | 0.954 | 0.862 | 0.894 | 0.05 | 0.06 | 0.05 | 0.05 |
| 230 | 0.887 | 0.555 | 0.636 | 0.693 | 0.05 | 0.04 | 0.03 | 0.04 |
| 270 | 0.617 | 0.435 | 0.415 | 0.489 | 0.03 | 0.03 | 0.02 | 0.03 |
| 310 | 0.794 | 0.826 | 0.375 | 0.665 | 0.04 | 0.05 | 0.02 | 0.04 |
| 350 | 0.657 | 0.549 | 0.343 | 0.516 | 0.04 | 0.03 | 0.02 | 0.03 |
| 390 | 0.655 | 0.443 | 0.338 | 0.478 | 0.04 | 0.03 | 0.02 | 0.03 |

ANEXO 8. EXPERIMENTO *BATCH* DE DIMETOATO. CONCENTRACIÓN POR RÉPLICA Y POR TIEMPO Y NORMALIZACIÓN DE VALORES

| Dimetoato | | | | | | | | |
|--------------|----------------------|--------|--------|----------|----------------------|-------|-------|----------|
| Tiempo (min) | Concentración (µg/L) | | | | Valores normalizados | | | |
| | Réplica | | | Promedio | Réplica | | | Promedio |
| | A | B | C | | A | B | C | |
| 30 | 64.238 | 64.234 | 42.900 | 57.124 | 0.423 | 0.441 | 0.395 | 0.432 |
| 70 | 50.691 | | 55.062 | 52.877 | 0.333 | | 0.507 | 0.242 |
| 110 | 66.080 | 55.188 | 57.621 | 59.630 | 0.435 | 0.379 | 0.530 | 0.407 |
| 150 | 83.695 | 43.305 | 57.479 | 61.493 | 0.551 | 0.297 | 0.529 | 0.424 |
| 190 | 51.100 | 42.331 | 48.280 | 47.237 | 0.336 | 0.291 | 0.444 | 0.313 |
| 230 | 58.857 | 44.885 | 50.789 | 51.510 | 0.387 | 0.308 | 0.468 | 0.348 |
| 270 | 38.185 | 55.432 | 43.187 | 45.601 | 0.251 | 0.381 | 0.398 | 0.316 |
| 310 | 40.642 | 38.146 | 42.324 | 40.371 | 0.267 | 0.262 | 0.390 | 0.265 |
| 350 | 30.672 | 23.763 | 43.550 | 32.662 | 0.202 | 0.163 | 0.401 | 0.182 |
| 390 | 31.134 | 26.339 | 40.282 | 32.585 | 0.205 | 0.181 | 0.371 | 0.193 |