

UNIVERSIDAD CATÓLICA DE LA SANTÍSIMA CONCEPCIÓN
FACULTAD DE CIENCIAS



**Facultad de
Ciencias**
Universidad Católica de la Santísima Concepción

**CAMBIOS TEMPORALES DE PESTICIDAS ORGANOCLORADOS (COPs)
DISUELTOS EN AGUAS SUPERFICIALES DEL SISTEMA ESTUARINO
DE RELONCAVÍ, PATAGONIA, CHILE.**

Por

MARÍA ANGÉLICA MUÑOZ MORALES

Memoria entregada a la Facultad de Ciencias de la Universidad Católica de la Santísima
Concepción para optar al título profesional de Químico Ambiental.

Profesor guía: Dr. Juan A. Placencia

Profesor co-guía: Dr. Facundo Matías Barrera

Concepción, Chile

Año 2021



**Facultad de
Ciencias**

Universidad Católica de la Santísima Concepción

Acta de certificación

Certifico que el trabajo de tesis se realizó bajo mi dirección y ha sido aprobado.

Profesor guía: Dr. Juan A. Placencia

Declaro que el contenido de esta tesis no ha sido presentado total o parcialmente para optar a otro Título o Grado Académico.

María Angélica Muñoz Morales

Nota del informe de Práctica o Tesis: 6.55

Fecha de aprobación del Examen de Título y Grado:

_____ de _____ de 2021

Ministro de Fe: _____

A mi familia

AGRADECIMIENTOS

Agradecer de manera especial a mi profesor Dr. Juan A. Placencia quien guio mis últimos años de pregrado, por su tiempo, dedicación, y por ser exigente de principio a fin. Agradecerle además de poder formar parte del proyecto DINREG-UCSC 12/2018 (IR: Juan Placencia), participar de muestreos y análisis asociados a ello.

Lo anterior también me permitió conocer al Dr. Facundo Barrera quien ha sido participe como profesor co-guía aportándome con sus conocimientos y disponibilidad en esta tesis de pregrado, y con ello también poder ser parte del proyecto Fondecyt 3180307 (IR: Facundo Barrera). Agradecer además al Dr. Iván Pérez-Santos por la logística involucrada en cada campaña de muestreo y por su buen recibimiento en el Observatorio Marino Reloncaví (OMARE) perteneciente a la Universidad de los Lagos.

Agradecer también al laboratorio N°16 de la Facultad de Ciencias, especialmente a Esthefany Reyes por su buena disposición y ayuda permanente durante mi seminario y tesis. A los docentes de la Facultad de Ciencias, principalmente a Sergio Hernández y Elizabeth González por su ayuda y consejos durante todo mi proceso universitario, y a los compañeros y amigos que conocí durante estos cinco años de carrera, especialmente a Sebastián Manríquez con quien en conjunto hemos ido finalizando la etapa universitaria

Finalmente quiero agradecer a Dios por permitirme llegar hasta este punto, a mi familia, abuelos y pareja por la paciencia y apoyo incondicional.

TABLA DE CONTENIDOS

Resumen	vii
Abstract	viii
Introducción.....	1
<i>i. Contaminantes Organicos Persistentes (COPs)</i>	4
<i>ii. Pesticidas Organoclorados (POCs)</i>	5
<i>iii. Propiedades fisicoquímicas asociadas a la movilidad de POCs</i>	7
<i>iv. Antecedentes principales</i>	9
Hipótesis.....	12
Objetivos	13
Objetivo General	13
Objetivos Específicos	13
Métodos.....	14
1. Area de estudio.....	14
2. Toma de muestras.....	15
3. Tratamiento de muestras.....	15
4. Determinación de la concentracion de Pesticidas Organoclorados (POCs).....	16
5. Análisis estadístico.....	17
Resultados	18
Temporalidad en la concentración de POCs disueltos en aguas superficiales del Sistema estuarino de Reloncaví.	18
<i>Por campaña</i>	18
<i>Por compuestos específicos</i>	19
Distribución espacial en la concentración de POCs disueltos en aguas superficiales del Sistema estuarino de Reloncaví.	24
Factores hidroclimaticos.....	25
<i>Temperatura atmosferica</i>	25

<i>Precipitaciones</i>	26
<i>Caudal</i>	26
<i>Temperatura superficial del mar</i>	27
<i>Salinidad superficial del mar</i>	28
Discusión.....	29
<i>Análisis temporal</i>	29
<i>Análisis espacial</i>	34
Conclusiones.....	37
Referencias bibliográficas	38

RESUMEN

El grado de exposición de Pesticidas Organoclorados (POCs) se ha visto incrementado, así como su presencia cada vez más frecuente en altas latitudes debido a los efectos de Cambio Climático. Este problema se ha visto reflejado en el aumento exponencial de publicaciones científicas por año a nivel mundial, sin embargo, en Chile las investigaciones siguen siendo escasas. Bajo este contexto, se analizaron muestras de agua superficial en el Sistema estuarino de Reloncaví, región de los Lagos, que abarca el Seno y Estuario de Reloncaví. Se realizaron seis campañas, noviembre (C1) y diciembre (C2) de 2018, enero (C3), febrero (C4), julio (C5) y agosto (C6) de 2019, para estimar la concentración y distribución temporal de pesticidas organoclorados (POCs) disueltos. Se interpretaron las variaciones en la concentración de POCs en la zona, donde la combinación de la lluvia y las bajas temperaturas determinan el tipo de POCs disuelto. Concentraciones de aldrin, α -endosulfan, heptacloro, *p,p'*-DDE y metoxicloro sugieren que el principal mecanismo de deposición en aguas superficiales del Sistema estuarino de Reloncaví está determinado por el clima de la Patagonia Norte Chilena, donde las precipitaciones, asociadas a la Deriva de los Vientos del Oeste (DVO) en invierno facilitan su deposición. La variabilidad temporal se apoya mediante test de ANOVA para dilucidar si los periodos del año influyen en la concentración de POCs disueltos.

Dado la variabilidad climática estacional e interanual de la zona y las múltiples interacciones entre aguas oceánicas y agua dulce de distintas fuentes tales como: ríos, escorrentía superficial y subterránea, derretimiento de nieve/glaciares, precipitación, y las bajas temperaturas que caracterizan la zona, es que el Sistema estuarino de Reloncaví actúa como un sumidero de Pesticidas Organoclorados en la Patagonia Norte de Chile.

Palabras clave: Pesticidas Organoclorados, fiordo de Reloncaví, Seno de Reloncaví, Patagonia Chilena, aguas superficiales.

ABSTRACT

The degree of exposure to Organochlorine Pesticides (POCs) has increased, as well as their increasingly frequent presence in high latitudes due to the effects of Climate Change. This problem has been reflected in the exponential increase in scientific publications per year worldwide, however, in Chile research continues to be scarce. Under this context, surface water samples were analyzed in the Reloncaví Estuarine System, Los Lagos region, that englobes the Reloncaví Sound and Estuary. Six campaigns were carried out, November (C1) and December (C2) of 2018, January (C3), February (C4), July (C5) and August (C6) of 2019, to estimate the concentration and temporal distribution of organochlorine pesticides (POCs) dissolved. The variations in the concentration of POCs in the area were interpreted as a combination of rain and low temperatures that determine the type of dissolved POCs. Concentrations of aldrin, α -endosulfan, heptachlor, p, p'-DDE and methoxychlor suggest that the main deposition mechanism in surface waters of the Reloncaví System is determined by the climate of Northern Chilean Patagonia, where rainfall, associated with the Southern Westerly Winds (SWW) in the winter, facilitate their deposition. Temporal variability is supported by the ANOVA test to determine if the periods of the year influence the concentration of dissolved POCs.

The anthropogenic variability of the area and the multiple interactions between ocean waters and fresh water from different sources such as: rivers, surface and underground runoff, melting of snow / glaciers, precipitation, and the low temperatures that characterize the area, it is the Reloncaví estuarine system acts as sump for Organochlorine Pesticides in Northern Patagonia of Chile.

Key words: Organochlorine pesticides, Reloncaví fjord, Reloncaví Sound, Chilean Patagonia, surface water.

INTRODUCCIÓN

Un estuario es un dominio de agua costero y semicerrado, que tiene una conexión libre con el mar y donde el agua de mar se diluye con el agua dulce proveniente del desagüe continental (Cameron & Pritchard, 1963). Existen distintos tipos de estuarios dentro de los cuales encontramos los fiordos (Pritchard, 1952).

Los fiordos son entradas costeras estrechas, generalmente profundas, asociados con el avance y la retirada de los glaciares en zonas de debilidad geológica (Stigebrandt, 2012; Castillo *et al.*, 2016). También se les reconoce por ser sistemas en continua evolución y cambio a escalas de tiempo relativamente cortas (Bianchi *et al.*, 2020). Las principales provincias de fiordos se encuentran a lo largo de las costas de América del Norte y del Sur (por encima de los 42° de latitud) (Bianchi *et al.*, 2020). Una de las áreas de fiordos más extensas del mundo se encuentra en Chile, conocidas como fiordos Chilenos Australes (Iriarte & Daneri, 2014; Castillo *et al.*, 2016). Esta región de canales y fiordos australes se extiende desde los 41,5°S a 55,9°S, con una longitud de 1700 km (~40% de la longitud total de Chile) y aproximadamente unos 2,4 x 10⁵ km² de superficie, entre la Ensenada de Reloncaví y Cabo de Hornos (Dávila *et al.*, 2002).

En estos sistemas de fiordos australes, existe una interacción entre aguas oceánicas y agua dulce proveniente de múltiples fuentes tales como: ríos, escorrentía superficial y subterránea, derretimiento de nieve/glaciares y precipitación (Silva & Palma, 2006; Jacob *et al.*, 2014). Además, es una de las zonas menos pobladas del país con 1-8 habitantes por cada 10 km² (Pantoja *et al.*, 2011).

El Seno de Reloncaví da inicio a este sistema de canales y fiordos siendo el extremo norte más poblado (Pantoja *et al.*, 2011) (FIGURA 1). Se conecta directamente al Golfo de Ancud, golfo que se conecta al océano Pacífico a través del Canal de Chacao y el Golfo de Corcovado. En este seno, desemboca el fiordo de Reloncaví o también conocido como estero de Reloncaví, que tiene una longitud total de 55 km y un ancho promedio de 2,8 km (Castillo *et al.*, 2016).

El fiordo posee un umbral profundo (~200 m de profundidad) ubicado a 15 km de la boca del fiordo, estructura que no parece ser un impedimento para el intercambio con aguas externas de origen oceánico (Dávila *et al.*, 2002; Castillo *et al.*, 2016). Los umbrales son característicos

de los fiordos y determinan muchas de las propiedades físicas y biogeoquímicas (Freeland *et al.*, 1980; Perillo, 1995), además de restringir la circulación al punto de que los fiordos sean considerados trampas de sedimento muy eficientes (Bianchi *et al.*, 2020).

Las descargas de agua dulce al sistema están dominadas principalmente por el río Puelo, que entrega una descarga media anual de $\sim 650 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ al centro del fiordo de Reloncaví. Otras entradas importantes de agua dulce son el río Petrohué ($255 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$) y el río Cochamó ($20 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$) que desembocan en la cabeza del fiordo (Aracena *et al.*, 2011; Castillo *et al.*, 2016).



FIGURA 1: Sistema estuarino de Reloncaví, Patagonia Norte Chilena

Las masas de agua descritas por Sievers *et al.* (2002) y Sievers & Silva. (2008) en la zona de estudio, incluyen aguas estuarinas a nivel superficial, Aguas Subantárticas (ASAA) a nivel intermedio (30-150m), la que es modificada a Agua Subantártica Modificada (ASAAM), por su mezcla con aguas superficiales menos salinas debido al aporte de agua dulce en distintas proporciones, conforme al aporte de ríos, ventisqueros, escurrimiento costero, pluviosidad y cercanía o lejanía de las fuentes (Pérez-Santos *et al.*, 2014).

El clima de esta zona puede incidir directamente en el aporte de agua dulce al sistema, ya que se caracteriza por ser el límite norte de la influencia de la Deriva de los vientos del Oeste (DVO) (FIGURA 2b), que aporta con masas de aire húmedo procedentes del océano pacífico, y que trae consigo altas precipitaciones asociada con vientos fríos en época de invierno (Fletcher & Moreno, 2012; Bertrand *et al.*, 2014). En otras épocas del año, como en primavera y verano, masas de aire proveniente del Sur y Suroeste son las que dominan durante las estaciones más cálidas en la Patagonia Norte (FIGURA 2a), (Saavedra *et al.*, 2010; Castillo *et al.*, 2016).

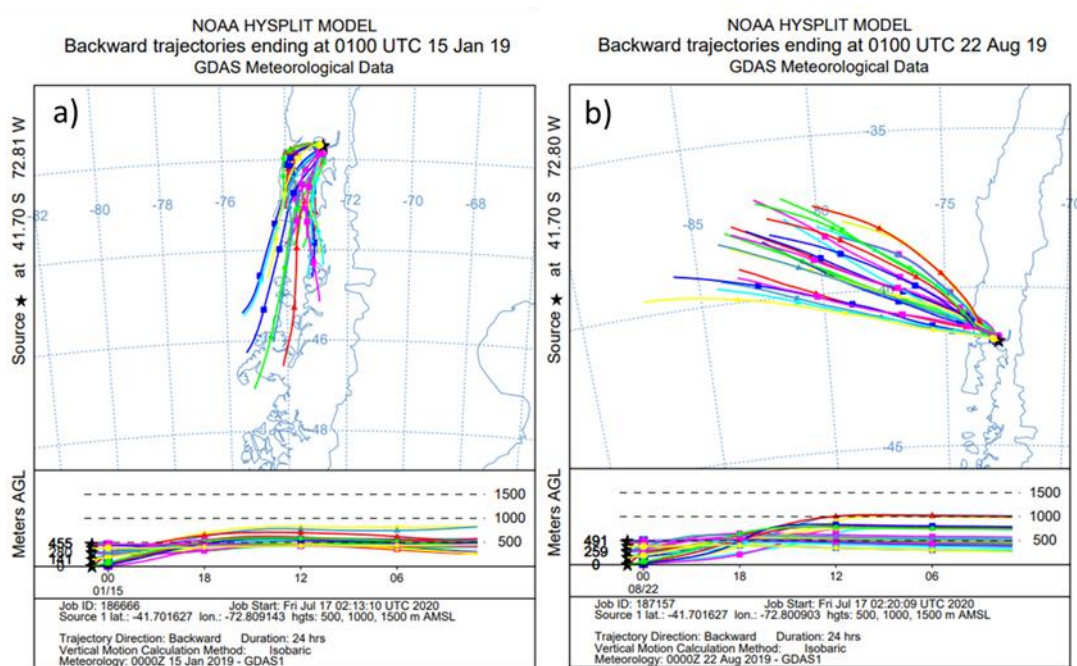


FIGURA 2: Trayectoria de masas de aire en el Sistema de Reloncaví; (a) corresponde al periodo de verano y (b) a invierno. Las líneas de colores corresponden a masas de aires en distintas altitudes, calculadas cada 6 horas durante un día (Stein *et al.*, 2015; Rolph, 2017).

Por lo tanto, las condiciones climáticas hacen que el sistema posea una pronunciada estratificación de la columna de agua, muy evidente en ciertos periodos del año donde las capas de agua se encuentran muy diferenciadas. Aguas más cálidas en la superficie, determinadas por una fuerte escorrentía estacional en primavera-verano (deshielos) y precipitaciones en invierno (Castillo *et al.*, 2016; Placencia & Contreras, 2018; Diaz *et al.*, 2019). Las precipitaciones en la zona varían en un rango >3000 mm/año en el lado occidental de los Andes, disminuyendo en la

frontera con Argentina a 600 mm/año (Garreaud *et al.*, 2013). El clima oceánico, templado e hiper húmedo, hace que las temperaturas no sobrepasen los 20°C, exhibiendo rangos de 12°C a 18°C en verano y 6°C a 8°C en invierno (Castillo *et al.*, 2016).

El clima de la zona de fiordos australes convierte el área en un excelente sistema para estudiar Contaminantes Orgánicos Persistentes (COPs o POPs según nomenclatura inglesa, Persistent Organic Pollutants), debido a que sus propiedades fisicoquímicas permiten que sean transportados largas distancias a través de la atmosfera y sean depositados en estos ambientes más fríos (Wania & Mackay, 1993; Blais *et al.*, 2007; Pozo *et al.*, 2009; Sahsuvar *et al.*, 2003; Weber *et al.*, 2010).

i) *Contaminantes Orgánicos Persistentes (COPs).*

Los COPs o POPs, son un grupo de sustancias químicas orgánicas de origen sintético, utilizadas ampliamente en la agricultura, control de plagas, enfermedades y a nivel industrial (Ritter *et al.*, 2007). El Convenio de Estocolmo sobre COPs bajo el Programa de Medio Ambiente de las Naciones Unidas (UNEP, 1998), identificó un grupo inicial de compuestos al que se le denominó “La docena sucia”, con el fin de eliminar o reducir su producción y/o uso a nivel mundial. Esta docena de COPs incluye compuestos industriales tales como los Bifenilos Policlorados (PCBs), Dibenzo-p-dioxinas policloradas (PCDD) y Dibenzofuranos policlorados (PCDF) y nueve Pesticidas Organoclorados (POCs): Aldrín, Clordano, DDT, Dieldrin, Endrin, Heptacloro, Hexaclorobenceno (HCB), Mirex y Toxafeno (Pozo *et al.*, 2009; Gevao *et al.*, 2018).

Los POCs son un diverso grupo de contaminantes orgánicos persistentes que fueron fabricados y utilizados ampliamente en la agricultura y salud pública (Li *et al.*, 1998; Barakat, 2004; Barra *et al.*, 2006). A pesar de su efectividad como pesticidas, este grupo de compuestos químicos ha recibido una intensa atención internacional debido a que diversos estudios sugieren que los niveles ambientales actuales de pesticidas organoclorados (POCs), ejercen distintos efectos, tanto en mamíferos, aves y seres humanos, tales como: cáncer, depresión del sistema inmunitario, anomalías congénitas, epilepsia, entre otras (Libes, 2009; Law *et al.*, 2013; Tsygankov *et al.*, 2018; Fang *et al.*, 2018).

ii) *Pesticidas Organoclorados (POCs).*

Debido a la adaptación y a la resistencia desarrolladas por algunas plagas, cada año se utilizan cantidades mayores y nuevos compuestos químicos para proteger los cultivos. Por esta razón, se ha incluido un mayor número de pesticidas a la inicial lista del Convenio de Estocolmo, con el fin de restringir sus usos (Libes, 2009). Dentro de este grupo tan diverso se describirán algunos de los más comúnmente encontrados en áreas remotas o presentes en organismos tanto acuáticos como terrestres.

El hexaclorociclohexano (HCH), constituye una familia de estereoisómeros que fue utilizada ampliamente en el pasado y por esta razón, se han extendido por todo el mundo, en distintas matrices ambientales y lejanas a su sitio de aplicación (Li, 1999; Li *et al.*, 1998; Barrie *et al.*, 1992; Sahsuvar *et al.*, 2003). En sus inicios, se comercializaba como mezcla técnica que contenía en total 8 isómeros de HCH, de los cuales solo los isómeros α , β , γ , δ y ϵ son estables y comúnmente identificados (Li & Macdonald, 2005). Estos isómeros de HCH se encuentran en distintas proporciones, siendo los más abundantes los isómeros α con un ~60-80%, los γ con ~10-15% y los β con ~5-12% (Kutz *et al.*, 1991; Iwata *et al.*, 1993). Otra formulación de HCH es el Lindano, que contiene >99% del isómero γ , el único con propiedades insecticidas (ATSDR, 2005), y que surgió producto de la prohibición de la mezcla técnica.

El dicloro-difenil-tricloroetano (DDT), fue uno de los primeros compuestos químicos sintéticos construidos en gran escala y dispersos ampliamente en el medio ambiente (Majewski & Capel, 1995). El DDT técnico es una mezcla que contiene 85% *p,p'*-DDT, 15% de *o,p'*-DDT y *o,o'*-DDT. Esta mezcla también puede contener *p,p'*-DDE y *p,p'*-DDD como contaminantes (Placencia & Contreras, 2018; Tang *et al.*, 2020). La tendencia temporal del uso mundial del DDT debido a aplicaciones agrícolas, demuestra que el uso y las emisiones han disminuido continuamente desde que se empezó a prohibir el DDT a finales de los sesenta y a principio de los setenta, cuando Estados Unidos y otros países occidentales prohibieron su uso en la agricultura (Li & Li, 2004). Sin embargo, según Ostromogil'skii y colaboradores (1985), la contaminación por DDT persistirá durante muchas décadas, información que está siendo demostrada mediante estudios recientes que comprueban la presencia de DDT en zonas remotas (Placencia & Contreras, 2018; He *et al.*, 2020).

Debido a la prohibición del DDT en gran parte del mundo, se desarrolló un compuesto organoclorado llamado Metoxicloro, conocido también como DMDT, Marlato® o Metox®, como un reemplazo para el DDT. Se registró por primera vez en 1948 y se ha utilizado en cosechas agrícolas y ganado, en alimentos para animales y recipientes para almacenar cereales. Algunos plaguicidas que contienen metoxicloro se usan para controlar insectos en jardines o en animales domésticos (ATSDR, 2002). Sin embargo, fue finalmente prohibido en el 2003 en los Estados Unidos.

El endosulfán es un pesticida de amplio espectro, utilizado en muchos países, donde se introdujo por primera vez en la década de 1950 (Li & Macdonald, 2005). La mezcla técnica típicamente contiene >95% de los isómeros conocidos como α -endosulfán (o I) y β endosulfán (o II) en proporciones 2:1 a 7:3, dependiendo de la mezcla técnica. El sulfato de endosulfán es el producto de degradación del endosulfán (Herrmann, 2002; Weber *et al.*, 2010). Es uno de los pesticidas que más se ha reportado en distintos compartimentos ambientales tales como, aire, suelo, agua y vegetación y bastante alejados de sus sitios de aplicación (Gregor, 1990; Bidleman *et al.*, 1990, 1992; Pozo *et al.*, 2006; Usenko *et al.*, 2007).

El aldrín y dieldrin son pesticidas organoclorados que fueron fabricados a escala comercial entre 1950 y 1990. Ambos compuestos se utilizaron en la agricultura para el control de muchas plagas y tratamiento de semillas. El dieldrin también se usó para el control de Caelíferos (saltamontes y langostas). En salud pública, este pesticida ha sido empleado en el control de moscas tse-tse y otras enfermedades del tipo tropicales (IPCS, 1989a; Jong, 1991). Poseen estructuras químicas similares y a menudo se describen juntos debido a que el aldrín se degrada rápidamente en dieldrin en el cuerpo de organismos o en el medio ambiente (ATSDR, 2002).

El heptacloro es un compuesto organoclorado, eficiente como insecticida para el control de algunos insectos masticadores como las termitas y también para combatir la propagación de la malaria. Se usó extensamente durante las décadas de 1960 y 1970 como plaguicida en viviendas, edificios y cosechas de alimentos (Ritter *et al.*, 2007). El heptacloro puede oxidarse a epóxido de heptacloro, una sustancia que es más persistente y tóxica que el compuesto principal (Purnomo *et al.*, 2013). Algunos países continúan utilizándolo tanto en la agricultura como en programas de salud pública debido a su bajo costo y versatilidad en el control de diversas plagas (Purnomo *et al.*, 2013). En Chile está prohibida la importación, fabricación,

venta, distribución y uso de plaguicidas que contengan heptacloro como ingrediente activo desde el año 1987 (SAG, 2020).

A pesar de ser un grupo diverso, los POCs tienden a compartir ciertos rasgos y características estructurales. Por lo general, poseen un anillo alifático que está fuertemente sustituido con cloro (Shen & Wania, 2005). Esta última característica hace que la mayoría de los POCs sean escasamente solubles, tóxicos, bioacumulables, persistentes en el medio ambiente y sean capaces de distribuirse globalmente debido a su semivolatilidad, a menudo depositándose y acumulándose en entornos remotos donde nunca fueron utilizados o producidos (UN ECE, 1998; Macdonald *et al.*, 2000).

iii) Propiedades fisicoquímicas asociadas a la movilidad de POCs.

Las etapas de distribución y procesos de transporte de los POCs en el medio ambiente, a menudo se pueden determinar mediante sus propiedades fisicoquímicas (Shen & Wania, 2005). Al ser compuestos semivolátiles, su dispersión mundial se ha visto facilitada por medio del proceso de destilación global (Libes, 2009), el cual consiste en que estos compuestos se movilizan hacia áreas remotas, lejos de su punto de liberación, transportados y depositados a altas latitudes (FIGURA 3). Procesos como la evaporación y condensación son consecuencia de los cambios estacionales de temperatura, por lo que la transferencia de pesticidas hacia latitudes más frías tendrá lugar en diferentes etapas o “saltos”. Este efecto de la temperatura sobre las propiedades de los pesticidas, en particular de la presión de vapor P_v , que mide la volatilidad de una sustancia, se incrementa cuando la temperatura aumenta (Morell & Candela, 1998) y, es la base de la teoría de Destilación Global (Wania & Mackay, 1993).

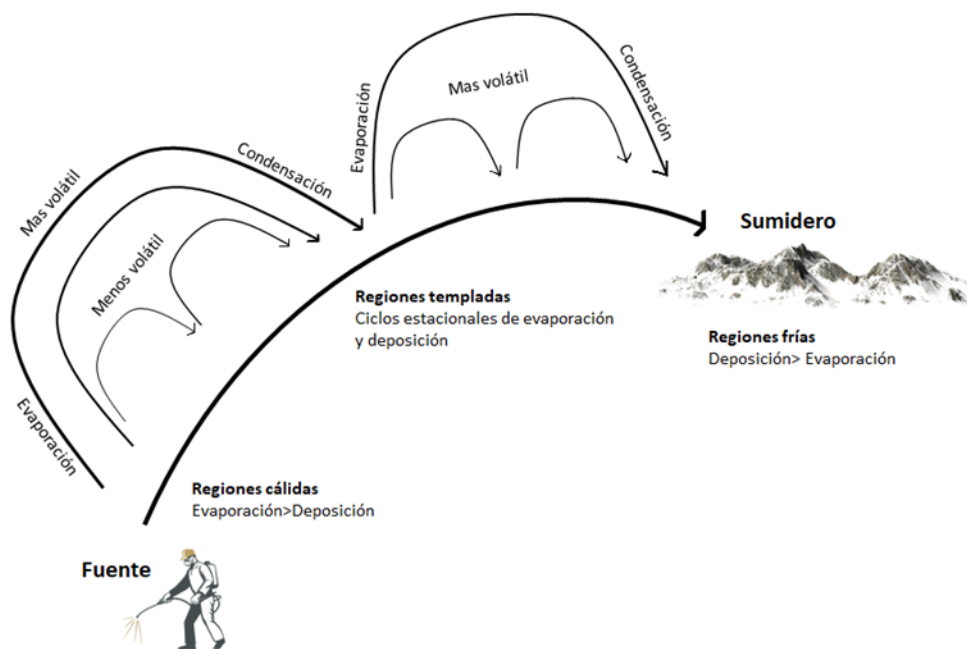


FIGURA 3: Proceso de Destilación Global de COPs.

Además de la presión de vapor (P_v), los factores que explican la distribución y deposición de POCs (FIGURA 4) son la constante K de la Ley de Henry (H) o también denominada como coeficiente de partición aire-agua. Este, determina el intercambio de un compuesto entre el aire y su concentración en el agua, de manera que H describe la tendencia de un compuesto químico a volatilizarse desde el agua (Arellano Da Silva, 2013). También se encuentra el Coeficiente de Partición octanol-agua (K_{ow}) que es una medida de como una sustancia química puede distribuirse entre dos solventes inmiscibles, agua (solvente polar) y octanol (no polar). Este coeficiente simula el carácter hidrófobo de una sustancia o la afinidad hacia los lípidos de una sustancia disuelta en agua (Figueroa & Dávila, 2004). El coeficiente de partición carbono orgánico (K_{oc}) o también conocido como coeficiente de adsorción suelo/agua o simplemente coeficiente de adsorción, se define como la razón entre la concentración de plaguicida en estado de adsorción (es decir, adherido a las partículas de suelo) y la fase de solución (es decir, disuelto en el agua del suelo). Es una medida de la tendencia de un compuesto orgánico a ser adsorbido (retenido) por los suelos o sedimentos (Fernández *et al*, 2004). Y el coeficiente de partición octanol-aire (K_{oa}), se reconoce como un descriptor clave de la partición química entre la atmósfera y las fases orgánicas de una matriz (Pegoraro, 2018).

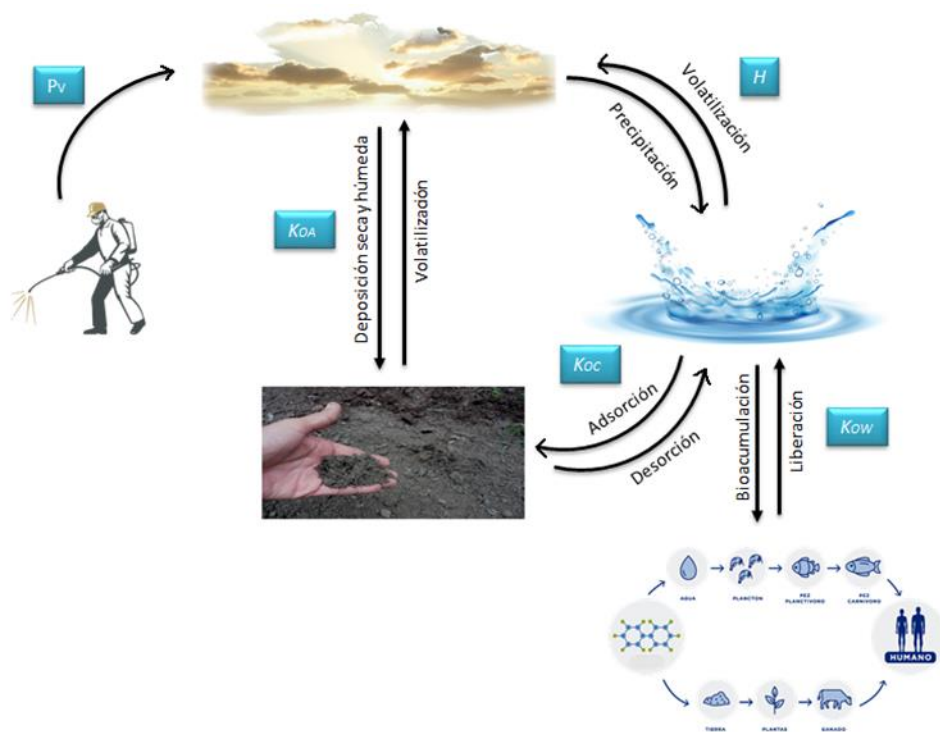


FIGURA 4: Movilidad de COPs en distintas matrices ambientales, asociadas a sus propiedades fisicoquímicas y coeficientes de partición: P_v , H , K_{OW} , K_{OC} y K_{OA} .

De esta manera, el destino final de estos contaminantes en el medio ambiente está determinado por sus propiedades fisicoquímicas y los procesos de intercambio de dicho compuesto entre las diferentes matrices que constituyen el medio ambiente (aire, agua, suelo o sedimento y organismos). Las propiedades fisicoquímicas y procesos de intercambio permiten que se transfiera una cantidad importante de COPs al ambiente marino, los cuales una vez depositados se pueden alternar entre aguas superficiales y la atmosfera, suelo o sedimentos u en los propios organismos (Iwata *et al.*, 1993; Lin *et al.*, 2012; Liu *et al.*, 2013).

iv) Antecedentes principales.

Se han medido POCs en regiones polares árticas (Iwata *et al.*, 1993; Hung *et al.*, 2002) y antárticas (Wu *et al.*, 2020; Potapowicz *et al.*, 2020), mares marginales y lagos de China (Lin *et al.*, 2012; Liu *et al.*, 2013), entre otros. En Chile, los POCs se usaron por más de sesenta años antes de ser prohibidos en 1984 (SAG, 1980). La contaminación por pesticidas en Chile se informó por primera vez en 1985 cuando se detectó Lindano y DDT en delfines (Pantoja *et al.*,

1985). También se han detectado POCs en peces invertebrados (Fuentealba, 1997), en lugares prístinos chilenos (Bonert *et al.*, 1998) y en sedimentos lacustres (Barra *et al.*, 2001). Estudios recientes de POCs como es el caso de Placencia & Contreras (2018) en la Patagonia Norte Chilena, encuentran altas concentraciones de hexaclorociclohexanos (HCHs), dicloro difenil tricloroetano (DDTs) y endosulfanos en el río Petrohue, Cochamó, y Puelo, lo que sugiere que los ríos son la principal fuente de POCs disueltos en la zona de estudio. Además, los autores (Placencia & Contreras, 2018) sugieren que los POCs encontrados en el área, son restos de residuos de largo alcance, transportados vía atmosférica y mediante los procesos de secuestro por lluvia/nieve serían depositados en montañas, glaciares, ríos, estuarios, para ser finalmente transferidos al mar en la Patagonia norte chilena.

En el seminario de investigación de Muñoz *et al.*, (2019), se analizaron concentraciones de POCs en aguas superficiales en la cuenca del río Puelo durante los meses de agosto de 2018 y enero de 2019, desde su inicio en la frontera Chile-Argentina hasta su desembocadura en el fiordo de Reloncaví. Este estudio sugiere que el río Puelo es una de las principales fuentes de POCs en la Patagonia norte chilena, registrando la campaña de agosto 2019 altas concentraciones de estos compuestos (FIGURA 5).

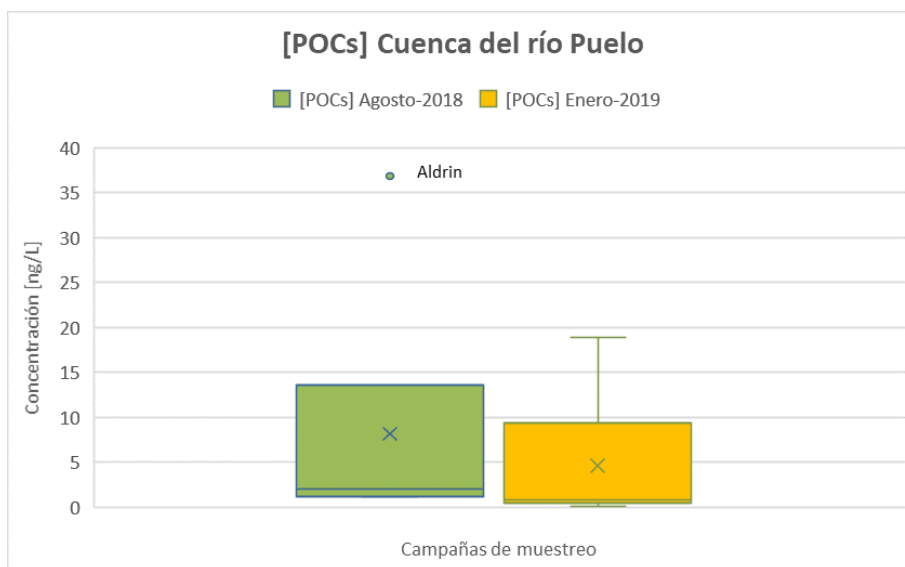


FIGURA 5: Concentraciones promedio totales de POCs en agosto de 2018 y enero de 2019, en la cuenca del río Puelo (Muñoz *et al.*, 2019). El punto atípico representa el grupo de compuestos que sobrepasa la distribución de datos informados.

Las mayores concentraciones de POCs en el mes de agosto se deben a que el río presenta en promedio altas concentraciones de aldrin, además de la presencia de β -HCH y β -endosulfán, entre otros (FIGURA 6), donde la presencia de POCs en la zona fue atribuida al secuestro por lluvia que facilita su deposición en la zona (Muñoz *et al.*, 2019).

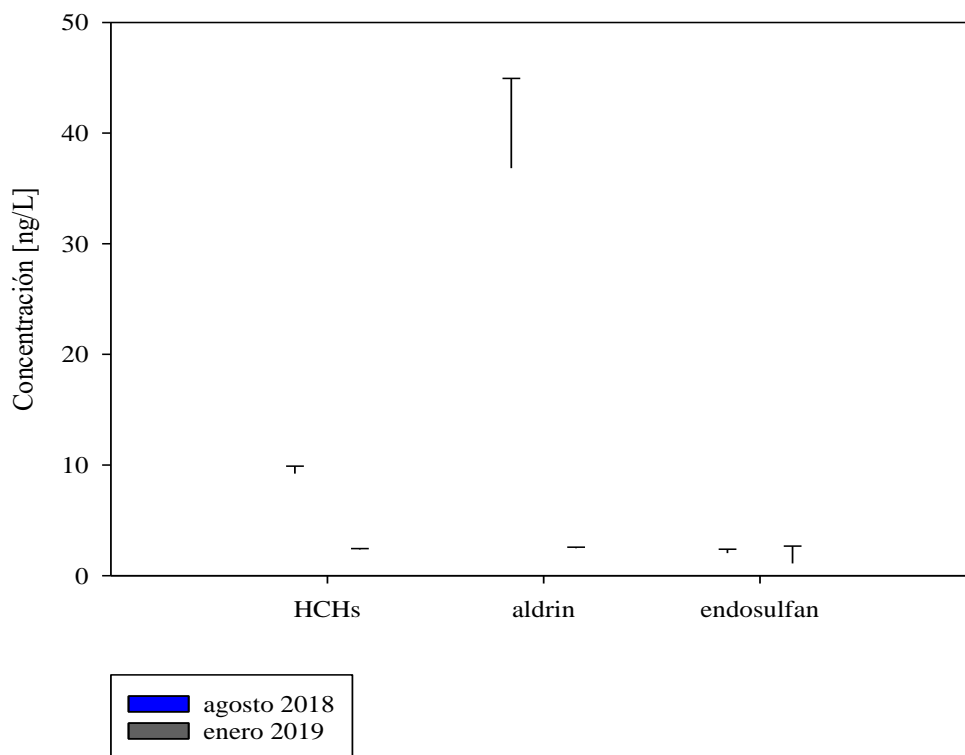


FIGURA 6: Concentraciones promedio de POCs en la cuenca del río Puelo. Las barras azules representan agosto de 2018 y las barras plomas a enero de 2019 (Muñoz *et al.*, 2019).

Dado los antecedentes acerca de la variabilidad antropogénica de la zona y las múltiples interacciones entre aguas oceánicas y agua dulce de distintas fuentes que se producen en el Sistema estuarino de Reloncaví, es que resulta útil conocer la cantidad y el tipo de pesticida organoclorado que circula entre aguas superficiales y la atmosfera en este tipo de ambientes (Iwata *et al.*, 1993; Lin *et al.*, 2012; Liu *et al.*, 2013). La deposición atmosférica es considerada como uno de los principales aportes de POCs en este tipo de ambientes marinos ya que al ser compuestos hidrófobos y semivolátiles facilitan su deposición en estos climas fríos (Pozo *et al.*, 2009; Weber *et al.*, 2010).

HIPÓTESIS

Hipótesis General

Existen diferencias temporales en la concentración y distribución de pesticidas organoclorados (POCs) disueltos en aguas superficiales del Sistema estuarino de Reloncaví, asociado a las fluctuaciones en la entrada de agua dulce al sistema.

OBJETIVOS

Objetivo General

Determinar los cambios temporales en la distribución de pesticidas organoclorados disueltos, asociado a la hidrodinámica de Patagonia Norte, además de las posibles fuentes que determinan su presencia en la zona.

Objetivos Específicos

- Determinar la concentración de Pesticidas Organoclorados (POCs) disueltos en aguas superficiales del sistema estuarino de Reloncaví.
- Determinar los cambios estacionales de Pesticidas Organoclorados (POCs), durante los periodos de primavera tardía, verano temprano e invierno en la zona de estudio.
- Determinar los cambios espaciales de POCs en aguas superficiales del Sistema estuarino de Reloncaví.

MÉTODOS

1. Área de estudio

Se realizaron seis campañas (C1-C6), en los meses de noviembre y diciembre de 2018 y enero, febrero, julio, agosto del año 2019, muestreando en dos estaciones ST1 y ST2 (FIGURA 7). La ST1, ubicada en la boca del fiordo de Reloncaví y frente a Caleta La Arena y, la ST2 ubicada al centro del Seno de Reloncaví, en la boya oceanográfica perteneciente al Observatorio Marino Reloncaví (OMARE) de la Universidad de los Lagos.

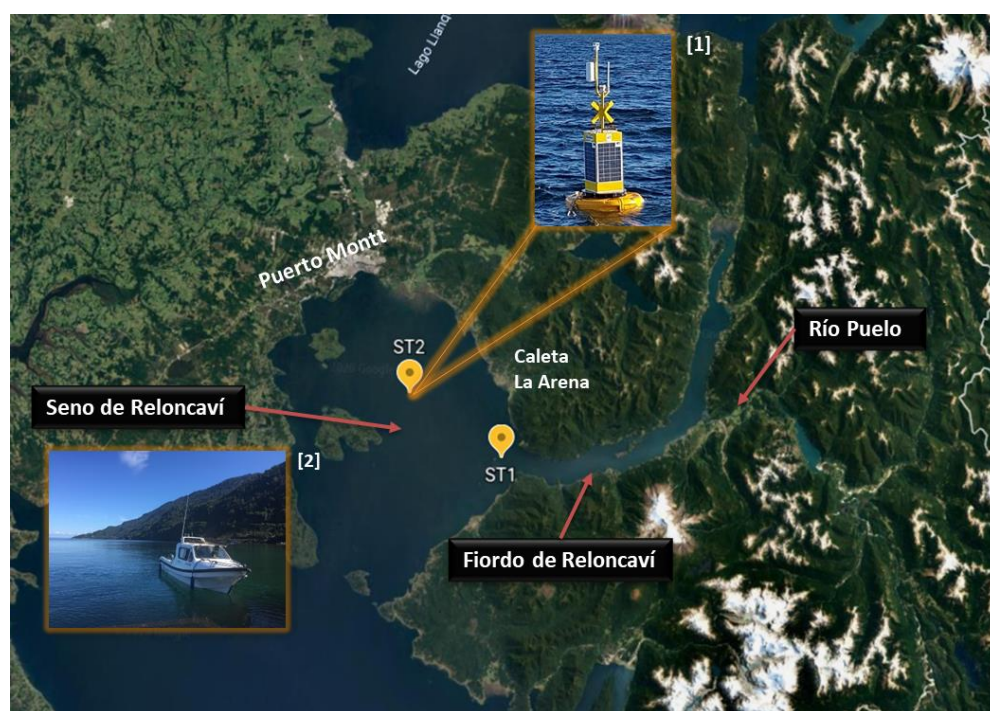


FIGURA 7: Distribución de las estaciones de muestreo. **ST1** Desembocadura de Fiordo de Reloncaví; **ST2** Seno de Reloncaví. [1] corresponde a boya oceanográfica OMARE ubicada en ST2. [2] corresponde a la embarcación de muestreo conocida como “Doña Isidora”.

2. Toma de muestras

Se colectaron muestras de agua superficial (0 m), utilizando bidones de 5 litros, previamente cebados (tres veces c/u). La recolección del agua superficial fue tomada directamente hacia el envase. Cada bidón fue cubierto con una bolsa negra, para evitar un contacto entre la luz y las muestras de agua. Las muestras se almacenaron en una cámara de frío, donde se mantuvieron hasta su filtrado. El filtrado de agua se realizó mediante una bomba peristáltica de cuatro canales, con filtros GF/F de 0,7 μm , previamente calcinados a 450 °C por 4h. Los datos oceanográficos de salinidad (S), temperatura (T°), presión (P), fueron obtenidos mediante un CTD, AML Modelo Metrec-XL.

3. Tratamiento de las muestras

La preconcentración y extracción de POCs presentes en las muestras de agua superficial se realizó mediante extracción en fase sólida (EFS). Se utilizó columnas OASIS HLB 3cm³ (60 mg) con un polímero de fase reversa altamente hidrofílico, humectable y con un equilibrio hidrofílico-lipofílico, siguiendo la metodología para muestras de pesticidas propuesta por Kouzayha *et al.*, (2012), con modificaciones de Salemi *et al.*, (2019) (FIGURA 8).

Las columnas se acondicionaron con 2 mL de Hexano (99%), luego 2 mL acetato de etilo (98%), 2 mL metanol (98%) y finalmente con 2 mL agua milli-Q. Las muestras (1L previamente filtrado c/u) fueron analizadas en triplicado y pasadas por columnas mediante la aplicación de vacío, a un flujo de 10 ml min⁻¹ y posteriormente, se emplearon 50 ml Metanol-H₂O (10%).

La elución se realizó a gravedad con 5 ml de acetato de etilo y 3 mL de hexano para recuperar las sustancias de interés que fueron suspendidas en el material absorbente. Las muestras se evaporaron a sequedad en un concentrador de muestras mediante corriente de nitrógeno, Flexi-Vap Work Station, donde la fracción que contiene los compuestos de interés se concentra evaporando una parte del solvente. El extracto se disuelve en 200 μL de hexano y se transfiere a viales de vidrio de 2 ml de capacidad y que cuenta con un inserto de vidrio de 250 μL , para evitar la adsorción de los analitos al vidrio de los viales. Los análisis se llevaron a cabo mediante un cromatógrafo de gases (Thermo Scientific, Trace GC Ultra) equipado con un Detector de Captura de Electrones (ECD), en modo de inyección sin división y con nitrógeno ultra puro como gas portador (Kouzayha *et al.*, 2012; Salemi *et al.*, 2019).

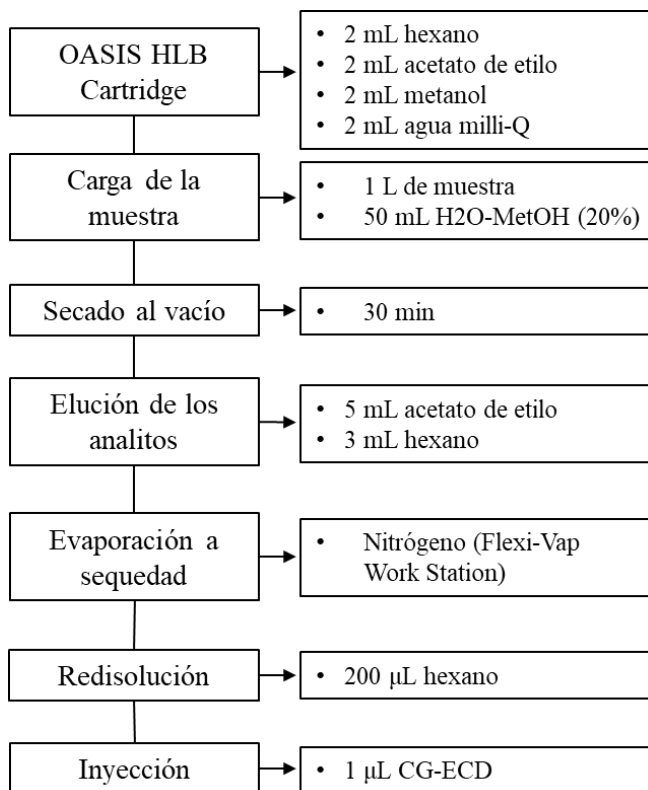


FIGURA 8: Metodología para muestras de pesticidas (Kouzayha *et al.*, 2012; Salemi *et al.*, 2019).

Los POCs fueron identificados por el tiempo de retención (T_r) y cuantificados utilizando la integración del área máxima. Para ellos se empleó un estándar compuesto por una mezcla de veinte pesticidas: α -HCH, β -HCH, γ -HCH, δ -HCH, p,p-DDT, p,p-DDD, p,p-DDE, α -endosulfan, β -endosulfan, sulfato de endosulfán, metoxicloro, aldrin, dieldrin, endrin, endrin cetona, endrin aldehído, α -clordano, γ -clordano, heptacloro y epóxido de heptacloro (457426-U Organochlorine Pesticide Mix) (FIGURA 9). La concentración de cada POC fue expresada en nanogramo por litro de agua (ng L^{-1}). Los valores de concentración se calcularon de manera gravimétrica. El resultado corresponde al promedio entre las muestras en triplicado las cuales corresponden a una misma muestra (misma estación, profundidad y mes)

4. Determinación de la concentración de Pesticidas Organoclorados (POCs).

La cuantificación de los analitos de interés se calcula mediante el área del pico de cada compuesto obtenido en el cromatograma y la posterior elaboración de una recta de calibrado.

$$y = mx + b \quad (4.1)$$

Despejando x en la ecuación se obtiene

$$x = \frac{y-b}{m} \quad (4.2)$$

En donde:

y = área del analito obtenida en el cromatograma

x = Concentración del analito (ng L⁻¹)

m = pendiente

b = ordenada al origen

Los datos informados en esta tesis se encuentran en el rango lineal o cercanas al límite de cuantificación, con un porcentaje de recuperación del 62% del método para los veinte pesticidas analizados.

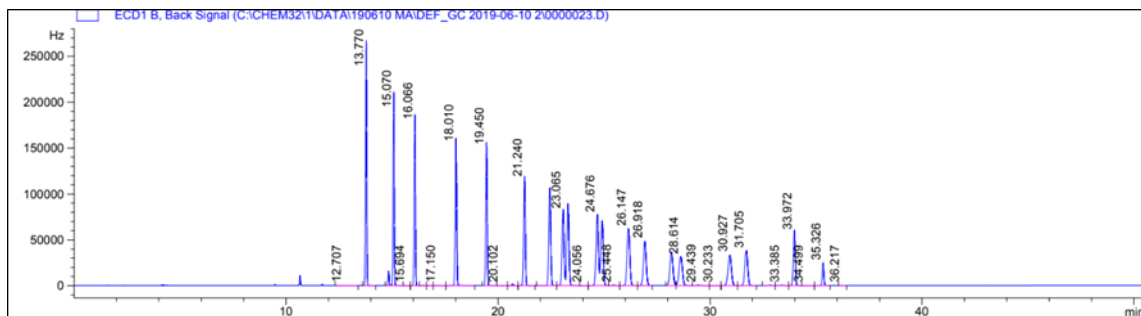


FIGURA 9: Cromatograma de estándar de pesticidas (457426-U), analizado por GC-ECD.

5. Análisis estadístico

Con el fin de evaluar si existen diferencias significativas temporales y espaciales en la concentración y distribución de pesticidas organoclorados (POCs), disueltos en aguas superficiales del sistema estuarino de Reloncaví, se realizó el test de ANOVA (Analysis Of Variance) de un factor. El nivel de confianza utilizado es del 95% (p=0,005). Para realizar ANOVA se empleó el software de Excel Statistics.

RESULTADOS

De los veinte pesticidas analizados, catorce fueron informados en este estudio: α -HCH, β -HCH, γ -HCH, α -endosulfan, β -endosulfan, sulfato de endosulfan, *p,p*-DDT, *p,p*-DDE, *p,p*-DDD, heptacloro, epoxido de heptacloro, aldrin, dieldrin y metoxicloro (TABLA 1).

TABLA 1: Clasificación de POCs según el grupo al que pertenece.

PESTICIDA	GRUPO
α -HCH, β -HCH, γ -HCH	HCHs
α -endosulfan, β -endosulfan, sulfato de endosulfan	endosulfan
<i>p,p</i> -DDT, <i>p,p</i> -DDE, <i>p,p</i> -DDD	DDTs
Heptacloro, epoxido de heptacloro	heptacloro
aldrin, dieldrin	aldrin
metoxicloro	-

Temporalidad en la concentración de POCs disueltos en aguas superficiales del Sistema estuarino de Reloncaví.

Por campaña

Las seis campañas realizadas (C1-C6) están separadas por periodos del año (TABLA 2), de manera de poder analizar la temporalidad de POCs encontrados en la zona de estudio.

TABLA 2: Campañas de muestreo en las distintas estaciones del año.

Campañas (meses)	Periodos (estaciones)
C1: noviembre 2018; C2: diciembre 2018	Primavera tardía
C3: enero 2019; C4: febrero 2019	Verano temprano
C5: julio 2019; C6: agosto 2019	Invierno

Los rangos de valores de POCs por campaña de muestreo se calcularon mediante la sumatoria de ST1 y ST2 por cada mes de muestreo y, éstas fluctuaron entre 0.21 y 16.95 ng L⁻¹ para C1, 1.73 y 74.96 ng L⁻¹ para C2, 1.07 y 81.89 ng L⁻¹ para C3, 0.81 y 42.67 ng L⁻¹ para C4, 6.19 y 57.53 ng L⁻¹ para C5, 3.48 y 69.09 ng L⁻¹ para C6 (FIGURA 10).

Los valores más altos de concentración observados fueron en el grupo de HCHs, obteniendo los máximos de concentración en todas las campañas de muestreo, a excepción del mes de julio (C6) donde se observa un máximo de concentración en el grupo de los aldrin.

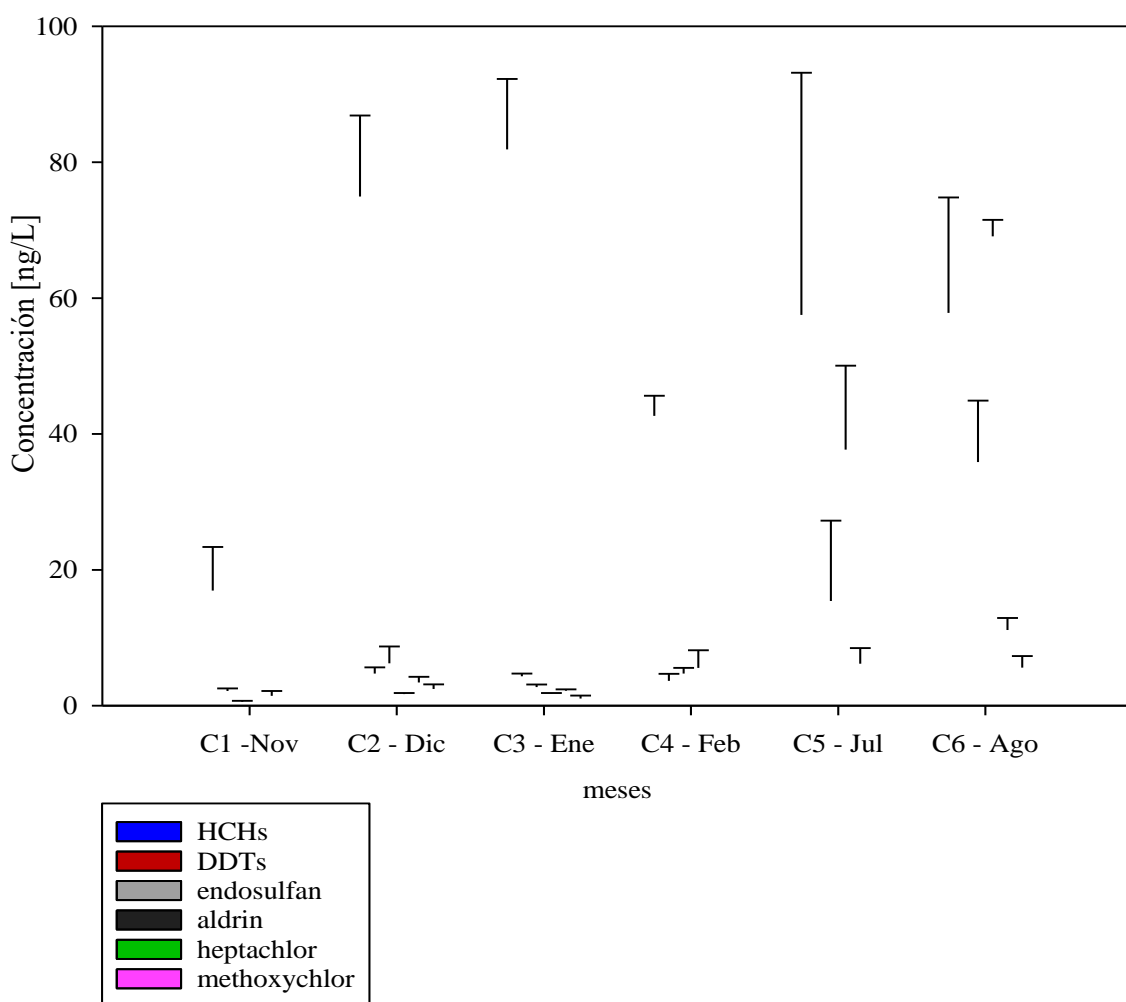


FIGURA 10: Concentración total de POCs por grupo de pesticida en cada mes de muestreo (noviembre y diciembre de 2018, enero, febrero, julio y agosto de 2019) con sus respectivas desviaciones estándar.

A pesar de que las concentraciones de HCHs en las campañas de primavera tardía (C1 y C2) y verano temprano (C3 y C4) superan la concentración promedio de cada mes, no se encuentran diferencias significativas ($p > 0.05$) entre un mes y otro. Sin embargo, al compararlas con las campañas de invierno (C5 y C6), las concentraciones totales en julio y agosto son significativamente mayores ($p < 0.05$) que en primavera y verano (FIGURA 11).

Las concentraciones promedio obtenidas para cada campaña son 3.56 ng L^{-1} para C1, 9.36 ng L^{-1} para C2, 10.45 ng L^{-1} para C3, 5.85 ng L^{-1} para C4, 14.61 ng L^{-1} para C5 y 15.25 ng L^{-1} para C6. Por lo que, se tienen concentraciones similares en los meses de noviembre y diciembre de 2018 y enero y febrero de 2019, mientras que en julio y agosto de 2019 las concentraciones aumentan.

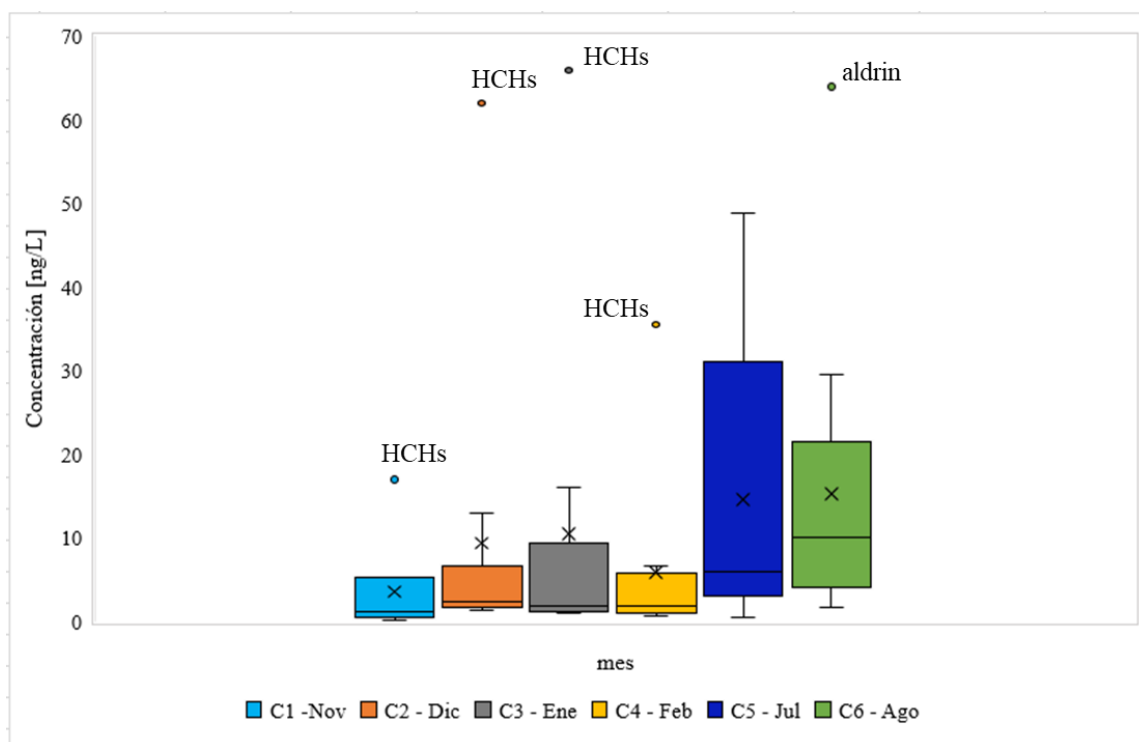


FIGURA 11: Distribución de POCs (ng L^{-1}) obtenidos en la zona de estudio. Los puntos atípicos representan el grupo de compuestos que sobrepasa la distribución de datos informados para cada campaña. La cruz representa el promedio de cada mes. El borde superior corresponde al percentil 75% y el borde inferior al percentil 25%. La línea al interior del box representa la mediana de datos y, los bigotes del box representan la variabilidad de la distribución.

Por compuestos específicos.

Los compuestos que predominaron fueron: β -HCH con concentraciones que varían entre 16.95 y 65.94 ng L⁻¹. Dentro del mismo grupo también se destaca α -HCH con concentraciones que varían entre los 6.24 y 24.54 ng L⁻¹ y, el pesticida aldrin que aparece en los meses de invierno (C5 y C6) y que fluctuó entre los 37.69 y 63.94 ng L⁻¹ (FIGURA 12).

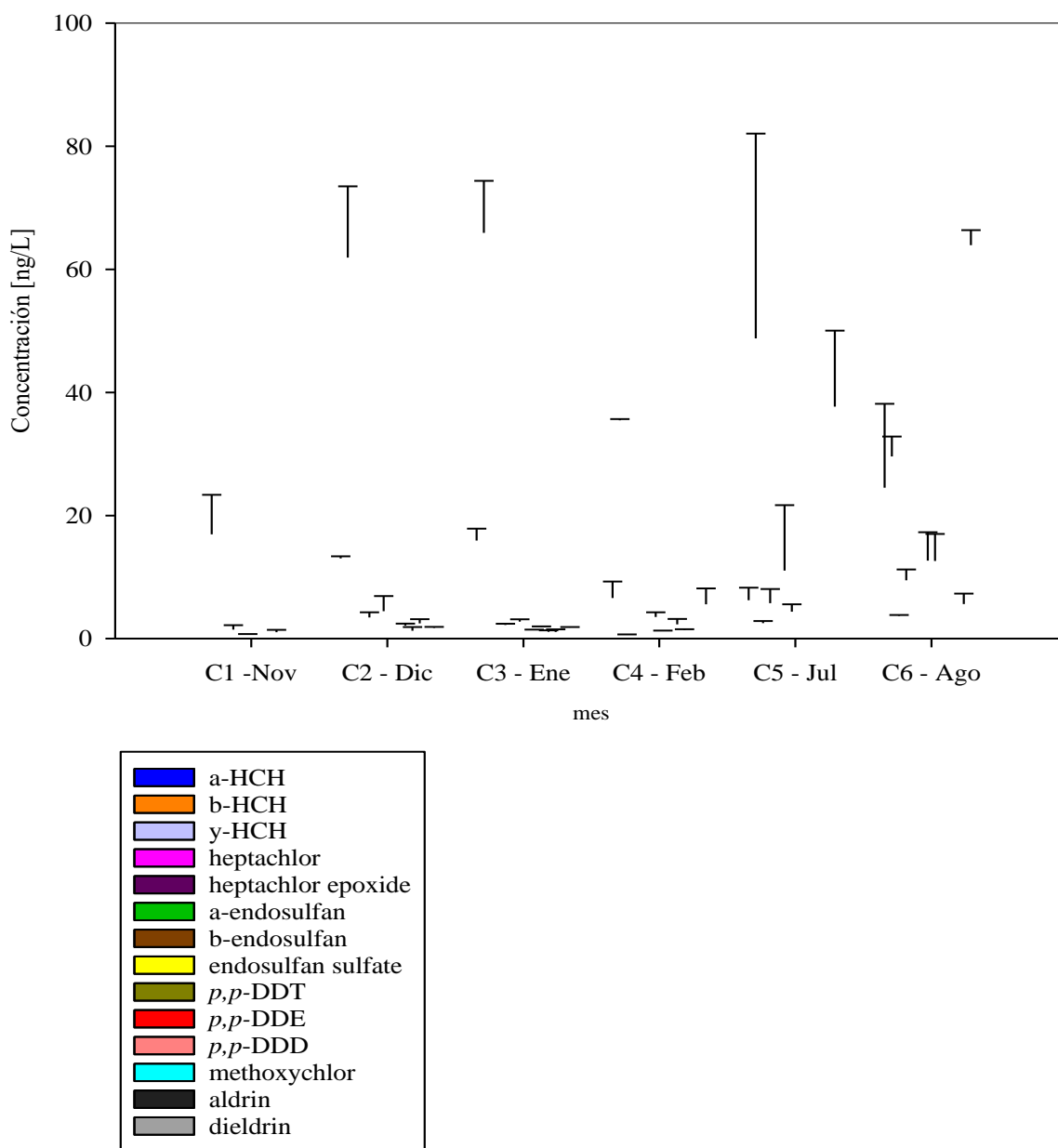


FIGURA 12: Concentración total de POCs por cada mes de muestreo (noviembre y diciembre de 2018, enero, febrero, julio y agosto de 2019), con sus respectivas desviaciones estándar.

Más detenidamente, y para una mejor observación del resto de los compuestos, las concentraciones de α -endosulfan, β -endosulfan y sulfato de endosulfan fluctuaron en un rango de 1.81 -15.13 ng L⁻¹, 0.59 - 12.67 ng L⁻¹ y 1.22 - 12.61 ng L⁻¹, respectivamente (FIGURA 13). En las campañas de primavera tardía (C1 y C2) y verano temprano (C3 y C4) se pueden observar concentraciones significativamente menores ($p < 0.05$) a las informadas en las campañas de invierno (C5 y C6) para el grupo de endosulfan.

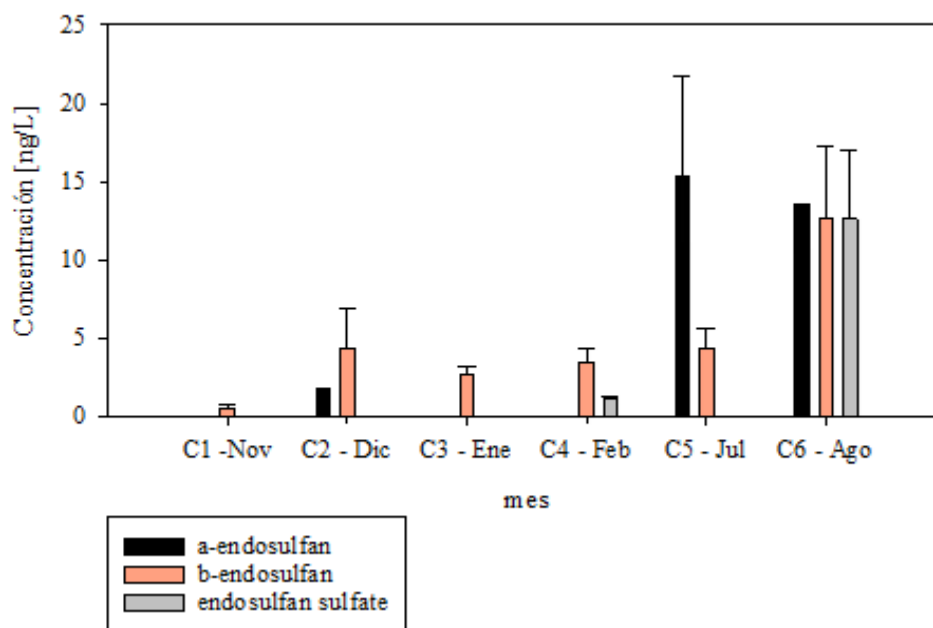


FIGURA 13: Concentración de α , β -endosulfan y sulfato de endosulfan en aguas superficiales del Sistema estuarino de Reloncaví con sus respectivas desviaciones estándar.

Para el grupo de los heptacloro, el rango de valores fluctuó entre 0.45 y 3.42 ng L⁻¹ para epóxido de heptacloro y 5.75 y 9.48 ng L⁻¹ para heptacloro (FIGURA 14). El epóxido de heptacloro se observa en todas las campañas de muestreo, sin embargo, el pesticida heptacloro solo se encontró en las campañas de invierno y en concentraciones mayores que en su forma degradada.

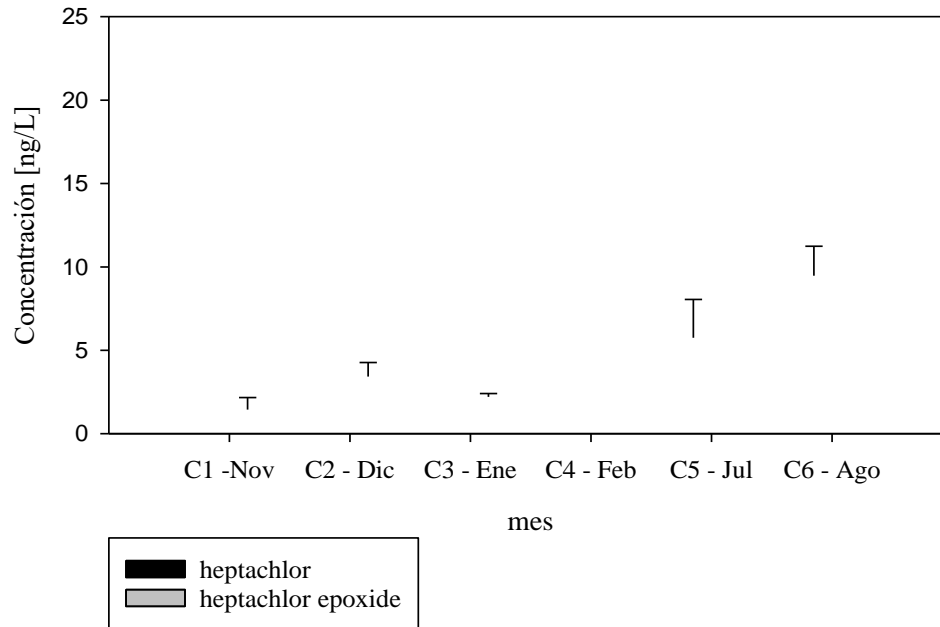


FIGURA 14: Concentraciones de heptacloro y epóxido de heptacloro en aguas superficiales del Sistema estuarino de Reloncaví con sus respectivas desviaciones estándar.

Para el grupo de los DDTs, las concentraciones fluctuaron en un rango de 1.35 y 1.37 ng L⁻¹ para *p,p'*-DDT, 1.03 y 1.35 ng L⁻¹ para *p,p'*-DDD y 1.15 y 3.48 ng L⁻¹ para *p,p'*-DDE, respectivamente (FIGURA 15). *p,p'*-DDE fue el homólogo dominante de los contaminantes DDTs, donde se observó una mayor concentración en el mes de agosto (C6). *p,p'*-DDT y *p,p'*-DDD solo se encontraron en las campañas de primavera tardía (C1 y C2) y verano temprano (C3 y C4).

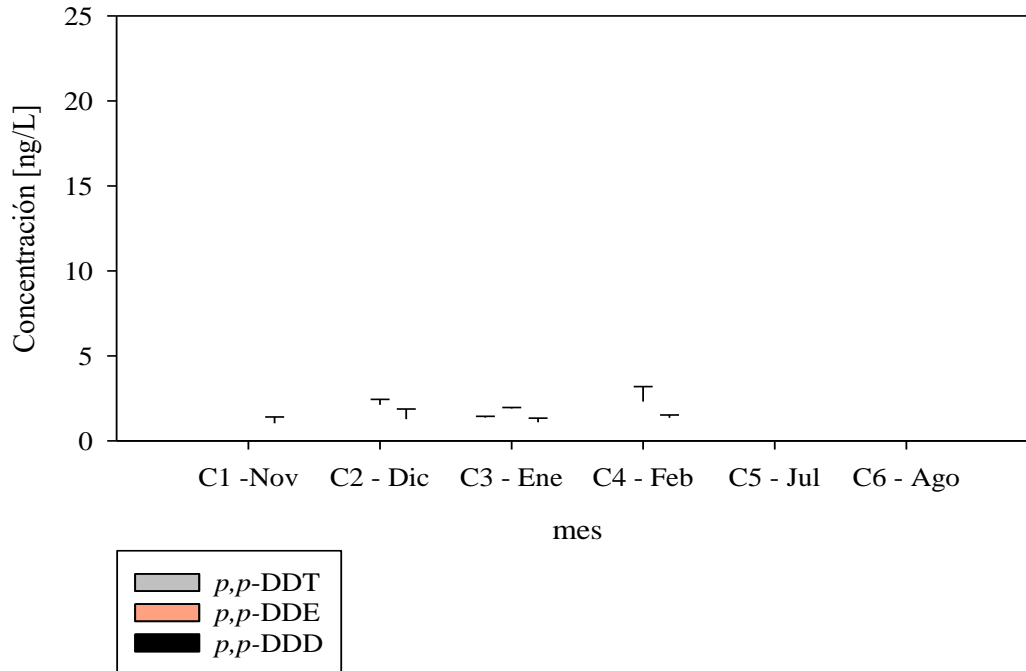


FIGURA 15: Concentraciones de *p,p'*-DDT, *p,p'*-DDD y *p,p'*-DDE en aguas superficiales del Sistema estuarino de Reloncaví con sus respectivas desviaciones estándar.

Además, también se encontró metoxicloro, donde sus concentraciones fluctuaron entre 0.21 y 5.61 ng L⁻¹ (FIGURA 16). En las campañas de primavera tardía (C1 y C2) y verano temprano (C3 y C4) las concentraciones no superaron los 2.47 ng L⁻¹, mientras que en el mes de agosto se observa un aumento significativo en la concentración de metoxicloro.

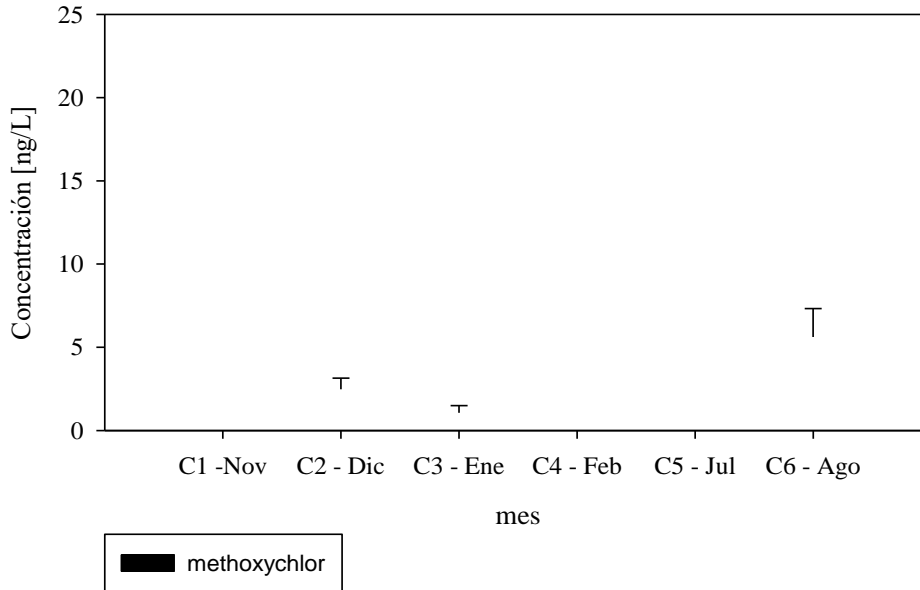


FIGURA 16: Concentraciones de metoxicloro en aguas superficiales del Sistema estuarino de Reloncaví con sus respectivas desviaciones estándar.

Distribución espacial en la concentración de POCs disueltos en aguas superficiales del Sistema estuarino de Reloncaví.

La concentración total de POCs durante cada mes de muestreo en ambas estaciones (ST1 y ST2) (FIGURA 17a), muestra que la ST2 posee concentraciones mayores solo en el mes de diciembre, mientras que la ST1 presenta concentraciones más altas en enero, febrero, julio y agosto de 2019.

Al comparar ambas estaciones (ST1 y ST2) mediante la sumatoria de POCs de todas las campañas de muestreo (noviembre y diciembre de 2018 y enero, febrero, julio y agosto de 2019), da como resultado una concentración total levemente más alta en ST1 (FIGURA 17b), sin embargo, esta diferencia no es significativa estadísticamente ($p > 0.05$). Recordar que ST1 se encuentra en la desembocadura del fiordo de Reloncaví y la ST2 está ubicada al centro del Seno de Reloncaví.

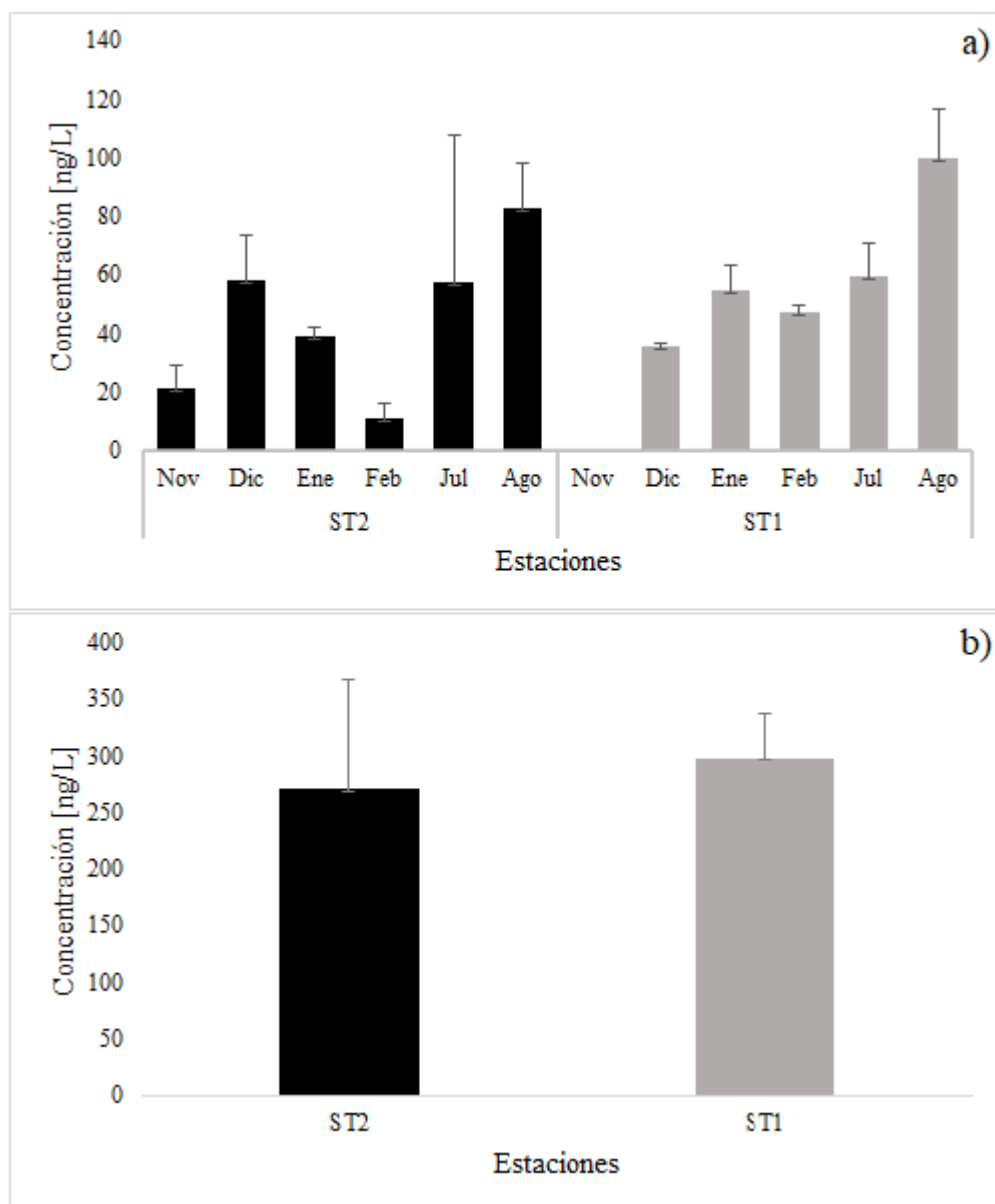


FIGURA 17: a) Concentración total de POCs [ng L⁻¹] por cada mes de muestreo (noviembre y diciembre de 2018, enero, febrero, julio y agosto de 2019) para ambas estaciones (ST1 y ST2). No se registraron datos en el mes de noviembre para la ST1 por condiciones climáticas. b) Concentración total de POCs [ng L⁻¹] por estación de muestreo (ST1 y ST2).

Factores hidroclimáticos.

Temperatura atmosférica.

Los cambios estacionales de temperatura cumplen un rol fundamental sobre las propiedades de los pesticidas en cuanto a su deposición. Las temperaturas promedio históricas (FIGURA 18) en el Sistema estuarino de Reloncaví para los meses de muestreo varían de 11.4 y 13.3°C entre noviembre y diciembre, 14.8 y 14.2°C entre enero y febrero, 6.3 y 7.2°C entre julio y agosto.

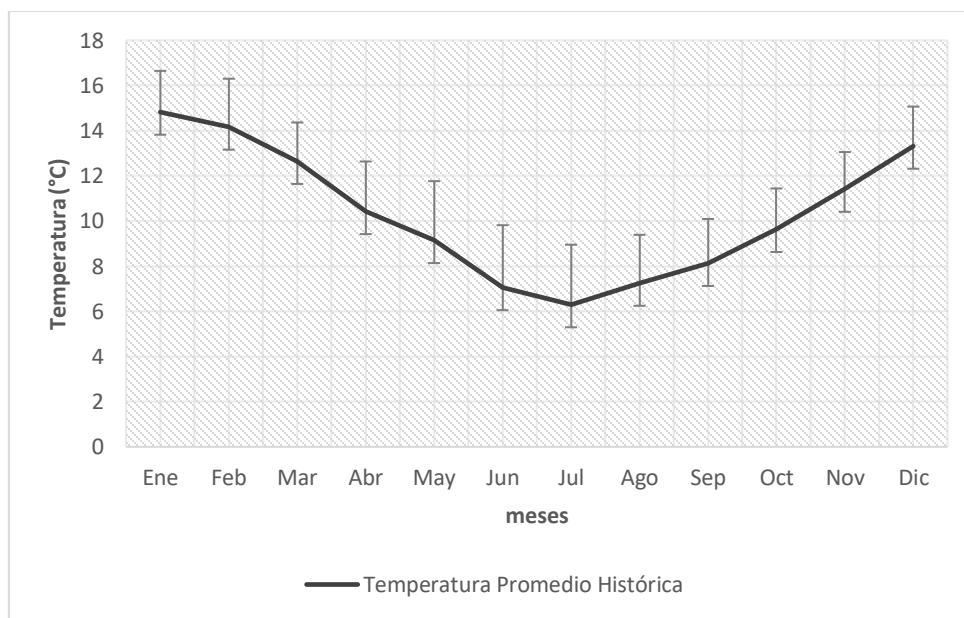


FIGURA 18: Temperatura promedio histórica (°C) en la ciudad de Puerto Montt, Región de Los Lagos, desde 2010 a 2019 con sus respectivas desviaciones estándar. (fuente: www.shoa.cl).

Precipitaciones.

De acuerdo a las precipitaciones mensuales acumuladas en la ciudad de Puerto Montt (FIGURA 19), los picos más altos de pluviosidad se registran entre los meses de junio y agosto. Para los meses de muestreo, el mes de agosto se destaca como el más lluvioso con 383 mm, seguido por el mes de julio con 330 mm. Las menores precipitaciones se registran en los meses de enero con 124 mm y febrero con 143 mm, seguido por los meses de diciembre con 147 mm y noviembre con 202 mm.

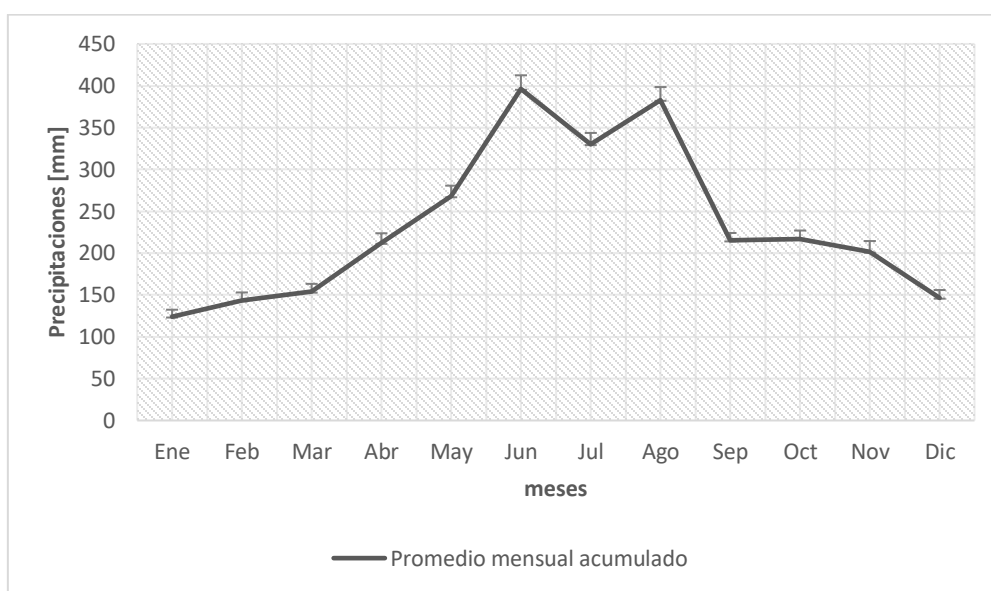


FIGURA 19: Precipitaciones mensuales acumuladas (mm) en la ciudad de Puerto Montt, desde 2010 a 2019 con sus respectivas desviaciones estándar. (fuente: www.shoa.cl)

Caudal.

El río Puelo es la principal fuente de agua dulce al fiordo y Seno de Reloncaví. Su caudal (FIGURA 20), posee un máximo en invierno, destacando el mes de junio como el más caudaloso. Para los meses de muestreo, agosto presenta el máximo caudal y lo sigue el mes de julio. Los meses de muestreo donde el río Puelo es menos caudaloso es en enero y febrero, después lo siguen las campañas de primavera tardía realizadas en noviembre y diciembre.

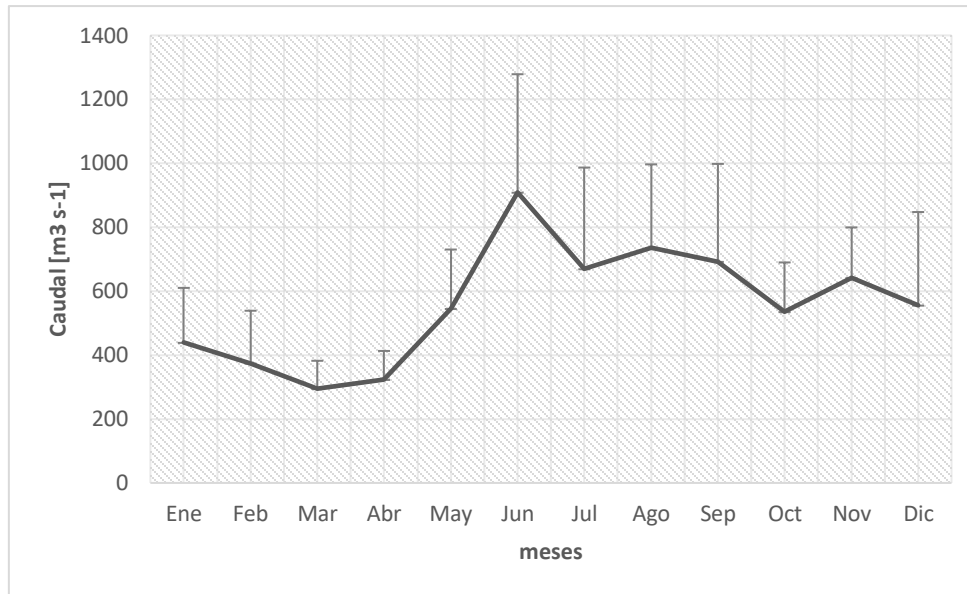


FIGURA 20: Caudal promedio histórico ($\text{m}^3 \text{s}^{-1}$) del río Puelo hacia su desembocadura en el fiordo de Reloncaví, desde 2010 a 2019 con sus respectivas desviaciones estándar. (fuente: www.cr2.cl)

Temperatura superficial del mar.

La temperatura superficial del mar durante las campañas de muestreo (FIGURA 21) no muestra mucha variación durante las campañas de primavera tardía (C1 y C2) y verano temprano (C3 y C4), siendo febrero (C4), la campaña con mayor temperatura superficial del agua para ambas estaciones. Mientras que una disminución abrupta de la temperatura superficial del agua, se ve reflejada durante las campañas de invierno (C5 y C6).

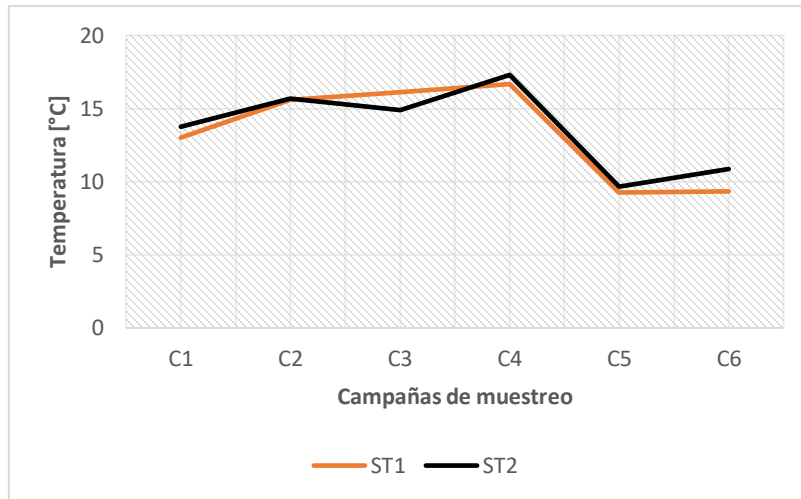


FIGURA 21: Temperatura superficial del mar (°C), durante las campañas de muestreo en ambas estaciones. **ST1** representada por la línea naranja, **ST2** representada por la línea negra.

Salinidad superficial del mar

La salinidad superficial durante las campañas de muestreo (FIGURA 22), refleja la influencia del fiordo de Reloncaví en ST1, con salinidades más bajas desde C2 y una disminución abrupta en las campañas de invierno (C5 y C6). ST2 refleja un incremento en la salinidad desde C2.

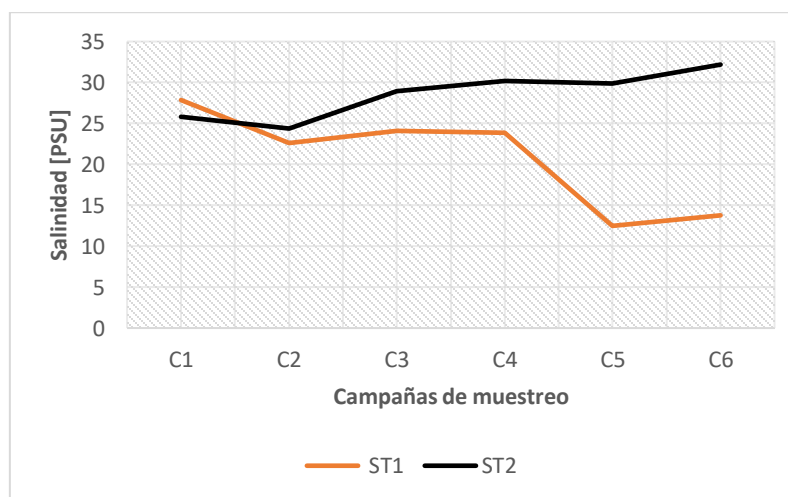


FIGURA 22: Salinidad superficial del mar (PSU), durante las campañas de muestreo en ambas estaciones. **ST1** representada por la línea naranja, **ST2** representada por la línea negra.

DISCUSIÓN

La cuantificación de pesticidas organoclorados tiene gran relevancia hoy en día no solo por las consecuencias adversas que estos generan, como su impacto en la calidad del agua y fauna silvestre (Gramatica & Di Guardo, 2002; Moe *et al.*, 2013), sino también en el contexto de cambio climático (Balbus *et al.*, 2013).

VARIABLES ambientales como la temperatura y precipitación, entre otras, tienen influencia directa o indirectamente sobre el destino ambiental de los pesticidas organoclorados. Como el cambio climático incide en la mayoría de estos factores, en diversos grados, se acepta de que éste pueda incidir en el transporte, distribución y deposición de estos compuestos orgánicos semivolátiles, lo que aumentaría el grado de exposición y su presencia cada vez más frecuente en lugares prístinos (Gusev *et al.*, 2012; Cai *et al.*, 2014; Nadal *et al.*, 2015), en especial, a este tipo de sistema de fiordos particularmente sensibles al cambio climático (Bianchi *et al.*, 2020).

La temperatura promedio histórica de la zona no sobrepasa los 15°C en las estaciones de primavera y verano mientras que en invierno puede llegar a los 6°C en el mes de julio. La presión de vapor asociada a estas bajas temperaturas permite que este tipo de contaminantes orgánicos se depositen en la zona de estudio. Así lo demuestra Placencia & Contreras (2018) y Muñoz *et al.* (2019).

Análisis temporal

Las concentraciones más altas de contaminantes informadas en este estudio corresponden al grupo de HCHs en un rango de 16.95 y 81.89 ng L⁻¹, donde el isómero dominante en aguas superficiales corresponde a β-HCH. Esto se puede explicar debido a que el isómero β-HCH es el más estable del grupo de los HCHs. La rápida degradación de α-HCH y γ-HCH producen β-HCH en el medio ambiente, y éste, es más resistente a la degradación (Walker *et al.*, 1999; Li *et al.*, 2002; He *et al.*, 2020). Lo anterior tiene relación con la estructura química de β-HCH (FIGURA 23) que posee un mayor grado de simetría que los otros isómeros, lo que le

proporciona una mayor estabilidad estructural y, por ende, diferentes propiedades (Xiao *et al.*, 2004).

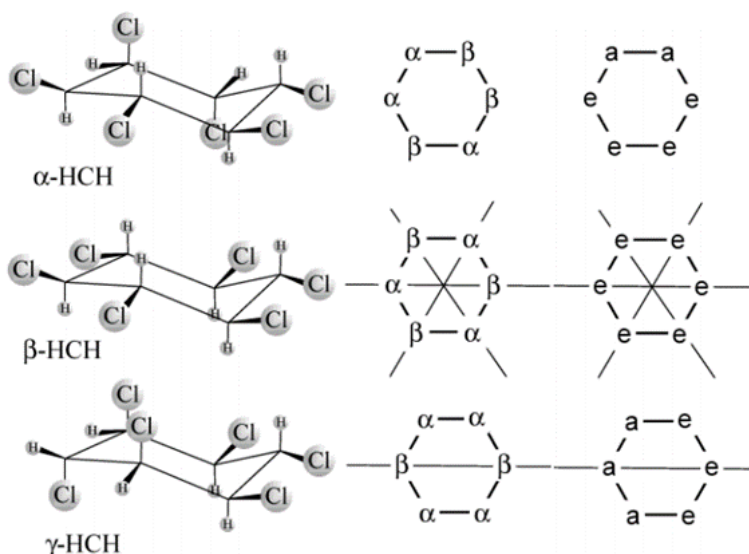


FIGURA 23: Estructura química de α , β , γ -HCH. La molécula de α -HCH es quiral, β -HCH posee tres planos de simetría y γ -HCH tiene un plano de simetría. A la derecha del diagrama se indica la sustitución de cloro en la orientación axial (a) y ecuatorial (e) (Xiao *et al.*, 2004)

Al comparar las propiedades fisicoquímicas entre los isómeros de HCH (TABLA 2), la constante de la Ley de Henry del isómero β es 1 orden de magnitud menos que α y γ -HCH, ocasionada principalmente por su mayor solubilidad en agua en comparación al resto de los isómeros, factor que es determinante para explicar su presencia en la zona.

Las altas precipitaciones de la zona, la baja temperatura superficial del agua que no sobrepasa los 18°C en las campañas de verano y la mayor solubilidad podría permitir la partición de β -HCH a la fase acuosa con mayor facilidad. Además, la constante de la Ley de Henry disminuye considerablemente con la temperatura del agua (Iwata *et al.*, 1993a, b; Wania & Mackay., 1996; Macdonald *et al.*, 1997a, 2009), por lo que el secuestro de la fase vapor por la lluvia se vuelve mucho más eficiente que α y γ -HCH (Li *et al.*, 2002).

Debido a lo mencionado anteriormente, β -HCH presenta un patrón distinto en la concentración con respecto de los isómeros α y γ -HCH y del resto de pesticidas informados en este estudio.

TABLA 2: Propiedades fisicoquímicas a 25°C de temperatura para HCHs, DDTs, metoxicloro, endosulfan, aldrin y heptacloro: Constante de la Ley de Henry (H), coeficiente de partición octanol-agua (Log K_{OW}), y solubilidad acuosa (S_{WL}).

Compuesto	H Pa m ³ mol ⁻¹	Log K _{OW}	S _{WL} mol m ⁻³	Referencias
α-HCH	0.74	3.94	0.33	Xiao <i>et al.</i> , 2004
β-HCH	0.04	3.92	1.44	Xiao <i>et al.</i> , 2004
γ-HCH	0.31	3.83	0.25	Xiao <i>et al.</i> , 2004
p,p'-DDT	0.84	6.91	0.00042	Shen & Wania, 2005
p,p'-DDE	4.20	6.51	0.00079	Shen & Wania, 2005
p,p'-DDD	0.67	6.02	0.0023	Shen & Wania, 2005
Methoxychlor	0.02 ^a	5.08 ^b	0.0029 ^c	^a Altschuh <i>et al.</i> , 1999; ^b Gramatica & Di Guardo, 2002; ^c Abbasi <i>et al.</i> , 2020
α-endosulfan	0.70	4.94	0.0063	Shen & Wania, 2005
β-endosulfan	0.045	4.78	0.089	Shen & Wania, 2005
Endosulfan sulfate	0.015	3.64	0.089	Weber <i>et al.</i> , 2010
Aldrin	23	6.24	0.0027	Shen & Wania, 2005
Dieldrin	1.1	5.48	0.013	Shen & Wania, 2005
Heptachlor	38	5.94	0.0035	Shen & Wania, 2005
Heptachlor epoxide	1.7	5.42	0.013	Shen & Wania, 2005

El resto de pesticidas detectados en aguas superficiales del Sistema estuarino de Reloncaví exhiben concentraciones menores en las campañas de primavera tardía (C1 y C2) y verano temprano (C3 y C4), mientras que en invierno (C5 y C6), las concentraciones son mayores.

Así lo demuestra la concentración de aldrin que fluctuó entre 37.69 y 63.94 ng L⁻¹, no muy por debajo de β-HCH, pero solo se detectó en las campañas de invierno, exhibiendo concentraciones más altas con respecto al resto de pesticidas en C5 y C6.

Esto puede tener relación principalmente con la capacidad del aldrin de presentarse en estado vapor ($H = \sim 23 \text{ Pa m}^3 \text{ mol}^{-1}$, 25°C). Considerando que la constante de la Ley de Henry disminuye en condiciones de bajas temperatura (Wania & Mackay., 1996), su baja solubilidad podría verse beneficiada en los meses de menor temperatura, considerando que en las campañas de invierno se refleja una caída abrupta de la temperatura superficial del agua, con respecto a las campañas de primavera y verano. Además, las precipitaciones totales acumuladas muestran un pico de pluviosidad durante los meses de julio y agosto (FIGURA 19) lo que facilitaría su deposición en aguas superficiales del Sistema estuarino de Reloncaví. La poca o nula presencia de dieldrin en las campañas de muestreo podría explicarse como una degradación en el tiempo del Aldrin (Zitko, 2003).

El α -endosulfan fue el contaminante más abundante dentro del grupo de los endosulfan, seguido por β -endosulfan en la zona de estudio. Según Weber *et al.* (2010), debido a las propiedades fisicoquímicas de los isómeros α y β -endosulfan, hace que sean susceptibles a la volatilización y, por consiguiente, su transporte y deposición en áreas remotas. Las concentraciones reportadas en el mundo se ordenan como α -endosulfan > β -endosulfan > sulfato de endosulfan (Bidleman *et al.*, 1990; Shen *et al.*, 2005; Weber *et al.*, 2010).

De acuerdo a las características de los endosulfan (TABLA 2), α -endosulfan presenta una constante de la Ley de Henry con 1 orden de magnitud mayor que β y sulfato de endosulfan. Esto explicaría su poca o nula presencia en las campañas de verano y su mayor concentración en las campañas de invierno en la zona de estudio. Se reportaron concentraciones de β -endosulfan en todas las campañas de muestreo. Su mayor solubilidad con respecto a α -endosulfan, las bajas temperaturas y el secuestro de la fase vapor por la lluvia asociada a los SWW en invierno reflejan sus concentraciones más altas en C5 y C6 (Placencia y Contreras 2018), considerando que se ha descrito la deposición por lluvia para β -endosulfan como un proceso importante de su remoción de la atmósfera (Taduri *et al.*, 2006).

La presencia de sulfato de endosulfan en aguas superficiales del Sistema estuarino de Reloncaví sugiere una degradación de α y β -endosulfan mediante procesos de oxidación. Metabolito que se degrada a una velocidad más lenta y, por tanto, es más persistente que los isómeros alfa y beta, donde su deposición representa probablemente el legado del endosulfan técnico en la Patagonia norte chilena (Weber *et al.*, 2010; Kataoka & Takagi, 2013).

A pesar de que las concentraciones de Heptacloro en aguas superficiales de la zona no superan los 9.48 ng L^{-1} , se logran apreciar diferencias entre éste y su epóxido. Se informaron concentraciones de epóxido de heptacloro en todas las campañas de muestreo mientras que el heptacloro solo fue posible encontrarlo en invierno, similar a lo que ocurre con el pesticida aldrin en esta zona. Su nula presencia en las campañas de primavera y verano se debe a su afinidad por presentarse en la fase vapor dada su baja solubilidad y a su constante de Henry mayor a todos los pesticidas analizados en este estudio ($H = 38 \text{ Pa m}^3 \text{ mol}^{-1}$, 25°C), además, la tendencia de heptacloro es a la partición preferentemente en la fase lipofílica ($\text{Log } K_{\text{ow}} = 5.94$) (Purnomo *et al.*, 2013). Las bajas concentraciones de epóxido de heptacloro en todas las campañas de muestreo probablemente se deba a una degradación en el tiempo de heptacloro mediante procesos oxidación (Xiao *et al.*, 2011).

Al igual que con Placencia & Contreras (2018) el homólogo más abundante del grupo de los DDTs fue *p,p'*-DDE en la zona, donde las concentraciones no superaron los 3.48 ng L^{-1} . La presencia de los isómeros *p,p'*-DDD y *p,p'*-DDE en el medio ambiente representa la degradación del DDT mediante procesos químicos y biológicos como por ejemplo, degradación mediante radiación UV o por el metabolismo de algunos organismos (Iwata *et al.*, 1993).

Las bajas concentraciones en primavera y verano de DDTs, sugiere que el principal factor de deposición en la superficie del agua sea la pluviosidad, ya que la constante de la Ley de Henry de *p,p'*-DDE es aproximadamente cinco veces mayor que la de sus congéneres *p,p'*-DDT y *p,p'*-DDD (TABLA 2), lo que explicaría su aumento en la concentración en las campañas de invierno.

De la misma manera sucede con el metoxicloro, en las campañas de primavera y verano las concentraciones no superaron los 2.47 ng L^{-1} , mientras que en invierno se observa un aumento en su concentración que alcanzó los 5.61 ng L^{-1} . La constante de Henry ($\sim 0.02 \text{ Pa m}^3 \text{ mol}^{-1}$, 25°C), explicaría su baja concentración en las temporadas de primavera y verano y su incremento en invierno, principalmente asociado a las bajas temperaturas y al factor de lluvia, que permite su intercambio entre la atmósfera y la superficie del agua.

Además, el metoxicloro es un pesticida que se desarrolló en reemplazo del DDT que fue internacionalmente prohibido desde 1970 debido a su alta toxicidad (Stuchal *et al.*, 2006), razón

por la cual no sería raro que se encuentre en una mayor concentración en la superficie del agua comparado con los DDTs que no superaron los 3.48 ng L^{-1} en la zona de estudio.

Los datos recientemente analizados demuestran el efecto del clima de la Patagonia norte sobre las propiedades de los pesticidas, especialmente de la solubilidad, donde la temperatura y la precipitación son claves en la distribución y deposición de estos contaminantes. La disminución abrupta de la temperatura asociada a los SWW que aportan con masas de aire húmedo procedentes del océano pacífico, y que trae consigo altas precipitaciones asociada con vientos fríos en época de invierno (Fletcher & Moreno, 2012; Bertrand *et al.*, 2014), explicarían la mayor concentración en las campañas de invierno, a excepción de β -HCH que al tener una alta solubilidad en comparación con el resto de pesticidas analizados y una mayor estabilidad estructural con respecto a sus isómeros, le permite exhibir concentraciones más altas durante las campañas de primavera y verano.

Análisis espacial

La distribución espacial de POCs disueltos en aguas superficiales del Sistema estuarino de Reloncaví muestra que la ST1 posee concentraciones promedio más altas que la ST2 en todas las campañas de muestreo a excepción de diciembre, pero, sin embargo, esta diferencia no es significativa estadísticamente ($p > 0.05$).

Si bien la salinidad nos entrega una mayor certeza de que el fiordo genera un impacto en ST1, a nivel de Pesticidas Organoclorados aún es difícil descifrarlo. Las concentraciones de POCs reportadas por Placencia & Contreras. (2018) y Muñoz *et al.* (2019) que sugieren que los ríos son la principal fuente de pesticidas en la zona, éstos, durante su transcurso por los ríos y fiordo hasta posteriormente llegar al mar, pueden sufrir una serie de distintos procesos, como lo son la evaporación, condensación, otra parte importante puede adherirse a la materia orgánica particulada (POM) ya que, al tener coeficientes de partición carbono-orgánico ($\text{Log } K_{OC}$) altos, permite una mayor eficiencia a la adsorción de partículas (FIGURA 24).

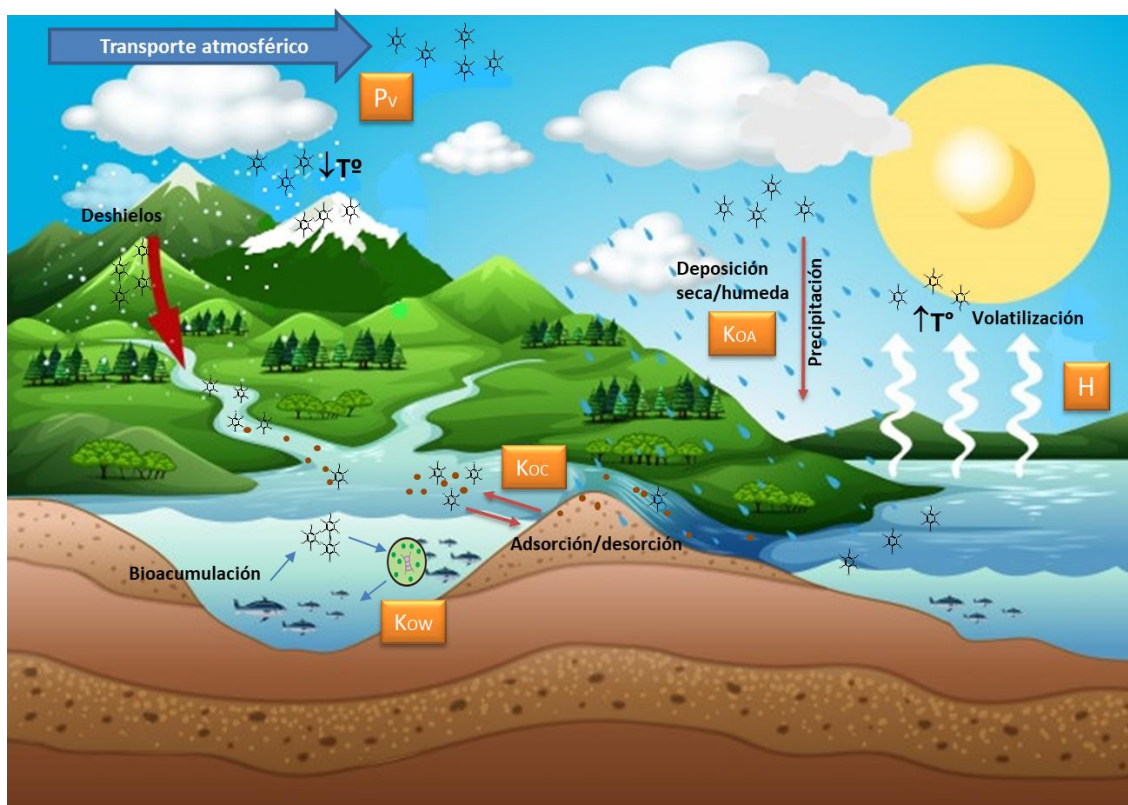


FIGURA 24: Diagrama de los principales procesos que pueden alterar el transcurso de POCs por los ríos, fiordo, hasta posteriormente llegar al mar.

Cabe destacar que los ríos que desembocan en el fiordo de Reloncaví arrastran consigo grandes cantidades de material, principalmente el río Puelo (León-Muñoz *et al.*, 2013; Castillo *et al.*, 2016), que es la principal fuente de agua dulce al Sistema. Según el caudal promedio histórico del río Puelo, los meses de junio, julio y agosto son los más caudalosos.

Además, el fiordo de Reloncaví posee un umbral profundo (~200 m de profundidad) ubicado a 15 km de la boca del fiordo, a estos umbrales se les conoce como trampas de sedimentos eficientes (Bianchi *et al.*, 2020). Así lo demuestra la tesis reciente de Huenchullan *et al.* (2021), donde se analizaron muestras de sedimentos obtenidas en CIMAR 19 (2013) en la Patagonia Norte. De las concentraciones promedio registradas en el fiordo de Reloncaví se destacan β -HCH, aldrin y dieldrin en mayores concentraciones (FIGURA 25).

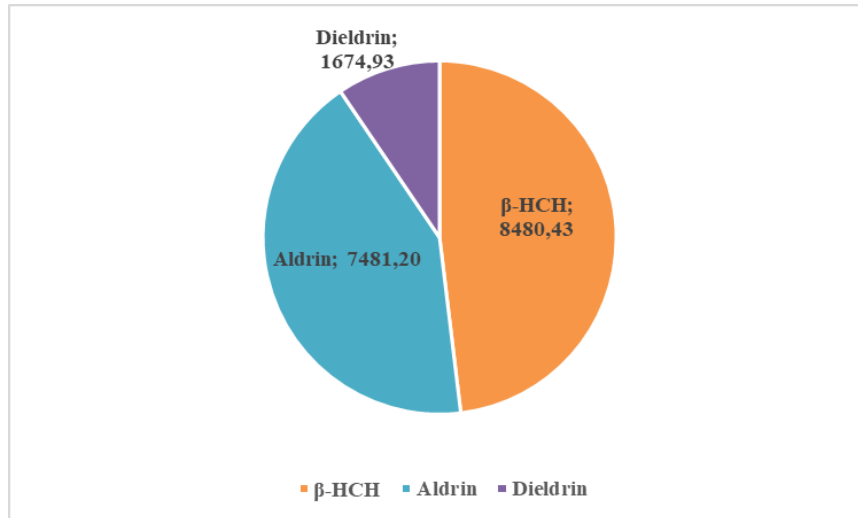


FIGURA 25: Concentraciones promedio de POCs (ng Kg⁻¹) registradas en sedimentos del fiordo de Reloncaví en agosto de 2013 (Huenchullan *et al.*, 2021).

Estas concentraciones demuestran que esta zona de la Patagonia, actúa como un sumidero de POCs, y que durante el transcurso río-fiordo-mar, pueden ocurrir una serie de procesos que impiden descifrar si los ríos pudieran ser un aporte de POCs al Seno de Reloncaví. Aun así, esta información concuerda con los pesticidas encontrados en el Sistema estuarino de Reloncaví en mayor concentración, así como lo informado por Muñoz *et al.* (2019) y Placencia & Contreras. (2018).

CONCLUSIONES

1. La combinación de la lluvia y las bajas temperaturas determinan la presencia de pesticidas organoclorados preferentemente en época de invierno en el Sistema estuarino de Reloncaví.
2. La preponderancia de aldrin, α -endosulfan, heptacloro, *p,p'*-DDE y metoxicloro en las campañas de invierno sugieren que el principal mecanismo de deposición de POCs es la lluvia asociada a los vientos de la Deriva del Oeste.
3. La presencia de β -HCH estaría ligada principalmente a su mayor solubilidad y estabilidad química con respecto a los demás pesticidas analizados.
4. Si bien está claro que los ríos son una de las principales fuentes de POCs, su aporte al Seno de Reloncaví aun es difícil de dilucidar debido a la serie de procesos que pueden ocurrir en el continuo río- fiordo- mar.
5. Los datos informados en esta tesis de pregrado, así como lo reportado por Placencia & Contreras. (2018), Muñoz *et al.* (2019) y Huenchullan *et al.* (2020), demuestran que el Sistema estuarino de Reloncaví actúa como un sumidero de pesticidas organoclorados en la Patagonia Norte.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ARACENA, C., LANGE, C., IRIARTE, J., REBOLLEDO, L. Y PANTOJA, S. (2011). Latitudinal patterns of export production recorded in surface sediments of the Chilean Patagonian fjords (41–55°S) as a response to water column productivity. *Continental Shelf Research*, 31st ed. pp. 340-355.
- BARAKAT, A. (2004). Assessment of persistent toxic substances in the environment of Egypt. *Environment International*, 3rd ed. pp. 309-322.
- BARRA, R., COLOMBO, J., EGUREN, G., GAMBOA, N., JARDIM, W. Y MENDOZA, G. (2006). Persistent Organic Pollutants (POPs) in Eastern and Western South American Countries. *Rev Environ Contam Toxicol*. pp. 1-33.
- BERTRAND, S., HUGHEN, K., SEPULVEDA, J. Y PANTOJA, S. (2014). Late Holocene covariability of the southern westerlies and sea surface temperature in northern Chilean Patagonia. *Quaternary Science Reviews*. pp. 195-208.
- BIANCHI, T., ARNDT, S., AUSTIN, W., BENN, D., BERTRAND, S., CUI, X., FAUST, J., KOZIOROWSKA-MAKUCH, K., MOY, C., SAVAGE, C., SMEATON, C., SMITH, R. Y SYVITSKI, J. (2020). Fjords as Aquatic Critical Zones (ACZs). *Earth-Science Reviews*. pp. 1-25.
- BIDLEMAN, T., BURNS, K., ATLAS, E., Y KNAP, A. (1990). The long-range atmospheric transport of natural and contaminant substances. *Kluwer Academic Publishers*. pp. 259-301.
- BLAIS, J., MACDONALD, R., MACKAY, D., WEBSTER, E., HARVEY, C. Y SMOL, J. (2007). Biologically Mediated Transport of Contaminants to Aquatic Systems. *Environmental Science & Technology* 4. 1075-1084.
- CAMERON, W. Y PRITCHARD, D. (1963). Estuaries. In the Seas, Ideas and Observations on Progress in the Study of the Seas. *Intersciencie*. pp. 306–324.
- CASTILLO, M., CIFUENTES, U., PIZARRO, O., DJURFELDT, L. Y CACERES, M. (2016). Seasonal hydrography and surface outflow in a fjord with a deep sill: the Reloncaví fjord, Chile. *Ocean Science* 12. 533-544.
- DÁVILA, P., FIGUEROA, D. Y MÜLLER, E. (2002). Freshwater input into the coastal ocean and its relation with the salinity distribution of austral Chile (35–55°S). *Continental Shelf Research* 22. pp. 521-534.
- DIAZ, P., PEREZ-SANTOS, I., ÁLVAREZ, G., ARAYA, M., ÁLVAREZ, F. Y REGUERA, B. (2019). Cell Cycle, Division Rate, and Feeding of the Heterotroph *Phalacrocoma rotundatum* in a Chilean Fjord. *Microorganisms* 451 (7). pp. 1-12.

FANG, J., LIU, H., ZHAO, H., XU, S. Y CAI, Z. (2018). Concentrations of organochlorine pesticides in cord serum of newborns in Wuhan, China. In: *Science of the Total Environment*. pp. 761-766.

FLETCHER, M.S. Y MORENO, P.I. (2012). Have the Southern Westerlies changed in a zonally symmetric manner over the last 14,000 years? A hemisphere-wide take on a controversial problem. *Quaternary International*, 253, pp. 32-46.

FREELAND, H.J., FARMER, D.M., Y LEVINGS, C.D. (1980). *Fjord Oceanography*. Plenum Press, New York (715 pp).

GEVAO, B., PORCELLI, M., RAJAGOPALAN, S., KRISHNAN, D., MARTINEZ-GUIJARRO, K., ALSHEMMARI, H., BAHLOUL, M. Y ZAFAR, J. (2018). Spatial and temporal variations in the atmospheric concentrations of “Stockholm Convention” organochlorine pesticides in Kuwait. *Science of the Total Environment*. pp. 1621-1629.

HE, W., YE, M., HE, H., ZHU, M., Y LI, Y. (2020). The decomposition and ecological risk of DDTs and HCHs in the soil-water system of the Meijiang River. *Environmental Research*, 180. pp. 1-8.

HUENCHULLAN, P., Y PLACENCIA, J. (2021). Sedimentos en fiordos y canales patagónicos chilenos: Sumideros de Pesticidas Organoclorados (POCs) (Pregrado). Universidad Católica de la Santísima Concepción.

HUNG H, HALSALL CJ, BLANCHARD P, LI H, FELLIN P, STERN G, Y ROSENBERG B., 2002. Temporal trends of organochlorine pesticides in the Canadian Arctic atmosphere. *Environmental Science & Technology* 36. pp.862-8.

IRIARTE, J. AND DANERI, G. (2014). Oceanographic Processes in Chilean Fjords of Patagonia: From small to large-scale studies. *Progress in Oceanography*. pp. 1-7.

IWATA, H., TANABE, S., SAKAL, N. AND TATSUKAWA, R. (1993). Distribution of Persistent Organochlorines in the Oceanic Air and Surface Seawater and the Role of Ocean on Their Global Transport and Fate. *Environ. Sci. Technol.* 27. pp. 1080-1098.

J. POTAPOWICZ, D. LAMBROPOULOU, C. NANNOU, ET AL. (2020). Occurrences, sources, and transport of organochlorine pesticides in the aquatic environment of Antarctica. *Science of the Total Environment*. pp. 1-42.

JACOB, B., TAPIA, F., DANERI, G., IRIARTE, J., MONTERO, P., SOBARZO, M. Y QUIÑONES, R. (2014). Springtime size-fractionated primary production across hydrographic and PAR-light gradients in Chilean Patagonia (41–50°S). *Progress in Oceanography*. pp.75-84.

KATAOKA, R., Y TAKAGI, K. (2013). Biodegradability and biodegradation pathways of endosulfan and endosulfan sulfate. *Microbiology and Biotechnology* 97. pp. 3285-3292.

LAW, R., BERSUDER, P., BARRY, J., BARBER, J., DEAVILLE, R., BARNETT, J. Y JEPSON, P. (2013). Organochlorine pesticides and chlorobiphenyls in the blubber of bycaught

female common dolphins from England and Wales from 1992–2006. *Marine Pollution Bulletin* 69. pp. 238-242.

LI, Y., CAI, D. Y SINGH, A. (1998). Technical Hexachlorocyclohexane Use Trends in China and Their Impact on the Environment. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 35. pp. 688-697.

LI, Y., MACDONALD, R., JANTUNEN, L., Y BIDLEMAN, T. (2002). The transport of β -hexachlorocyclohexane to the western Arctic Ocean: a contrast to α -HCH. In *The Science of the Total Environment*, 291. pp. 229-246.

LIBES, S. (2009) *Marine Biogeochemistry: An Overview*. Introduction to marine biogeochemistry. Elsevier, California.

LIN, T., LI, J., XU, Y., LIU, X., LUO, C., CHENG, H., CHEN, Y. AND ZHANG, G. (2012). Organochlorine pesticides in seawater and the surrounding atmosphere of the marginal seas of China: Spatial distribution, sources and air–water exchange. *Science of the Total Environment*. pp. 244-252.

LIU, W., HE, W., QIN, N., KONG, X., HE, Q., OUYANG, H. Y XU, F. (2013). The residues, distribution, and partition of organochlorine pesticides in the water, suspended solids, and sediments from a large Chinese lake (Lake Chaohu) during the high water level period. *Environ Sci Pollut Res*. 20. pp.2033–2045.

MACDONALD, R. W., BARRIE, L. A., BIDLEMAN, T. F., DIAMOND, M. L., GREGOR, D. J., SEMKIN, R. G., STRACHAN, W. M. J.; LI, Y WANIA, F. (2000). Contaminants in the Canadian Arctic: 5 years of progress in understanding sources, occurrence and pathways. *Sci. Total Environ*. 254. pp. 93-236.

MUÑOZ, M., Y PLACENCIA, J. (2019). Pesticidas organoclorados en aguas superficiales de la Cuenca del río Puelo, Patagonia, Chile. Universidad Católica de la Santísima Concepción, *Seminario de investigación*. pp. 1-13.

PANTOJA, S., IRIARTE, J. Y DANERI, G. (2011). Oceanography of the Chilean Patagonia. *Continental Shelf Research*. pp.149-153.

PERILLO, G.M.E. (1995). Definitions and geomorphic classifications of estuaries. In: Perillo, G.M.E. (Ed.), *Geomorphology and Sedimentology of Estuaries*. *Developments in Sedimentology* 53. pp.17–47

PLACENCIA, J. Y CONTRERAS, S. (2018). Organochlorine pesticides in surface waters from Reloncaví Fjord and the inner sea of Chiloé (~39.5°S - 43°S), Chilean Patagonia. In: *Marine Pollution Bulletin*. pp.389-395.

POZO, K., HARNER, T., LEE, S., WANIA, F., MUIR, D. Y JONES, K. (2009). Seasonally Resolved Concentrations of Persistent Organic Pollutants in the Global Atmosphere from the First Year of the GAPS Study. *Environmental Science & Technology*. pp.796–803.

PRITCHARD, D. (1952). Estuarine Hydrography. *Advances in Geophysics*. Chesapeake Bay Institute, The Johns Hopkins University. pp. 243-280.

PURNOMO, A., MORI, T., PUTRA, S., Y KONDO, R. (2013). Biotransformation of heptachlor and heptachlor epoxide by white-rot fungus *Pleurotus ostreatus*. *International Biodeterioration & Biodegradation* 82. pp. 40-44.

ROLPH, G., STEIN, A. Y STUNDER, B. (2017). Aplicaciones medioambientales en tiempo real y sistema de visualización: LISTO. Software y modelado ambiental, **95**, pp.210-228, <https://doi.org/10.1016/j.envsoft.2017.06.025>
□ . (<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364815217302360>) □

SAAVEDRA, N., MÜLLER, E. Y FOPIANO, A. (2010). On the climatology of surface wind direction frequencies for the central Chilean coast. *Australian Meteorological and Oceanographic Journal* 60. pp.103– 112.

SAHSUVAR, L., HELM, P., JANTUNEN, L. Y BIDLEMAN, T. (2003). Henry's law constants for a-, b-, and g-hexachlorocyclohexanes (HCHs) as a function of temperature and revised estimates of gas exchange in Arctic regions. *Atmospheric Environment* 37. pp.983-992.

SHEN, L., WANIA, F., LEI, Y., TEIXEIRA, C., MUIR, D., Y BIDLEMAN, T. (2005). Atmospheric Distribution and Long-Range Transport Behavior of Organochlorine Pesticides in North America. *Environmental Science & Technology* 39 (2). pp. 409-420.

SIEVERS, H. CALVETE, A. Y SILVA, N. (2002). Distribución de características físicas, masas de agua y circulación general para algunos canales australes entre el golfo de Penas y el estrecho de Magallanes (Crucero CIMAR Fiordo 2), Chile. *Cienc. Tecnol.* 25(2): 17-43.

SILVA, N., CALVETE, A. Y H. SIEVERS, A. (1998). Masas de agua y circulación general para algunos canales australes chilenos entre Puerto Montt y laguna San Rafael (Crucero CIMAR-Fiordo 1). *Cienc. Tecnol.* 21, pp.17-48.

SILVA, N., VARGAS, C. Y PREGO, R. (2011). Land–ocean distribution of allochthonous organic matter in surface sediments of the Chiloé and Aysén interior seas (Chilean Northern Patagonia). *Continental Shelf Research*. pp.330-339.

SILVA, S. Y PALMA, S. (2006). Progress in the oceanographic knowledge of Chilean interior water from Puerto Montt to Cape Horn. Comité Oceanográfico Nacional – Pontificia Universidad Católica. pp, 176.

STEIN, AF, DRAXLER, RR, ROLPH, GD, STUNDER, BJB, COHEN, MD Y NGAN, F. (2015). Sistema de modelado de dispersión y transporte atmosférico HYSPLIT de NOAA, Bull. Amer Meteorito. Soc., **96**. pp. 2059-2077, <http://dx.doi.org/10.1175/BAMS-D-14-00110.1> □

STIGEBRANDT, A. (2012). Hydrodynamics and Circulation of Fjords. In: *Encyclopedia of Lakes and Reservoirs*. Springer Netherlands, New York, USA: Bengtsson, L., Herschy, R., and Fairbridge, R., pp. 327-344.

STUCHAL, L., JAMES, M., Y STEGEMAN, J. (2006). Demethylation of the pesticide methoxychlor in liver and intestine from untreated, methoxychlor-treated, and 3-methylcholanthrene-treated channel catfish (*Ictalurus punctatus*): Evidence for roles of CYP1 and CYP3A family isozymes. *Drug Metabolism and Disposition* 34. pp. 932-938.

TADURI, L., HARNER, T., BLANCHARD, P., LI, Y., Y POISSANT, L. (2006). A review of currently used pesticides (CUPs) in Canadian air and precipitation: Part 1: Lindane and endosulfans. *Atmospheric Environment* 40 (9). pp. 1563-1578.

TSYGANKOV, V., LUKYANOVA, O. Y BOYAROVA, M. (2018). Organochlorine pesticide accumulation in seabirds and marine mammals from the Northwest Pacific. *Marine Pollution Bulletin*. pp. 208-213.

UN ECE, (1998). Protocol on Persistent Organic Pollutants under the 1979 Convention on Long-Range Transboundary Air Pollution; United Nations Economic Commission for Europe, (ECE/EB.Air/60); <http://www.unece.org/env/lrtap/full20text/1998.POPs.e.pdf> .

UNEP, 1998. Preparation of an International Legally Binding Instrument Implementing International Action on Certain Persistent Organic Pollutants; United Nations Environment Programme, UNEP/POPs/Inc.1/6.

WALKER, K., VALLERO, D., Y LEWIS, R. (1999). Factors influencing the distribution of lindane and other hexachlorocyclohexanes in the environment. *Environmental Science & Technology*. 33(4). pp. 4373–4378.

WANIA, F. Y MACKAY, D. (1993). Global Fractionation and Cold Condensation of Low Volatility Organochlorine Compounds in Polar Regions. *Royal Swedish Academy of Sciences*, 1st ed. pp.10-18.

WEBER, J., HALSALL, C., MUIR, D., TEIXEIRA, C., SMALL, J., SOLOMON, K., HERMANSON, M., HUNG, H. Y BIDLEMAN, T. (2010). Endosulfan, a global pesticide: A review of its fate in the environment and occurrence in the Arctic. *Science of the Total Environment*. pp. 2966-2984.

WU, X., CHEN, A., YUAN, Z., KANG, H. Y XIE, Z., 2020. Atmospheric organochlorine pesticides (OCPs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) in the Antarctic marginal seas: Distribution, sources and transportation. *Chemosphere*. pp.1-7.

XIAO, H., LI, N., Y WANIA, F. (2004). Compilation, Evaluation, and Selection of Physical-Chemical Property Data for α -, β -, and γ -Hexachlorocyclohexane. *American Chemical Society*, 49. pp. 173-185.

ZITKO, V. (2003). Chlorinated Pesticides: Aldrin, DDT, Endrin, Dieldrin, Mirex. In H. Fiedler, *The Handbook of Environmental Chemistry*. pp. 48-84. Berlin: Springer-Verlag.

