

2 Ej. No. 1



Universidad Nacional Autónoma de México



FACULTAD DE QUIMICA

DETERMINACION DE PESTICIDAS ORGANOCORADOS EN
SEDIMENTOS DE LA LAGUNA DE YAVAROS, SONORA



EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA

T E S I S

REGINA MARIA ALARCON CONTRERAS

CARRERA: QUIMICO



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

INDICE.		Pag.
I. INTRODUCCION		2
II. GENERALIDADES		5
A. PESTICIDAS		
PESTICIDAS ORGANOCORADOS		
a) PROPIEDADES		
b) QUIMICA E IDENTIFICACION		
c) APLICACION AL MEDIO AMBIENTE		
d) DISTRIBUCION DE LOS PESTICIDAS EN EL MEDIO AMBIENTE		
e) TOXICIDAD		
f) TOXICIDAD EN EL HOMBRE		
g) LEGISLACION DE PESTICIDAS		
h) ANALISIS		
B. CROMATOGRAFIA		20
a) HISTORIA		
b) TIPOS DE CROMATOGRAFIA		
c) TEORIA DE LA CROMATOGRAFIA		
d) INSTRUMENTACION		
III. OBJETIVOS		44
IV. DESCRIPCION DEL AREA DE TRABAJO		45
V. PARTE EXPERIMENTAL		63
VI. RESULTADOS Y DISCUSION		70
VII. CONCLUSIONES		82
VIII. BIBLIOGRAFIA		84

I. INTRODUCCION

Uno de los problemas más graves de nuestro tiempo es la contaminación de los sistemas acuáticos, los cuales vienen a ser el receptáculo final de los desechos humanos.

La contaminación de los sistemas acuáticos puede ser de varios tipos como: 1) desechos que consumen O_2 (Compuestos orgánicos presentes en las aguas de drenaje), 2) Agentes que producen enfermedades (microorganismos), 3) compuestos orgánicos sintéticos (detergentes, pesticidas), 4) Nutrientes (P, N), 5) Sustancias químicas inorgánicas (ácidos de las minas), 6) Sedimentos, 7) sustancias radiactivas y 8) descargas térmicas.

El estudio de los diferentes contaminantes es importante en orden de determinar sus niveles de concentración, su capacidad de acumulación y sus efectos en la biota, a corto, mediano y largo plazo.

Podemos definir la contaminación marina como "La introducción directa o indirecta, de sustancias o energéticos en el medio marino (incluyendo los estuarios), la cual acaba por dañar los recursos vivos, poner en peligro a la salud humana, alterar las actividades marinas -entre ellas la pesca- y reducir el valor recreativo y la calidad del agua del mar."

Hoy día tiene mayor importancia la contaminación química debida a compuestos de molécula orgánica más complica

da, siendo los pesticidas o biocidas (fungicidas, herbicidas, insecticidas, etc.) una de las peores sustancias contaminantes creadas por el hombre.

Los ríos son uno de los mecanismos de introducción de pesticidas al medio marino, aunque podemos considerar que llegan al océano principalmente por la interacción de éste con la atmósfera.

Hay más contaminación en las zonas costeras y estuarinas que en el océano abierto, por lo cual muchas de ellas han perdido los organismos biológicos que antes las habitaban; además, durante las últimas décadas sus condiciones químicas han cambiado drásticamente de oxidantes a reductoras. Es importante hacer notar que más del 90% de las capturas pesqueras provienen de la plataforma continental, siendo las lagunas costeras uno de los sistemas acuáticos más importantes.

El interés por estudiar y evaluar la contaminación y los efectos de las actividades humanas en las áreas costeras y estuarinas nació de la observación de una serie de hechos alarmantes como lo son la amplia distribución de residuos de hidrocarburos organoclorados en los organismos marinos de diferentes regiones geográficas del mar, y las altas concentraciones de dichos contaminantes presentes en algunos peces y organismos marinos de importan-

cia comercial.

En este trabajo se estudió la contaminación por hidrocarburos halogenados en particular los pesticidas organoclorados en el sistema lagunar de Yavaros ubicado en el estado de Sonora. Estas lagunas están localizadas en una zona de alto desarrollo agrícola y tienen gran importancia económica por su alta producción camaronera.

II. GENERALIDADES.

A. PESTICIDAS.

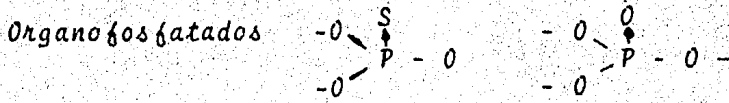
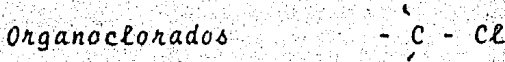
Los pesticidas son compuestos orgánicos o inorgánicos que se emplean para combatir o prevenir la acción de todo agente de origen animal o vegetal que ataque o perjudique a las plantas útiles, sus productos, los animales o al hombre.

Según el tipo de organismo en que actúan, se les puede clasificar como sigue:

ORGANISMOS QUE ATACA	PESTICIDA
Algas	Alguicida
Bacterias	Bactericida
Hongos	Fungicida
Maleza	Herbicida
Insectos	Insecticida
Moluscos	Molusquicida
Nematodos	Nematodocida
Rodedores	Rodenticida

Los pesticidas más empleados son los insecticidas, estos se clasifican de acuerdo a su estructura química en la forma siguiente: Organoclorados, organofosfatados, carbamatos, organosulfurosos, metaloorgánicos, anilinas, ureas, fenoles, amidas, triazinas, ácidos orgánicos, quinonas, y otra diversidad de compuestos químicos.

De los compuestos mencionados, los más importantes son los tres primeros.



Los pesticidas organoclorados, no son tan tóxicos como los de otros grupos pero son altamente persistentes debido a la lentitud con que son degradados y se acumulan en el tejido graso, (2-4 años), donde pueden alcanzar niveles fatales.

Los pesticidas organofosfatados son más tóxicos que los anteriores pero no son tan persistentes ya que se metabolizan más o menos rápidamente, (1-8 semanas) por lo que no se almacenan en el tejido graso. (Gunther, 1972)

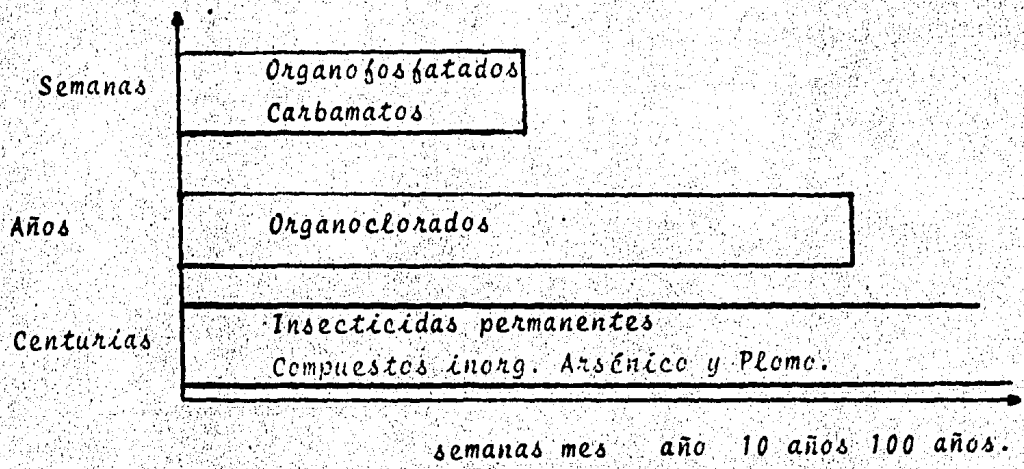


Fig. 1. Tiempos de persistencia de los diferentes pesticidas.

La acción tanto de los carbamatos como la de los organofosfatados están basados en la inhibición de la colinesterasa.

Se sabe que los compuestos organoclorados representan más de la mitad del total de los insecticidas que se utilizan en la agricultura de los países en desarrollo, desempeñando un papel vital en la producción de alimentos debido a su bajo costo, seguridad para su uso y almacenamiento.

El empleo de otros productos químicos sobrepasaría los recursos financieros actuales de muchos países. Todo esto aunado a su largo tiempo de persistencia hacen importante su estudio.

PESTICIDAS ORGANOCORADOS

a) Propiedades.

Son compuestos relativamente no polares, son liposolubles y tienden a emigrar y depositarse en los tejidos cerosos de las plantas o en los sustratos grasos de los tejidos animales, tienen coeficientes de partición de aproximadamente 10,000:1 a favor del hexano con el agua (solubilidad igual a 0.004 ppm), tienen presión de vapor baja y se depositan en los sedimentos. (Zweig, 1972)

Dentro de los pesticidas organoclorados hay unos que se degradan más rápidamente que otros, (tabla 1) por ejemplo se sabe que el DDT y el dieldrín que son los más venenosos tardan más tiempo en desaparecer y se degradan a productos de características similares y alta toxicidad así tenemos que: Aldrín se transforma en dieldrín, Heptacloro a heptacloroepóxido, DDT a TDE y DDE. (fig 2)

Tābla 1. Persistencia de los insecticidas organoclorados.

PESTICIDA	TIEMPO DE VIDA MEDIA (años)	95% DESAPARICION (años)
Aldrīn	0.3	3
Heptacloro	0.8	3.5
Lindano	1.2	6.5
Endrīn	2.2	7
Dieldrīn	2.5	8
DDT	2.8	10

Los metabolitos formados a partir de los hidrocarburos organoclorados pueden ser mās o menos tóxicos que el compuesto original que se aplicó para el control de la plaga y pueden resultar de las reacciones metabólicas en las plantas o animales (oxidación, reducción, hidrólisis, esterificación) o por la acción atmosférica (fotooxidación por luz ultravioleta, oxidación atmosférica).

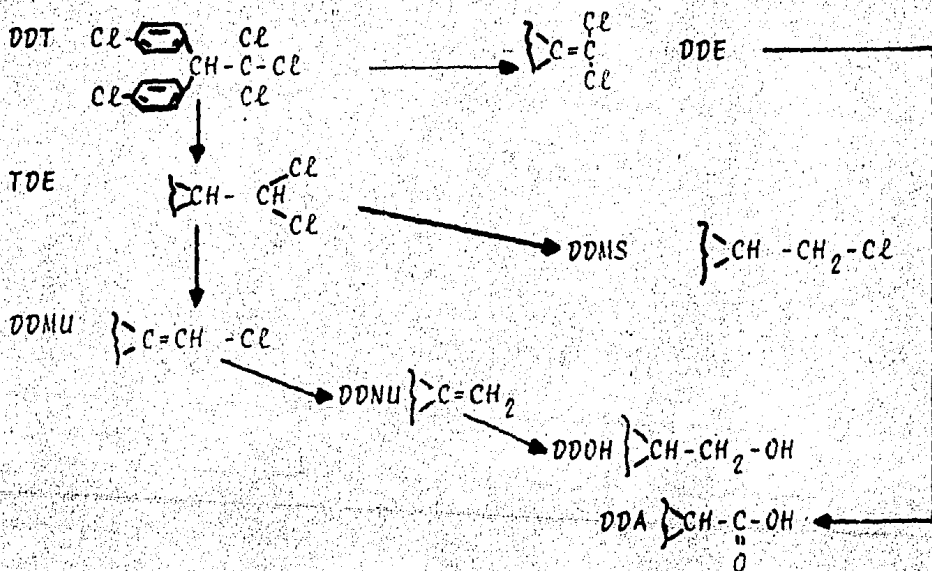


Fig. 2. Metabolismo de DDT.

Los pesticidas organoclorados (introducidos en 1939) actúan lentamente matando a los insectos, los residuos de una sola aplicación a una superficie abierta permanecen activos durante un lapso de aproximadamente 2-12 meses. (Moriarty, 1975).

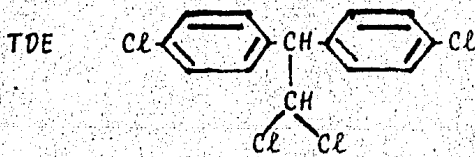
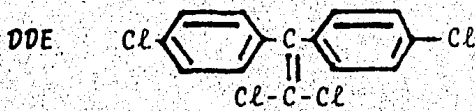
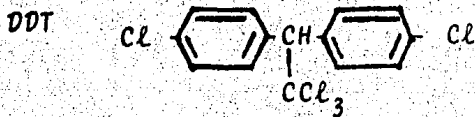
Los hidrocarburos organoclorados han sido valiosos en el control de vectores de enfermedades, piojos blancos, y mosquitos, al igual que en control de plagas por lo que han sido aplicados en enormes cantidades a diferentes productos agrícolas (Goldberg, 1976).

b) Química e identificación.

Los hidrocarburos organoclorados son hidrocarburos cíclicos que contienen una cantidad variable de cloro.

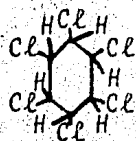
De acuerdo a su estructura química básica los hidrocarburos organoclorados se clasifican en:

1. - Derivados del Clorobenceno.



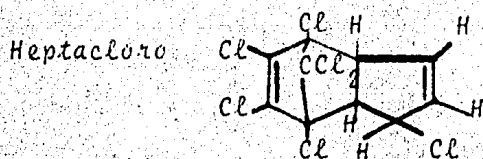
Dentro de este grupo, los más conocidos son el DDT (usado tópicamente como ~~para~~sitocida), el DDE y el TDE, también se puede mencionar el DFDT (análogo parafluorado del DDT), Neotran, Dímite (DMC), Dilán etc.

2.- Derivados del Hexacloruro de benceno. Existen 4 isómeros de este compuesto, usados tópicamente como parasitocidas, los más conocidos son: α -BHC, β -BHC, γ -BHC.

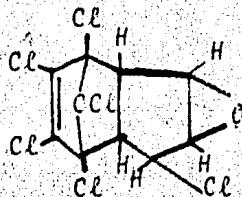


3.- Cananfenos clorados: Toxafeno y una mezcla estrechamente relacionada, Strobano.

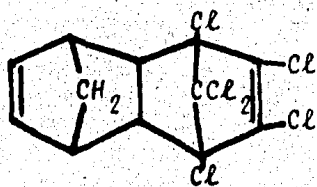
4.- Hidrocarburos policíclicos clorados: Los más conocidos dentro de este grupo son, el heptaclor, el aldrín, endrín y diendrín, también se pueden mencionar el isodrín, metoxiclor, clorodano (una mezcla) y mirex.



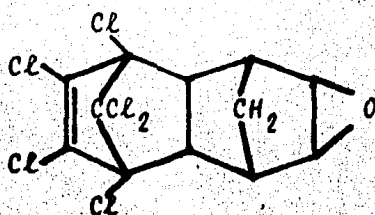
Heptacloroepoxido



Aldrín



Dieldrín o Endrín.



c) Aplicación en el medio ambiente.

Los hidrocarburos organoclorados por ser insolubles en agua, pueden ser aplicados como polvo o preparados para ser usados como pulverizaciones por disolución en Kerosén o por emulsificación. Son rápidamente adsorbidos a través del exoesqueleto quitinoso del insecto y actúan sobre su sistema nervioso causando convulsiones. Los diferentes insectos y las diferentes etapas del ciclo vital pueden ser sensibles solo a un insecticida particular, por ejemplo, los acaros (sarna) son controlados por el hexacloruro de benceno pero no por el DDT (Calvin, 1973).

Las enzimas son de gran importancia en la susceptibilidad de las especies a los diversos insecticidas, si una especie tiene una enzima que rápidamente destruya un insecticida dado, esta será menos susceptible que aquellas que en su arsenal enzimático no la incluyan (fig 3).

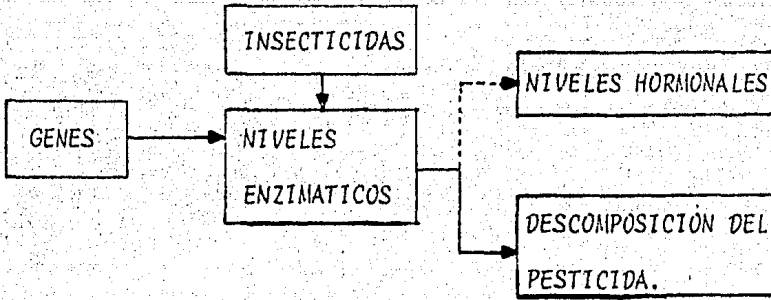


Fig. 3. Acción de los pesticidas a nivel enzimático.

Con rociados sucesivos, la progene de ese resistente genético sobrevive y se multiplica, proveyendo eventualmente una población resistente de esas especies.

d) Distribución de los pesticidas en el medio ambiente.

La forma de aplicación como mencionamos anteriormente es la fumigación del área de la cual una parte queda en la atmósfera y otra se deposita sobre la superficie terrestre (fig 4).

El uso repetido de plaguicidas, en especial los organoclorados, causan la contaminación del suelo, que seguido de la lixiviación por el agua y / o volatilización del mismo (función de la presión de vapor parcial del pesticida) causan la contaminación de otras fases del medio ambiente (Faust, 1972).

Se sabe que un mecanismo importante de transporte de estos compuestos es el transporte atmosférico debido a la presencia de estos en organismos localizados en zonas donde estos compuestos nunca se han utilizado como es el Polo Sur. Parte de los pesticidas que se encuentran en la fase de vapor son introducidos a los medios acuáticos a través de las larvas. Estos compuestos una vez en la columna de agua pueden ser removidos por una se-

rie de procesos como son:

- a) Por sedimentación, B) Por degradación química y/o bioquímica, C) Por evaporación y d) Por fotosíntesis.

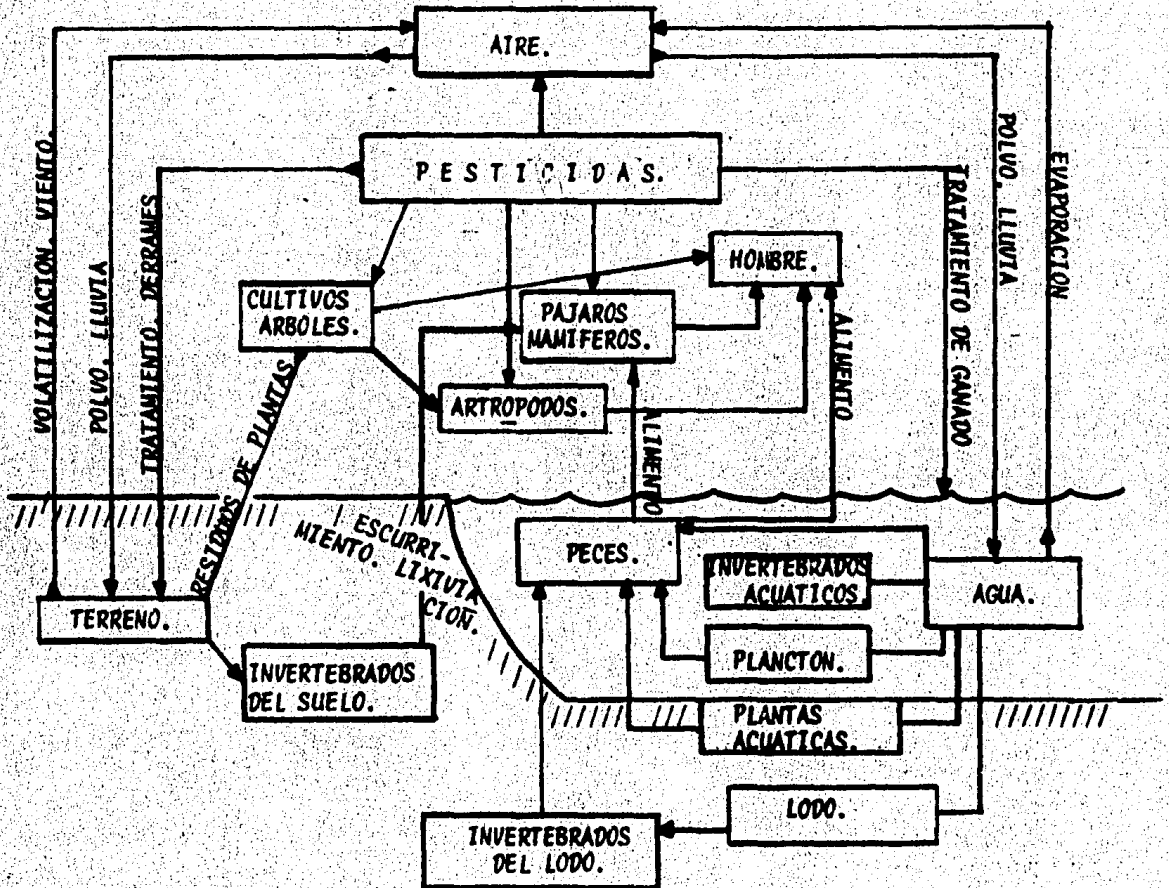


Fig. 4. Distribución de pesticidas en el medio ambiente.

Multitud de organismos efectúan funciones importantes y necesarias en el suelo: descomponen residuos de animales y plantas así como sustancias orgánicas mejorando las condiciones físicas y liberando nutrientes para las plantas. Algunas sustancias químicas aplicadas al suelo interfieren temporalmente en las funciones de los organismos benéficos. El desarrollo de las nuevas generaciones se efectúa después de que el agente químico se ha disipado del suelo.

Los insecticidas persistentes son concentrados a medida que son transportados en el ciclo alimentario, así los organismos presentes en la parte superior de la cadena trófica como son peces y reptiles, mostrarán niveles de concentración más altos (fig 5) y por lo tanto las aves que se alimentan de peces (pelicanos) y las que se alimentan de otras aves (halcones) (West, 1964).

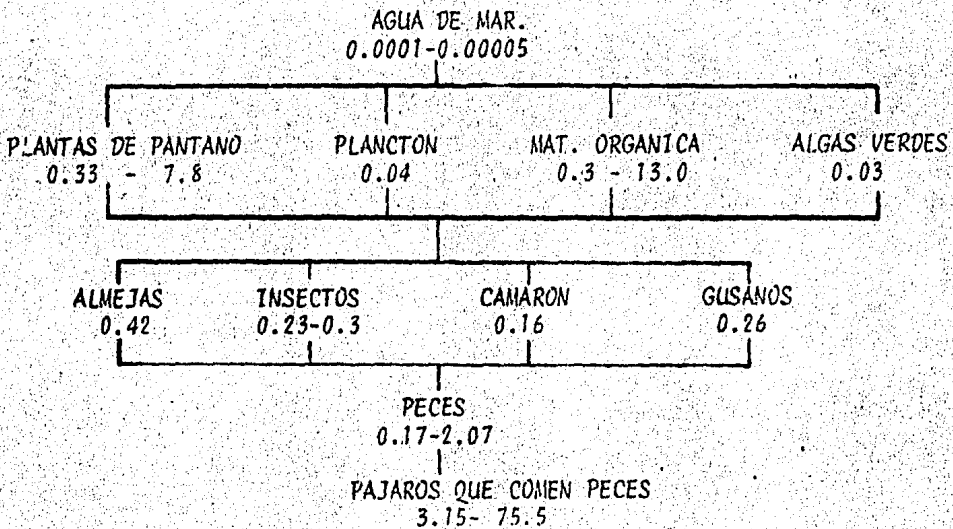


Fig. 5. Residuos de DDT en la cadena alimenticia (ppm).

Si bien la cantidad de pesticidas aumenta con la cadena trófica, se ha observado que el grado de acumulación depende también de otros factores (fig 6) como son la cantidad de lípidos que contengan los organismos, el peso de los mismos etc.

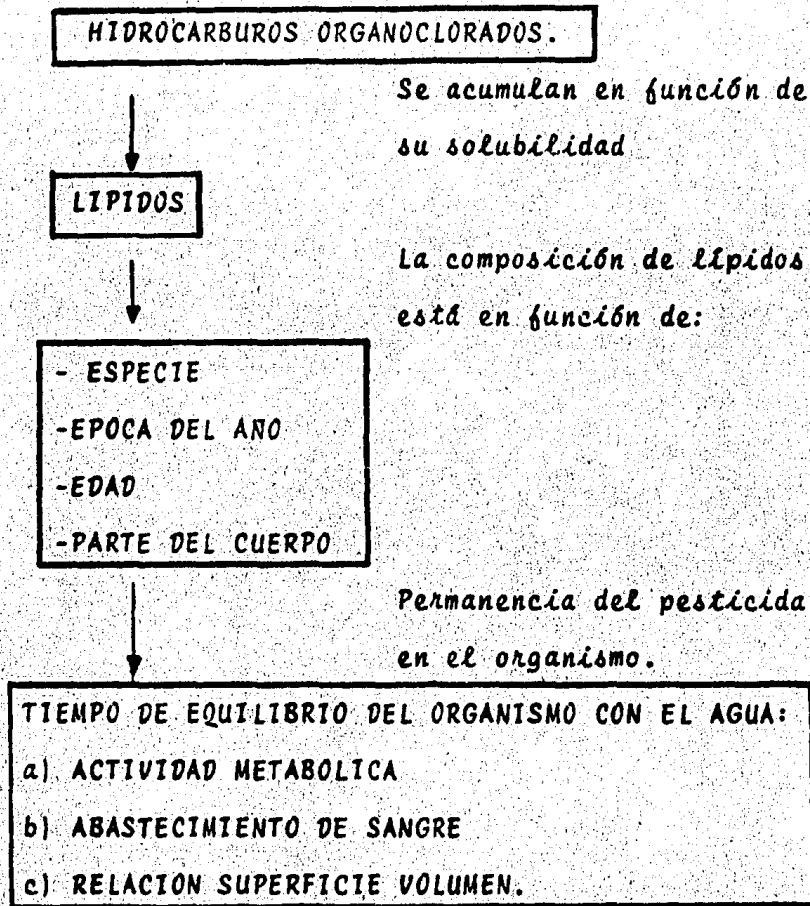


Fig. 6 Factores que afectan la acumulación de hidrocarburos organoclorados en los organismos según Harvey (Miller, 1974).

e) Toxicidad.

Una de las grandes ventajas desde el punto de vista a-

grícola de estas sustancias liposolubles y también la base del deterioro ecológico es su estabilidad química y su persistencia biológica aplicadas a una pared u otra superficie, ellas pueden persistir en concentraciones letales para los insectos durante 2-12 meses, también pueden permanecer como residuos sobre las plantas alimenticias, así como en la carne y productos lácticos de los animales que ingieren las plantas (Denes, 1967).

En experimentos con ratas, estas se vieron afectadas presentando hipertiroidismo-tiroidismo. En aves se afecta el cascarón de sus huevos, haciéndolos frágiles por disminución de Ca^{2+} y más pequeños. En algunos otros animales, la vitamina A se puede reducir dando ocasión a ceguera, puede causar respiración anormal, disminución en la temperatura corporal, pérdida de peso, crecimiento lento, los organismos afectados se muestran temblorosos, inapetentes, y presentan alteraciones en el sistema nervioso central.

Con todo esto se ve que no se tiene el mismo efecto en todas las especies. Los peces por ejemplo, son más sensibles creando efectos directos en ellos en el crecimiento, reproducción, comportamiento, degeneración de tejidos llegando en ocasiones hasta la muerte (Butler, 1973).

También indirectamente pueden actuar por migraciones de organismos, y acumulación de pesticidas en los alimentos creando también en ocasiones la pérdida de vida de los organismos.

En general, la dosis letal estimada para organismos superiores, por vía oral es, para el DDT alrededor de 0.3g/kg, para el lindano puro, cerca de 50mg/Kg, el dieldrín, causa mortalidad de 3 a 5 semanas con una cantidad de 2mg/Kg por lo que es el más peligroso de los clorinados (Meyers, 1977).

f) Toxicidad para el hombre.

Los residuos de plaguicidas pueden llegar al hombre a través de la ingestión de productos agrícolas y animales contaminados. Referente a esto último, aunque no hay estudios definidos en cuanto a los daños que produciría una ingestión continua de pesticidas organoclorados se presume que sería entre otros: Transtornos hepáticos y nerviosos, degeneraciones renales, congestión vascular, posibles propiedades cancerogénicas, actúan en la tiroides haciendo que esta crezca y pueda provocar bocio, producen una estimulación generalizada del sistema nervioso central, traspaso de los residuos de la placenta al feto y disminución en el desarrollo de éste. En el período de lactancia por medio de la grasa que contiene la leche se transmiten de madre a hijo y otras que en la actualidad se encuentran en estudio.

Los efectos de ingestión continua pueden incluir vómito, parestesias, irritabilidad, reacciones indebidas a estímulos auditivos y otros diversos, temblores, convulsiones y muerte por parálisis respiratoria.

El tratamiento consiste en un lavado gástrico y control de las convulsiones.

La recuperación de un episodio agudo puede tardar dos meses o más.

El cuadro sintomático durante una posible reacción tóxica aguda a menudo se complica con los efectos de los solventes (usualmente destilados del petróleo) simultáneamente ingeridos o inhalados. (Thompson, 1971).

Ningún patrón de envenenamiento crónico humano ha sido establecido, es decir, que el estado de intoxicación aguda anterior puede ser alcanzado lentamente, pero ningún efecto crónico separado se ha identificado.

Se han realizado varios estudios en el hombre, de niveles de contenido de pesticidas en él, encontrándose niveles individuales muy diversos según el uso que se les haya dado, encontrándose en total más pesticidas en el tejido adiposo y así hasta llegar a las gónadas (Tabla 2) (Miller, 1972).

Hay voluntarios que han recibidos DDT en dosis cerca de 200 veces la ingestión dietética usual por un tiempo tan prolongado como 18 meses sin intoxicación demostrable (Meyers, 1977)

Tabla 2. Promedio de niveles de pesticidas en 5 tejidos de la población en general en ppm en 42 personas (Miller, 1972), en EUA.

	DDT	DDE	DDE	DIELDRIN	TOTAL
Adiposo	2.81	6.67	0.28	0.215	10.56
Hepático	0.12	0.35	0.34	0.035	0.889
Riñones	0.036	0.077	0.017	0.013	0.0143
Cerebro	tr.	0.123	-	0.035	-
Gónadas	tr.	0.59	-	0.025	-
tr. traza.					

g) Legislación de pesticidas.

Con base en los efectos observados en los diferentes organismos, algunos países han impuesto tolerancias para los residuos de plaguicidas en los alimentos. Por ejemplo, en EUA. se encontraron concentraciones de 9 a 12 ppm del TDE y sus metabolitos por lo que fueron impuestas restricciones sobre su uso, así, fué prohibido el uso del DDT desde el 31 de Diciembre de 1972.

En México, las Instituciones Oficiales ya se están ocupando de esto y actualmente se prohíbe la importación de Aldrín, Dieldrín y Endrín aunque el Aldrín se continúa usando por existir de fabricación nacional.

h) Análisis.

Existen diferentes métodos para el análisis de compuestos organoclorados, desde el más simple, el gravimétrico, el cual consiste en analizar el cloro orgánico total (presente en la muestra), transformándolo a cloro inorgánico por reducción alcohólica con sodio, este método es solo para determinar el cloro total y de ninguna manera nos sirve para identificar cada uno de los compuestos de la muestra por lo que no se considera de ninguna manera un método aprovechable para nuestros propósitos, por lo que para muestras con pequeñas cantidades de pesticidas se hace necesario el uso de métodos más adecuados.

Con base en lo reportado la cromatografía, específicamente la cromatografía de gases, es el método más sensible, selectivo y más a nuestro alcance para el estudio de los hidrocarburos organoclorados, por lo que se hará una descripción detallada de los principios de dicha técnica.

B. CROMATOGRAFIA.

a) Historia.

Ramsey, en 1905, es el primero en separar mezclas de gases y vapores mediante la adsorción y desorción selectiva de las mismas sobre un adsorbente sólido.

El término "Cromatografía" (del griego, «Escritura coloreada») fué empleado por primera vez por el botánico ruso M. Tswett en 1906 al observar bandas de diferentes colores en pigmentos extraídos de las plantas con acetona, según su adsorción, desarrollo y elución mediante columnas de adsorbentes inertes.

Una serie de investigadores ingleses en 1950 empiezan a hacer uso de la cromatografía en papel dando la pauta a una de las técnicas de análisis más utilizadas en la actualidad.

Más adelante, en 1952 Martin y Synge introdujeron la cromatografía gas - líquido por lo que obtuvieron el premio Nobel. En la actualidad, el término "Cromatografía" se emplea para describir la separación de cualquier tipo de sustancias, sean o no coloreadas, por distribución entre dos fases.

El principio en el que se basa la cromatografía, es el proceso Craig o proceso de distribución a contracorriente, desarrollado inicialmente por L.C. Craig, en el que se producen muchas etapas de reparto sucesivas, de un soluto entre volúmenes iguales de dos líquidos inmiscibles. La relación de concentraciones del soluto en las dos fases en equilibrio a una temperatura determinada recibe el nombre de coeficiente de reparto. Cada sustancia posee un coeficiente de reparto distintivo en cada par de

disolventes inmiscibles, y así, una mezcla de sustancias que posea diferentes coeficientes de reparto pueden separarse cuantitativamente por este proceso.

La cromatografía es un método de migración diferencial donde se presenta separación por la distribución de una muestra entre dos fases, una de estas fases es un lecho estacionario y de gran superficie y la otra fase es una móvil que penetra dentro del lecho estacionario.

Es así como tenemos los diferentes tipos de cromatografía:

b) Tipos de cromatografía.

1) Cromatografía líquido-líquido.- Cuando la fase móvil y la fase estacionaria son líquidas tenemos la cromatografía líquido-líquido que implican fenómenos de partición o reparto. Dentro de este tipo encontramos la cromatografía en papel y la cromatografía líquida de alta presión.

a) Cromatografía en papel. La celulosa de las fibras del papel está hidratada. A medida que un disolvente que contiene una mezcla de solutos asciende por capilaridad por el papel, mantenido en posición vertical (o desciende, en la cromatografía descendente), se producen multitud de distribuciones microscópicas de los solutos entre la fase que fluye y la fase estacionaria acuosa, ligada a las fibras de papel. Al final del proceso, los diferentes solutos han recorrido distancias diferentes desde su origen.

Es muy importante en la actualidad el uso de la cromatografía bidi-

mencional sobre papel, donde la mezcla de solutos se cromatografía en una dirección, a continuación se seca el papel y se somete a cromatografía con un sistema diferente de disolventes en una dirección que forma ángulo recto con la primera.

b) Cromatografía líquida de alta presión. Basada también en la diferencia en la solubilidad de la muestra en la fase líquida y estacionaria (por lo que ambas fases deben ser inmiscibles) consiste primeramente de una fuente que incluye un sistema de bombeo con un recipiente sellado (capacidad limitada) donde se encuentra la fase móvil, dicho recipiente se puede llenar automáticamente; posteriormente tenemos el inyector, que es una válvula muestreadora; la columna, que generalmente es capilar, de acero inoxidable y de paredes gruesas, cortas y empacadas con material pequeño (partículas entre $5-10\mu$); Detector, que según el análisis, puede ser de diversos tipos, así tenemos detectores de índice de refracción, de fluorescencia, electroquímicos y espectrofotométricos. En general, recurre a la utilización de bombas de alta presión, ya que trabaja a presiones que van desde 30 hasta 200 atm. para ayudar a formar los gradientes de concentración. (Snyder, 1975).

2) Cromatografía Sólido-Líquido.- Cuando la fase móvil es líquida y la fase estacionaria es sólida, (implica un fenómeno de adsorción) tenemos la cromatografía en capa fina y la cromatografía en columna.

a) Cromatografía en capa fina. Se recubre una placa de vidrio (10x10) con una pasta, generalmente acuosa, de un material adsorbente inerte como es el gel de sílice o la celulosa; la pasta contiene también un agente de fraguado, como el yeso.

Se deja secar la placa al aire, quedando entonces una capa uniforme y delgada de adsorbente, firmemente adherida. Se depositan gotas de

la mezcla que se va a analizar en la parte inferior de la placa, cuyo borde inferior se sumerge en una mezcla adecuada de disolvente colocada en una cámara cerrada. El disolvente asciende por capilaridad, lo mismo que en la cromatografía en papel, y la mezcla se resuelve en manchas separadas. Cuando el frente del disolvente alcanza la parte superior, para lo cual solo se necesitan de 20 a 30 min, se seca la placa, y se determinan las posiciones de los componentes separados revelando con un indicador adecuado. Los componentes pueden recuperarse por raspado de las manchas y elución del material adsorbente.

b) Cromatografía en columna de intercambio iónico. Está basada en el principio de reparto. Este tipo de cromatografía en columna separa los solutos de acuerdo a su carga eléctrica y a sus propiedades ácido-base. Para este proceso la columna se llena con una resina sintética que contiene grupos cargados fijos. Así hay columnas de intercambio aniónico y catiónico dependiendo del intercambio iónico que se lleve a cabo.

Hay otro tipo de cromatografía, permeación en gel en la que la separación se basa en la diferencia de tamaño molecular donde las partículas van penetrando en los poros internos de los gránulos en grados diferentes de intensidad y descendiendo a lo largo de la columna a velocidades distintas penetrando así las partículas más pequeñas y quedando las más grandes sin poder penetrar permaneciendo en el llamado volumen de exclusión. Las partículas de soluto de tamaño pequeño ven obstaculizado su paso a través de la columna, mientras que las grandes atraviesan con rapidez, ya que no pueden penetrar en las partículas del empaque de la columna.

c) Cromatografía en columna por adsorción. Los fenómenos son análogos a los del intercambio iónico. Consta de cuatro etapas principales: 1) Montaje.- Consiste en preparar la columna con el adsorbente en polvo y un eluyente. 2) Adición.- Se disuelve en el eluyente la muestra y se adiciona con pipeta Pasteur. 3) Elución.- Paso continuo del eluyente a través de la columna y recibirlo en un matraz hasta separación (función de la polaridad del eluyente). y 4) Recuperación.- Se elimina el eluyente por destilación, evaporación (rotavapor) etc.

3) Cromatografía de Gases.- Cuando la fase móvil es un gas y el lecho estacionario un líquido o un sólido, se trata de la cromatografía de gases. Es una técnica de separación de sustancias volátiles por penetración de una corriente de gas sobre una fase estacionaria.

a) Cromatografía Sólido-Gas. Si la fase estacionaria es un sólido, nosotros estamos hablando de la cromatografía gas-sólido (CSG). La separación depende de las propiedades adsorptivas del empaque de la columna para separar muestras, principalmente gases. Los empaques más usados son: silica gel, tamiz molecular y carbón activado.

b) Cromatografía Gas-Líquido. Si la fase estacionaria es un líquido, estamos hablando de cromatografía gas-líquido (CLG). El líquido es espreado como una película delgada sobre un sólido inerte. La base de la separación es la partición de la muestra dentro y fuera de la película líquida.

En la CLG los componentes a separar son transportados a través de la columna por un gas acarreador (fase móvil). La muestra se reparte en

tre dicho gas y un solvente no volátil (fase estacionaria) soportado sobre un sólido inerte. La selectividad del solvente retarda los componentes de la muestra, de acuerdo a su coeficiente de distribución, hasta que ellos formen bandas separadas. Estas bandas de componentes dejan la columna en la corriente de gas y son registradas por el detector como una función de tiempo.

Ventajas de esta técnica de elución.

1.- La columna es regenerada continuamente por la fase de gas inerte.

2.- Usualmente los componentes de la muestra se separan completamente y se mezclan solo con un gas inerte haciendo la colección y determinación cuantitativa de la muestra fácil.

3.- El tiempo de análisis es corto.

La desventaja es que los componentes de retención fuerte viajan muy lentamente, o en algunos casos no son removidos del todo. Esta dificultad se puede vencer usando temperatura programable de la columna para disminuir el tiempo de elución, es decir, terminar de eluir toda la muestra.

La temperatura programable consiste en un incremento de la temperatura de la columna durante el análisis para dar un más rápido y versátil análisis.

El amplio rango de fases líquidas con temperaturas usuales arriba de 400°C hacen de la CLG la más versátil y selectiva forma de cromatografía de gases. Por lo que es usada para analizar gases, líquidos y sólidos.

c) Teoría de la cromatografía.

Al desarrollar un análisis cromatográfico se obtiene como resultado una gráfica llamada cromatograma (fig 7).

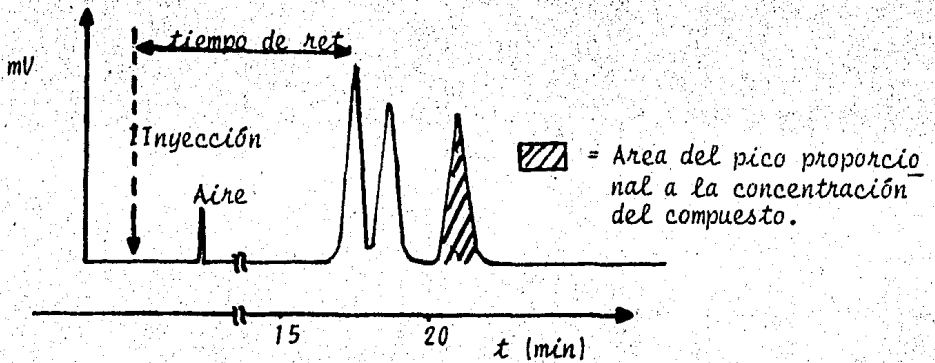


fig 7. Esquema general de un cromatograma.

Donde, cada uno de los picos implica un compuesto determinado, entre mejor separados estén los picos entre si, mayor será la resolución en nuestro sistema.

La resolución de los picos cromatográficos principalmente depende de la eficiencia de la columna y la eficiencia del solvente.

Eficiencia de la columna.- La eficiencia del sistema está determinada por el ensanchamiento de las bandas.

Una forma de estimarla es calculando el número de platos teóricos.

Un plato cromatográfico.- En el caso de un método continuo con una o dos fases móviles, los resultados son análogos a los del método discontinuo correspondiente. Se ha imaginado que los fenómenos podían entonces representarse artificialmente por una serie de equilibrios ficticios.

En el caso de la columna, se supone que puede dividirse en partes iguales, " platos ficticios equivalentes a un equilibrio", en cada uno de los cuales el equilibrio se realiza entre las dos fases. La altura del plato teórico es una dimensión importante que caracteriza la cinética de la partición. La altura del plato y la constante de equilibrio permiten, en principio, prever por cálculo los resultados de la separación.

Así tenemos:

$$N = 16 (tr. / w_b)^2 = \text{No. de estados en equilibrio para tener el mismo perfil del que tuvimos en la columna.}$$

N = No. de platos teóricos y es la medida del ensanchamiento de las bandas.

$tr.$ = tiempo de retención.

w_b = ancho en la base del pico.

De aquí se ve que tanto se ensancha el pico con respecto al $tr.$

Entre mayor es el número de platos teóricos, mayor es la eficiencia.

Hay muchos factores que afectan la eficiencia de la columna, muchos de ellos han sido evaluados por su efecto sobre N , o la altura equivalente de plato teórico, (HEPT ó H).

$$HEPT = L / N .$$

donde L = longitud de la columna cromatográfica (cm).

La HEPT es la medida preferente para conocer la eficiencia de la columna.

Esto ha sido estudiado por Van Deemter. La ecuación de Van Deemter toma en cuenta los siguientes factores:

- a) Efecto de multicanales (A)
- b) Difusión molecular (B)
- c) Resistencia a la transferencia de masa (C)

Ecuación de Van Deemter:

$$HEPT = A + B / \mu + C \mu$$

Siendo μ = vel. lineal de la fase móvil, que se determina por:

$$\mu = \frac{\text{Longitud de la columna (cm)}}{\text{Tiempo de ret. del aire (seg)}}$$

Al trazar una curva de HEPT vs μ se obtiene una hipérbola, cuyo punto mínimo (de HEPT) nos da el flujo (μ óptima) al cual la columna opera con mayor eficiencia (fig 8).

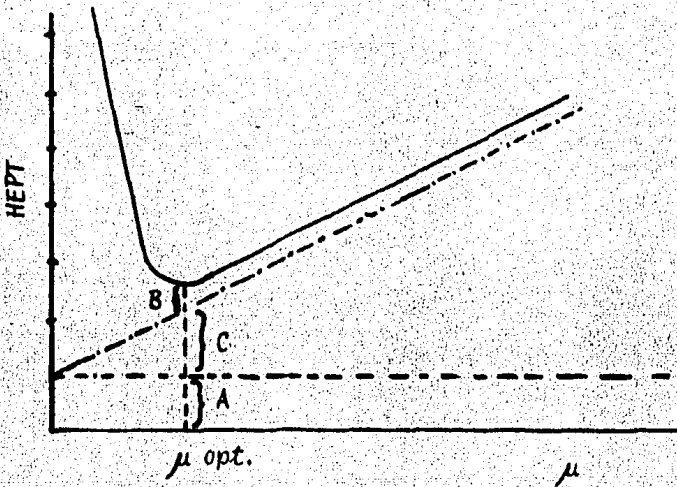


fig. 8 Grafica de HEPT vs. velocidad del gas.

a) efecto de multicanales.- En un sistema empacado hay diferentes caminos que puede seguir la muestra lo que hace que los tiempos de salida o las distancias recorridas sean diferentes.

$$A = 2 \lambda dp$$

λ = homogeneidad del empaque, es una constante que considera las irregularidades del empaque.

dp = Diámetro promedio de las partículas del soporte sólido.

b) Difusión molecular.- Depende de que tan compacto esté el empaque y es proporcional a la difusividad del soluto en el gas acarreador.

$$B = 2 \gamma D_{\text{gas}}$$

donde: γ = factor de corrección de acuerdo a la tortuosidad de los canales de gas en la columna.

D_{gas} = difusividad del soluto en la fase gaseosa.

γ tiende a 1 entre más homogéneo sea el empaque.

c) Resistencia a la transferencia de masa. Efecto debido a la cantidad de fase líquida y a la viscosidad de la misma en el soporte sólido.

$$C = \frac{8 k' d_f^2}{(1 + k')^2 D_{\text{liq}}} \quad k' = K(F_{\text{liq}} / F_{\text{gas}})$$

Donde:

k' = Factor de capacidad, depende del reparto y la relación entre $F_{\text{liq}} / F_{\text{gas}}$, siendo:

F_{liq} = fracción de mezcla que ocupa la fase líquida.

F_{gas} = fracción de la mezcla que ocupa la fase gaseosa.

d_f = espesor de la película de la fase líquida en el soporte.

D_{liq} = Coeficiente de difusividad del soluto en la fase líquida.

K = Coeficiente de partición o de reparto del soluto, expresado por unidad de volumen de fase líquida dividido por la cantidad de soluto por unidad de volumen de fase gaseosa.

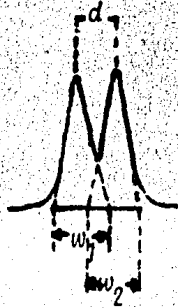
Eficiencia del solvente. Una de las principales ventajas de la CGL es que se puede llevar a cabo un buen análisis si se tiene habilidad para seleccionar el solvente.

Esto se logra observando:

- 1) fuerzas de interacción y coeficientes de partición
- 2) retención relativa del solvente y temperatura.
- 3) resolución (grado de separación de los picos).

Esta última está dada por:

$$R = \frac{2d}{w_1 + w_2}$$



Si $R = 1$: La resolución de 2 picos de igual área es aproximadamente 98%

Si $R = 1.5$ la resolución es de 99.7%

d) Instrumentación.

Las partes básicas de un cromatógrafo de gases son:

- 1) Cilindro de gas acarreador (fuente de fase móvil)
- 2) Controlador de flujos y regulador de presión.
- 3) Inyector (introducción de muestras)
- 4) Columna
- 5) Detector
- 6) Registrador
- 7) Termostatos para el inyector, columna y detector.

Gas acarreador.-

Un cilindro de gas a alta presión sirve como la fuente de gas portador. En la CGL isoterma, la permeabilidad de una columna no cambia durante un análisis. Se usa un regulador de presión para asegurar una presión unifor-

me en la entrada de la columna, y un constante flujo de gas. A una temperatura dada esta proporción de flujo eluirá los componentes a tiempos característicos (tiempo de retención). Desde que la proporción de flujo es constante los componentes también tienen un volumen característico de gas acarreador (volumen de retención).

Comunmente se emplean gases como hidrógeno, helio y nitrógeno.

El gas acarreador debe tener las siguientes características:

- 1.- Inerte, para evitar interacción con la muestra o con el solvente.
- 2.- Coeficiente de difusión bajo.
- 3.- Accesible, puro.
- 4.- Barato, no peligroso y seguro.
- 5.- Conveniente para el uso del detector.
- 6.- Libre de H_2O y O_2 (evitar oxidación en la fase estacionaria) por debajo de 1 ppm, no debe de tener hidrocarburos (de las compresoras).

Para quitar el H_2O se puede usar malla y el O_2 se puede eliminar con adsorbentes selectivos.

La eficiencia de la columna depende de escoger una velocidad del gas apropiada, por ejemplo, para una columna de 1/4 de pulgada de diámetro es conveniente una velocidad de 75 ml/min, para una de 1/8 de pulgada de diámetro es muy usual una velocidad de 25 ml/min.

El flujo óptimo puede ser fácilmente determinado experimentalmente trazando la curva de Van Deemter de altura equivalente de plato teórico contra velocidad lineal del gas.

La mejor manera de medir el flujo es con un bulbo de jabón medidor de flujo y un cronómetro.

Injector.-

La muestra debe de ser introducida instantáneamente dentro de la columna. Las muestras líquidas son manejadas con jeringas. La forma más simple de introducir muestras sólidas, es disolviéndolas en un solvente que no cause interferencia con las diferentes muestras a analizar.

Una técnica estandar para introducir gases y líquidos es introducir una aguja de una jeringa hipodérmica através de un septum que cierre por sí mismo e inyectar así volúmenes medidos por la jeringa graduada.

La temperatura del inyector debe de ser lo suficientemente alta para vaporizar la muestra rápidamente y no disminuir la eficiencia en este paso, y lo suficientemente baja para evitar la descomposición y/o reacciones posteriores. Una prueba práctica es subir la temperatura del inyector. Si la eficiencia de la columna o la forma de los picos mejora esto indica que la temperatura estaba muy baja, si el tiempo de retención, el área de los picos o su forma cambia bruscamente, la temperatura puede estar muy alta y puede provocarse descomposición o reacciones posteriores con la muestra.

Columna.-

La columna puede ser de cobre, acero inoxidable, aluminio, vidrio recto, inclinado o enrollado, inertes. Debe ser uniforme y sin irregularidades. Hay de diámetro externo de 1/4 de pulgada, 1/8 de pulgada. El diámetro interno para columnas empacadas oscila entre 2 a 3 mm o de 4 a 6 mm.

El cobre tiene el inconveniente de que absorbe o reacciona con ciertos compuestos (aminas, acetilenos, terpenos y esteroides). En general son muy usadas las columnas de acero inoxidable, ya sea empacadas rectamente para obtener un empaque uniforme o espiral para obtener mayores longitudes. Las co

columnas rectas son más eficientes, pero pueden ser incómodas, particularmente al trabajar a altas temperaturas.

La longitud de empaque de la columna varía de algunas pulgadas a más de 50 pies de longitud. Comúnmente las columnas analíticas son de 3 a 10 pies de longitud, longitudes mayores dan más platos teóricos y resolución. La velocidad del gas acarreador cambia durante el transcurso de la columna, y así, solo una pequeña porción de la misma opera a este flujo óptimo, esto implica que columnas de gran longitud, los platos y resolución obtenidas muestran disminución de producción. Por lo que columnas largas requieren presiones muy altas y por lo tanto implican problemas en la inyección y dificultan la salida de gas.

Soporte sólido. La finalidad del soporte sólido es la de proporcionar una superficie grande, uniforme e inerte para distribuir la fase líquida (en forma de película delgada y uniforme).

Propiedades de los soportes:

- 1.- Inerte (evitar adsorción o interacción química con la muestra).
- 2.- Gran área de superficie (de 1 a 20 m²/g)
- 3.- Forma regular de partícula para una mayor eficiencia en el empaque.
- 4.- Tamaño uniforme de diámetro de poro (de aproximadamente 10 μ o menos).

La materia prima para los soportes de CGI son las tierras de diatomeas también conocidas como sílica diatomácea o diatomitas. Comercialmente, se conocen como Chromosorb y los hay de 5 tipos, el A, G, P, W, y el T. Dentro de estos productos Chromosorb, los dos que son básicamente empleados en cromatografía de gases son el P y el W. (Karger, 1976).

El Chromosorb P (rosa), es usado cuando se desee una alta eficiencia de la columna, la superficie de este material muestra una fuerte adsorción de compuestos polares. Es un material calcinado, relativamente duro, que se usa mucho para análisis de hidrocarburos.

El Chromosorb W, se emplea en cambio cuando requerimos una superficie relativamente inerte. La eficiencia de la columna que obtenemos no es tan alta como la que se tiene con el Chromosorb P. Es blanco, está hecho de material de diatomeas calcinado, es relativamente suave y su superficie es relativamente no adsorbente. Es más inerte que P y es usado frecuentemente para compuestos polares. Es muy semejante en función y propiedades a la celita 545.

Análisis Químico de los soportes:

	Firebrick C22 %	Celita 545 %	Chrom P %	Chrom W %
SiO_2	89.7	89.9	89.2	91.2
Al_2O_3	5.1	3.6	5.1	4.1
Fe_2O_3	1.55	1.65	1.5	1.15
TiO_2	0.3	0.3	0.3	0.25
CaO	1.3	1.75	0.9	0.4
MgO	0.9	0.7	1.0	0.65

Propiedades físicas de los soportes:

Tipo	Densidad	Area de superficie (m^2/g)	pH
Chrom T	0.42	7.8	--
Chrom G	0.47	0.5	8.5
Chrom W	0.18	1.0	8.5

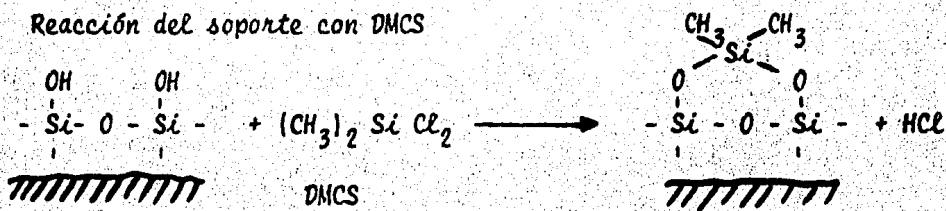
Tipo	Densidad	Area de superficie(m ² /g)	pH
Chrom A	0.4	2.7	7.1
Chrom P	0.38	4.0	6.5

Los soportes de diatomitas están cubiertos con silanol (SiOH) y grupos siloxano (Si-O-Si) que pueden formar ligaduras de hidrógeno con solventes y solutos.

Efectos de la superficie del soporte.- Está reconocido que los soportes de diatomeas no son inertes y que ellos difieren significativamente en adsorción y actividad catalítica. La interacción superficial puede ser reconocida por el coleo y la distorción de los picos.

Para efectuar la deactivación del soporte, los grupos hidroxilo y óxido en la superficie del soporte pueden ser cubiertos con una pequeña cantidad de fase polar líquida. Sin embargo, el número de hidróxilos recubiertos puede variar con la cantidad de líquido y es difícil de reproducir.

Un procedimiento más general de deactivación del soporte es hacer reaccionar químicamente los hidroxilos del soporte con un reactivo. El Hidrógeno de los hidroxilos reactivos puede ser reemplazado con grupos silicios de DMCS (dimetil dicloro silano) o HMDS (hexametildisilizano).



por lo que, preferentemente debe tener las siguientes características:

- 1.- Las muestras deben tener diferentes coeficientes de distribución en él.
- 2.- Las muestras deben ser razonablemente solubles en el solvente. Una baja solubilidad lleva a una elución rápida de los componentes y por lo tanto una separación pobre.
- 3.- El solvente debe tener baja presión de vapor a la temperatura de operación.
- 4.- Baja viscosidad.
- 5.- Químicamente inerte frente a los solutos y a la temperatura de la columna.
- 6.- Térmicamente estable. La inestabilidad puede ser promovida por la influencia catalítica del soporte con incremento de temperatura.

La elución de la fase líquida depende de la composición de la muestra. Por lo que el tipo de componentes debe de ser conocido antes de empezar el análisis. Algunas propiedades como, rango de evaporación, estructura etc., facilitan enormemente la elección del disolvente apropiado y las condiciones de operación.

Para tener una buena eficiencia, y una buena separación, la fase líquida debe tener una estructura químicamente similar a los componentes de la mezcla.

Si los componentes de la mezcla son de clases químicas diferentes, pero de puntos de ebullición similares, la fase líquida debe de ser de diferentes polaridades. Variando la polaridad del solvente, las fuerzas de interacción pueden ser llevadas a desempeñar un efecto de separación.

Tabla 3. Clasificación de solutos.

Clase I (más polares).	Clase II (polares)
Agua	Alcoholes
Hidroxácidos	Aminas 1as. y 2as.
Glicoles, gliceroles, etc.	Ácidos grasos
Polifenoles	Oximas
Amino alcoholes	Fenoles
Ácidos dibásicos.	Nitrocompuestos con átomos α -H
	Nitrilos con átomos α -H
	NH_3 , NF , N_2H_4 , HCN .
-Clase III (intermedios)	Clase IV (baja polaridad)
Eteres	CHCl_3
Cetonas	CH_2Cl_2
Aldehidos	CH_3CHCl_2
Esteres	$\text{CH}_2\text{ClCHCl}_2$ etc.
Aminas terciarias	Hidrocarburos aromáticos
Nitrocompuestos sin α -H	Hidrocarburos olefínicos.
Nitrilos sin at. de H en α	
Clase V (No polar)	
Hidrocarburos saturados	
CS_2	
Mercaptanos	
Sulfuros	
Hidrocarburos no incluidos en la clase IV como el CCl_4 .	

La clase I consiste en compuestos capaces de formar mallas de ligaduras de hidrógeno.

La clase II son compuestos que contienen tanto átomos donadores (O,N,F) como átomos de hidrógeno activos.

La clase III son moléculas de donadores donde ya no tienen átomos de hidrógeno activos.

La clase IV son moléculas con átomos de hidrógeno activo pero no contienen átomos donadores.

La clase V son compuestos sin capacidad de formar ligaduras de hidrógeno.

Clasificación de algunas fases líquidas comunmente usadas dispuestas en la clasificación dada anteriormente.

Clase A (I)

20 M/TPA

Carbowaxes

Ucons

FFAP

etc.

Clase C (III)

Todos los poliesteres

SATB

QF 1

OV -17

etc.

Clase B (II)

Tetracianoetilpentaeritriol

Zonyl E-7

Amina 220

XE - 60

etc.

Clase D (IV y V)

SE - 30

SF - 96

DC -200

Escualeno

OV - 1

etc.

Un soluto será retenido más fuertemente por esa fase líquida, más cercana de acuerdo a esta última clasificación. Esto lleva a una mayor solubilidad y una mejor separación. Existen en la literatura tablas de las fases líquidas recomendadas según el tipo de muestra a analizar. (Mc. Nair, 1969).

Porcentaje de la fase líquida.- La cantidad de fase líquida usada deberá ser suficiente para cubrir las partículas de soporte con una capa fina y uniforme. Mucha fase líquida provoca acumulación de esta entre las partículas dando lugar a un descenso en la eficiencia de la columna. La eficiencia de la columna decrece drásticamente cuando la cantidad de líquido excede del 30% sobre el soporte de diatomeas.

En la actualidad, la tendencia es usar baja concentración de fase líquida en la columna (2-10%) con objeto de tener análisis más rápidos.

En soportes de teflón, la máxima cantidad está alrededor del 10% en peso.

A su vez pequeñas cantidades de líquidos pueden dejar expuesto el soporte y por lo tanto sitios de adsorción de este lo que puede causar tanto una adsorción como una descomposición irreversible de la muestra.

Para evitar esto se pueden usar soportes muy inertes con una pequeña cantidad de líquido (Var Apont 30).

Tanto el teflón como las cuentas de vidrio son inertes pero su eficiencia es muy baja para análisis de esteroides, pesticidas o productos naturales.

La volatilidad de la muestra debe de ser también considerada al escoger la fase líquida ya que compuestos de baja volatilidad se corren

mejor en columnas de pequeñas cantidades de fase líquida (3% o menos para materiales como esteroides). Los materiales volátiles como los hidrocarburos ligeros, requieren alta cantidad de fase líquida, 20 a 30%, puesto que sus solubilidades en la fase líquida son bajas.

Temperatura de la columna.- El coeficiente de partición está en función de la temperatura. En la mayoría de los casos, un incremento de 30°C puede bajar a la mitad el coeficiente de partición y duplicar así el tiempo de migración del componente (t_r). El efecto más inmediato de un aumento en la temperatura es un decremento de tiempo de análisis.

Generalmente la resolución mejora al disminuir la temperatura por lo que ésta se tiene que escoger, no muy alta para disminuir la resolución y no muy baja para causar tiempos de retención muy altos. Sin embargo, grandes cantidades de líquido requieren un uso de altas temperaturas.

Primeramente se debe de tomar en cuenta la máxima y mínima temperatura de operación de la fase líquida. Algunos líquidos se descomponen y no pueden ser usados por arriba de ciertas temperaturas, otros solamente se vaporizan cambiando el porcentaje de fase líquida lentamente. Por consiguiente, la temperatura de operación debe estar por debajo del punto de ebullición de la fase líquida.

Detector.-

El detector cromatográfico es un sistema que crea una respuesta eléctrica con los compuestos químicos que salen, e indica y mide la cantidad de componentes separados en el gas acarreador. Cuando el gas acarreador pasa solo a través del detector la carta muestra una línea recta.

Si es posible un detector debe ser simple, barato e insensible a los cambios de flujo y temperatura.

Un detector universal debe de responder a todos los tipos de componentes. Existen también otros detectores específicos como el de captura de electrones o el detector de fósforo que responde selectivamente a solo una cierta clase de compuestos.

Un detector se considera útil al satisfacer ciertas características tales como:

- 1.- Selectividad
- 2.- Sensibilidad o detectabilidad y buena respuesta.
- 3.- Estabilidad
- 4.- Cantidad mínima detectable. (Que esta sea baja para que sea útil)
- 5.- Linearidad del detector. Intervalo de la cantidad de muestra en el que el detector varía linealmente.

Hay detectores de conductividad térmica, detectores de ionización de flama, detectores de captura de electrones, detectores de helio, detectores fósforo, detectores de micro-transversa.

Debido a que en el presente trabajo se usó el detector de captura de electrones será el que describiremos a continuación.

Detector de captura de electrones: Consiste en una fuente radioactiva de H^3 , o Ni^{63} , la cual al pasar el gas de arrastre lo ioniza formando electrones lentos; estos emigran al ánodo bajo un voltaje fijo produciendo una corriente constante en el electromedidor. Al pasar junto con el gas de arrastre, un compuesto con afinidad por los electrones, capturará algunos de ellos produciendo así una disminución de la corriente. Esto se traduce en una señal que el registrador grafica en un croma

tograma.

Es un detector muy sensible para halogenuros de alquilo, carbonilos conjugados, nitrilos, nitratos y organometales.

El análisis de pesticidas organoclorados en cantidades de nanogramos o menos se han llevado a cabo muy ampliamente. Si bien es muy sensible (especialmente para compuestos con muchos átomos de cloro), este detector no es específico para compuestos clorinados, por lo que se debe de eliminar todo tipo de compuestos contaminados que puedan interactuar y hacer interferencia. El detector de captura de electrones de Niquel-63 puede operar a muy altas temperaturas (300 - 350 °C); tiene una gran linealidad a bajas sensibilidades y una serie de ventajas que lo hacen muy útil.

Registrador.

Este nos sirve para asentar en una lista los datos obtenidos y así los resultados se registran permanentemente. Se recomienda una respuesta de escala completa de 1 segundo (velocidad de la pluma). El rango del registrador es la región cubierta por los dos valores finales de la escala, en CGI el rango estandar del registrador es de 1 mV.

III. OBJETIVOS.

-Evaluar los niveles de concentración de pesticidas organoclorados en sedimentos del sistema lagunar Yavaros, Sonora.

- Estudiar la distribución de dichos compuestos en el sistema lagunar de Yavaros, Sonora para evaluar la principal fuente de contaminación:

- 1) Efecto de drenes de desagüe de zonas agrícolas.
- 2) Efecto de evaporación y transporte aéreo.

- Estudiar la variación de la concentración de este tipo de contaminantes dependiendo del tipo de sedimento y su contenido de materia orgánica.

IV. DESCRIPCION DEL AREA DE TRABAJO.

El complejo lagunar Vavaros es un complejo delta apoyado en el río Mayo, en el Noroeste de México (Fig 1 AT).

El río Mayo está represado (estancado) unos 75 Km aproximadamente desde la boca y por lo general aporta al mar muy poca cantidad de agua hasta ser casi nula en épocas de secas. (Ayala, 1970).

El agua apresada del río se conduce por canales de irrigación para alimentar grandes áreas agrícolas, y el exceso de agua de esas tierras irrigadas se conduce por una serie de drenes (fig 2 AT) al sistema lagunar Vavaros.

Es sistema lagunar Vavaros es un complejo formado por las lagunas de Vavaros, Moroncarit y Etchoropo (Fig. 2 AT).

Laguna de Vavaros. Es el mayor componente del sistema (Fig. 3 AT), es una laguna irregular abierta directamente al mar. Tiene alrededor de 4 - 8 Km de ancho, 12 Km de longitud y tiene una área de 51.5 Km^2 . Es relativamente profunda (7 -8 Km), se encuentra alimentada por una serie de canales, y tres drenes (solo uno es significativo) que mantienen la laguna.

Laguna de Moroncarit. Descansa sobre el oeste de la laguna de Vavaros a la cual está conectada por un canal muy poco profundo de aproximadamente 10 Km de longitud que es el estero Moroncarit (fig. 4AT). La laguna es pequeña con una área total de 4.1 Km y tiene una profundidad máxima de menos de 50 cm. Un dren agrícola grande entra en ella, el dren '0' situado a medio camino a lo largo del borde occidental.

Laguna de Etchoropo. Consiste de dos lagunas, una pequeña, y otra más larga, unidas por un canal artificial que pasa como canal superfi-

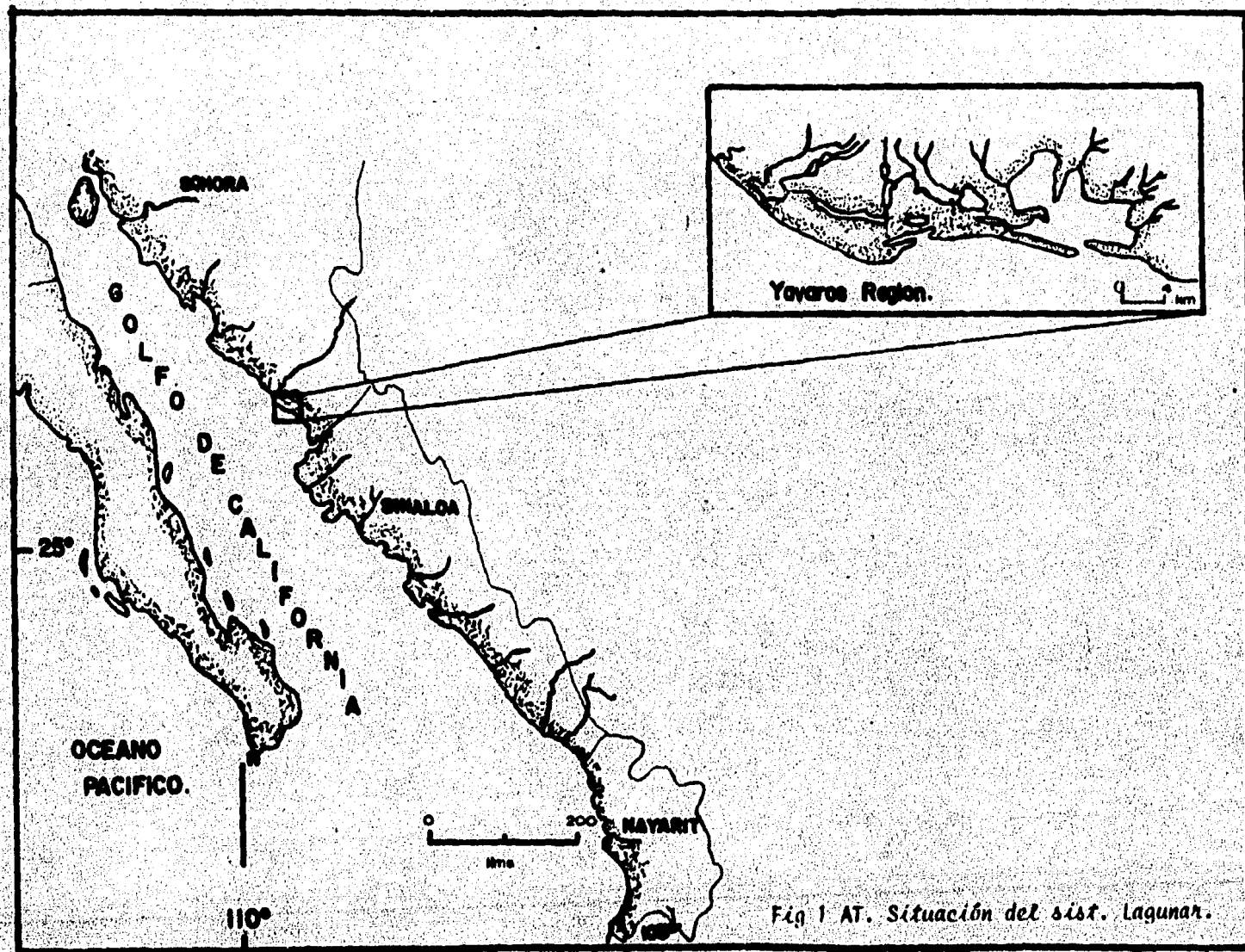


Fig 1 AT. Situación del sist. Lagunar.

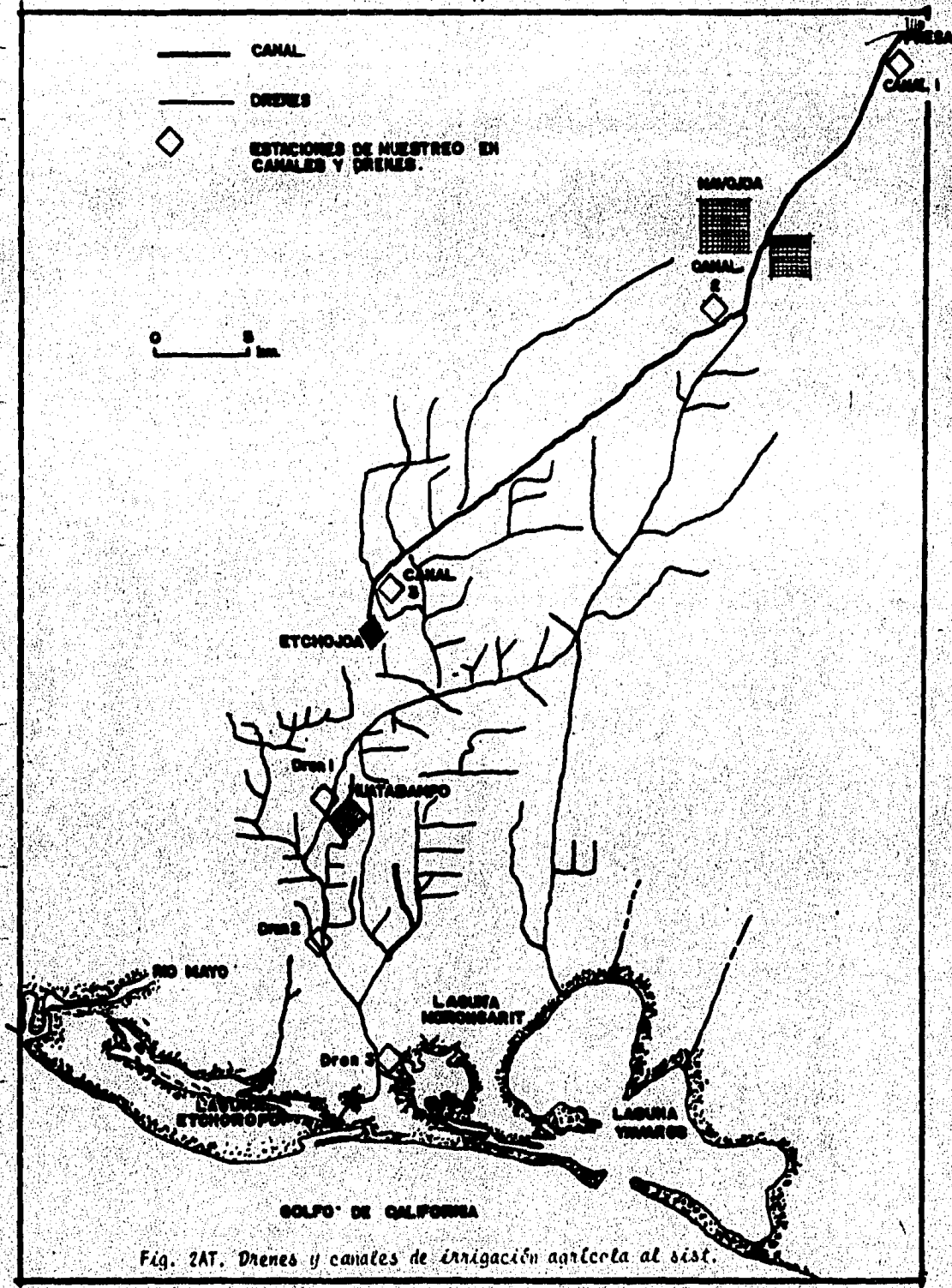


Fig. 2AT. Drenes y canales de irrigación agrícola al sist.

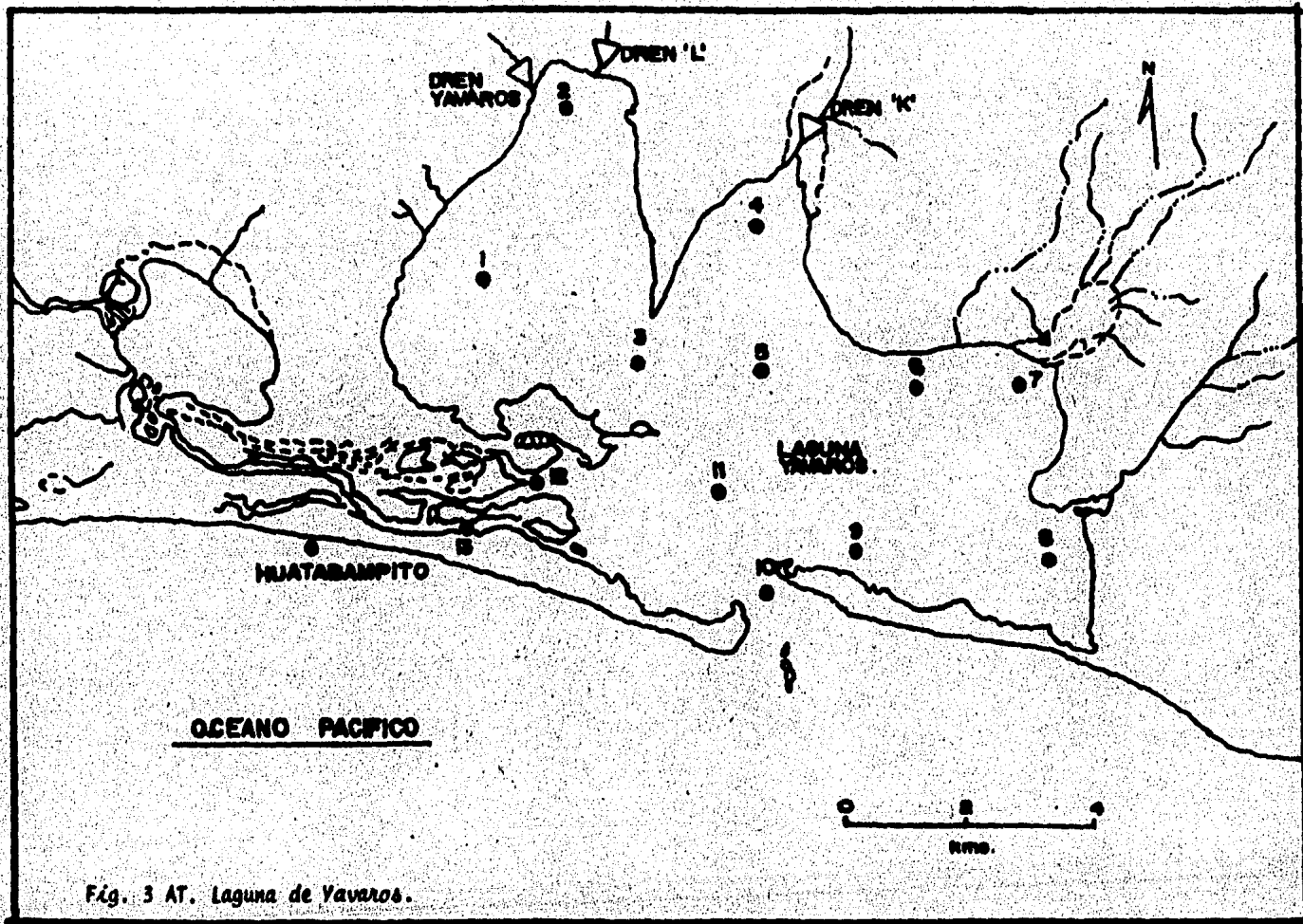


Fig. 3 AT. Laguna de Yavaros.

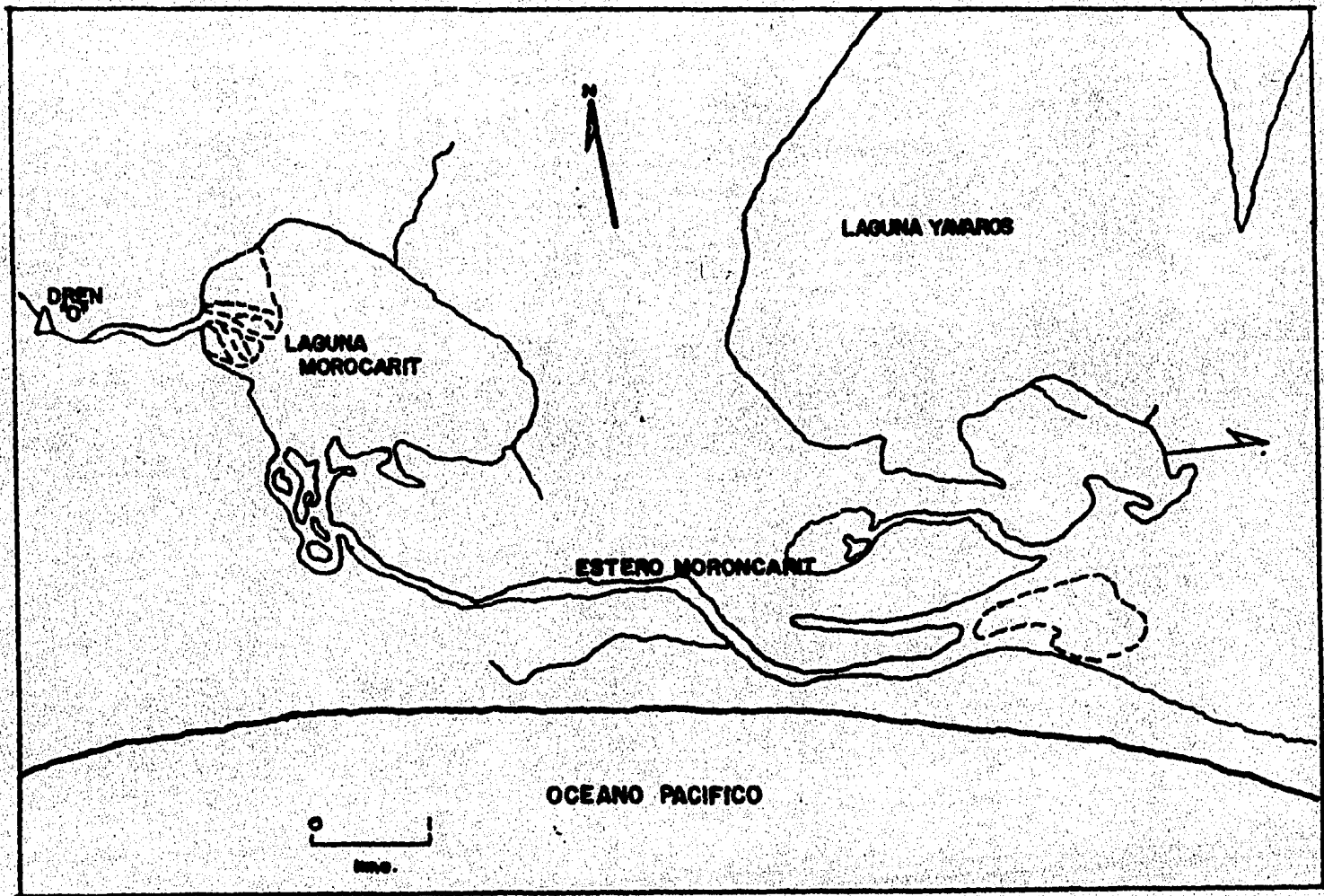


Fig. 4 AT. laguna de Moroncarit.

cial a través del centro de las dos lagunas. Son muy poco profundas, no exceden a 25cm por lo general. (Ortega, 1976). Debido al difícil acceso a esta área, estas lagunas no fueron estudiadas.

Aporte de drenes.

El mayor dren es el dren 'O' que acarrea 68% de la descarga total del drenaje de agua de las tierras agrícolas. El agua de dicho dren descarga en Moroncarit y Etchoropo aproximadamente 50% en cada una de ellas.

La figura 5 AT muestra las variaciones mensuales de dicho dren ($180 \times 10^3 \text{ m}^3/\text{día}$).

El segundo dren importante es el dren Yavaros que acarrea aproximadamente el 29% del agua drenada de la tierra irrigada y descarga un flujo medio durante el año de $52 \times 10^3 \text{ m}^3/\text{día}$ (fig 5ATb).

Los otros drenes que aportan bajo flujo de agua de aproximadamente 3% de los drenes agrícolas y descargan en la laguna de Yavaros son los drenes L y K, cuyo flujo promedio de agua mensual se manifiesta en la fig 5ATc).

Meteorología.

El clima es semárido con escasas lluvias de menos de 250mm por año en Huatabampo, Sonora, la estación meteorológica más próxima al sistema lagunar Yavaros. (fig 6 AT)

Los grados de evaporación (fig 7AT) son altos en el transcurso del año y son de aproximadamente 10 veces la precipitación pluvial anual. De hecho excede los 200 mm por mes de Mayo a Octubre, con un valor máximo de 290mm en Junio. Aún en épocas de lluvia la evaporación mensual excede la precipitación pluvial en un factor de 4:1.

Durante 1975-76 la temperatura superficial del agua fue mínima en

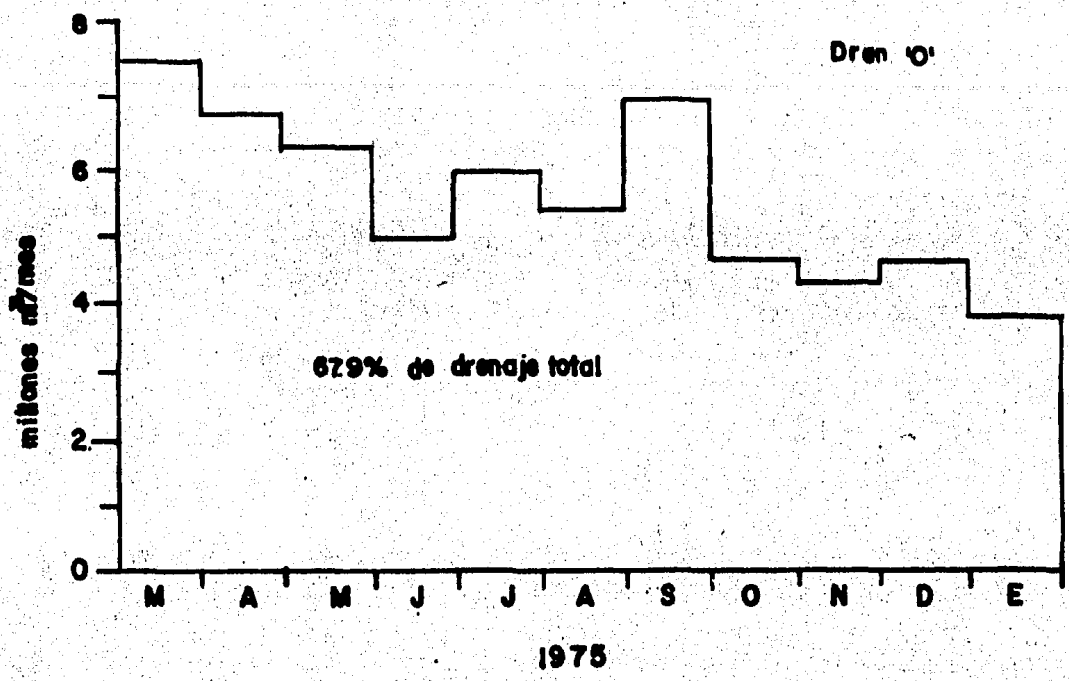


Fig. 5 AT a) Flujo promedio mensual de agua en el dren '0'.

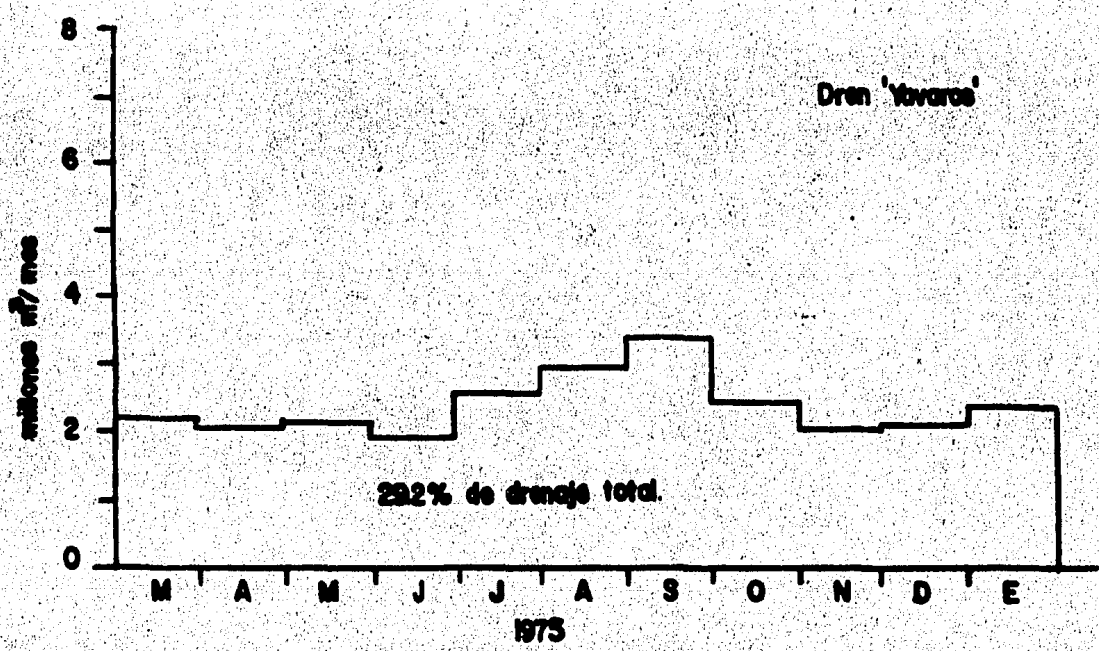


Fig. 5 AT b) Flujo promedio mensual de agua en el dren 'Yavaros'.

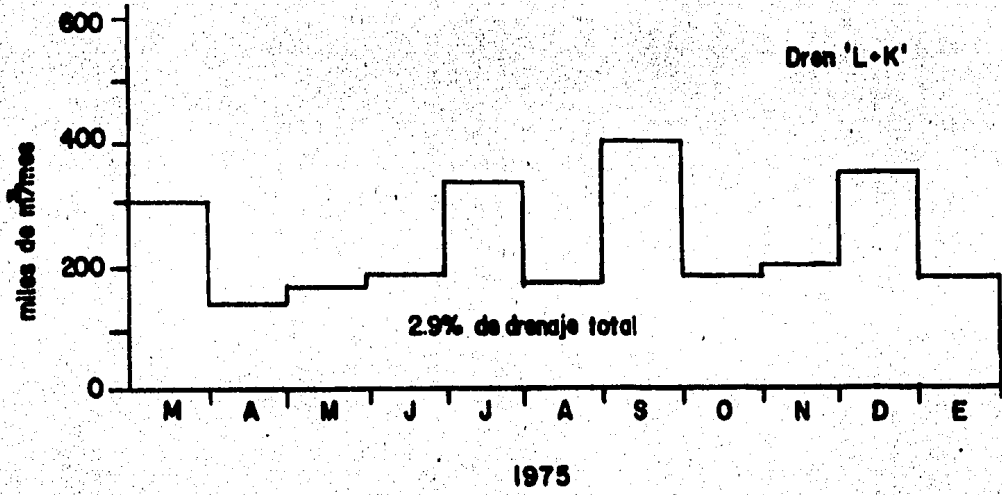


Fig. 5 AT c). Flujo promedio mensual de agua en los drenes 'L + K'.

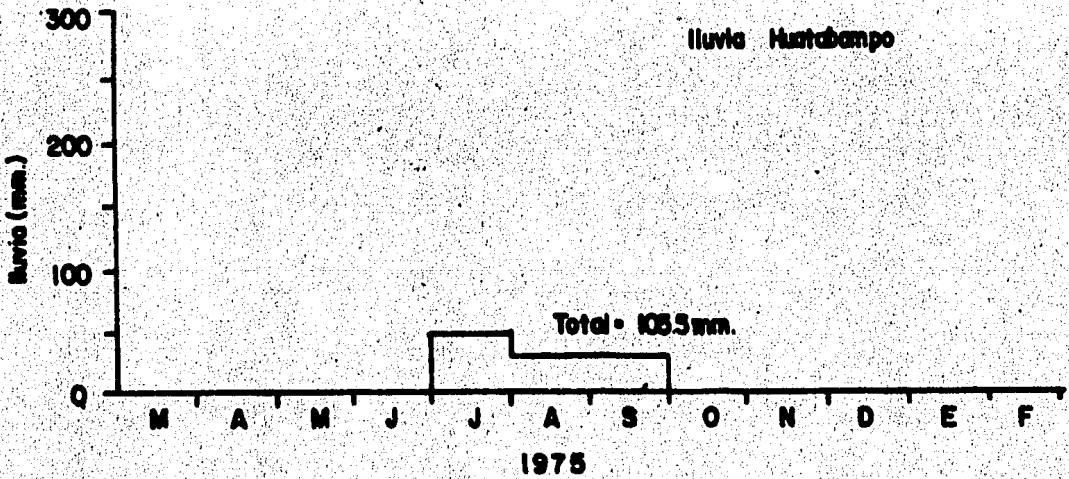


Fig. 6 AT. Promedio mensual de lluvias en Huatabampo durante 1975.

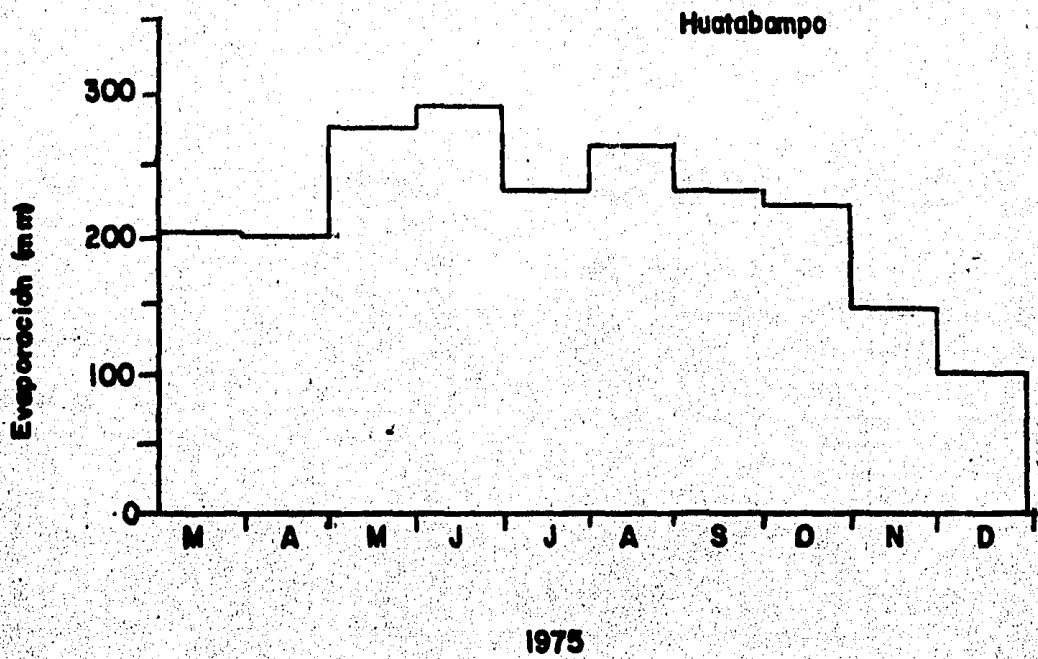


Fig. 7 AT. Evaporación media mensual en Huatabampo, Son. durante 1975.

todas las lagunas en Enero de 1976 y los valores máximos de temperatura fueron los de Agosto y Septiembre de 1975, encontrándose temperaturas máximas hasta de 33.1°C y mínimas hasta de 13.1°C (Ortega, 1976) (fig. 8:AT). En la estación de Huatabampo, la máxima temperatura de aire fue la reportada en Agosto de 1975, de 29.8°C y un mínimo de 16.2°C (fig. 9:AT) en Enero de 1976.

Batimetría.

Las variaciones batimétricas (fig. 10:AT) en el sistema lagunar están en función de la entrada de agua dulce a la laguna, del grado de evaporación y de los cambios de niveles de marea (fig. 11:AT).

En Yavaros, la máxima entrada de agua dulce se efectúa en el verano y coincide con los valores máximos de niveles de marea. La evaporación es importante para controlar la profundidad de las aguas en las áreas donde son relativamente aisladas de la influencia de las mareas.

La profundidad de Yavaros empieza a aumentar en Mayo y alcanza un pico máximo en Septiembre. De Mayo a Junio aumenta gradualmente debido principalmente a mareas.

La laguna de Moroncarit mantiene una profundidad constante, esto puede ser debido a la distancia que tienen con el mar y que no es tan fácil que influyan en ella las mareas. La continua entrada de agua dulce del dren 'O' está compensada por la evaporación.

En cuanto a la turbidez (fig. 12:AT); En el interior de la laguna se consideran 3 áreas (fig. 3:AT), la interior, estaciones 1, 2, 4 y 7, donde se haya la mayor turbidez; la media, estaciones 3, 5, 6 y 8; y la exterior, estaciones 9, 10 y 11 donde se encuentra la menor turbidez; siendo en general más turbio en Verano que en Invierno.

- Laguna Yavaros
- Laguna Moroncarit.
- Laguna Etchoporo

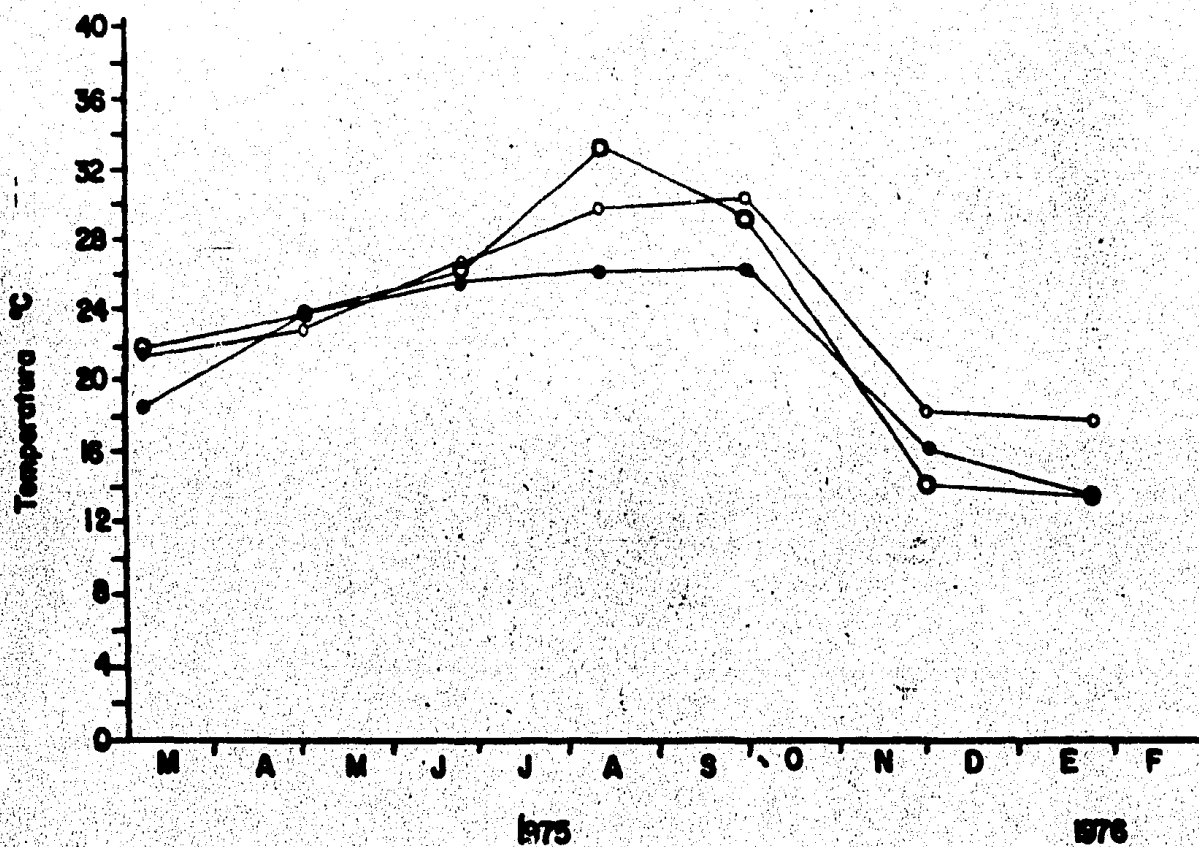


Fig. 8 AT. Cambios en la Temperatura media de las aguas de Yavaros y Moroncarit durante el periodo Marzo de '75 a Enero de '76.

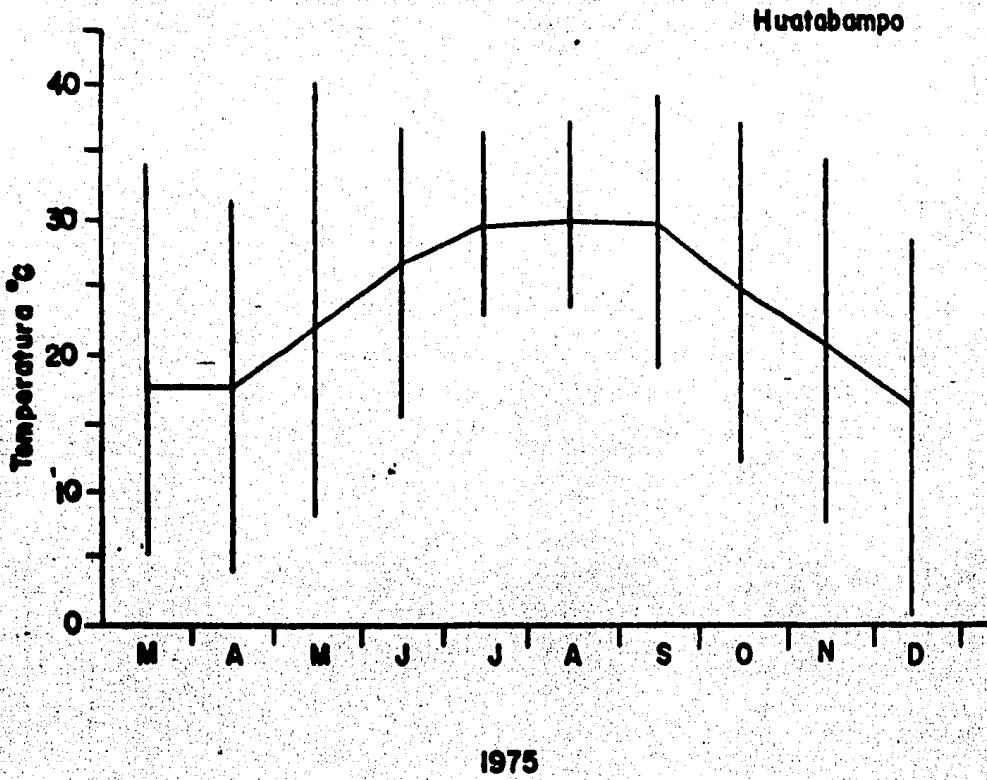


Fig. 9 AT. Temperatura media mensual y Temperatura máxima y mínima en Huatabampo, Son. durante 1975.

- Laguna Yavaros
- △—△ Laguna Morencarit
- Laguna Etchoropo

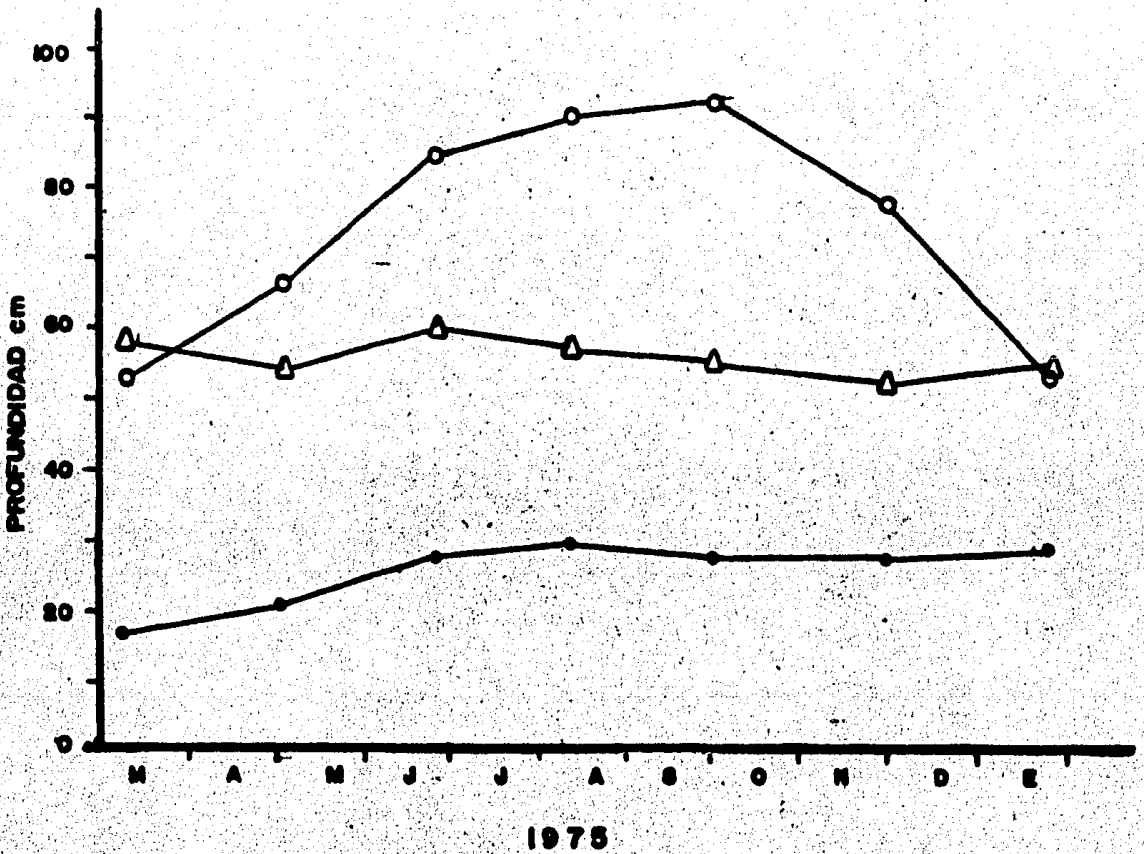


Fig. 10 AT. Cambios estacionales en la profundidad de agua promedio en la laguna de Yavaros, Morencarit y Etchoropo durante el periodo de Marzo de 1975 a Enero de 1976.

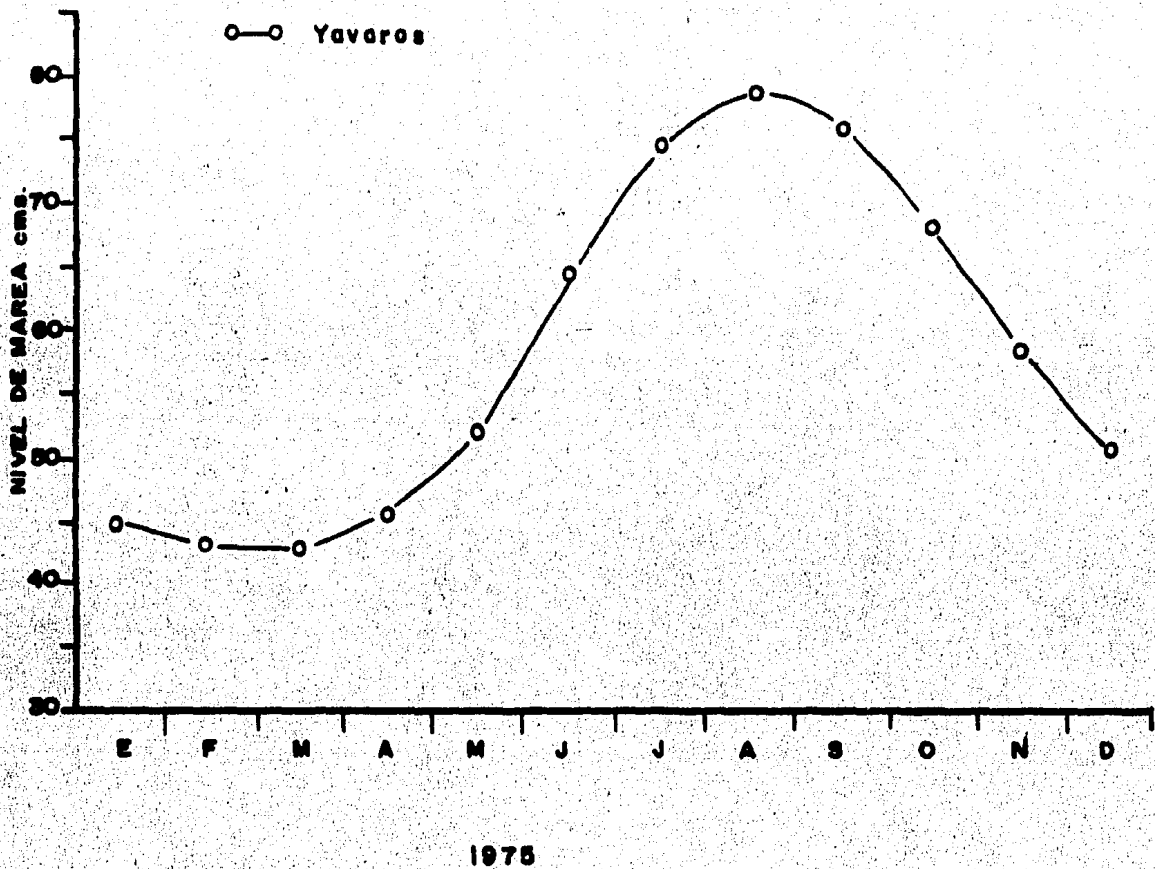


Fig. 11 AT. Variaciones estacionales en los niveles medios de marea en la laguna de Yavaros.

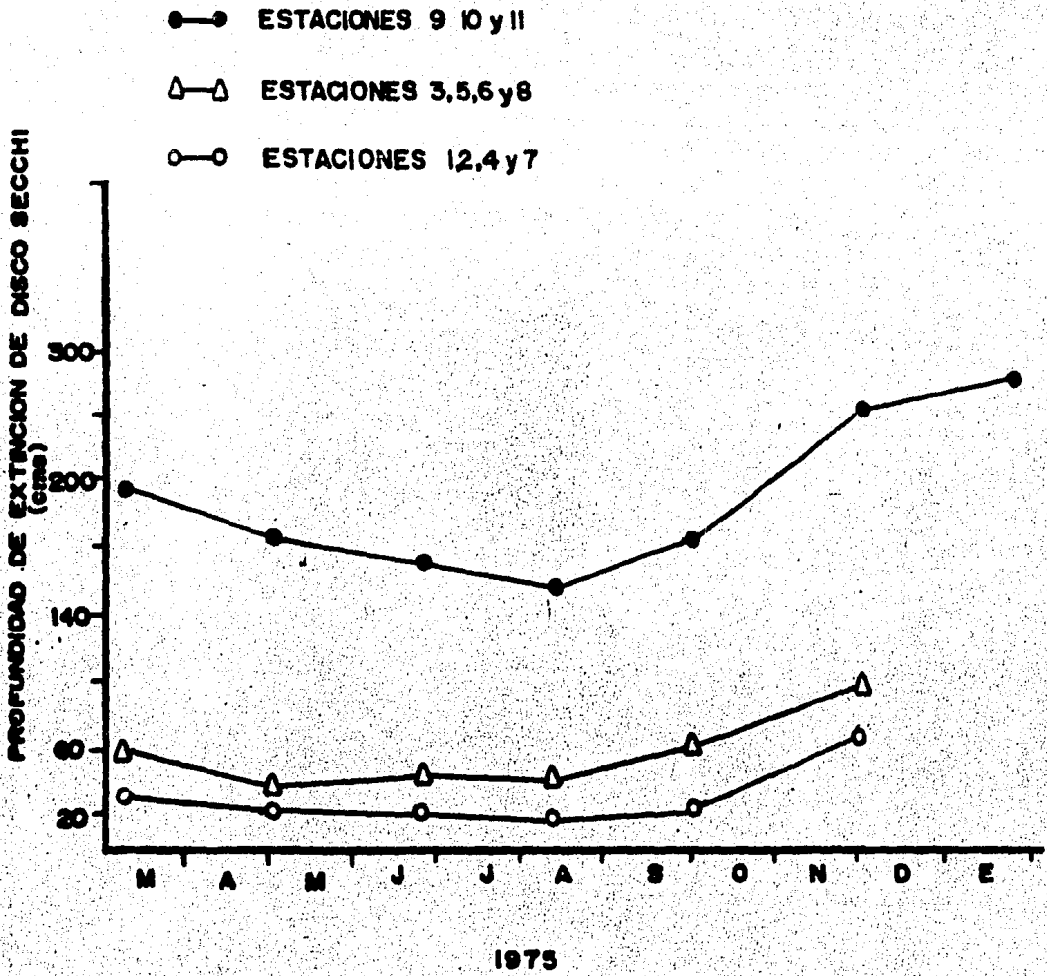


Fig. 12 AT. Cambios estacionales en la medida de turbidez por disco Secchi en la laguna de Vavaros.

Salinidad.

En la laguna de Vavaros la salinidad varía muy poco, siendo aproximadamente 35 ‰ (fig 13), encontrándose valores máximos de 36.9‰ en Junio y mínimo de 33.1‰ en Septiembre, exceptuando la estación número 2 con frecuencia más baja debido a la entrada de agua dulce de los drenes. De la figura se ven valores más altos en el área interior como resultado de una pobre mezcla y alta evaporación. Todas las áreas en la laguna muestran una baja de salinidad durante el mes de Septiembre y alta en Junio, época de mayor evaporación.

En Moroncarit la salinidad es mucho más baja que en Vavaros ya que tiene un promedio de 14.7‰ con un rango de 31.1 ‰ a 8.9‰. La baja salinidad es debido a la entrada de agua dulce del dren '0' .

El estero entre Vavaros y Moroncarit tiene una salinidad intermedia entre ambas lagunas, con un promedio de 27.2‰ (36.0 ‰ en Junio a 21.0‰ en Mayo).

Nutrientes y oxígeno disuelto.

En dichas lagunas es común la supersaturación de oxígeno (fig 14 AT). La concentración de nutrientes disueltos es baja a través del año en las lagunas y muestra pequeñas variaciones en las diferentes épocas del año (Phleger, 1972).

- LAGUNA YAVAROS (interna)
- LAGUNA YAVAROS (media)
- LAGUNA YAVAROS (externa)
- +--+ ESTERO MORONCARIT
- △-△ LAGUNA MORONCARIT

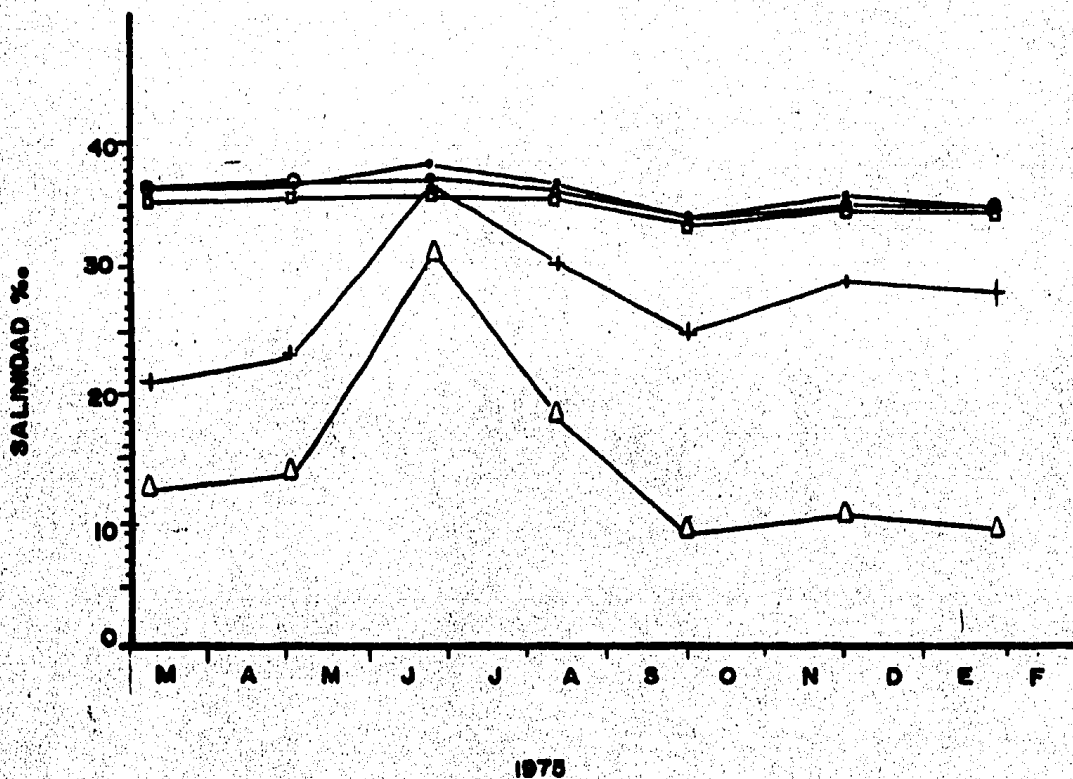


Fig. 13 AT. Salinidad promedio en las lagunas de Yavaros y Moroncarit en el periodo de Marzo de 1975 a Enero de 1976.

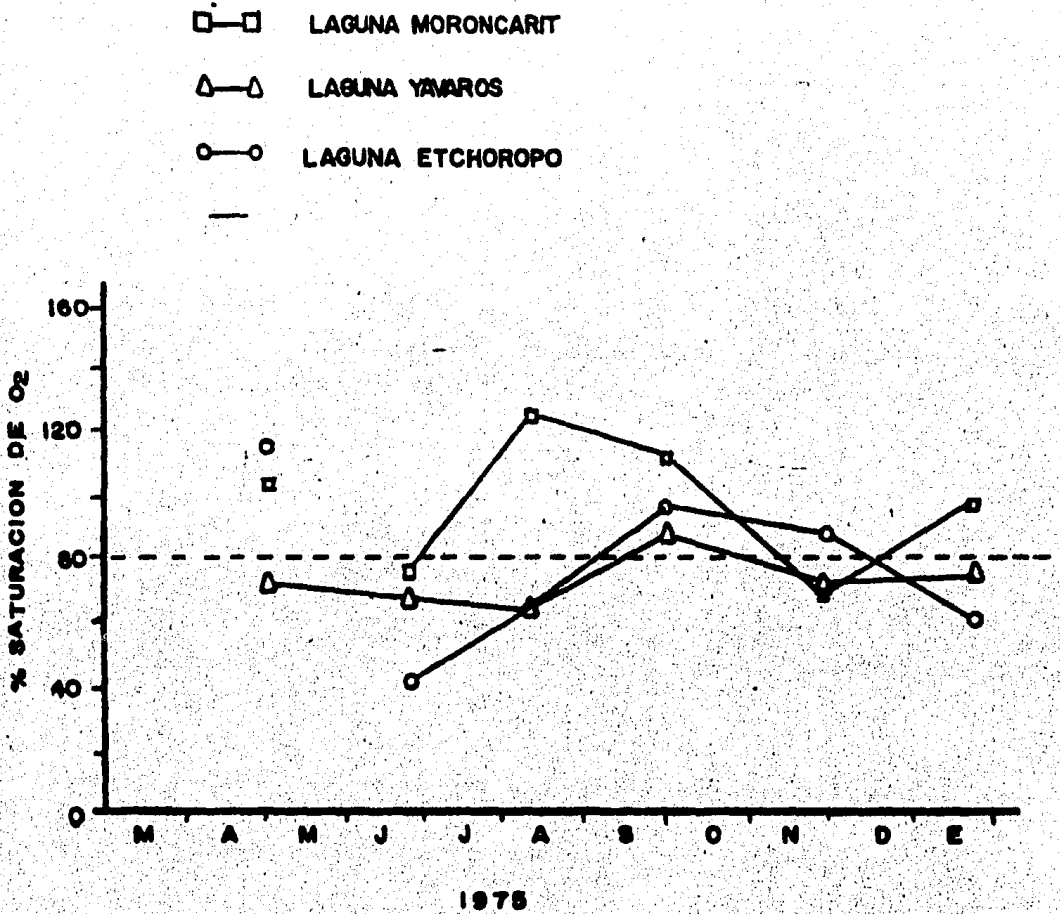


Fig. 14 AT. Variaciones estacionales en el porcentaje de saturación de oxígeno en Yavaros y Moroncarit durante el periodo de Marzo de 1975 a Enero de 1976.

V. PARTE EXPERIMENTAL.

A) Trabajo de campo.

Ubicación de estaciones de muestreo:

Quiriendo evaluar las concentraciones de los pesticidas organoclorados a lo largo de un ciclo anual, se decidió hacer muestreos estacionales (tabla 1) para evaluar el efecto de drenes, evaporación y efecto de mareas.

Por ser los sedimentos un reflejo de los fenómenos que se están llevando a cabo, se decidió medir la concentración de dichos compuestos en estos, para lo cual se estableció una red de estaciones en base a las características del sistema (fig. 1PE).

TABLA 1. Fecha de los viajes de campo efectuados.

No. de viaje.	Fecha
1	15-21 Abril 80
2	14-24 Julio 80
3	20-31 Octubre 80
4	21-28 Enero 81
5	6-14 Abril 81
6	20-30 Julio 81
7	18-29 Octubre 81.

Colecta de muestras. Varios artefactos de muestreo se utilizan para obtener sedimentos de fondo del área a investigar según sea el tipo de sedimento y la profundidad a que se encuentre.

Para este estudio, se utilizó la draga Van Veen, que pesa aproximadamente 74 lb. y es capaz de tomar de 3.2 a 4.8 cm³ de sedimento. A causa de sus mandíbulas, una muestra traída desde considerable profundidad, se obtiene con poca pérdida debido al lavado. (Manual de instrucciones para obtención de datos oceanográficos, 1972).

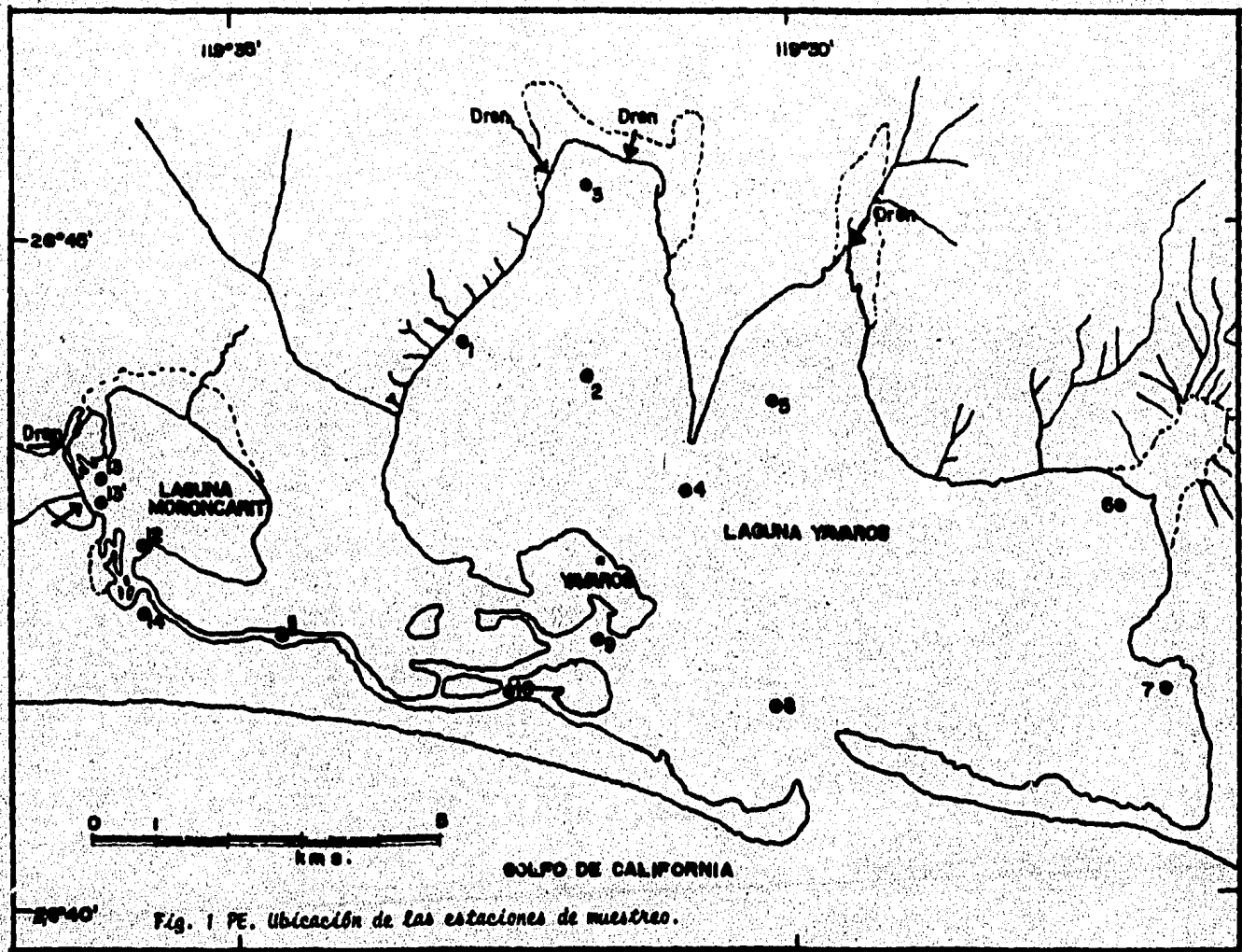


Fig. 1 PE. Ubicación de las estaciones de muestreo.

Preservación. Al tomar la muestra se guarda en frascos de vidrio previamente lavados, se cubren con papel aluminio para evitar la descomposición de los pesticidas por la luz solar, se etiquetan y se congelan de inmediato. Al obtener la muestra, se hace la descripción de la misma así como observaciones del sitio de muestreo.

B) Trabajo de laboratorio.

Procesado inicial de la muestra. Antes de empezar el tratamiento de la muestra es bueno mencionar que debido a la sensibilidad del método, deben evitarse contaminaciones y degradaciones químicas de los pesticidas que puedan interferir en el análisis.

Primeramente se debe evitar el uso de materiales de plástico como polietileno, que pueden introducir trazas de impurezas (Sherma, 1973).

El material de vidrio debe de estar perfectamente lavado por lo que se deben de seguir los siguientes pasos:

- 1) Enjuagar con acetona.
- 2) Se lava con detergente sintético (por ejemplo Alconox) a 50°C o más (Checar que el detergente no es detectado por el detector).
- 3) Enjuagar con agua de la llave caliente.
- 4) Lavar con mezcla crómica a 40-50°C.
- 5) Enjuagar con agua de la llave caliente.
- 6) Enjuagar con agua destilada.
- 7) Enjuagar con acetona.
- 8) Solo antes de usar, enjuagar con el solvente que se va a usar en el análisis (hexano), mientras se tiene que guardar el material para evitar que se ensucie.

Tratamiento de la muestra. Para llevar a cabo dicho análisis se efectúan los siguientes pasos:

a) *Liofilización.*- En esta técnica la muestra es secada por enfriamiento (sublimación del agua) lo cual evita la posible descomposición de los pesticidas por efecto de temperatura.

b) *Determinación de humedad.*- Se determina secando por calentamiento a 105°C una porción de muestra previamente pesada y determinando la diferencia de pesos.

c) *Materia orgánica.*- El método usado para la determinación de materia orgánica en sedimentos consiste en oxidar la materia orgánica usando una solución de dicromato de potasio, el exceso de dicromato de potasio es determinado por titulación con una disolución 0.5 N de sulfato ferroso (Gaudette, 1974).

d) *Extracción.*- Después de que las muestras están secas, se pesan aproximadamente 100 g de sedimento y se procede a la extracción de la muestra con hexano usando un extractor soxhlet, la extracción se efectúa durante 4 horas. Se lleva el extracto a un volumen conocido (A) y de este volumen dependiendo del tipo de muestra se toma una parte alícuota, la cual es purificada.

e) *Determinación de grasas.* Dicha alícuota se evapora a sequedad y el residuo se pesa para obtener la cantidad de grasa.

f) *Evaporación.*- Una vez determinada la cantidad de grasa se evapora el extracto con un sistema Kuderna Danish (que aunado con un sistema de refrigerante hace posible la recuperación del solvente libre de pesticidas) hasta un volumen de 2 ml para efectuar posteriormente la purificación.

g) Purificación.- Se hace usando una columna empacada con 3 g de alúmina por cada 100 mg de grasa encontrados. La alúmina debe de ser activa da a 800°C y parcialmente deactivada con agua (5%). Los hidrocarburos org anoclorados se extráen de la columna de alúmina con hexáno (16 ml) y se vuelve a evaporar con aire hasta 2 ml.

En el transcurso del análisis de la muestra, se pudo observar la pre sencia de azufre por lo que fué necesaria la utilización de una columna de cobre perfectamente limpio. Los hidrocarburos org anoclorados se pasan por la columna y se eluyen con hexano (10 ml), se evapora la muestra nue vamente hasta llegar a 1 ml (con aire) y se procesan en el cromatógrafo de gases. Se inyectaron 1 µl de cada muestra cuatro veces y se sacó pro medio.

Análisis cromatográfico. El aparato empleado fué un cromatógrafo Va rian modelo 2700 equipado con un detector de captura de electrones Ni⁶³.

La cuantificación de los hidrocarburos org anoclorados presentes en las muestras se hizo por medio de un integrador digital Varian CDS 111 aco plado al cromatógrafo y un graficador.

Las condiciones de operación fueron las siguientes:

Temperatura del detector.- 245°C

inyector.- 245°C

La columna.- 185°C

Flujo de nitrógeno.- 46.5 ml/min.

Preparación de la columna.- Se utilizó una columna de silicón DC-200 al 8% sobre Chromosorb W de malla 80/100, empacada en un tubo de vidrio de 6.5 pies y de 3 mm de diámetro interno.

Al soporte se le adiciona la fase líquida con un solvente volátil que ayudará a mojar todo el soporte (el soporte puede ser cloroformo). La cantidad recomendada de solvente para el Chromosorb W, es de 2 ml por gramo de soporte. La fase líquida disuelta en el solvente se adiciona poco a poco al soporte y se mezcla con mucho cuidado para evitar romper las partículas del soporte. Se revuelve lentamente hasta que el solvente se evapora.

Empaque de la columna.- Al tubo de vidrio se le pone un empaque o tapón de fibra de vidrio en uno de los extremos, al otro extremo se le une un embudo y se comienza a agregar el soporte preparado anteriormente. Se hace vibrar la columna con un vibrador manual hasta no dejar ningún espacio en el empaque, posteriormente se tapa la otra entrada y se coloca la columna en el cromatógrafo.

Acondicionamiento de la columna.- Las columnas deben ser acondicionadas por lo menos 2 horas a 25°C arriba de la temperatura máxima a la que va a trabajar la columna pero por debajo de la temperatura máxima límite para la fase líquida. En este trabajo se acondicionó la columna a 250°C por un lapso de 1 a 5 días, con un flujo de gas de 5-10 ml/min.

Purificación del gas de arrastre.- El detector de captura de electrones, requiere de gas acarreador de gran pureza. Los principales contaminantes son oxígeno, agua y compuestos orgánicos volátiles provenientes del regulador de presión, etc. Para eliminar los contaminantes es necesario el uso de filtros de gas acarreador equipados principalmente con una trampa de oxígeno; y para eliminar impurezas orgánicas se usa un filtro de carbono (Gas Chromatography Catalog No. 21).

Todos estos filtros se colocan lo más cerca posible al lugar de la inyección después del regulador de presión. Antes de conectar el gas acarreador deben de limpiarse los tubos de la conexión.

Preparación de estándares.- Se trabajó con pesticidas Varian cuya pureza se comprobó mediante un análisis infrarrojo.

Para la preparación de la curva estándar se preparó primeramente una solución madre con una concentración de 1 mg/ml de hexano y a partir de esta se hicieron las diluciones correspondientes para obtener los diferentes estándares a una concentración dada cada uno. Para trazar la curva estandar se inyecta 1 μ l de las soluciones estandar 4 veces y se saca el promedio de las áreas de cada una.

Se trabajó con hexano Beaker libre de pesticidas y posteriormente con hexano de Merck libre de pesticidas. Se probó la pureza inyectándolo solo y mostró un solo pico cromatográfico.

Después de inyectar la muestra se comparaban tiempos de retención para ver de que pesticida se trataba si es que presentaba alguno.

Para una mayor exactitud en nuestro trabajo fue necesaria la preparación diaria de alguno de los estándares para corregir tiempos de retención y corregir las posibles variaciones en las condiciones del cromatografo.

VI. RESULTADOS Y DISCUSION.

1) Separación cromatográfica.

La resolución de los diferentes pesticidas estudiados en la columna de DC-200 al 8% sobre Chrom W. es satisfactoria como se aprecia en la figura 1 donde se muestra un cromatograma de una mezcla de los siguientes hidrocarburos:

PESTICIDA	CONCENTRACION ($\mu\text{g} / \text{ml}$)	TIEMPO DE RETENCION.
α - BHC	0.19	3:15
β - BHC	0.20	3:40
γ - BHC	0.10	3:78
HEPTACLORO	1.30	6:38
ALDRIN	1.00	8:07
HEPTACLORO-EPOXIDO.	1.24	10:06
DDE	1.28	13:16
DIELDRIN	1.00	14:90
ENDRIN	1.26	16:68
TDE	0.93	19:35
DDT	1.01	25:86

2) Resultados de pesticidas.

Las características de los sedimentos, textura, humedad, contenido de materia orgánica y profundidad de las diferentes estaciones se encuentran reportadas en la tabla I.

Las concentraciones de los hidrocarburos organoclorados está expresada en $\mu\text{g}/\text{Kg}$ base seca en la tabla II.

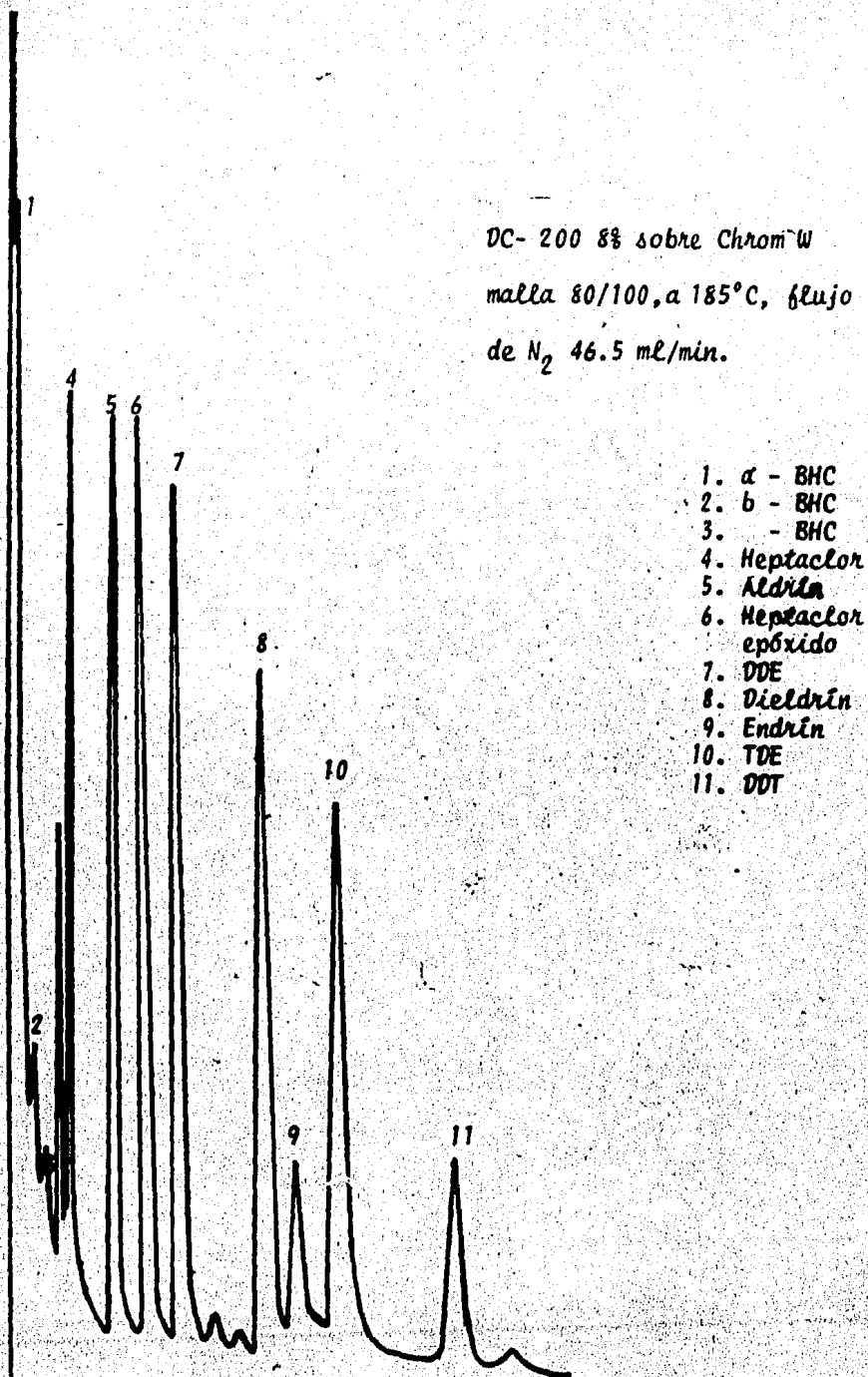


Fig. 1. Chromatograma de pesticidas organoclorados.

TABLA I. Características de los sedimentos, textura, humedad, contenido de materia orgánica y profundidad de las diferentes estaciones.

I. Enero 80, II. Julio 80 III. Octubre 80, IV. Enero 81, V. Abril 81, VI. Julio 81, VII. Octubre 81.

PUNTO DE MUESTREO	DESCRIPCION TEXTURAL	% HUMED	% MAT.ORG.	PROF. (m).	PUNTO DE MUESTREO	DESCRIPCION TEXTURAL	% HUMED	% MAT. ORG.	PROF. (m)
1 I	ARCILLA LIMOSA	31.15	0.47	0.15	2 I	ARENA FINA	28.98	0.27	1.5
1 II	LIMO ARENOSO	34.03	0.289	1.10	2 II	LIMO ARENOSO	38.26	0.219	1.7
1 III	ARENA FINA	21.81	0.25	0.5	2 III	ARENA FINA	28.58	0.42	1.7
1 IV	ARENA MEDIA	36.59	0.38	0.6	2 IV	ARENA FINA	32.49	0.47	1.2
1 V	+	+	+	+	2 V	+	+	+	+
1 VI	ARENA GRUESA	35	+	0.4	2 VI	ARENA CON LIMO	36	+	2.0
1 VII	ARENA CON LIMO	25.86	+	0.7	2 VII	LODO ARENOSO	35.28	+	2.5
3 I	ARCILLA	48.48	2.22	0.50	4 I	ARENA FINA	23.23	0.102	0.5
3 II	LODO	37.71	1.274	0.50	4 II	ARENA	28.85	0.229	1.4
3 III	LODO	44.67	1.06	0.60	4 III	ARENA	26.15	0.36	1.2
3 IV	LODO	51.99	0.99	0.50	4 IV	ARENA MEDIA	29.72	0.21	1.4
3 V	+	+	+	+	4 V	+	+	+	+
3 VI	LODO	35.00	+	0.30	4 VI	ARENA MEDIA	38.00	+	1.5
3 VII	LODO	50.31	+	1.00	4 VII	ARENA	29.37	+	1.5
5 I	LIMO ARENOSO	57.13	0.39	0.80	6 I	ARENA LIMOSA	26.55	0.20	0.50
5 II	LIMO	29.47	0.385	0.50	6 II	LIMO	37.01	0.716	0.50
5 III	LODO ARENOSO	34.80	0.85	1.40	6 III	LIMO	49.20	0.82	0.30
5 IV	LODO ARENOSO	55.82	0.70	0.40	6 IV	LODO	46.53	1.03	0.40
5 V	+	+	+	+	6 V	+	+	+	+
5 VI	ARENA MEDIA	39.00	+	0.80	6 VI	LODO ARCILLOSO	43.00	+	0.40
5 VII	LODO	+	+	2.00	6 VII	LODO ARCILLOSO	+	+	0.90

TABLA 1. Continuación.

PUNTO DE MUESTREO	DESCRIPCION TEXTURAL	% HUMED	% MAT. ORG	PROF. (m)	PUNTO DE MUESTREO	DESCRIPCION TEXTURAL	% HUMED	% MAT. ORG.	PROF. (m)
7 I	ARENA LIMOSA	47.33	0.570	0.3	8 I	ARENA FINA	28.09	0.104	4.0
7 II	LODO	30.99	0.468	0.4	8 II	ARENA GRUESA	41.96	0.148	6.0
7 III	ARENA MEDIA	26.59	0.400	0.4	8 III	ARENA GRUESA	35.58	0.310	6.5
7 IV	LIMO ARENOSO	29.99	0.590	1.0	8 IV	ARENA GRUESA	25.04	0.190	10.0
7 V	+	+	+	+	8 V	+	+	+	+
7 VI	LODO	40.00	+	1.4	8 VI	ARENA GRUESA	38.00	+	7.0
7 VII	LIMO ARENOSO	+	+	1.2	8 VII	ARENA GRUESA	+	+	9.0
9 I	LIMO ARENOSO	31.21	0.120	2.0	10 I	ARENA LIMOSA	31.38	0.490	1.7
9 II	LIMO ARENOSO	26.93	0.457	0.6	10 II	ARENA	30.27	0.113	2.0
9 III	ARENA FINA	28.75	0.350	1.0	10 III	ARENA FINA	28.62	0.150	3.0
9 IV	ARENA FINA	32.36	0.450	1.0	10 IV	ARENA FINA	32.97	0.440	2.0
9 V	+	+	+	+	10 V	+	+	+	+
9 VI	ARENA MEDIA	39.00	+	0.8	10 VI	ARENA MEDIA	29.00	+	1.3
9 VII	ARENA LIMOSA	+	+	1.0	10 VII	ARENA MEDIA	+	+	2.4
11 I	ARENA LIMOSA	29.46	0.310	2.3	12 I	ARCILLA LIMOSA	33.26	0.285	0.5
11 II	ARENA FINA	23.78	0.290	3.0	12 II	ARENA LIMOSA	28.51	0.345	0.3
11 III	LODO ARENOSO	36.74	0.470	2.5	12 III	LODO ARENOSO	28.62	0.380	1.5
11 IV	ARENA LIMOSA	58.10	1.150	2.3	12 IV	LODO ARENOSO	42.17	1.030	0.3
11 V	+	+	+	+	12 V	+	+	+	+
11 VI	ARENA FINA	25.00	+	1.5	12 VI	ARENA FINA	21.00	+	1.0
11 VII	ARENA MEDIA	+	+	3.0	12 VII	ARENA LIMOSA	+	+	1.5

TABLA 1. Continuación.

PUNTO DE MUESTREO	DESCRIPCIÓN TEXTURAL	% HUMED	% MAT. ORG.	PROFUNDIDAD. (m)
13 I	ARCILLA	38.64	0.600	0.4
13 II'	ARENA GRUESA	27.73	0.386	0.4
13 III'	LODO	39.98	0.840	0.2
13 IV	+	+	+	+
13 V	+	+	+	+
13 VI	ARCILLA	19.18	+	0.1
13 VII	ARCILLA	+	+	0.3
14 VI	LODO	25.21	+	1.0
14 VII	LODO	+	+	1.2

TABLA II. Concentración de hidrocarburos organoclorados en sedimentos ($\mu\text{g}/\text{Kg}$ calculos en base seca) correspondientes a los viajes I. Enero 80, II. Julio 80, III. Octubre 80, IV. Enero 81, V. Abril 81, VI. Julio 81, VII. Octubre 81.

ESTACION	BHC	HEPTACLORO	ALDRIN	HEPTACORO EPOXIDO.	DIELDRIN	ENDRIN	DDT Total.
1 I	=	-	-	-	0.467	-	1.40
1 II	0.03	-	-	-	-	-	-
1 III	1.38	-	-	-	-	-	0.15
1 IV	4.79	-	-	-	-	-	-
1 V	+	+	+	+	+	+	+
1 VI	1.10	-	-	-	-	-	1.51
1 VII	-	-	-	-	-	-	0.75
2 I	-	-	-	-	0.560	-	-
2 II	-	-	-	-	-	-	-
2 III	-	-	-	-	-	-	-
2 IV	-	1.40	-	-	-	-	0.39
2 V	+	+	+	+	+	+	+
2 VI	0.28	-	-	-	-	-	0.59
2 VII	-	0.32	-	-	-	-	-

- . No se detectó concentración
 + . No se tiene dato.

TABLA II. Continuación.

ESTACION	BHC	HEPTACLORO	ALDRIN	HEPTACLORO EPOXIDO	DIELDRIN	ENDRIN	DDT Total
3 I	0.865	-	-	tr.	0.332	-	1.39
3 II	-	-	-	-	-	-	-
3 III	0.21	0.62	-	0.96	4.970	-	2.08
3 IV	+	+	+	+	+	+	+
3 V	+	+	+	+	+	+	+
3 VI	0.86	-	-	-	-	-	1.43
3 VII	+	+	+	+	+	+	+
4 I	-	-	-	-	0.300	-	-
4 II	0.57	-	-	-	-	-	1.83
4 III	-	-	-	-	0.140	-	0.91
4 IV	+	+	+	+	+	+	+
4 V	+	+	+	+	+	+	+
4 VI	3.13	-	-	-	-	-	3.70
4 VII	tr.	-	-	-	-	-	0.83
5 I	-	-	-	-	0.455	-	-
5 II	-	-	-	-	-	-	-
5 III	0.13	-	-	0.03	-	-	5.98
5 IV	1.46	1.98	-	-	-	-	0.70
5 V	-	4.07	-	-	0.03	-	-
5 VI	0.31	-	-	-	-	-	0.05
5 VII	-	-	-	0.02	0.11	-	-

TABLA 11. Continuación.

ESTACION	BHC	HEPTACLORO	ALDRIN	HEPTACLORO EPOXIDO	DIELDRIN	ENDRIN	DDT Total.
6 I	0.10	-	-	tr.	0.085	-	0.49
6 II	0.25	0.01	-	-	-	-	0.13
6 III	-	3.02	-	-	1.140	-	1.05
6 IV	2.67	0.035	-	-	0.350	-	-
6 V	0.05	-	-	0.009	-	-	-
6 VI	tr.	-	-	-	-	-	0.68
6 VII	1.95	0.04	-	-	-	-	0.48
7 I	0.137	-	-	-	0.107	-	tr.
7 II	-	-	-	-	-	-	-
7 III	1.46	-	0.1	0.055	-	1.68	0.62
7 IV	-	-	-	-	-	-	-
7 V	-	-	-	-	0.02	-	-
7 VI	0.67	0.091	0.1	-	-	-	-
7 VII	1.21	0.41	-	-	-	-	1.34
8 I	-	-	-	0.05	0.10	-	0.14
8 II	-	-	-	-	-	-	-
8 III	4.89	-	-	-	-	-	-
8 IV	+	+	+	+	+	+	+
8 V	-	-	-	-	-	-	0.71
8 VI	1.15	-	-	-	-	-	-
8 VII	3.83	-	-	-	-	-	0.88
tr. traza.							

TABLA 11 . Continuación.

ESTACION	BHC	HEPTACLORO	ALDRIN	HEPTACLORO EPOXIDO	DIELDRIN	ENDRIN	DDT Total.
9 I	-	-	-	-	tr	-	-
9 II	-	-	-	-	-	-	-
9 III	0.31	-	-	-	-	-	0.17
9 IV	10.45	-	-	-	-	-	8.52
9 V	1.51	0.71	-	0.02	-	-	1.40
9 VI	-	2.66	1.85	-	-	-	1.91
9 VII	+	+	+	+	+	+	+
10 I	-	-	-	-	-	-	-
10 II	0.96	0.90	0.61	0.31	-	-	0.82
10 III	5.39	-	-	-	-	-	-
10 IV	4.88	-	0.10	0.11	-	-	-
10 V	+	+	+	+	+	+	+
10 VI	-	-	-	-	-	-	1.16
10 VII	0.10	0.06	-	-	-	-	0.74
11 I	-	-	-	-	-	-	-
11 II	-	-	-	-	-	-	-
11 III	0.17	-	-	-	-	-	-
11 IV	5.55	-	0.57	0.13	-	2.49	0.67
11 V	+	+	+	+	+	+	+
11 VI	1.18	-	-	-	0.52	-	2.96
11 VII	1.59	0.76	0.03	-	1.04	-	3.67

TABLA II. Continuación.

ESTACION	BHC	HEPTACLORO	ALDRIN	HEPTACLORO EPOXIDO	DIELDRIN	ENDRIN	DDT Total.
12 I	-	-	-	-	0.26	-	-
12 II	2.52	-	-	-	0.35	-	0.14
12 III	-	-	-	-	3.1	-	-
12 IV	3.61	3.17	-	-	3.67	-	3.31
12 V	3.81	5.06	-	4.29	5.85	-	7.62
12 VI	-	0.15	-	-	0.11	-	0.62
12 VII	+	+	+	+	+	+	+
13 I	0.17	0.25	-	tr.	0.43	-	1.10
13'II	0.29	-	-	-	-	-	1.18
13 III	4.11	5.41	-	-	-	-	-
13 IV	2.23	-	0.01	-	-	-	0.52
13'IV	-	-	0.22	0.03	0.01	-	7.48
13 V	0.76	-	-	-	-	-	-
13 VI	-	-	-	-	1.72	-	-
13 VII	+	+	+	+	+	+	+
14 VI	-	-	-	-	0.95	-	-
14 VII	+	+	+	+	+	+	+

tr. = traza ; - = No se detectó concentración. ; + = No se tiene dato.

La dinámica del sistema lagunar de Yavaros juega un papel determinante en la concentración de los pesticidas organoclorados en sedimentos, los patrones de salinidad observados en el sistema lagunar reflejan el efecto de los ríos, drenes agrícolas y la influencia del mar. En la figura 13 AT. se muestran las variaciones de salinidad del sistema lagunar de Yavaros por un periodo anual (Ortega 1976). La laguna de Yavaros tiene una salinidad uniforme de aproximadamente 35 ‰, con esto se puede observar que está fuertemente influenciado por el mar. En la laguna de Moroncarit, en general, la influencia de los drenes agrícolas es mayor, exceptuando Junio donde la salinidad aumenta debido a la gran influencia marina.

Los valores más altos observados de los pesticidas fueron: para BHC de 10.45 ppm, Heptacloro 5.4 ppm, Aldrín 1.85 ppm, Heptacloro epóxido 4.29 ppm, Dieldrín 5.85, Endrín 2.49 ppm y DDT 7.62 ppm.

En general las concentraciones más altas de Hidrocarburos organoclorados se encontraron en los meses de Enero y Abril. Es explicable una disminución general de la concentración de pesticidas en los meses de Junio-Julio, donde la influencia marina predomina sobre la influencia de los canales. La precipitación no tiene un papel importante ya que en general es escasa.

Los valores más altos están en la estación 9 debido a la baja profundidad. La estación 13 por estar ubicada frente a un dren agrícola muy importante, se esperaba que tuviera valores altos de pesticidas y únicamente durante el cuarto viaje (Enero de 1981) se encontraron valores más altos que los del resto del sistema. En la estación 12 se encontró pesticidas en todas las muestras con valores más altos en el mes de Enero, esto demuestra la gran influencia del dren '0'.

El contenido de materia orgánica de las muestras de sedimento en la laguna de Yavaros se mantiene aproximadamente constante (1-2.8%) exceptuando la estación 5 donde se observan valores más altos (1-2.2%). No obstante se trató de encontrar una correlación de materia orgánica y la concentración de hidrocarburos organoclorados, se puede apreciar que la concentración de materia orgánica es importante pero aparentemente las características de la dinámica del sistema son las que determinan la concentración de hidrocarburos organoclorados. Así, en general en la estación 3 encontramos una concentración más alta de hidrocarburos organoclorados que el resto de las estaciones, la estación 5 presenta una concentración de materia orgánica baja (0.39%) y en ella no se detectan concentraciones de hidrocarburos, y al subir la concentración de materia orgánica (0.85%) se midieron valores apreciables de DDT (5.98 ppm); sin embargo, hay estaciones donde a pesar del contenido apreciable de materia orgánica no se detectan hidrocarburos organoclorados; por ejemplo, la estación 3 en la Laguna de Yavaros donde con un contenido de materia orgánica de (1.27%) en el segundo viaje (Julio 80) no se detectan pesticidas.

Encontramos que dentro de los pesticidas más empleados tenemos el α -BHC, el γ -BHC, Dieldrín, TDE y DDT, ya que se encuentran persistentemente aunque en cantidades aparentemente no altas, el Aldrín y el Endrín se encontraron en muy pocas muestras. Se observa que debido a la influencia tan grande que representa el mar para las lagunas, las concentraciones de pesticidas, se mantienen bajas ya que en las diferentes épocas del año, donde el nivel del mar sube, la laguna recupera su baja concentración de estos contaminantes que había perdido en épocas de alta evaporación, llevándose el mar constantemente una cantidad de pesticidas que sería muy alta en el transcurso del tiempo si ahí se concentrara.

VII. CONCLUSIONES.

- En la laguna de Yavaros, Sonora, se encontró la presencia de los siguientes pesticidas: DDT, TDE, DDE, Dieldrin, BHC, Heptacloro, Heptacloro-epóxido, y en ocasiones Endrin, siendo los más comunes el TDE (menos tóxico que el DDT) y el BHC (con una elevada actividad insecticida).

- No se pudo observar una correlación clara entre la concentración de pesticidas y el contenido de materia orgánica tal como lo reporta Weber (Weber, 1972).

- Las estaciones ubicadas frente a los drenes tienen concentraciones comparativamente altas aunque se ve que hay cambios importantes al variar la época del año dado que la evaporación en esta zona es alta, el volumen de los drenes varía y el uso de insecticidas es mayor en una determinada época del año.

- En el presente trabajo se pudo observar que como los pesticidas organoclorados se encuentran en concentraciones bajas su determinación requiere técnicas especiales, teniendo en la cromatografía de gases un método ideal para su análisis ya que es una técnica de separación fina y de alta sensibilidad. Es esencial hacer notar lo importante que resulta el Detector de captura de electrones por su gran capacidad de respuesta ante estos compuestos con afinidad electrónica.

- Comparando los resultados con los datos encontrados en la Laguna de Huizache y Caimanero (Sinaloa, México) se pudo observar claramente que es mayor el efecto de evaporación y transporte aéreo, ya que el área de Huizache y Caimanero es una zona con un ciclo de evaporación-precipitación muy marcado lo que incrementa la introducción de pesticidas de la atmósfera al

sistema lagunar (información personal, Virginia Zamora), y por lo tanto da como resultado una mayor concentración de estos contaminantes en dicha laguna.

- Comparativamente con otras zonas estudiadas, se observa que la concentración de pesticidas está dentro de los rangos encontrados en otras zonas (Tabla 1). (West, 1976).

Tabla 1. Residuo de compuestos organoclorados en sedimentos de sistemas marinos.

Procedencia	Residuos de DDT (ppb)	Residuos de dieldrín (ppb)
Bahía de N.Y. USA.	0.05 - 120	
Lagunas costeras de México (Golfo de Méx. y mar Caribe).	0.3 - 2.27	0.12 - 0.60
Lag. costeras del NW de México.	0.06 - 26.41	0.05 - 0.56

Debido a la tendencia acumulativa de los pesticidas organoclorados y a su alta toxicidad, es de vital importancia que se continúen realizando estudios de monitoreo de estos compuestos sobre todo en cuerpos de aguas lagunas como Yavaros donde su alta producción camaronera puede ser afectada por la presencia de estos compuestos como resultado de la alta actividad agrícola realizada en el área.

VII. BIBLIOGRAFIA.

Ayala, A., et al., 1970. Informe final de los trabajos contratados en los planes piloto Escuinapa-Yavaros. Inst. Biol. Univ. Nal. Autón. México. (Reporte Técnico)

Ayala, A., et al., 1980. Anales del Centro de Ciencias del Mar y Limnología. Univ. Nal. Autón. México.

Brooks, G.T., 1974. Chlorinated insecticides Vol I. Technology and Application CRC Press. USA.

Butler, P.A., Residues in Fish, Wildlife and Estuaries. Pesticides Monitoring Journal., 6, 4, 1973. USA.

Calvin G.J. 1973. Chemistry, Man, and Environment Charge. Canfield Press Sn. Fco. USA.

Denes, A. Investigation of Chlorinated Hidrocarbon Residues in animal and Vegetable fats. Year-Book of Pesticides Nutrition, 1967.

Faust. A.D., 1972. Fate of Organic Pesticides in the aquatic Environment. Advances in Chemistry series 111., Am. Chem. Society. USA.

Gas Chromatography Catalog no. 21 Varian. International Edition USA.

Gaudette H. E. y W.R. Flight, 1974. An inexpensive titration method for the determination of organic carbon in recent sediments. Jour. Sed. Petrology, 44, 249-253.

Goldberg, D.E., 1976. The Health of the Oceans. The UNESCO Press. Paris.

Gunther, F.A. y Jeppson, L.R., Insecticidas modernos y la producción mundial de Alimentos. 1a. Ed. Cia Editoria Continental, S.A. México, 1962.

Gutiérrez Pontón J. 1981. Monografía. Estudio monográfico de la determinación de algunos pesticidas en cereales por cromatografía de gases. Tesis UNAM.

Guzmán Bucio E., 1978. *Determinación de insecticidas organoclorados en leche materna*. Tesis. UNAM.

Karger, B., et al., 1976. *An Introduction to separation Science*. Wiley & Sons. Willey-Interscience Pub.

Hammarstrand, K., 1976, *Gas Chromatographic analysis of pesticides*. Varian Associates, USA.

Lehninger, A.L., 1981. *Bioquímica*. Ed. Omega, S.A., ESPAÑA.

Manual de instrucciones para la obtención de datos oceanográficos. 1972. Armada Argentina, Servicio de Hidrología Naval. 3a. Edición. Argentina.

Mc. Nair. and Banelli, E.J., 1969. *Basic Gas Chromatography*, Varian aerograph. 5a. Edición. USA.

Meyers et al., *Manual de Farmacología Clínica*. 3a. Edición, Ed. El manual moderno, S.A., 1977.

Miller, M.W., and Berg, G. G., 1972. *Chemical Fallout. Current Research on Persistent Pesticides*. Charles C. Thomas Publisher. USA.

Moriarty F., 1975. *Organochlorine insecticides. Persistent Organic Pollutants*. Academic Press. London.

Ortega, A. A. and R.R. Stephenson, 1976. *Some Aspects of the hydrography and hydrochemistry of the Yavaros and Huizache-Caimanero Lagoon Complexes in North-West México.*, Centro de Ciencias del Mar y Limnología. UNAM. (Reporte Técnico).

Phleger, F.B. and Ayala-Castañares, A., 1972. *Ecology and development of two coastal lagoons in north west México*. An. Inst. Biol. Univ. Nat. Autón. México, Ser. Cienc. del Mar y Limnol. 43, 1, 1-20.

Sherma, J., 1973. *Chromatographic analysis of pesticide residues*. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*.

Snyder- Wiky., 1975. *Introduction to modern Liquid Chromatography.*

Thompson, J. R., 1971., *Analysis of Pesticides Residues in Human and Environmental Protection Agency.*

Weber, J. B., 1972. *Interaction of organic pesticides with particulate matter in aquatic and soil systems. Fate of organic pesticides in the aquatic environment advances in chemistry series 111. American Chemical Society Washington, D.C.*

West, L., *Pesticides as Contaminants. Arch Environ Health* 9, 626-631
1964.

West R.H., Hatcher P.G. and Atwood D.K., 1976. *Polychlorinated biphenyls and DDT's in sediments and sewage sludge of the New York Bight. In: NOAA. Environmental Research Laboratories. Internal Report.*

Zweig, G., 1972. *Analytical Methods for pesticides and plant growth regulators. VI Gas Chromatographic analysis. Academic Press. USA.*