

00578



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA
DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO

DETERMINACION SIMULTANEA DE PLAGUICIDAS
CARBAMATOS EN MUESTRAS DE ACUIFEROS
PROVENIENTES DE UNA ZONA AGRICOLA

T E S I S

PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRA EN CIENCIAS QUIMICAS
(QUIMICA AMBIENTAL)

P R E S E N T A :
MARISELA BERNAL GONZALEZ



MEXICO, D. F.

2000



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.

JURADO ASIGNADO

Presidente: Dr. Rafael Villalobos Pietrini
Vocal: Dra. Evangelina Camacho Frías
Secretario: Dra. Luz Elena Vera Ávila
Primer suplente Dr. Alfonso Durán Moreno
Segundo suplente M. en C. Francisco Rojo Callejas

Este trabajo se desarrolló en el Programa de Ingeniería Química Ambiental y Química Ambiental (PIQAYQA) laboratorio 301, 302 Conj "E". Con el apoyo de la DGAPA (proyecto IN101397), del CONACyT (proyecto 3038P-N9607) y del proyecto GTZ-UNAM.



Asesor del tema:

Dra Martha Patricia García Camacho

Sustentante:



Marisela Bernal González

AGRADECIMIENTOS

Agradezco el apoyo económico para la realización de este trabajo a.

DGAPA a través del proyecto **DGAPA in101397**,
CONACyT por medio del proyecto **3038P-N9607**,
IMP mediante el proyecto **FIES-96F48-VI**,
al Dr. Bertram Nagel y la GTZ

A la Dra. Carmen Durán de Bazúa por su ayuda para la realización de este proyecto

A la Dra. Martha Patricia García Camacho por su valioso apoyo y su asesoría en la realización de este trabajo

Al Dr. Rodrigo González Enríquez por la ayuda brindada en el muestreo de la zona de estudio

Índice

	Pg
Abstrac	
Resumen	1
1. Introducción	2
1.1. Objetivos	5
2. Generalidades	5
2.1 Características generales del área de estudio	6
2.2 Usos de Plaguicidas en la región	16
2.3 Características de los plaguicidas de estudio	19
2.3.1 Carbamatos	21
2.4 Contaminación del agua por plaguicidas	22
2.5. Normatividad	26
2.6 Metodos analíticos para la determinación de plaguicidas	27
2.7 Preconcentración en línea acoplado a la CLAR	30
2.7.1 Parámetros fundamentales de la EFS	34
3. Desarrollo experimental	
3.1 Equipos y reactivos	38
3.1.1 Preparación de disoluciones estándar de plaguicidas	40
3.1.2. Estudio de la estabilidad de las soluciones: análisis por CLAR con detección por espectroscopia de absorción en el UV	40
3.2. Metodología	40
3.2.1. Análisis por CLAR con detección por espectroscopia de absorción en el UV	41

3 2 1.1	Determinación de longitud de onda óptima para la detección	41
3 2.1 2	Selección de la composición de la fase móvil	41
3 2 1.3	Linealidad, precisión y límites de detección del sistema cromatográfico	42
3 2 2	<i>Optimización de la preconcentración</i>	42
3 2 2.1.	Descripción del montaje experimental para el acoplamiento del sistema cromatográfico y el sistema de preconcentración	43
3 2.2 2	Rendimientos de extracción	43
3 2 3.	Análisis por CLAR con detección de derivados fluorescentes	45
3 2.3.1.	<i>Selección de la composición de la fase móvil</i>	45
3 2 3 2	Linealidad, precisión y límites de detección del sistema cromatográfico	45
3 2 3 3	Descripción del instrumento de derivación post-columna	46
3 4	Muestra	46
3 4 1.	Análisis de muestras provenientes del Valle del Yaqui	49

4. Resultados y Discusión

4 1.	Análisis por CLAR con detección por espectroscopia de absorción en el U.V	50
4 1 1.	Estudio de la estabilidad de las soluciones	50
4 1.2	Determinación de la longitud de onda óptima para la detección	51
4.1.3	Selección de la composición de la fase móvil	51
4.1.4.	Linealidad, precisión y límites de detección del sistema cromatográfico	55
4 1.5.	Optimización de la preconcentración	57
4.2.	Análisis por CLAR con detección de derivados fluorescentes	59
4.2.1.	Selección de composición de la fase móvil	59

4 2.2. Linealidad, precision y limites de detección del sistema cromatográfico	60
4 3. Análisis de muestras provenientes del Valle del Yaqui, Sonora	64
5. Conclusiones	72
6. Bibliografía	74
7. Lista de figuras	78
8. Lista de tablas	79
Anexos	80
Anexo 1 Estructura y propiedades fisicoquímicas de los plaguicidas estudiados	
Anexo 2 Espectros de absorción en la región ultravioleta de los plaguicidas en estudio	
Anexo 3 Curvas de calibración en tres medios para el análisis por CLAR con detección de derivados fluorescentes	
Anexo 4 Cromatogramas de las muestras estudiadas	

Resumen

La intensa actividad agrícola y la constante aplicación de plaguicidas y fertilizantes han sido ampliamente reconocidas como fuentes de contaminación del agua, ya que estos compuestos pueden provocar daños aún en concentraciones muy bajas. En el caso particular del valle del Yaqui, zona altamente agrícola, los nitratos y los plaguicidas tienen una posibilidad alta de contaminar los mantos acuíferos. Por esta razón, el presente trabajo se llevo a cabo en esa zona y se realizó una evaluación sobre la presencia de 16 plaguicidas de la familia de los carbamatos (aldicarb, aldicarb sulfona, aldicarb sulfóxido, aminocarb, baygón, bentiocarb, carbofurano, 3-hidroxicarbofurano, carbarilo, desmetifán, metiocarb, metomilo, tiodicarb, oxamilo, pirimicarb y profán) Para su determinación se utilizó el método propuesto por la Agencia Protectora del Ambiente de los Estados Unidos de América (EPA) 531.1, que utiliza la cromatografía de líquidos de alta resolución (CLAR) con detección de derivados fluorescentes o (CLAR) con arreglo de diodos y detección ultravioleta, acoplando en línea una extracción en fase sólida (EFS), usando una precolumna de 13 x 4.6 mm i.d. empacada con sílica C18. En la zona en estudio se analizaron un total de 16 muestras de aguas superficiales y subterráneas. De ellas, dos contenían los plaguicidas metiocarb y 3-hidroxicarbofurano en concentraciones de 5.4 y 18 ppb por adición patrón, respectivamente.

Abstract- A preliminary study about the presence of carbamate pesticides such as aldicarb, aldicarb sulfone, aldicarb sulfoxide, aminocarb, baygon, benthocarb, carbofuran, 3-hydroxycarbofuran, carbaryl, desmedipham, methiocarb, methomyl, thiodicarb, oxamyl, pirimicarb and protham was made in ground and superficial waters from an agricultural zone of the Yaqui Valley located in the northwest of Mexico. Trace determination was made by liquid chromatography (LC) with post-column fluorescence detection (EPA method 531.1) or LC-diode array UV detection couple on line to a solid-phase extraction (SPE) system by using a 13 x 4.6 mm i.d. precolumn packed with a C18 silica. Quantitation of pesticides in the samples was made by the standard addition method finding levels of contamination for methiocarb of 5.4 µg/L in a groundwater sample and for 3-hydroxycarbofuran of 18 µg/L in a superficial water sample. This study provides the bases for a future monitoring program in the zone and surroundings.

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

Uno de los retos más grandes que enfrenta la sociedad actual es la contaminación de acuíferos por compuestos orgánicos. Este problema, que ha sido puesto en evidencia apenas en los últimos 20 años, ha revolucionado tanto las técnicas analíticas como los sistemas de muestreo. Gran parte del problema recae en que muchos de los contaminantes son compuestos tóxicos, mutagénicos o carcinogénicos en concentraciones del orden de partes por billón o partes por trillón. La Agencia Protectora del Ambiente en EEUA (EPA-USA, Environmental Protection Agency) ha identificado aproximadamente 129 contaminantes orgánicos e inorgánicos de alto riesgo y han sido clasificados en 65 clases (Barceló, 1993). La selección se ha hecho con base en su conocida o supuesta acción carcinogénica, mutagénica y tóxica. Algunos de estos compuestos son: Arsénico, selenio, bario, cadmio, cromo, plomo, mercurio, plata, benceno, etilbenceno, compuestos halogenados y plaguicidas, siendo estos últimos compuestos usados masivamente en la agricultura y en las campañas de salud pública.

Los plaguicidas son muy importantes en cuanto a la mejora de la producción agrícola y al control de enfermedades. Sin embargo, su uso constante y a gran escala ocasiona daños a corto y largo plazos en la salud de la población expuesta directa e indirectamente (efectos tóxicos, mutagénicos, teratogénicos y cancerígenos, etc). También, causan problemas ambientales tales como la contaminación de suelo y del agua de lagos y ríos; su persistencia en el suelo y los fenómenos de filtración, provocan que se encuentren presentes inclusive en las aguas subterráneas antes consideradas como químicamente "puras". Además, muchos de ellos presentan una gran capacidad de acumulación en los organismos vivos, provocando que su concentración aumente progresivamente a lo largo de las cadenas tróficas, fenómeno conocido como bioamplificación.

La existencia de todos estos problemas exige la creación de normas muy estrictas para su control en los medios acuáticos naturales y en el agua para consumo humano. En los países desarrollados, basándose en criterios como toxicidad, persistencia y toneladas de

aplicación por año, se han establecido listas de plaguicidas prioritarios para controlar en el ambiente. Además, considerando las necesidades de evaluar el impacto ambiental de estos productos, se han organizado programas para su vigilancia y monitoreo. De esta manera, se ha podido evaluar su capacidad de lixiviación, su movilidad y su probabilidad de aparición en las aguas subterráneas.

Desafortunadamente, estos estudios aún no han sido efectuados para todos los plaguicidas, muchos de ellos polares, difíciles de preconcentrar y analizar. Además, la dificultad para su seguimiento aumenta cuando estos compuestos se transforman en otros productos (metabolitos o productos de degradación), por lo general más polares, y a veces más tóxicos que los compuestos progenitores (Miles, 1991).

Por otra parte, en países en vías de desarrollo como México, este tipo de programa no ha sido aún establecido, a pesar de que es en ellos en donde se corren los mayores riesgos de contaminación ambiental, a causa de la laxitud en las legislaciones en materia de registro, en los permisos de uso y en los niveles de tolerancia exigidos, así como en la deficiente evaluación del impacto de los plaguicidas en la naturaleza. También, un factor que favorece la contaminación, es la falta de educación de los habitantes con relación a las buenas prácticas en el manejo de los plaguicidas y en el mantenimiento del equilibrio ecológico.

De acuerdo con el un informe publicado por la EPA-USA, se usaron en 1985, un total de 5×10^8 kg de plaguicidas en ese país. Algunos de estos plaguicidas han sido detectados en aguas subterráneas en diferentes regiones de EEUA (Aharonson, 1982). Recientemente se ha reportado que el agua para beber y la subterránea en la Unión Europea puede estar contaminada con varios plaguicidas, con niveles que varían desde $0.01 \mu\text{g/L}$ a más de $0.1 \mu\text{g/L}$. Esta última es la establecida como máxima permitida para consumo humano por la Dirección de Agua para Beber de la Comisión de la Unión Europea (CEC-DWD) (Fielding y col., 1992).

Esta contaminación debe prevenirse ya que el agua subterránea se utiliza para consumo humano en el 90% de las comunidades rurales. En suma, más de la mitad de las ciudades del mundo necesitan agua subterránea para sus necesidades diarias (Barceló, 1993).

Los plaguicidas organoclorados, como el DDT, ampliamente utilizados en las décadas pasadas, han sido restringidos y prohibidos a causa de su alta persistencia y potencial de bioacumulación. En su lugar se han introducido plaguicidas como los organofosforados y los carbámicos, menos persistentes y más fácilmente degradables por diferentes vías. Estos compuestos, a pesar de su ventaja sobre los organoclorados, presentan una toxicidad aguda muy alta; también pueden originar productos de degradación aún más peligrosos y sus efectos a largo plazo en los organismos aún no se conocen bien.

En México, existe un control ambiental muy deficiente, a pesar de que todos los diferentes tipos de plaguicidas antes mencionados son usados masivamente. Las normas y las legislaciones existentes sólo consideran a los plaguicidas organoclorados y algunos herbicidas cuyo uso se remonta a bastante tiempo atrás (Diario Oficial de la Federación, 1991)

Por el contrario, los plaguicidas organofosforados y los carbámicos no tienen ningún control oficial. Esto es debido, por una parte, a la lentitud en la actualización de las leyes y, por otra parte, a que es muy difícil encontrar laboratorios que tengan montadas las metodologías analíticas conocidas y validadas internacionalmente para el análisis de contaminantes y, mucho menos, que desarrollen nuevos métodos analíticos para los productos recientemente introducidos, ya que el campo de los plaguicidas es muy dinámico.

Justificación

La contaminación de las fuentes de agua subterránea de cualquier lugar y, en particular, del Valle del Yaqui, es una seria preocupación desde el punto de vista de salud, economía y conservación de los recursos naturales, ya que aún cuando es un recurso renovable, puede convertirse en no utilizable y atentar en contra del desarrollo sustentable de la región; asimismo, el estudio de la presencia de plaguicidas y de otros compuestos en agua subterránea, es esencial para conocer la calidad de las mismas.

Por otra parte, las aguas subterráneas del valle del Yaqui representan principalmente una reserva estratégica para el caso de sequía, dado el uso que actualmente se les da, por lo que es recomendable cuidar no solo su cantidad sino también su calidad.

Por estas razones en el presente trabajo se pretende desarrollar los objetivos que, a continuación, se describen:

1.1 Objetivos

- Montar en el laboratorio el método EPA 531.1, para el análisis de plaguicidas carbámicos en donde se utiliza la cromatografía de líquidos de alta resolución (CLAR) con detección de derivados fluorescentes.
- Utilizar también una detección por espectroscopía de absorción UV para plaguicidas que no formen derivados fluorescentes.
- Efectuar una preconcentración en fase sólida en línea de los plaguicidas en estudio
- Aplicar la metodología analítica a la determinación de trazas de los plaguicidas en muestras de acuíferos provenientes del Valle del Yaquí, Sonora; zona altamente agrícola y susceptible de ser contaminada.

2. Generalidades

El uso de plaguicidas en los suelos, en los últimos años ha traído como consecuencia una optimación en la producción agrícola, pero también ha contribuido al aumento de la contaminación de los ecosistema debido principalmente a la persistencia de éstos en los diferentes medios (agua, suelo, alimentos), ya sea como metabolitos o compuestos sin degradar.

Dentro del panorama de la contaminación ambiental, se considera como un renglón muy importante el estudio de los suelos, ya que estos contribuyen indirectamente a la contaminación del agua, por disolución de los residuos de plaguicidas existentes por el agua de lluvia o bien por la integración de contaminantes a plantas o productos de consumo humano, con las consecuentes implicaciones que de esto se derivan (Uribe-Velazco, 1973).

Por lo tanto, es necesario conocer las características geográficas, en especial las edafológicas e hidrológicas de la zona de estudio escogida, así como la vulnerabilidad hacia la contaminación.

Por estas razones en el presente trabajo se pretende desarrollar los objetivos que, a continuación, se describen:

1.1 Objetivos

- Montar en el laboratorio el método EPA 531.1, para el análisis de plaguicidas carbámicos en donde se utiliza la cromatografía de líquidos de alta resolución (CLAR) con detección de derivados fluorescentes.
- Utilizar también una detección por espectroscopía de absorción UV para plaguicidas que no formen derivados fluorescentes
- Efectuar una preconcentración en fase sólida en línea de los plaguicidas en estudio
- Aplicar la metodología analítica a la determinación de trazas de los plaguicidas en muestras de acuíferos provenientes del Valle del Yaqui, Sonora; zona altamente agrícola y susceptible de ser contaminada.

2. Generalidades

El uso de plaguicidas en los suelos, en los últimos años ha traído como consecuencia una optimización en la producción agrícola, pero también ha contribuido al aumento de la contaminación de los ecosistemas debido principalmente a la persistencia de éstos en los diferentes medios (agua, suelo, alimentos), ya sea como metabolitos o compuestos sin degradar.

Dentro del panorama de la contaminación ambiental, se considera como un renglón muy importante el estudio de los suelos, ya que estos contribuyen indirectamente a la contaminación del agua, por disolución de los residuos de plaguicidas existentes por el agua de lluvia o bien por la integración de contaminantes a plantas o productos de consumo humano, con las consecuentes implicaciones que de esto se derivan (Uribe-Velazco, 1973).

Por lo tanto, es necesario conocer las características geográficas, en especial las edafológicas e hidrológicas de la zona de estudio escogida, así como la vulnerabilidad hacia la contaminación.

2.1 Características generales del área de estudio

Localización geográfica

El valle del Yaqui es una planicie costera con una extensión aproximada de 2,500 km² que se localiza en la región sur del Estado de Sonora, México, abarcando parcialmente los municipios de Guaymas, San Ignacio, Río Muerto, Bacum, Caleme, Etchojoa, Benito Juárez y Navojoa. Está situado entre los paralelos 26° 45' y 27° 33' de latitud norte y los meridianos 109° 30' y 110° 37' de longitud oeste. Colinda al SE con el valle del Mayo, al NW con el valle de Guaymas, al SW con el Golfo de California y NE con la Sierra Madre Occidental.

En el valle del Yaqui se encuentra el Distrito de Riego del río Yaqui, zona que concentra las actividades económicas de la región destacándose, entre otras, la agricultura con aproximadamente 220,000 hectáreas de riego. Es en esta área donde, por llevarse a cabo prácticas de agricultura intensiva y de explotación de agua subterránea, se han efectuado estudios que permiten tener datos para realizar una caracterización hidrogeológica de la zona a estudiar

Clima

El clima predominante de la región es, según la clasificación de Köppen, muy seco y cálido; con temperatura media anual de 23°C, alcanzando máxima extrema de 47°C en el verano y mínima extrema de 0 a 5°C en el invierno y humedad deficiente en todas las estaciones del año, con 58% de humedad relativa anual. La precipitación media anual es de 300 mm, variando de menos de 200 mm en la costa, a aproximadamente 400 mm en el pie de las montañas, mientras que la evaporación media anual alcanza los 2,600 mm (INEGI, 1997).

Hidrografía

La corriente principal en el valle del Yaqui es el río Yaqui que tiene una longitud, hasta su desembocadura en el mar, de 850 km. La superficie de la cuenca es de 71,452 km², de los cuales 4,000 se ubican sobre los estados de Arizona y Nuevo México en los Estados Unidos de América, de la superficie restante, una cuarta parte se encuentra en el Estado de

Chihuahua y tres cuartas partes en el Estado de Sonora. Los principales afluentes son los ríos Bavispe, Papigochic, Haros, Moctezuma, Sahuaripa, Chico Tecoripa y el arroyo El Sahuaral. Su escurrimiento medio anual es de 2,944 millones de metros cúbicos, que son captados en tres grandes presas denominadas: “La Angostura”, “El Novilo” y “El Oviachic”, siendo esta última de donde se provee al Distrito de Riego del río Yaqui.

La presa “El Oviachic” o “Alvaro Obregón” dispone de dos tomas, la toma alta desemboca al Canal Principal Alto y la toma baja alimenta una planta hidroeléctrica que desfoga al cauce del río Yaqui, el cual tiene la derivada de Jecatari que da lugar al Canal de las Colonias Yaquis y la derivada de Hornos que forma el Canal Principal Bajo. En el valle del Yaqui se encuentra también, aunque de mucho menor importancia, el arroyo Cocoraque, una corriente intermitente que nace en el Municipio de Rosario, con una cuenca de captación de aproximadamente 1,800 km², que se origina en la parte alta de la sierra y se interna al valle del Yaqui a la altura del poblado Fundición entre Cd Obregón y Navojoa, atraviesa el Distrito de Riego del río Yaqui para desembocar en la Bahía de Tóbari. A lo largo de su recorrido cuenta con un gran número de diques de obras de contención, las cuales influyen en su escurrimiento y dentro del distrito de riego es utilizado como dren agrícola.

Suelos

Los suelos del valle del Yaqui son de origen aluvial y de textura variable, con grupos de textura bien definidos en la parte central y en la porción conocida como “Río Muerto”. Los suelos de la parte central y el oriente del Valle son de textura pesada y media (arcilla, migajón y franco) (SARH/INIA, 1984). En la Figura 2.1 se puede apreciar un mapa detallado de los tipos de suelo presentes en el valle del Yaqui.

Topografía

La topografía del valle en su mayor parte es plana, con una altitud de 0 a 60 metros sobre el nivel del mar y una pendiente de 1.5 metros por kilómetro, dirigida del Noreste hacia el (mar) Suroeste. En la Figura 2.2 puede observarse un mapa de la topografía del valle del Yaqui.

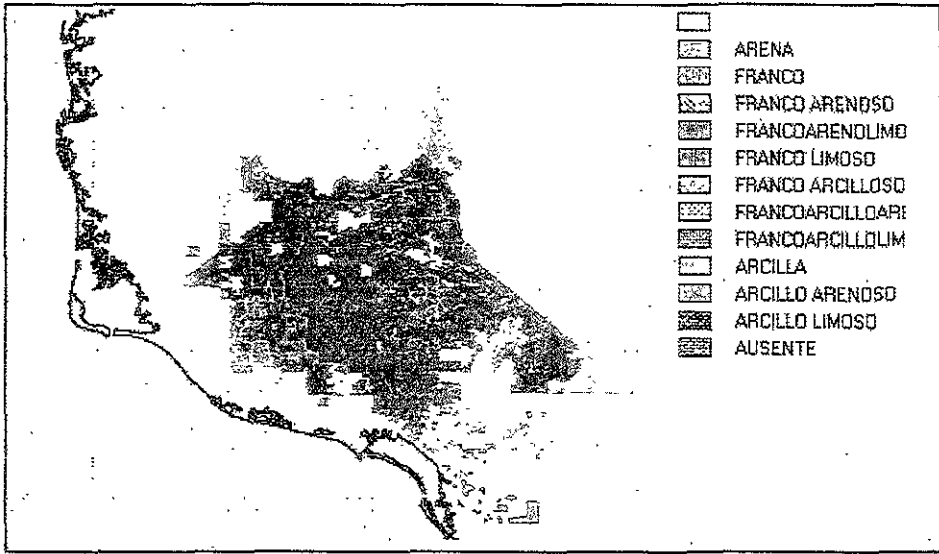


Figura 2.1 Tipos de suelos del valle del Yaqui (CNA, sin fecha).



Figura 2.2 Topografía del valle del Yaqui (Sociedad de Usuarios del Distrito de Riego Rio Yaqui, sin fecha).

Geología

Estatigrafía. La estatigrafía del valle del Yaqui se puede considerar en tres fases principalmente, que a continuación se describen.

Primera fase: existe una deposición del material sedimentario de textura gruesa y espesor variable y la estructura es de un depósito lenticular graduado no cementado que tiende a acuñarse hacia los márgenes de la cuenca, que varían desde cantos rodados hasta gravas.

En las porciones iniciales del valle se determina, mediante seccionamiento transversal, el espesor de los sedimentos que destacan sobre roca volcánica (Andesitas, Tobas). Pero se desconoce esto al acercarse a la línea de costa. Este estrato es muy permeable y se considera como uno de los principales productores del acuífero, por sus características hidrogeológicas se califica a este estrato como de los mejores acuíferos del valle.

Segunda fase la deposición se presenta muy variada ya que se incrementa el transporte de sedimentos hacia la cuenca por parte de las corrientes continentales, se presenta un acumulamiento en medio lacustre o entrada de mar hacia la cuenca, la alternancia de los estratos en esta fase es muy variada y compleja, estructuralmente se tienen depósitos de material de textura gruesa, el cual es proporcionado por las altas montañas aledañas que se encuentran en un periodo de alta erosión

Durante esta deposición, las corrientes continentales siguen transportando grandes cantidades de materiales que varían desde gravas finas hasta arcillas, que ocasionalmente se identifican como estratos de lutitas. La estructura que presentan estos materiales es una alternancia de paquetes que se intercalan lenticularmente; el proceso de sedimentación de muestra indica que, longitudinalmente a la línea de costa se tuvieron una retención de materiales de textura gruesa, los cuales no lograron ser transportados hasta la parte más profunda de la cuenca. En esta parte más profunda, se observa que la composición es de materiales con textura fina como la gravilla, arena y arcilla, con predominio de estas dos últimas, lo cual sugiere que esta deposición se llevó a cabo en un medio lacustre.

La composición granulométrica de los estratos va desde arcilla pura, arcilla arenosa, paquetes de arena y grandes paquetes de cantos rodados y gravas. Al final de esta fase, la acumulación de este sedimento logra sepultar parte de las sierras bajas del Este de la cuenca.

Las condiciones de permeabilidad van desde mediana a buena, es buena hacia la parte norte del acuífero. La parte central presenta pequeños lentes con permeabilidad media, considerada ésta para los paquetes arcilloarenosos con poca gravilla, lo cual sugiere un semiconfinamiento en la parte central del acuífero para esta fase.

Tercera fase: continúa la deposición de sedimentos, el transporte de material con textura gruesa tiende a desaparecer y predomina una composición bastante desordenada, muy mal clasificada, que indica la presencia de grandes avenidas fluviales continentales y períodos de receso de esas corrientes; junto con esta fase existe una pequeña actividad volcánica, que crea intercalación de derrames laváticos (tipo basáltico y andesico) que se encuentran presentes en los márgenes de la sierra.

La distinción principal de esta fase es la presencia de material calichoso y gran abundancia de limo, que se presentan desde los márgenes de la sierra hasta la transición que liga con la línea de costa.

En esta fase se puede distinguir una zona de infiltración en la parte Norte del acuífero, aledaña a las sierras existentes, en las cuales se presenta un aglomerado en el cauce del río Yaqui, al que se puede considerar como un conductor permeable entre la superficie y los estratos acuíferos (Canales y Díaz, 1986)

Vulnerabilidad del agua subterránea

La evaluación de la vulnerabilidad hacia la contaminación se basa en la propiedad intrínseca del sistema de agua subterránea que depende de su sensibilidad a los impactos naturales y/o humanos (Ubra y Zaporozac, 1994). Ésta se determinó siguiendo el método DRASTIC, un modelo contador de puntos desarrollado para la EPA (EPA/600/2-87/035) por Aller y col. (1987), que consiste en emplear factores hidrogeológicos “mapeables” que afectan el movimiento del agua subterránea hacia, a través y fuera de un área. Los factores empleados son siete, mencionados a continuación en idioma inglés y ordenados con el fin de formar el acrónimo DRASTIC

Depth to water	Profundidad al agua	D
Recharge (Net)	Recarga neta	R

Aquifer media	Medio acuifero	A
Soil media	Medio edáfico (Suelo)	S
Topography	Topografía	T
Impact of the vadose zone media	Impacto del medio de la zona vadosa	I
Conductivity (Hydraulic)	Conductividad hidráulica	C

Cada uno de los parámetros utilizados para evaluar posee un intervalo natural, al cual se le asignan los valores de 1 a 10 y además, a cada parámetro le es dado un peso relativo de 1 a 5; el parámetro más significativo es 5 y el menos es 1.

La ponderación se realizó para contaminantes en general y para plaguicidas empleados en la agricultura. Los pesos relativos pueden verse en las Tablas 1 y 2. Los pesos son constantes y no deben ser modificados.

El resultado final da para cada ambiente hidrogeológico un índice obtenido a partir de la siguiente ecuación

$$DrDw + RrRw + ArAw + SrSw + TrTw + IrIw + CrCw = \text{Índice DRASTIC}$$

Donde: r = Valor de intervalo

w = Peso

De la ecuación anterior y con cada uno de los valores asignados a cada parámetro, se obtiene que los índices de vulnerabilidad del agua subterránea del valle del Yaqui para contaminantes en general, varían desde 65 hasta 196 (Figura 2.3) y para contaminación por plaguicidas varían desde 88 hasta 222 (Figura 2.4) En el trabajo de Encinas (1998); se pueden consultar los mapas que concentran los valores asignados a cada uno de los parámetros.

Los resultados presentados en las Figuras 2.3 y 4 indican las zonas donde el agua subterránea es más vulnerable a ser contaminada, apoyando así el desarrollo equilibrado de las actividades productivas. El índice DRASTIC resultante de un área, no tiene ningún significado intrínseco, sólo tiene utilidad cuando se le compara con otro índice DRASTIC generado para otra área; de tal modo que el índice DRASTIC más alto indica una mayor vulnerabilidad a la contaminación.

Tabla 1. Peso asignado a los factores DRASTIC para contaminantes en general

FACTOR		PESO
Profundidad al agua	D	5
Recarga	R	4
Acuífero	A	3
Suelo	S	2
Topografía	T	1
Impacto de la zona vadosa	I	5
Conductividad hidráulica	C	3

Tabla 2. Peso asignado a los factores DRASTIC para plaguicidas empleados en la agricultura

FACTOR		PESO
Profundidad al agua	D	5
Recarga	R	4
Acuífero	A	3
Suelo	S	5
Topografía	T	3
Impacto de la zona vadosa	I	4
Conductividad hidráulica	C	2

Es importante recordar que los índices DRASTIC para contaminantes en general y para plaguicidas no pueden ser comparados entre sí, para una misma área. El índice DRASTIC de plaguicidas generado en una área, sólo puede ser comparado con otro índice DRASTIC generado para plaguicidas en otra área y así determinar en cuál de éstas las aguas subterráneas tienen mayor vulnerabilidad.

Los mapas son de gran utilidad en este trabajo ya que permiten realizar la mejor selección de la zona de muestreo (Figura 2.5).

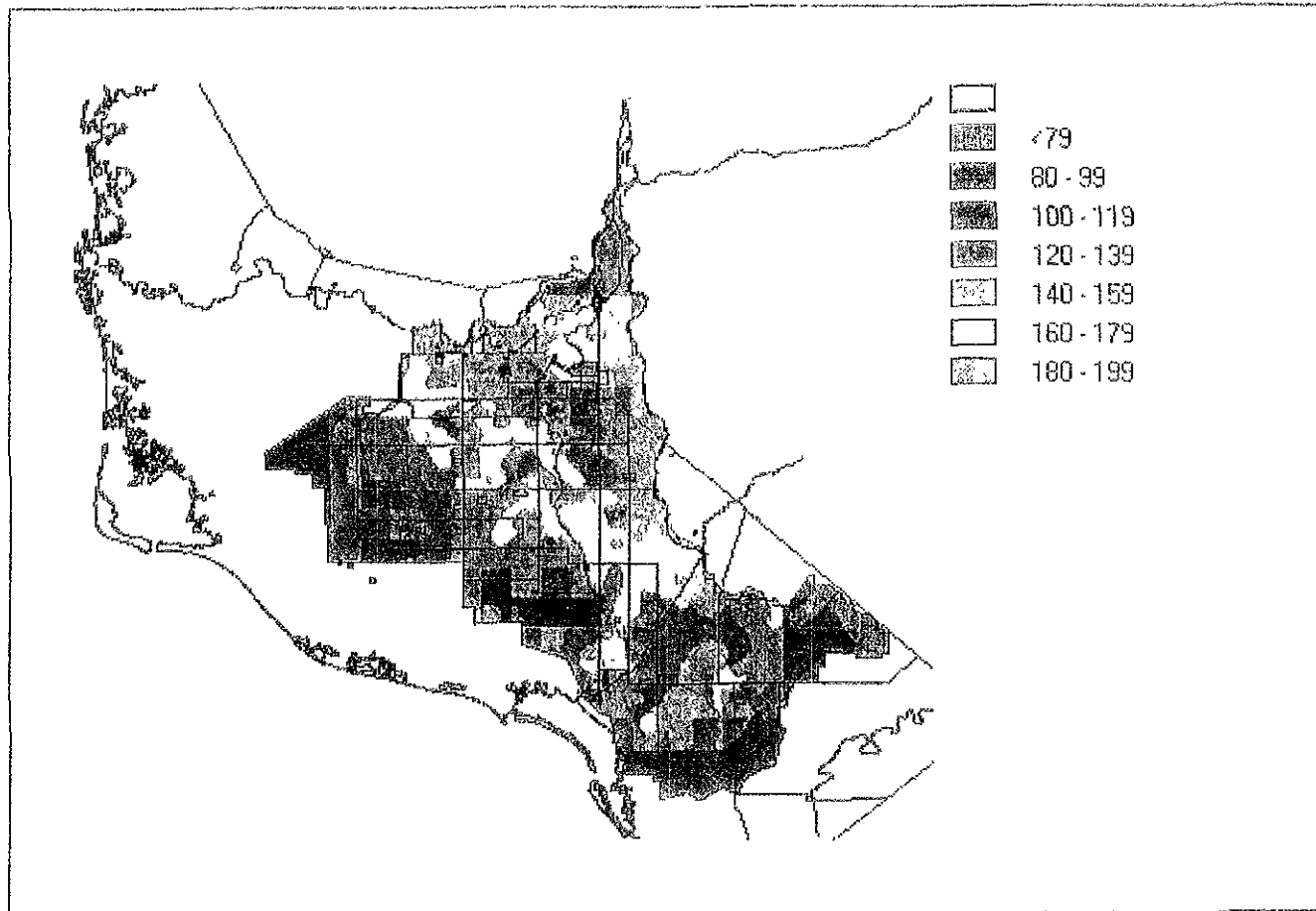


Figura 2.3 Mapa DRASTIC de vulnerabilidad del agua subterránea a contaminantes en general
Fuente Encinas (1998)

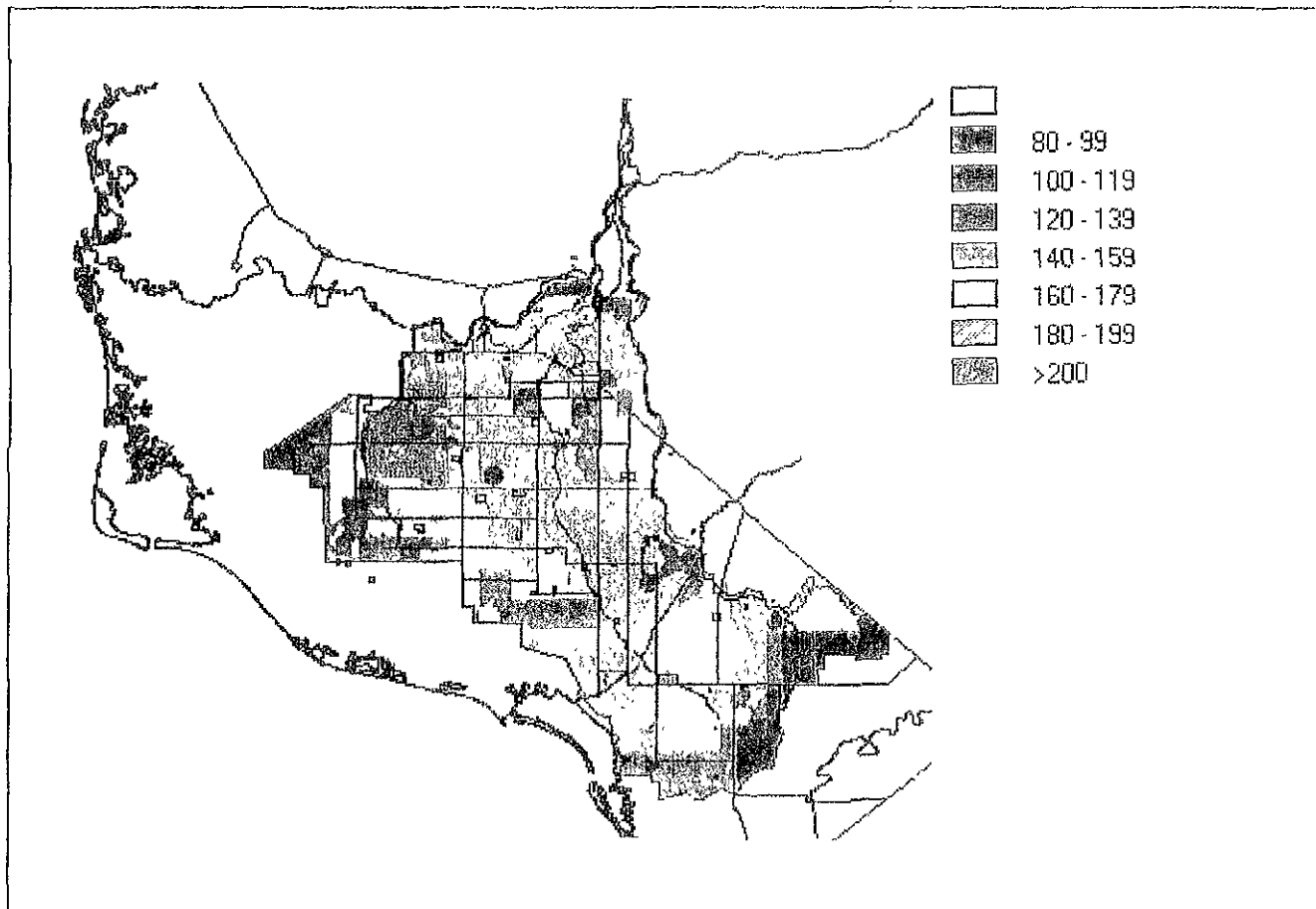


Figura 2. 4 Mapa DRASTIC de vulnerabilidad del agua subterránea a contaminación por plaguicidas. Fuente Encinas (1998).

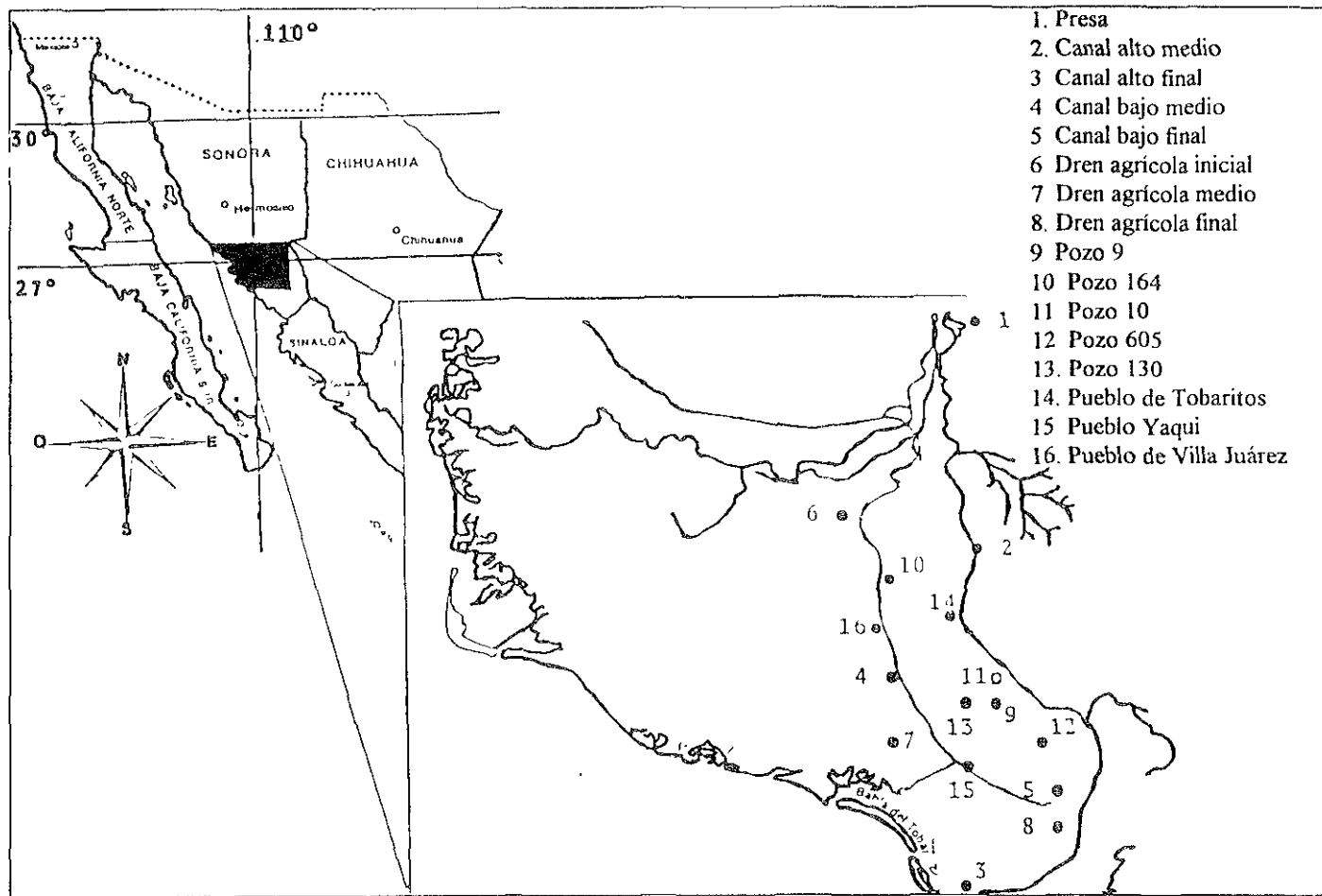


Figura 2.5 Localización de pozos muestreados en el Valle del Yaqui

Según González y Mauri (1997); la zona más vulnerable está al Oeste, lo cual coincide con la Fig. 2.4 presentada y las zonas de más riesgo de contaminación son Central, Oeste y Este, que son precisamente donde se llevó a cabo el muestreo.

En la Figura 2.5, se presentan los puntos de muestreo y se puede observar claramente que éstos se encuentran en la zona de mayor vulnerabilidad a ser contaminada, tanto por plaguicidas utilizados en la agricultura, como por contaminantes en general.

2.2 Usos de plaguicidas en la región

De acuerdo con la Comisión Intersecretarial para el Control del Proceso y Uso de Plaguicidas, Fertilizantes y Sustancias Tóxicas (CICLOPLAFEST, 1995), el registro de plaguicidas incluyó 928 productos técnicos y 241 formulados, que se clasificaron en plaguicidas de uso agrícola, pecuario, urbano, jardinería, doméstico e industrial, que son empleados según su estructura química como insecticidas, herbicidas, fungicidas, fumigantes, rodenticidas, coadyuvantes, moiusquicidas, nematocidas y mezclas (Figura 2 6)

Los datos de la Asociación Mexicana de la Industria de Plaguicidas y Fertilizantes, (AMIFARMA), publicados por el INEGI (1997) señalan que, en 1995, el volumen de plaguicidas utilizados en México ascendió a 54,678 96 toneladas, de las cuales una parte sustancial correspondió a insecticidas y herbicidas (Tabla 3). En lo que se refiere a las importaciones de plaguicidas, éstas disminuyeron en 12.4% entre 1994 y 1995 De las 54,678.96 toneladas de plaguicidas formuladas, aplicados durante 1995, sobresalen los insecticidas y los herbicidas con 47 y 29% del total. Los cultivos que utilizan estos plaguicidas se presentan en la Tabla 4.

Tabla 3. Volumen de plaguicidas utilizados en 1995 (INEGI, 1997)

Tipo de plaguicida	Toneladas	%
Fungicida	9,124.48	17
Herbicida	15,719.13	29
Insecticida	25,516 71	47
Otros	4,318 65	7
Total	54,678.96	100

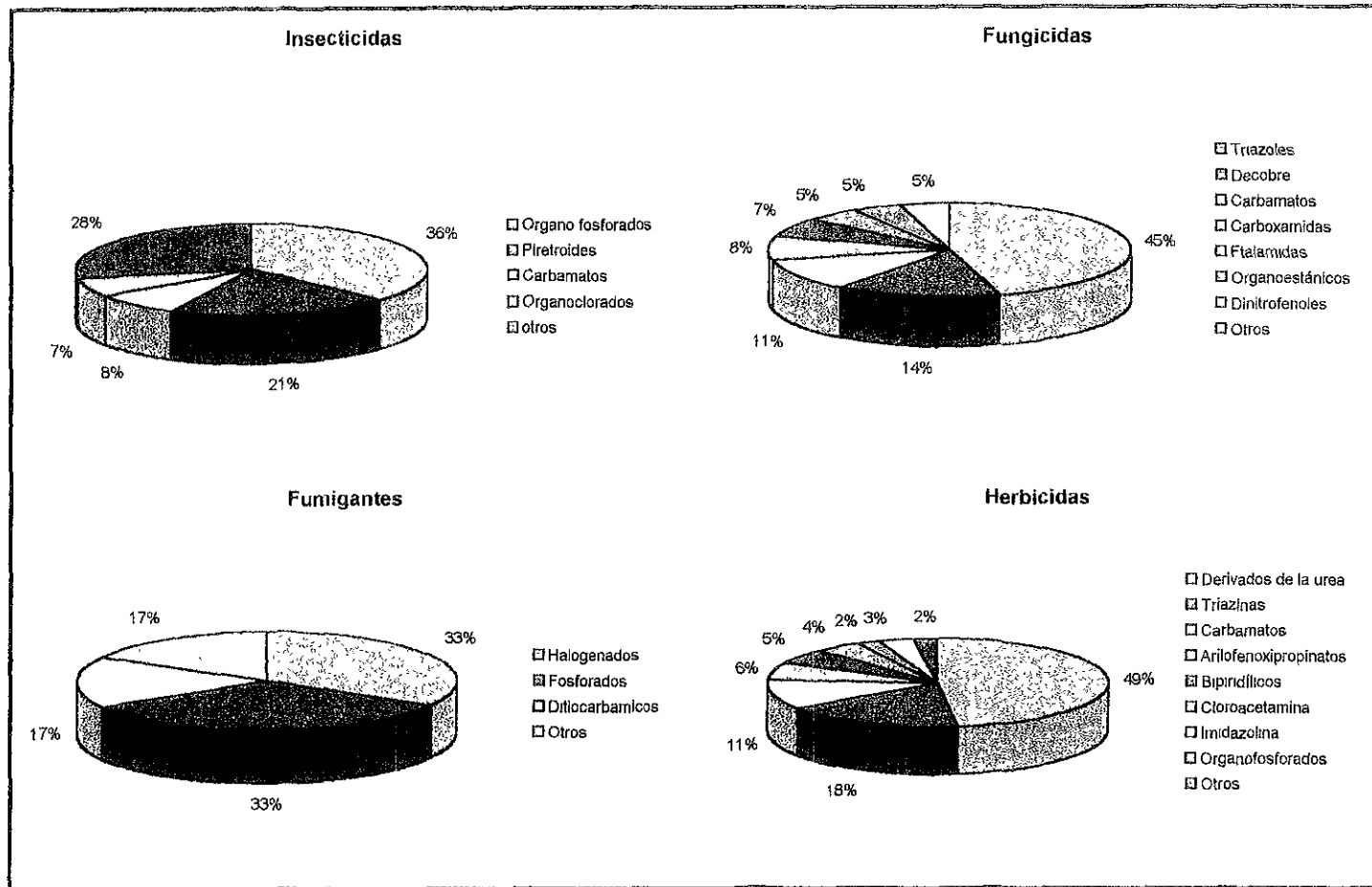


Figura 26 Distribución porcentual por composición química de los plaguicidas
Fuente: INFGI (1997)

Tabla 4. Volumen de plaguicidas formulados aplicados, 1995 (INEGI, 1997)

Nombre del Cultivo	Insecticida (Toneladas)	Herbicida (Toneladas)
Maiz	7831.7	5209.7
Hortalizas	2181.2	754.8
Algodón	2370.9	473.2
Papa	1529.1	137.2
Caña	968.4	2157.9
Tomate	1298.9	183.1
Chile	1708.5	143.9
Cucubítáceas	813.4	376.3
Frijol	1825.2	70.8
Cítricos	329.1	604.0
Sorgo	578.2	1022.9
Melon	884.6	35.5
Plátano	338.7	460.5
Frutas tropicales	295.6	426.6
Potreros	403.0	848.2
Trigo	233.6	417.9
Aguacate	763.0	133.0
Café	129.3	291.9
Vid	142.8	75.1
Frutas caducifolias	334.2	98.0
Soya	420.8	23.6
Arroz	51.7	362.6
Piña	190.0	171.9
Tabaco	281.2	—
Control industrial	4.2	339.5
Cebada	119.2	178.9
Cacao		25.7
Otros	539.8	696.6
Total	25516.7	15719.1

En la Tabla 5 se presentan los principales ingredientes activos de los insecticidas, cuatro de ellos: **captan**, **carbofurano**, **carbarilo** y **metomilo** pertenecen a la familia de los carbamatos estudiados en el presente trabajo. La superficie sembrada en el estado de Sonora es de 646,947 hectáreas; de las cuales 608,487 hectáreas se denominan de riego y 38,460 hectáreas de temporal (ver Tabla 6). Los principales cultivos en el municipio son **maíz**, **trigo**, **sorgo**, **cártamo**, **girasol**, **algodón** y **frijol**, en los cuales se utilizan principalmente los insecticidas y herbicidas de la Tabla 5.

Tabla 5. Principales ingredientes activos de insecticidas utilizados en 1995 (INEGI, 1997)

Principales ingredientes activos	%	Volumen (kg/L)
Paration metilico	37.47	2,447.54
Metamidofofos	10.62	693.40
Captan	1.87	99.97
Endosuifan	6.14	401.22
Carbofurano	4.73	308.96
Carbarilo	2.76	180.25
Metomilo	2.03	132.59
Otros	15.19	992.37

2.3 Características de los plaguicidas de estudio

Se entiende por plaguicida cualquier sustancia o mezcla de sustancias que se destinan a destruir, controlar, prevenir, atenuar o repeler la acción de cualquier forma de vida animal y/o vegetal, como insectos, roedores, nemátodos, hongos, malas hierbas, etc, que afecte la salud y bienestar del hombre, animal o plantas útiles (Suárez-Muñoz-Ledo, 1973)

Generalmente, los plaguicidas reciben el nombre de la plaga que intentan controlar. La mayor parte de los plaguicidas que se utilizan en la agricultura y en la salud pública son insecticidas. Una clasificación de estos compuestos se presenta en la Tabla 7

Tabla 6. Superficie sembrada en Sonora (INEGI, 1997)

	SUPERFICIE SEMBRADA/ha	RIEGO	TEMPORAL	COSECHA TOTAL/ha	RIEGO	TEMPORAL
Total Nacional	20940620	5178586	15762034	18753551	4979706	13773845
Sonora	646947	608487	38460	637217	603868	33349
Algodón	nd	nd	nd	310000	nd	nd
Soya	nd	nd	nd	24182	nd	nd
Sorgo	nd	nd	nd	14450	nd	nd
Maíz	nd	nd	nd	95834	nd	nd
Frijol	nd	nd	nd	5112	nd	nd
Chile	nd	nd	nd	3300	nd	nd
otros	nd	nd	nd	184339	nd	nd

Tabla 7. Clasificación de plaguicidas según el control de la plaga que efectúan

Clases de plaguicidas	para control de
Insecticidas	insectos
Herbicidas	maleza
Fungicidas	hongos
Nematicidas	nematodos
Acaricidas	ácaros
Rodenticidas	roedores
Molusquicidas	moluscos

La mayoría de los plaguicidas químicos son sustancias sintéticas, por lo tanto son sustancias de muy distinta composición química, encontrándose compuestos orgánicos e inorgánicos; aunque existen en mayor cantidad los orgánicos. Los plaguicidas orgánicos tienen diversas estructuras químicas y se pueden clasificar en varios grupos químicos, como son organofosforados, carbamatos, piretrinas y derivados de ácidos fenoxiacéticos.

El grupo de los carbamatos será estudiado en el presente trabajo por lo que a continuación se describe con detalle

2.3.1 Carbamatos

Los carbamatos corresponden en su mayor parte a derivados del ácido N-metil-carbámico

Existen más de 50 compuestos carbámicos conocidos y se emplean como insecticidas, fungicidas, herbicidas y nematicidas.

Los carbamatos empleados como insecticidas tienen baja presión de vapor y relativa solubilidad en agua; son moderadamente solubles en benceno y tolueno y lo son más en metanol y acetona; la primera etapa de degradación metabólica en el suelo es la hidrólisis. Ingresan a los mamíferos a través de la piel, la conjuntiva, las vías respiratorias y las vías digestivas. No se acumulan en el organismo, su biotransformación se realiza a través de tres mecanismos básicos: Hidrólisis, oxidación y conjugación. La eliminación se hace principalmente por la vía urinaria.

Los insecticidas carbámicos son activos inhibidores de la acetilcolinesterasa que produce la inactivación de la acetilcolina, con la consiguiente interrupción de la transmisión del impulso nervioso. En la función normal del sistema nervioso, la actividad de la acetilcolina debe ser muy rápida, cerca de 1/500 segundos, para lo cual la acetilcolinesterasa hidroliza rápidamente a la acetilcolina en colina y ácido acético. La colina puede regresar a la membrana presináptica y ser reutilizada en la síntesis de la acetilcolina. Hasta hace poco no se había demostrado neurotoxicidad retardada con ningún carbamato; sin embargo, recientemente se han comenzado a notificar casos aislados en los que se ha identificado este daño asociado con la exposición a compuestos carbámicos (Henao y Curey, 1991), tal es el caso de las raíces primarias de *Vicia faba* que fueron expuestas a 25, 50, 100, 200, 300 y 400 ppm del herbicida tiocarbámico molinate provocando aberraciones y causando la muerte celular a concentraciones mayores de 300 ppm (Gomez-Arroyo y col., 1992). En la actualidad, si se consideran conjuntamente herbicidas, fungicidas e insecticidas, la casi totalidad de los casos de intoxicaciones agudas se debe a los insecticidas organofosforados y carbámicos inhibidores de la colinesterasa. En los países en desarrollo la situación es grave y a pesar de la falta de registros, informan la gran frecuencia de los casos de intoxicación (Weir y Schapiro, 1982).

En el Anexo 1 se presentan las características físicoquímicas de los carbamatos que se estudiaron en el presente trabajo. Los compuestos son ampliamente utilizados en el país y se enlistan a continuación:

- 1 Aldicarb
2. Aldicarb sulfóxido
3. Aldicarb sulfona
4. Aminocarb
5. Baygón (Propoxur)
6. Bentiocarb
- 7 Carbarilo
- 8 Carbofurano
- 9 3-Hidroxicarbofurano
- 10.Desmetifán
- 11.Metiocarb
- 12 Metomilo
- 13 Oxamilo
- 14 Pirimicarb
- 15.Profán
- 16 Tiodicarb

2.4. Contaminación del agua por plaguicidas

La presencia de sustancias tóxicas en el agua es provocada, la mayoría de las veces, por las actividades del hombre. Una de las principales causas de la contaminación del agua es el empleo de plaguicidas, los cuales se incorporan a los diferentes cuerpos de agua como ríos, lagos, océanos, etc, cuando provienen de la percolación y desagües de grandes extensiones agrícolas, de las diseminaciones de aplicaciones aéreas y terrestres, de las aguas de desperdicios industriales y la aplicación directa en cuerpos de agua en forma intencional o accidentales (Zubillaga y col., 1987).

La eliminación de los plaguicidas del agua depende de sus propiedades químicas. Algunos de ellos pueden descomponerse espontáneamente o volatilizarse, otros pueden formar sales insolubles que precipitan y se incorporan a los sedimentos. Otros tienden a acumularse en la superficie del agua, lo cual favorece su eliminación, ya que los expone a las radiaciones del sol, lo que puede promover su descomposición. La persistencia de algunos plaguicidas como los organoclorados, provoca encontrar sus productos de degradación en las aguas naturales, por lo tanto muchos organismos acuáticos acumulan éstos por absorción del agua, ya que en sus agallas, órganos especializados en el intercambio de gases, presentan una estructura vascular, con una alta probabilidad de que los plaguicidas presentes en el agua sean absorbidos (Duffus, 1993) Los plaguicidas carbámicos por el contrario, no tienden a acumularse en los peces, pero si pueden provocar su muerte, en el caso de que los animales tengan contacto con ellos. Se ha considerado el efecto sinérgico de los plaguicidas, en particular del carbarilo en presencia del plomo para establecer los límites permitidos de estos contaminantes, mediante la microalga (*Ankistrodesmus falcatus*), determinando la concentración de clorofila, azúcares reductores y lípidos. Después de 72 h, de haber aplicado el carbarilo se observa la disminución de estos biomarcadores, ya que es probable que el plaguicida esté actuando como alguicida y a elevadas concentraciones daña la división celular e induce la poliploidía, llegando a inhibir el crecimiento así como la fotosíntesis de diferentes vegetales (Martínez y col., 1996)

Se ha estudiado que varios plaguicidas pertenecientes a la familia de los carbamatos, entre los que se encuentran aldicarb y carbofurano, son bastantes tóxicos y sus productos de degradación lo son aún más (Barceló y col., 1991). Estos se forman por hidrólisis y fotólisis en agua bajo condiciones de laboratorio o bien por degradación de microorganismos en suelo e hidrólisis en agua (Jayarama y col., 1989; Dikshith y col., 1990). El aldicarb es utilizado para el control de insectos y nemátodos en las cosechas principalmente de algodón, papas, cítricos y frijoles. La contaminación de agua subterránea debido a este plaguicida se descubrió en Nueva York en agosto de 1979 (Zaki y col., 1982) y sus productos de degradación aldicarb sulfóxido y aldicarb sulfona se detectaron en 61 países y en 19 estados (Lober y col., 1990). El carbofurano también se encontró en agua de algunas áreas de Estados Unidos de América (Chesters y col., 1989; Feng y col., 1990; Thurman y col.,

1990), el 3-hidroxicarbofurano se detectó en agua subterránea mediante una extracción en fase sólida, seguida de cromatografía de líquidos de alta resolución y de espectrofotometría de masas (Chiron y col., 1994). Otro caso reportado fue en muestras provenientes del río Dropt en Francia, encontrándose atrazina, simazina, deisopropilatraxina y clortoloron en concentraciones de 0.3, 0.3, 0.2, 0.25 ppb, respectivamente (Chiron y col., 1994). En el río Ebro de España fueron identificados metiocarb sulfona, metiocarb, metomilo, butocarboxina y carbarilo en concentraciones entre 0.01 y 0.5 ppb. (Chiron y col., 1993)..

Por tanto, durante la década de los 90's se han realizado estudios monitorios muy cuidadosos para determinar la existencia de plaguicidas en agua subterránea (Graham, 1991).

La Oficina Nacional de Investigaciones sobre Plaguicidas de los EEUUA (National Pesticide Survey, NPS), en un proyecto específico sobre plaguicidas pertenecientes a la familia de los carbamatos tiene incluidos muchos de ellos en su programa monitorio (Munch y col., 1990, 1992)

En México, la presencia de plaguicidas organoclorados en las aguas subterráneas fue investigada por González y Canales (1995), quienes encontraron lindano, dieldrín y endrín, con sus isómeros respectivos, en seis de ocho pozos que fueron estudiados, en el valle del Yaqui, los cuales suministran el agua potable de comunidades rurales. La mayoría de los pozos en los que se detectaron plaguicidas presentaron concentraciones que rebasan las normas mexicanas de calidad del agua para consumo humano (SEDUE, 1989)

Cámara (1994), menciona también la presencia en el agua de algunos plaguicidas organofosforados como el paratión metílico, pero la presencia de carbamatos nunca ha sido investigada a pesar de ser usados en la región

Intoxicaciones reportadas en México por plaguicidas

En cuanto a los efectos adversos relacionados con el manejo inadecuado de los plaguicidas en México, sobresalen las intoxicaciones relacionadas con éstos como se presentan en la Tabla 8.

Tabla 8. Intoxicaciones por plaguicidas, 1964-1995. (INEGI, 1997)

Año/Periodo	Estado	Número de intoxicaciones	Total de muertes	Observaciones
1964-1967	Cd Mante, Tamps	266	7	Trabajadores de campo en cultivo de algodón
1967	Tijuana, B C	559	16	Harina de trigo contaminada con paratión en el transporte
1967-1968	Distrito Federal	77	n r	De los 77 casos el 50% fueron niños. Excepto uno, no se especifica el plaguicida
1970	Mexicali, B C	59	4	Trabajadores agrícolas en el cultivo de algodón y trigo con organoclorados y organofosforados
1971	IMSS (Hospital de Pediatría C M N)	35	n.r..	22 casos con raticidas 13 casos con insecticidas
1974	Comarca Lagunera, Coah Y Dgo	847	4	La principal vía de intoxicación fue por inhalación. Falta de protección
1977	Petalán Gro	23	0	Inadecuado manejo de polvo de paratión
1978-1981	IMSS-CMN (Hospital de Pediatría)	36	2	26 intoxicados accidentalmente por polvo raticida endrin de los cuales 2 murieron y eran menores de 5 años y 4 casos con raticidas a base de talio
1979	IMSS Medicina del trabajo	216	n r	--
1980	IMSS Medicina del trabajo	300	n r.	--
1976-1980	Apatzingán, Mich	1049	n r	Intoxicados con polvo de paratión
1980	Ejido Manuel Ávila Camacho, Mpio. Tamuín, S.L.P.	4	2	Contaminación accidental con paratión etílico
1980	Banderas, Mpio Tuxpan, Ver	14	1	Agua almacenada y contaminada por residuos de envases de plaguicidas utilizados
1981	San Esteban Amatlán, Mpio. De Miahuatlán, Oax.	7	4	Contaminación por paratión etílico
1983	Sahuayo, Chih	24	8	Paratión (consumo de tortila)
1995	Distrito Federal	139	n r.	Consumo de carne de res contaminada por herbicidas
1995	Coahuila	113	n r.	Intoxicación de trabajadores

n r. no reportada

Fuente: IMSS, Beneficios y riesgos en el uso de plaguicidas en México Su impacto en la salud pública y desarrollo agropecuario, con sus consecuencias toxicológicas en el presente y en el futuro, 1996.

2.5. Normatividad

La Unión Europea (UE) ha establecido límites en el agua potable de 0.1 µg/L para plaguicidas individuales y de 0.5 µg/L para plaguicidas totales (Miliadis, 1994). Documentos guías tales como Water Act (1989), establecen un margen de error de 20% o de 0.01µg/L en la determinación de estas concentraciones, por lo cual se debe contar con técnicas analíticas específicas para el análisis de cada una de ellas

La Oficina del Agua de la EPA ha establecido regulaciones para el agua potable más acordes con los límites admisibles para la salud, ya que los diferentes plaguicidas presentan diferencias en toxicidad. Así por ejemplo se tiene un nivel límite de 10 µg/L para el aldicarb y de 200 µg/L para el oxamilo (Barceló, 1993). Por esta razón, los límites de detección y de cuantificación de la mayoría de los métodos de análisis de vestigios de plaguicidas en agua, se encuentran en las partes por billón (ppb) y en las partes por trillón (ppt) (Bushway, 1981).

En México, la regulación sobre el uso de plaguicidas aún está en desarrollo. Esto quiere decir que no se cuenta con leyes o reglamentos acordes con los avances en materia de contaminación que se dan en otros países

Esto se observa fácilmente en la Norma Mexicana de Agua Potable (NOM-127-SSA1-1994) en la cual sólo se consideran a los plaguicidas organoclorados y algunos fenoxi-ácidos (DDT, dieldrín, aldrín, clordano, lindano, hexaclorobenceno, heptacloro, epóxido de heptacloro, metoxicloro y ácido 2,4 diclorofenoxiacético), a pesar de que plaguicidas como los organofosforados y los carbámicos son utilizados comúnmente desde hace varios años (Tabla 9)

Tabla 9. Plaguicidas prohibidos en México para cualquier uso
(Diario Oficial de la Federación, 1991)

Triamfós	Mercurio	Ácido 2,4,5-T
Erbón	Formotón	Scradan
DBCP	Dialifor	Dieldrín
Mirex	Aldrín	Cianofos
Cloranil	Nitrofen	Paratrón etílico
Fluoroacetato de sodio (1080)	Fumisel	Kepono/Clordecone
HCH	Toxafeno	Acetato o propionato de fenil
Dinoseb	Éndrín	Monurón
EPN	Sulfato de talo	

En México, los plaguicidas se encuentran regulados por disposiciones ambientales, sanitarias, fito y zoonitarias, laborales y de autotransporte. Asimismo, de manera indirecta, diversas disposiciones aduanales y de comercio exterior establecen disposiciones que deben ser observadas en el manejo de plaguicidas. Estas leyes, reglamentos y normas son:

- Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente
- Reglamento en Materia de Impacto Ambiental
- Reglamento en Materia de Residuos Peligrosos
- Ley General de Salud
- Reglamento en Materia de Control Sanitario de Actividades, Establecimientos, Productos y Servicios
- Ley Federal del trabajo
- Reglamento General de Seguridad e Higiene en el Trabajo
- Ley Federal de Sanidad Vegetal
- Ley Federal de Sanidad Animal
- Ley de Caminos, Puentes y Autotransporte Federal
- Reglamento de Autotransporte Terrestre de Materiales y Residuos Peligrosos
- Ley de Comercio Exterior
- Ley Aduanal
- Normas Oficiales Mexicanas Vigentes y en Proyecto

2.6. Métodos analíticos para la determinación de plaguicidas

En los últimos años la cantidad de publicaciones referentes al análisis de plaguicidas se ha incrementado significativamente, comparado con años anteriores. Se han observado avances importantes en el desarrollo de técnicas para diferentes tipos de residuos, ya sea como residuos múltiples y residuos individuales en una gran variedad y tipos de muestras. La mayoría de las técnicas de análisis para residuos de plaguicidas han sido del tipo multiresiduo, en la cual se lleva a cabo la extracción de los plaguicidas empleando disolventes o adsorbentes, seguida de la limpieza de posibles interferencias en el análisis y

posteriormente, la determinación, que puede ser empleando en la mayoría de los casos la cromatografía de gases (CG) y la cromatografía de líquidos (CL), con la confirmación de los resultados mediante espectroscopia de masas (EM) (Barceló, 1993; Chiron y col., 1994).

Se ha reportado la determinación de vestigios de 34 plaguicidas y varios productos de transformación entre los cuales se encuentran aldicarb-sulfona, metomilo, 3-||hidroxicarbofurano, aldicarb, baygón, carbofurano, carbarilo, metiocarb, con límites de detección de 0.1, 0.05, 0.1, 0.02, 0.02, 0.02, 0.02, 0.05 $\mu\text{g/L}$, respectivamente (Barceló, 1993; Chiron y col., 1994). La herramienta más poderosa para la confirmación de la presencia de plaguicidas con la determinación de falsos positivos es mediante la combinación en línea de un cromatógrafo de líquidos con un espectrómetro de masas (CL-EM) (Chiron y col., 1994).

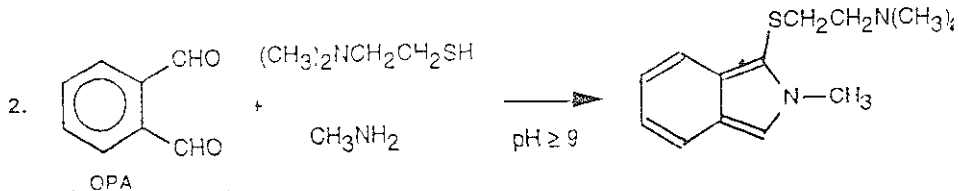
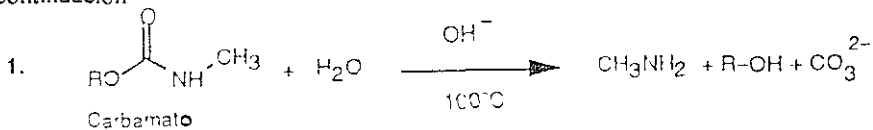
De esta manera se han desarrollado métodos simplificados para la determinación de residuos de plaguicidas como los organofosforados y los carbámicos en muestras agrícolas, utilizando acetato de etilo como disolvente de extracción, mostrando una excelente recuperación que varía de 83 a 107% (Waliszewski y col., 1997) y multi-residuales para diferentes plaguicidas tales como carbendazim, chlorotoluron, diuron, isoproturon, linuron y metiocarb en agua para beber. Estos también fueron aplicados a aguas subterráneas y superficiales. El método utiliza una extracción en fase sólida mediante cartuchos de C-18 seguida de una cromatografía de líquidos-espectrometría de masas (CL-EM). El método se encuentra satisfactorio con respecto a los requerimientos del agua para beber según la reglamentación de Inglaterra con límites de detección de 0.04-0.05 $\mu\text{g/L}$, con una desviación estándar relativa de 10% y una recuperación deseable del 100% (aunque fluctúa entre 99 y 116%), con una concentración de plaguicidas alrededor de la prescrita de 0.1 $\mu\text{g/L}$ para plaguicidas libres (Moore y Jones, 1995).

El acoplamiento de CL-EM se utiliza en pocos laboratorios debido a su complejidad y a su alto precio, por lo que la cromatografía de gases y la cromatografía de líquidos acopladas a detectores específicos como el de captura de electrones (DCE), el de nitrógeno y fósforo (DNP), el de fluorescencia y el electroquímico son más comúnmente usados. Milliadiis (1993), utilizó la CG-DCE y CG-DNP para la determinación del lindano y aldrin

con límites de detección de 0.01 µg/L y del metil paratión y etil paratión con límites de detección de 0.06 µg/L.

El empleo de columnas capilares en lugar de columnas empacadas ha contribuido notablemente al desarrollo de métodos de análisis para plaguicidas y sus metabolitos (Ubra y col., 1995) al igual que el uso de espectrómetro de masas compacto de tipo de trampa iónica para la cuantificación y la identificación (Chiron y col., 1994)

Para el caso específico de los carbamatos que son compuestos polares y térmicamente lábiles, la EPA ha establecido el método 531.1, que se realiza por cromatografía de líquidos de alta resolución y un detector de fluorescencia de alta sensibilidad. Este método emplea una separación en fase inversa de los carbamatos, seguida por una reacción de derivación con orto-ftaldialdehído para su detección. La reacción de derivación post-columna (RPC) se lleva a cabo en dos pasos. En el primero se hidrolizan los carbamatos mediante una base fuerte como el hidróxido de sodio a 100°C, dando un alcohol, carbonato y metilamina. En el segundo paso, a pH básico, la metilamina reacciona con el o-ftaldialdehído (OPA) y el nucleófilo tiofluor (ó 2-mercaptoetanol), para formar un derivado altamente fluorescente 1-metil-2-(2-mercaptoetilo)indol. El derivado fluorescente puede ser detectado a concentraciones bajas si se utiliza una longitud de onda de excitación de aproximadamente 330 nm y de 450 nm para la emisión. La reacción se presenta a continuación



Este método presenta las siguientes ventajas

- Alta sensibilidad. límites de detección de 0.1-0.5 ng (o 0.2-1 ppb en agua para beber).
- Selectividad (especificidad): sólo son detectados los N-metilcarbamatos y N-metil carbamatoxímo que reaccionan con OPA bajo las condiciones de reacción especificadas.

- Preparación mínima de la muestra: el agua potable puede ser inyectada directamente en el CLAR después de filtrarla, no se requiere ninguna preextracción o limpieza.
- Posibilidad de automatización completa del análisis con la adición de un automuestreador.

2.7. Preconcentración en línea acoplada a la CLAR

Como se mencionó anteriormente, la preconcentración de los compuestos orgánicos en muestras acuosas se efectúa comúnmente por extracción líquido-líquido (ELL), cuyo principio se basa en la distribución de los solutos entre la muestra y un solvente no miscible con el agua. Desafortunadamente, es una técnica muy laboriosa, lenta, en la que se manipulan grandes volúmenes de disolventes tóxicos que presentan riesgos considerables de contaminación y pérdida de rendimiento, además, los compuestos polares son difícilmente extraídos. Por estas razones, la ELL está siendo reemplazada por la extracción en fase sólida (EFS), cuyo principio se basa en la distribución de los solutos entre una fase sólida y una muestra acuosa. Esta técnica se efectúa percolando un volumen dado de muestra a través de una columna o cartucho empacado con un adsorbente capaz de fijar los compuestos de interés. La recuperación de los mismos se lleva a cabo por la adición de un volumen pequeño de disolvente orgánico o una mezcla hidrorgánica.

La EFS puede efectuarse “en diferido” como una etapa independiente del análisis cromatográfico o en línea cuando es acoplada directamente al análisis cromatográfico. En la metodología “en diferido”, las muestras pasan a través de una variedad de adsorbentes (ejemplo C-8, C-18, enlaces de sílice o Carbopack B) que son empacados en los cartuchos de extracción en fase sólida (EFS) para su concentración. El volumen de muestra que se puede aplicar a estos cartuchos o precolumnas es muy variable.

El proceso de preconcentración comprende las siguientes etapas:

1. Acondicionamiento del adsorbente
2. Aplicación de la muestra
3. Elución de los compuestos interferentes (limpieza o simplificación de la matriz)
4. Elución de los analitos de interés

Durante la primera etapa de este proceso, se acondiciona el adsorbente con un disolvente adecuado y posteriormente con agua, con el objeto de prepararlo para recibir la muestra. Durante la aplicación de la muestra, los analitos y algunas interferencias son retenidas por el adsorbente, estas últimas pueden eliminarse haciendo un lavado con una mezcla de agua y disolvente orgánico (cuando se utiliza adsorbentes apolares como la sílice C18). Finalmente, se lleva a cabo la elución de los compuestos de interés aplicando un pequeño volumen de disolvente orgánico (Figura 2.7).

Este tipo de procedimiento aunque sencillo y rápido, posee ciertos inconvenientes como la manipulación constante de la muestra, lo cual podría originar pérdidas y/o contaminación, además de que sólo se analiza una alícuota del extracto concentrado, lo cual disminuye la sensibilidad del método. Estas desventajas son superadas por la metodología en línea.

La extracción en línea es un procedimiento en el cual los solutos son primero retenidos en un soporte sólido empacado en una precolumna de 1 a 2 cm de largo y después eluidos directamente hacia una columna analítica para su separación y análisis. Un montaje simple de la metodología en línea se presenta en la Figura 2.8. El acoplamiento ELS a la CLAR se realiza mediante una válvula de seis puertos similar a la que se emplea como inyector manual en el cromatógrafo de líquidos. La precolumna de extracción se coloca en lugar del bucle.

Durante el paso de la preconcentración la válvula se encuentra en la posición de "cargar", de esta forma se alimenta la muestra a la precolumna por medio de la bomba auxiliar, mientras que la bomba del cromatógrafo envía fase móvil de los reservorios a la columna analítica para mantenerla en condiciones de equilibrio. La precolumna es acoplada a la columna analítica cuando se coloca la válvula en posición "inyectar", los compuestos adsorbidos son eluidos directamente de la precolumna a la columna analítica por la misma fase móvil, la cual debe ser capaz de realizar la separación cromatográfica y la elución de los compuestos atrapados inicialmente en la precolumna (Hennion y Pichon, 1994).

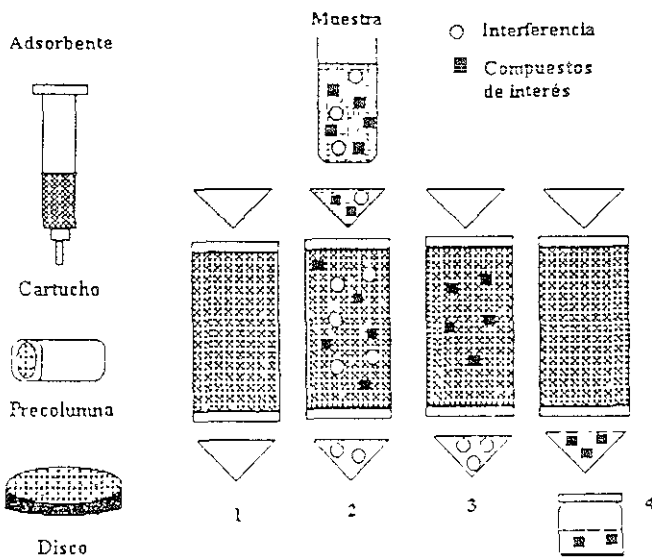


Fig. 2.7. Descripción del proceso de extracción en fase sólida en diferido (off-line) en un cartucho empacado con sílice C18: (1) Acondicionamiento del adsorbente (activación del adsorbente con metanol y acondicionamiento con agua 3-5 mL de cada uno), (2) Aplicación de la muestra, (3) Elución de los compuestos interferentes (lavado con una mezcla de agua y disolvente orgánico), (4) Elución de los analitos de interés

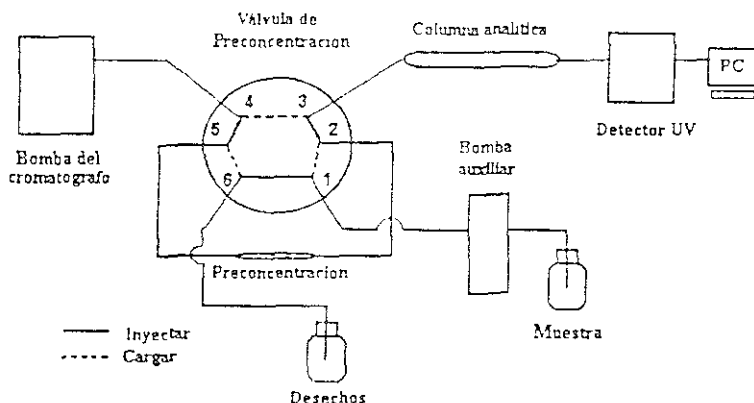


Fig. 2.8. Montaje experimental del acoplamiento en línea de la EFS al análisis cromatográfico

El acoplamiento en línea de la preconcentración de la muestra y el análisis cromatográfico es la estrategia ideal para minimizar los inconvenientes de los procedimientos en diferido, son fáciles de montar en las condiciones del laboratorio, son rápidos y la manipulación de la muestra es mínima por lo cual no existe riesgo de contaminación o pérdida de la muestra.

En el trabajo de Moore y Jones (1995) se utilizó el método de extracción en fase sólida, con cartuchos C-18, seguida por LC-MS para la determinación de los plaguicidas carbendazim, carbanilide, clorotoluron, isoproturon, diuron, metiocarb, linuron con límites de detección de 0.04, 0.04, 0.04, 0.05, 0.05, 0.05, 0.04 $\mu\text{g/L}$ respectivamente, en agua para beber. En otro trabajo presentado por Chiron y col. (1994) se aplicó la extracción en fase sólida en línea seguida por LC-MS para la determinación de varios plaguicidas en agua. El método requirió de 100 mL de muestra y los límites de detección fueron de 0.01-0.4 $\mu\text{g/L}$, dependiendo del compuesto en particular; por ejemplo para el aldicarb, metomilo, 3-hidroxicarbofurano, aldicarb, baygón, carbofurano, carbarilo, metiocarb fueron de 0.1, 0.05, 0.1, 0.02, 0.02, 0.02, 0.02, 0.05 $\mu\text{g/L}$, respectivamente.

Algunos carbamatos tales como el carbarilo han sido determinados bajo diferentes condiciones como se presentan en el trabajo de Bushway (1981), en donde se obtienen límites de detección de 0.1 ppb cuando se realiza una preconcentración con un cartucho C18 Sep-Pack seguida de LC, mientras que cuando se inyecta directamente la muestra se obtienen límites de detección de 3.78 ppb para el mismo compuesto.

Chiron y col. (1993) realizaron la extracción en línea utilizando discos empacados en la precolumna. El análisis se efectúa por diferentes sistemas cromatográficos y la comparación de los límites de detección obtenidos para algunos carbamatos se presentan en la Tabla 10. Se puede observar que el acoplamiento de la preconcentración y el análisis junto con la detección por fluorescencia tan específica origina los límites de detección más bajos.

Tabla 10. Límites de detección ($\mu\text{g/L}$) de algunos plaguicidas carbamatos después de una preconcentración en línea (Chiron y col. 1993)

Compuesto	LC-UV 350 mL de muestra ($\mu\text{g/L}$)	LC-Fluorescencia 10 mL de muestra ($\mu\text{g/L}$)	US EPA 531.1 Inyección directa de 500 μl ($\mu\text{g/L}$)
Aldicarb sulfoxido	5.00	0.008	2.0
Aldicarb sulfón	5.00	0.008	2.0
3-hidroxycarbofurano	0.20	0.010	2.0
Aldicarb	0.03	0.005	1.0
Carbofurano	0.02	0.005	1.5
Carbanil	0.01	0.005	1.5

2.7.1. Parámetros fundamentales de la EFS

Los parámetros fundamentales de la EFS son el volumen de fuga (V_b) de su nombre en inglés (breakthrough volume) y el rendimiento de extracción R.

Volumen de fuga

Indica el volumen en el cual el soluto ya no es retenido cuantitativamente por el adsorbente y comienza a ser eluido por el agua, bajo condiciones de no saturación. El V_b puede ser determinado directamente como se muestra en la Figura 2.9, en donde la muestra acuosa que contiene el analito de interés en concentraciones de trazas es percolada a través de una precolumna de extracción, la cual está conectada directamente al detector cromatográfico, en donde la absorbencia del eluyente es registrada (Subra y col., 1988). La curva obtenida, que representa el frente de la elución del compuesto estudiado, es idealmente bilogarítmica. Inicialmente la absorbencia es nula ya que el compuesto está siendo retenido por el adsorbente y el efluente, que está siendo pasado por el detector, no lo contiene. El volumen correspondiente al 1% de la absorbencia de la solución percolada (A_0), es considerada como V_b y el volumen correspondiente al punto de inflexión de la curva es considerado como el volumen de retención en agua pura V_r , es decir, el volumen de retención que se obtendría si se inyectara una solución concentrada del compuesto en la misma precolumna con una fase móvil constituida por agua pura.

El volumen que corresponde al 99% de A_0 es considerado como el volumen final V_f . La zona sombreada es proporcional a la cantidad máxima que puede ser concentrada en la precolumna

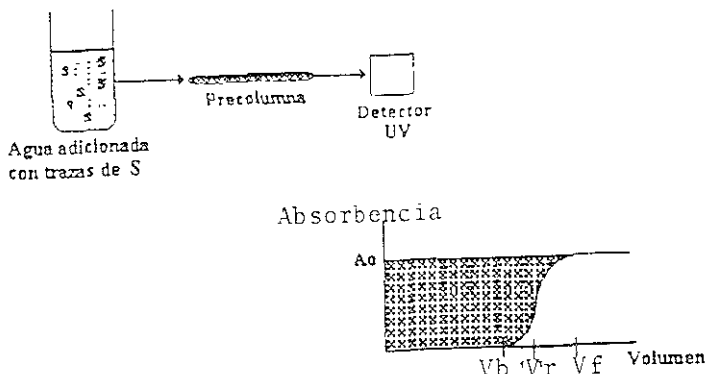


Fig. 2.9. Frente de elución teórico obtenido por percolación de una muestra adicionada a través de una precolumna (A_0 = absorbencia inicial, V_b = volumen de fuga, V_r = volumen de retención, V_f = volumen final) S = Soluta de interés

Rendimiento de extracción

El volumen de fuga V_b da una idea del rendimiento de extracción que se puede obtener en función del volumen de muestra aplicado, con una cantidad conocida de agente adsorbente. El rendimiento de extracción está definido como la relación existente entre la cantidad extraída y la cantidad percolada, esta última es igual a $C V_p$, donde C es la concentración del soluto en la muestra y V_p es el volumen percolado. Si V_p es inferior a V_b , la cantidad extraída por el cartucho o la precolumna es igual a la cantidad percolada. Bajo estas condiciones, el rendimiento de extracción es del 100%. Cuando V_p es superior a V_f , la cantidad del soluto retenido en la precolumna es constante y tiene su valor máximo que es proporcional al área situada por encima del frente de elución, es decir, $C V_r$. Así, el rendimiento es proporcional a V_r/V_p e inferior al 100%. Por lo tanto, la percolación de un volumen superior a V_f es inútil, puesto que ya no habrá más materia fijada. Finalmente, si V_p se encuentra entre V_b y V_f la cantidad extraída es inferior a la cantidad percolada, ya que desde que se alcanza V_b el soluto comienza a ser eluido por el agua. La relación que permite calcular teóricamente el rendimiento de extracción no es simple, pero éste es inferior al 100%

El establecimiento del volumen óptimo para percolar depende del límite de detección absoluto del sistema cromatográfico y de la concentración límite a determinar. Por ejemplo, si ésta es de 0.05 µg/L y el límite de detección absoluto del sistema es de 25 ng, el volumen mínimo de percolación es de 500 mL. Si el compuesto presenta un V_b superior a 500 mL, la cuantificación es posible, si V_b es inferior, no se alcanzara a determinar la concentración límite. En este último caso se puede aumentar el tamaño de la precolumna o cartucho de extracción, o cambiar la naturaleza del adsorbente para obtener una retención mayor del compuesto de interés.

Selección del adsorbente y del disolvente de elución

La selección del adsorbente adecuado depende del volumen de muestra así como de las propiedades de los compuestos que van a ser analizados (polares, no polares, iónicos), mientras que la selección del disolvente de elución se basa en el mecanismo de separación involucrado en combinación con las propiedades del adsorbente seleccionado. En la Tabla 11 se resumen las características de los adsorbentes utilizados para el manejo de muestras acuosas.

Tabla 11. Propiedades de los adsorbentes usados en EFS (Hennion y Scribe, 1993)

Adsorbente	Mecanismo de separación	Disolvente de elución	Compuestos extraíbles
Sílice unida a grupos alquilo (C8 y C18)	Fase inversa	Disolventes orgánicos (metanol y acetonitrilo)	No polares Débilmente polares
Copolímeros apolares estireno-divinilbenceno	Fase inversa	Disolventes orgánicos (metanol y acetonitrilo)	Aromáticos no polares a moderadamente polares
Carbón de grafito	Fase inversa	Disolventes orgánicos metanol, acetonitrilo y tetrahidrofurano	No polares a relativamente polares
Intercambiadores de iones	Intercambio iónico	Agua (pH ajustado)	Compuestos orgánicos catiónicos y aniónicos (ajuste del pH de la muestra)
Adsorbentes cargados con metales	Intercambio de ligantes	Solución acuosa complejante	Compuestos orgánicos que formen complejos con metales

CAPÍTULO 3

DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1. Equipo y reactivos

Sistema cromatográfico

El sistema cromatográfico empleado está equipado con los siguientes módulos:

- Cromatógrafo de líquidos Varian con bomba terciaria Varian modelo 9010
- Automuestreador Varian, modelo 9100
- Sistema de derivación postcolumna PCX 5100, Varian
- Detector de fluorescencia Varian, modelo 9000
- Detector de arreglo de diodos Varian, modelo Polychrom 9065
- “Software” de control y procesamiento de datos Varian Star Workstation, versión 4.5 1989-1990, Varian Associates, Inc.
- Columna analítica de acero inoxidable (Varian 1846150) de 150 X 4.6 mm d i ; empacada con sílice C18 de partículas esféricas de 5 μm
- Precolumna de guardia de acero inoxidable Hichrom de 13 mm X 4.5 mm d i empacada con sílice Nucleosil C18 de partículas esféricas de 5 μm . (Phenomenex, California)

Sistema de preconcentración

El sistema de preconcentración, acoplado en línea con el sistema cromatográfico, se intercaló entre el inyector y la columna analítica (Figura 3.1), las conexiones se realizaron con tubería capilar de acero inoxidable.

El sistema consta de los siguientes accesorios:

- Válvula Rheodyne (Cotati, California), modelo 7000 de seis entradas y dos vías
- Bomba isocrática Eldex modelo CC-100-S

- Precolumna de extracción de acero inoxidable Hichrom, de 13 X 4.5 mm d.i. empacada con sílice Hypersil C-18, con tamaño de partícula de 5 μm

Otros equipos y accesorios empleados

Otros equipos empleados son:

- Purificador y desionizador de agua Modulab Analytical, (U.S FILTER, USA)
- Baño ultrasónico para desgasificar soluciones y fase móvil Bransonic Mod. 1210
- Jeringa Hamilton de 0-100 μL
- Micropipeta Labpette de volumen variable 1-5 mL
- Micropipeta Labpette de volumen variable de 100-1000 μL
- Micropipeta Labpette de volumen variable de 10-20 μL
- Balanza analítica Mettler Toledo

Reactivos y Disolventes

Se utilizó como disolvente orgánico metanol grado HPLC de (EM Science N. J , EEUUA). El agua grado cromatográfico que se utilizó en la preparación de la fase móvil y para el análisis de blancos y testigos, se obtuvo a partir de agua destilada sometida a un tratamiento de ultrapurificación, seguida por un acabado con un lecho mixto desionizador y filtración a través de una membrana con un tamaño de poro de 0.22 μm , en el sistema Modulab Analytical. El agua obtenida cumple con los estándares de calidad propuestos por la American Society for Testing and Materials (ASTM) correspondientes del agua reactivo tipo Y (Bidlingmeyer, 1992)

Las soluciones utilizadas para la reacción de derivación postcolumna fueron preparadas con reactivos grado cromatográfico, el ortoaldehído y el tiofluor en cristales (Pickering Lab.), así como una solución de hidróxido de sodio (NaOH) para llevar a cabo la reacción de hidrólisis.

Los estándares de los 16 plaguicidas se compraron a ChemService con un grado de pureza entre 97 y 99.5%.

3.1.1. Preparación de disoluciones estándar de plaguicidas

Para la optimación de la preconcentración y análisis, se preparó una solución madre de cada uno de los plaguicidas a una concentración de 100 ppm en metanol. También se preparó una solución que contenía a todos los plaguicidas a una concentración de 100 ppm. Dichas soluciones fueron almacenadas a una temperatura de 4°C.

Las soluciones de trabajo se prepararon haciendo diluciones de las soluciones estándar para obtener la concentración deseada.

3.1.2. Estudio de la estabilidad de las soluciones: análisis por CLAR con detección por espectroscopía de absorción en el UV

Para el estudio de estabilidad de los plaguicidas se preparó una solución que contenía a todos ellos en una concentración de 50 ppm en agua ultrapura y otra en metanol; cada una de estas soluciones se inyectaron de lunes a viernes durante una semana y se guardaron en refrigeración, para observar el cambio que pudieran presentar el área del pico de cada plaguicida con el paso del tiempo en dos medios diferentes, la detección se realizó por espectroscopía de absorción en el UV. Únicamente 14 de los plaguicidas emitieron respuesta quedando el pirimicar y el aminocarb fuera de ésta parte del estudio.

3.2. Metodología

En el laboratorio se montaron dos métodos para el análisis de los plaguicidas por cromatografía de líquidos de alta resolución. En ambos se utilizó la misma columna analítica, pero el primero se trabajó a temperatura ambiente y el segundo con temperatura controlada. La detección se realizó por espectroscopía de absorción en el ultravioleta y por fluorescencia, respectivamente. A continuación se describen detalladamente las condiciones para cada uno de estos métodos.

3.2.1. Análisis por CLAR con detección por espectroscopía de absorción en el UV

3.2.1.1. Determinación de longitud de onda óptima para la detección

Para determinar la longitud de onda (λ) óptima para la detección de la mezcla de 14 plaguicidas fue necesario obtener el espectro de absorción de cada uno de ellos usando una disolución de 30 mg/L en metanol. Se eligió la longitud de onda apropiada para la detección simultánea en la cual la mayoría de los plaguicidas presentan la mayor absorción. Aunque cabe aclarar que con el detector de arreglo de diodos se puede seleccionar el máximo de absorción para cada plaguicida a partir de una misma corrida

3.2.1.2. Selección de la composición de la fase móvil

La selección de la composición de la fase móvil óptima para el análisis se basó en el estudio de la retención de los 14 plaguicidas en una columna empacada con fase estacionaria C-18, con diferentes mezclas de agua/disolvente orgánico. El disolvente orgánico utilizado fue el metanol variando su porcentaje en la fase móvil, en un intervalo de 20-90%, con intervalos de 10%, inyectando cada vez 20 μ L de una solución de 30 ppm de la mezcla de plaguicidas. Después de calcular el factor de retención k' , se trazó la curva de su logaritmo en función del porcentaje de disolvente orgánico de la fase móvil. El comportamiento de retención de los compuestos bajo estas condiciones ayudó a optimizar un gradiente que permitió la separación de los plaguicidas con la mejor resolución y el menor tiempo de análisis. Las condiciones se presentan en la Tabla 12

Tabla 12. Composición del gradiente para la separación de 15 plaguicidas

Tiempo (minutos)	MeOH/Agua (v/v)
0 - 0.5	18/82
0.5-29.0	70/30
29.0-39.0	80/20
39.0-49.1	90/10
49.1-55.0	100/0

3.2.1.3. Linealidad, precisión y límites de detección del sistema cromatográfico

Una vez montada la separación analítica se realizó el estudio de la linealidad con soluciones estándar de la mezcla de los 14 plaguicidas a concentraciones de 20, 30, 40, y 50 mg/L; cada solución se inyectó por triplicado y se calculó el coeficiente de correlación (r).

La precisión del sistema se evaluó mediante las áreas de los picos correspondientes a 5 inyecciones de una solución estándar que contenía todos los plaguicidas a una concentración de 30 ppm, con los datos obtenidos se calculó la media (\bar{x}), la desviación estándar (S) y el coeficiente de variación (CV).

Los límites de detección fueron considerados como la concentración que originó un pico con altura correspondiente a 3 veces el ruido de fondo y fue determinado inyectando soluciones cada vez más diluidas de la mezcla de plaguicidas, utilizando un bucle de 20 μ L.

Este valor permitió establecer más adelante junto con el volumen de fuga los límites de detección del método completo, considerando la preconcentración y el análisis

3.2.2. Optimización de la preconcentración

La detección por espectrometría de absorción en el ultravioleta proporciona una respuesta lineal y altamente reproducible para muchos compuestos. Sin embargo, la poca absorción en la región ultravioleta de la mayoría de los carbamatos provoca que sea necesaria la preconcentración de la muestra para obtener los límites de detección apropiados para la determinación de vestigios.

En el presente trabajo se utilizó una fase sólida para extraer a los plaguicidas empacada en una pequeña precolumna (sistema de preconcentración) que a su vez fue acoplada en línea al sistema cromatográfico de análisis. El sistema se describe a continuación.

3.2.2.1. Descripción del montaje experimental para el acoplamiento del sistema cromatográfico y el sistema de preconcentración

El acoplamiento de la preconcentración al análisis cromatográfico se efectuó por medio de dos válvulas de 6 entradas unidas entre sí con tuberías capilares y conectadas por medio de uniones y férulas especiales. En la Figura 3.1 y en la Tabla 13 se muestra el montaje y la posición de las válvulas para efectuar cada una de las operaciones. Las dos primeras etapas del proceso que son el acondicionamiento de la precolumna de extracción (PCE) y aplicación de las muestras se realizaron con la bomba de preconcentración (PI) Las etapas restantes como el acondicionamiento de la columna analítica, elución, análisis, reacondicionamiento de la precolumna e inyección directa, se efectuaron con la bomba analítica (P2)

3.2.2.2. Rendimiento de extracción

El establecimiento del volumen de muestra óptimo para la preconcentración de la muestra se realizó por medio de la determinación del rendimiento de extracción en función de diferentes volúmenes percolados de agua ultrapura adicionadas con una cantidad constante de plaguicidas, obteniéndose de esta manera diferentes concentraciones. Los volúmenes utilizados fueron 20, 50, 200 y 500 mL y la cantidad adicionada fue de 600 ng. Posteriormente, se hizo una comparación con muestras de agua del sistema de distribución de la Ciudad Universitaria, México D.F., adicionadas.

El rendimiento de extracción se calculó comparando el área promedio medida de los picos correspondientes a 5 inyecciones de 20 μL de una disolución estándar de 30 mg/L de los plaguicidas (600 ng inyectados) con el área del pico correspondiente a cada volumen de agua aplicado.

Tabla 13. Posición de las válvulas y bombas empleadas para las diferentes operaciones en la preconcentración y análisis en línea

OPERACION	VALVULA 'A'	VALVULA 'B'	BOMBA
Acondicionamiento PCE (1) y limpieza de las conexiones (3)	Cargar	Cargar	Preconcentración
Aplicación de la muestra	Cargar	Cargar	Preconcentración
Acondicionamiento de columna analítica (2)	Cargar	Cargar	Analítica
Elución de PCE y analisis (2)	Injectar	Cargar	Analítica
Reacondicionamiento de PCE (2)	Injectar	Cargar	Analítica
Inyección directa	Cargar	Injectar	Analítica

(1) Acondicionamiento, primero 5 mL de MeOH, segundo 10-15 mL agua grado HPLC

(2) Fase móvil: MeOH/agua

(3) Con 2-3 mL agua grado HPLC

PCE = precolumna de extracción

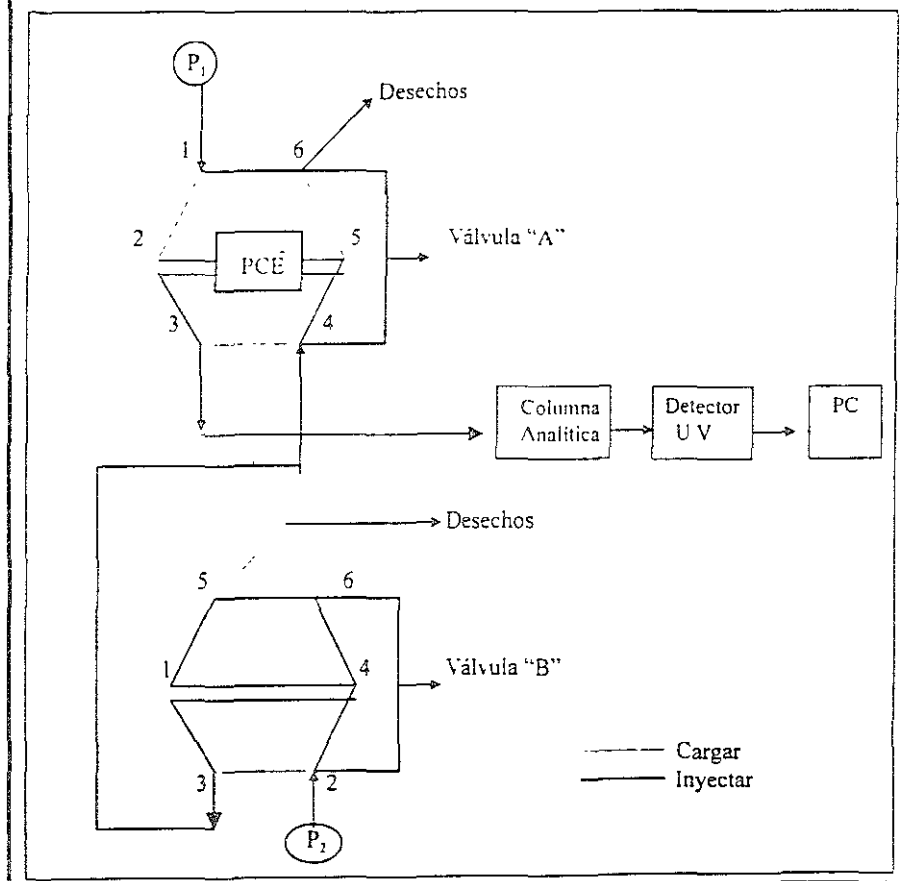


Figura 3.1. Montaje experimental para la preconcentración y análisis en línea (PCE = precolumna de extracción, UV = Ultravioleta, PC = Computadora, P1 = Bomba auxiliar, P2 = Bomba analítica del cromatógrafo)

3.2.3. Análisis por CLAR con detección de derivados fluorescentes

3.2.3.1. Selección de la composición de la fase móvil

Esta selección se realizó sobre la base de las condiciones del método 531.1 ya que no pueden ser iguales a las utilizadas en el análisis de detección por espectroscopía de absorción en el UV, debido a que en este método se debe controlar la temperatura de la columna a 37°C mediante un termostato, así como la existencia de dos reacciones post columna que se llevan a cabo antes de la detección, a temperatura ambiente y a 100°C, respectivamente. El gradiente se optimizó después de haber inyectado los 16 plaguicidas en estudio y observando si todo ellos formaban compuestos fluorescentes que pudieran ser detectados. Las condiciones del análisis se muestran en la Tabla 14.

Tabla 14. Composición del gradiente para la separación de 12 plaguicidas

Tiempo (min)	MeOH/Agua (v/v)
0 - 5	18/82
5-16	19/81
16-18	20/80
18-20	27/73
20-30	49/51
30-40	70/30
40-49	75/25
49-59	80/20
59-60	100/0

3.2.3.2. Linealidad, precisión y límites de detección del sistema cromatográfico

Una vez montada la separación analítica se realizó el estudio de la linealidad con soluciones estándar de la mezcla de los 16 plaguicidas, de los cuales únicamente 12 de ellos emitieron respuesta en el detector de fluorescencia, dejando fuera al aldicarb sulfona, bentiocarb, desmetifán y profán, de este estudio. Las concentraciones que se manejaron fueron de 10, 20 y 30 ppb para cada solución; se manejaron tres disolventes de muestra: Agua ultrapura, agua potable y metanol. Cada solución se inyectó por triplicado y se calculó el coeficiente de correlación (r) en cada uno de los medios.

La precisión del sistema se evaluó mediante la medida del área de los picos correspondientes a 5 inyecciones de una solución estándar que contenía todos los plaguicidas a una concentración de 20 ppb. Con los datos obtenidos se calculó la media (\bar{x}), la desviación estándar (S) y el coeficiente de variación (CV).

Los límites de detección fueron considerados como la concentración que originó un pico con altura correspondiente a 3 veces el ruido de fondo y fue determinado inyectando soluciones cada vez más diluidas de la mezcla de plaguicidas utilizando un bucle de 20 μL .

3.2.3.3. Descripción del instrumento de derivación post-columna

Para llevar a cabo la detección de los carbamatos por fluorescencia se debe realizar una reacción de derivación post-columna según la reacción que se describió en la parte teórica (método 531.1 de la EPA). La caja de derivación representada en la Figura 3.2, incluye un termostato para el control de la temperatura de la columna analítica en donde se realiza la separación de los plaguicidas a 37°C. Después de esto, se lleva a cabo la hidrólisis de los plaguicidas mediante NaOH (solución 1 M), que es enviada por una bomba (1) hacia un reactor de 500 μL a una temperatura de 100°C. Posteriormente se realiza una segunda reacción con el o-ftaldialdehído (OPA) que es enviado por la bomba 2 hacia un reactor de 100 μL que se encuentra a temperatura ambiente en donde se forman los derivados altamente fluorescentes, los cuales pasan al detector de fluorescencia. La reacción tiene muy buenos rendimientos y los derivados se pueden detectar a menos de 0.03 ng por compuesto en la columna.

3.4. MUESTRAS

Las 16 muestras analizadas en el presente trabajo se muestrearon en la zona más vulnerable hacia la contaminación por plaguicidas del valle del Yaqui, Sonora, que se presentó en la Figura 2.5. A cada una de las muestras se les asignó un nombre para su identificación.

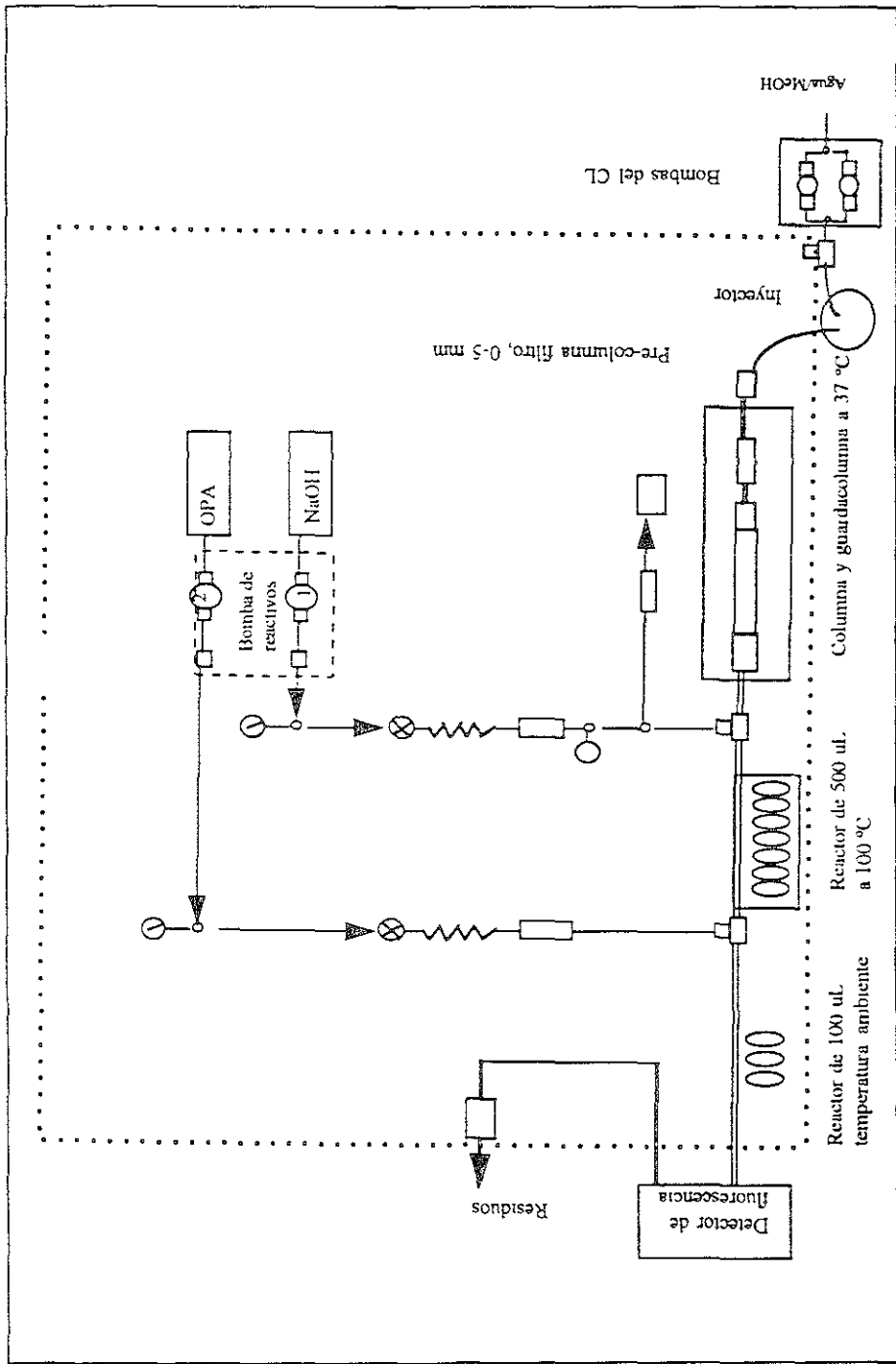


Figura 3.2. Sistema Pickering de cuantificación de plaguicidas carbamatos

La presa Alvaro Obregón dispone de dos tomas, la toma alta desemboca al Canal Principal Alto; éste se muestreó en las partes media y final, dando origen a las muestras identificadas como:

1. Presa
2. Canal alto medio
3. Canal alto final

La toma baja alimenta una planta hidroeléctrica que desfoga al cauce del río Yaqui, el cual tiene la derivada de Jecatarí que da lugar al Canal Colonias Yaquis y la derivada de hornos que forma el canal Principal Bajo; éste también fue muestreado dando origen a las siguientes muestras:

4. Canal bajo medio
5. Canal bajo final

El arroyo Coraque atraviesa el Distrito de Riego del Río Yaqui para desembocar en la Bahía de Tóbari. A lo largo de su recorrido cuenta con gran número de diques de obras de contención, las cuales influyen en su escurrimiento y dentro del distrito de Riego es utilizado como dren agrícola éste también fue muestreado dando origen a las siguientes muestras:

- 6 Dren agrícola inicial
- 7 Dren agrícola medio
8. Dren agrícola final

Las muestras de pozos y las que son identificadas con nombres de pueblos son utilizadas como fuente de agua potable:

9. Pozo 9
10. Pozo 164
11. Pozo 10
12. Pozo 605
13. Pozo 130
14. Pueblo de Tobaritos
15. Pueblo Yaqui
16. Pueblo de Villa Juárez

Algunas de las características físicas tomadas en campo fueron pH, conductividad eléctrica y contenido de sólidos suspendidos, siguiendo la normatividad y usando un medidor de campo marca Orion modelo 720A.

3.4.1. Análisis de muestras provenientes del Valle del Yaqui

La cuantificación se realizó por el método de estándar externo y adición patrón. Para el primero se utilizaron las curvas de calibración obtenidas a partir del estudio de linealidad del método y para el segundo se hicieron adiciones de 100, 150 y 200 ng a 5 mL de la muestra, para obtener concentraciones de 20, 30 y 40 $\mu\text{g/L}$.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

De los análisis realizados en campo, las muestras tuvieron las características que se muestran en la Tabla 15.

Tabla 15. Caracterización de las muestras tomadas en campo en la zona en estudio

Nº muestra	de	Nombre	pH	Sólidos ppm	Conductividad $\mu\text{mho/cm}$
1		Presa	6.9	0.5	100
2		Canal alto medio	8.1	0.5	100
3		Canal alto final	8.0	3.0	500
4		Canal bajo medio	7.9	1.5	200
5		Canal bajo final	7.2	3.0	400
6		Dren agrícola inicial	7.6	9.0	1400
7		Dren agrícola medio	7.0	17.5	2600
8		Dren agrícola final	7.7	26.0	3900
9		Pozo 9	7.1	9.0	1400
10		Pozo 164	7.4	6.0	800
11		Pozo 10	7.4	8.0	1200
12		Pozo 605	7.3	8.0	1300
13		Pozo 130	7.2	10.0	1470
14		Pueblo de Tobartos	7.4	5.0	800
15		Pueblo Yaqui	7.1	15.0	1700
16		Pueblo de Villa Juárez	8.1	2.0	300

4.1 Análisis por CLAR con detección por espectroscopía de absorción en el UV

4.1.1. Estudio de la estabilidad de la disolución estándar

Los porcentajes de degradación de los plaguicidas al final de una semana en agua y en metanol se presentan en la tabla 16. Se puede observar claramente que la mayoría de los plaguicidas presentan mayor inestabilidad en el metanol a excepción del metiocarb, el carbarilo y el profán que muestran una estabilidad menor en el agua mientras que en el metanol son muy estables. Los valores que se presentan en la tabla 16 son porcentajes, tomando como base el área del pico correspondiente a la misma concentración de cada plaguicida en el primer día. A pesar de estas variaciones, se puede considerar que los

porcentajes de degradación obtenidos al final de una semana, manteniendo la disolución en refrigeración son relativamente bajos en ambos medios y globalmente no superan al 0.8%.

Tabla 16. Porcentaje de degradación de los plaguicidas en estudio en una semana en agua y metanol

Plaguicida	% Agua	%Metanol
Aldicarb	0.34	0.36
Aldicarb sulfóxido	0.30	0.31
Aldicarb sulfona	0.31	0.32
Bentocarb	0	0
Oxamilo	0.23	0.30
Baygón	0.09	0.62
Carbofuran	0.01	0.04
Carbarilo	0.80	0.05
Desmetifán	0	0
3-Hidroxicarbofuran	0.25	0.70
Metiocarb	0.28	0
Metomilo	0.05	0.08
Profán	0.03	0
Tiodicarb	0.04	0.08

4.1.2. Determinación de la longitud de onda óptima para la detección

Los espectros de los 14 plaguicidas se presentan en el Apéndice 2, donde se puede observar que la mayoría de ellos muestran más de un máximo y una longitud de onda de absorción (λ) común alrededor de los 220 y 224 nm (Tabla 17), por lo cual, para la determinación simultánea, se eligió la longitud de onda de 220 nm, ya que en estas condiciones la mayoría de los plaguicidas absorben.

4.1.3. Selección de la composición de la fase móvil

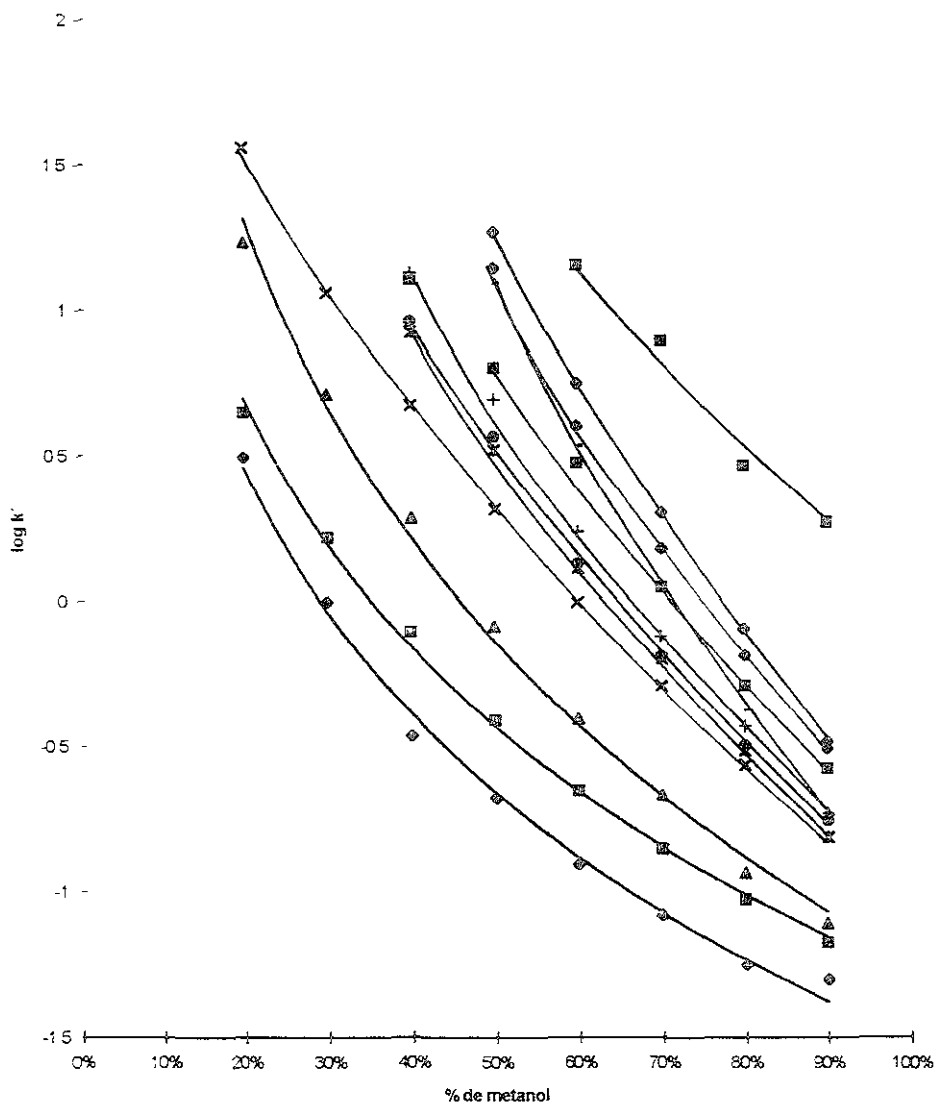
La variación de k' en función del porcentaje de metanol de la fase móvil que se presenta en la Figura 4.1, muestra el orden de elución de los plaguicidas en estudio. Se aprecia que a un porcentaje de disolvente orgánico de 60% se obtiene la separación isocrática de todos los compuestos; sin embargo en estas condiciones los tiempos de

retención para los compuestos menos polares son muy grandes, por lo cual fue necesario optimizar el gradiente de elución para la separación que se describe en la metodología.

Con estas condiciones se logró la separación de los plaguicidas en estudio con buena resolución y en el menor tiempo de análisis. Además los picos de los plaguicidas más polares (oxamilo y metomilo), se alejaron lo más posible de los interferentes que comúnmente eluyen en un gran pico inicial cuando se utilizan muestras reales. Estos plaguicidas eluyen con tiempos de retención de 5.4 y 7 minutos respectivamente, aunque metabolitos como el aldicarb sulfona y el aldicarb sulfóxido tienen una retención muy baja debido a su alta polaridad, como se observa en la figura 4.2 y es difícil que no sean enmascarados con el pico de interferentes que generalmente se presenta con la detección UV. Para estos metabolitos es preferible utilizar la detección por fluorescencia.

Tabla 17. Longitudes de onda de absorción en la región UV para los diferentes compuestos en estudio

Plaguicida	λ (nm)
Aldicarb sulfona	220, 245
Aldicarb sulfóxido	220, 249
Oxamilo	200, 220, 235, 2.270.3
Metomilo	220, 233, 6
3-Hidroxicarbofurano	220, 279, 2
Aldicarb	220, 247, 4
Baygón	220, 270, 9
Carbofurano	220, 277
Carbarilo	220, 278, 2
Tiodicarb	220, 277, 7
Metiocarb	220, 263, 296, 6
Bentocarb	220, 245
Profan	220, 234, 2, 261, 6
Desmetifán	220, 235, 3, 270, 8



◇ Oxamilo	▣ Metomilo	△ 3-hidroxicarbofurano	× Aldicarb
× Baygon	⊙ Carbofurano	+ Carbanlo	- Desmetrén
◇ Profan	▣ Tiodicarb	▣ Aminocarb	◇ Metocarb

Fig. 4.1. Curva de k' en función del % de metanol en la fase móvil
 Columna: i846150; C-18 de 5 μ m, 15 cm X 0.46 cm d.i.; flujo: 1 mL/min,
 mezcla de MeOH/agua, detección UV a 220 nm, volumen de inyección: 20 μ L

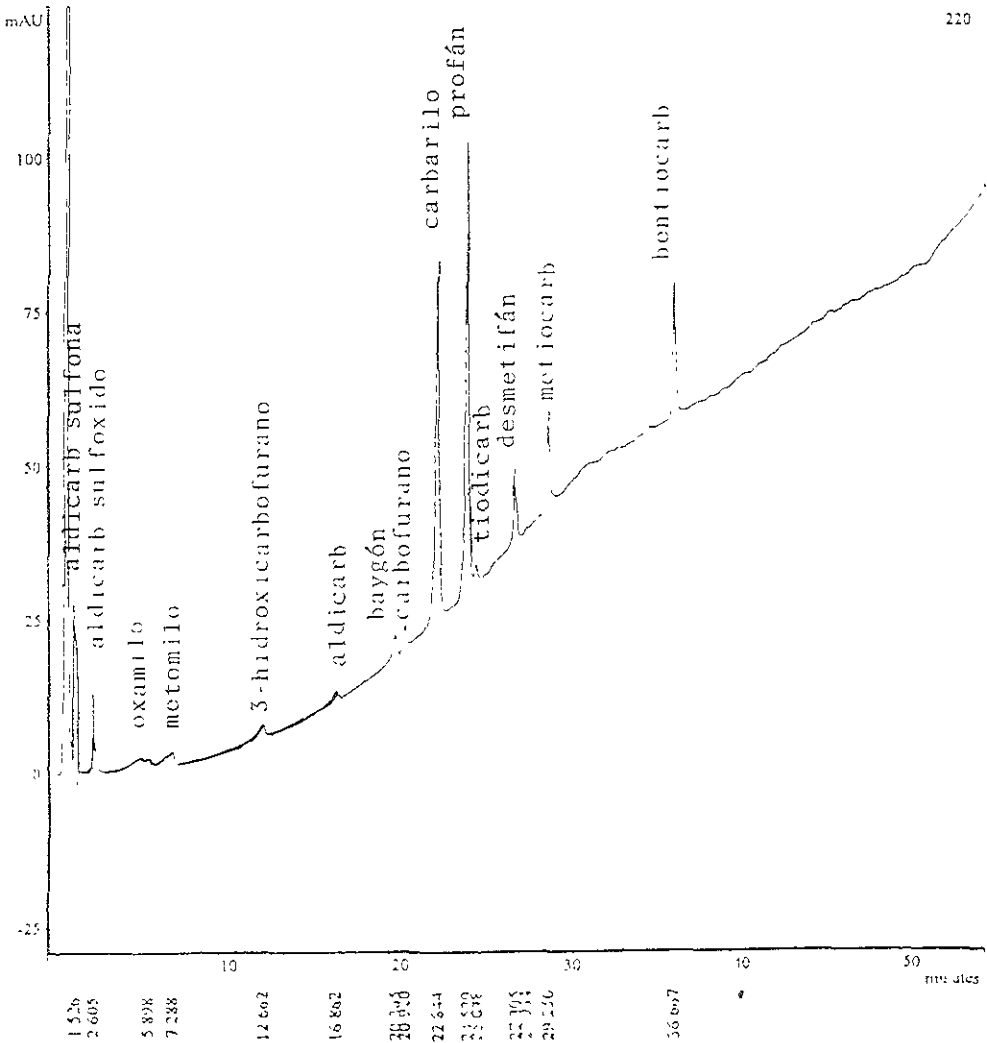


Fig. 4.2. Cromatograma correspondiente a la inyección de una mezcla estándar de 16 plaguicidas con una concentración de 20 mg/L. Columna: 1846150. C-18 de 5 μ m. 15 cm X 0.46 cm d.i.; fase móvil: MeOH/Agua: 18:82; 70:30; 80:20; 90:10; 100; tiempo (min) 0.5; 0.5-29; 29-36; 39-49.1; 49.1-55; respectivamente; volumen de inyección: 20 μ L; flujo: 1 mL/min; detección: UV a 220 nm

4.1.4. Linealidad, precisión y límites de detección del sistema cromatográfico

La linealidad es una medida del grado en que la curva de respuesta del detector (área del pico) en función de la concentración se aproxima a una línea recta. Este parámetro se evaluó para cada uno de los plaguicidas y la línea recta que mejor ajustó a los puntos se determinó por regresión lineal; el coeficiente de correlación (r), para un caso ideal debe ser igual a uno. Los coeficientes de correlación obtenidos para los plaguicidas se encuentran alrededor de 0.947-0.999 (ver Tabla 18); demostrándose así una respuesta lineal.

Las ecuaciones de calibración de cada uno de los plaguicidas se muestran en la Tabla 18.

Tabla 18. Datos de la curva de calibración

Plaguicida	Coef. correlación (r^2)	a	b
Aldicarb sulfona	0.948	2940 ± 150	20 ± 4.7
Aldicarb sulfóxido	0.958	1140 ± 440	6.4 ± 1.3
Oxamilo	0.948	67 ± 46	5.8 ± 1.4
Metomilo	0.935	90 ± 60	6.7 ± 1.2
3-Hidroxycarbofurano	0.940	210 ± 46	3.8 ± 1.4
Aldicarb	0.938	-157 ± 21	17 ± 6.0
Baygon	0.994	-132 ± 10	31.9 ± 3.1
Carbofurano	0.946	-198 ± 39	34 ± 11
Carbaryl	0.978	5880 ± 670	93 ± 20
Tiodicarb	0.958	160 ± 6.0	3.5 ± 1.0
Metiocarb	0.950	1265 ± 65	59.3 ± 1.9
Bentocarb	0.998	2844 ± 45	49.3 ± 1.4
Profán	0.984	7055 ± 65	110.4 ± 1.9
Desmetifán	0.896	1030 ± 72	43.6 ± 2.1

Ecuación de regresión $y = bx + a$; a = ordenada al origen; b = pendiente; r^2 = coeficiente de correlación

El término de precisión se refiere al grado de concordancia entre los resultados individuales, obtenidos al analizar varias alícuotas de una solución homogénea y se expresa en términos del coeficiente de variación. En la Tabla 19 se muestran los resultados obtenidos a partir de 5 inyecciones directas de 20 µL de una solución estándar que contenía a todos los plaguicidas a una concentración de 50 ppm (cantidad inyectada 1000 ng).

Tabla 19. Precisión del sistema cromatográfico

Plaguicida	CV (%)
Aldicarb sulfona	4.7
Aldicarb sulfóxido	5.3
Oxamilo	5.7
Metomilo	4.9
3-Hidroxicarbofurano	5.8
Aldicarb	5.3
Baygon	5.7
Carbofurano	5.1
Carbario	2.5
Tiodicarb	2.1
Metiocarb	5.3
Bentiocarb	8.1
Profán	0.9
Desmetfán	4.2

$$CV = \text{Coeficiente de variación} = S / \bar{x} (100)$$

Los coeficientes de correlación obtenidos son todos menores a 6% a excepción del bentiocarb, lo cual indica que el sistema es preciso para los compuestos en estudio.

Los límites de detección fueron considerados como la concentración que originó un pico con altura correspondiente a 3 veces el ruido de fondo y fue determinado inyectando soluciones cada vez más diluidas de la mezcla de plaguicidas. Los límites de detección absolutos para cada uno de los plaguicidas se presentan en la Tabla 20.

Tabla 20. Límites de detección para los plaguicidas en estudio con detección por espectroscopía de absorción ultravioleta

Plaguicida	Límites de detección absoluto (ng)
Aldicarb sulfona	100
Aldicarb sulfóxido	200
Oxamilo	400
Metomilo	400
3-Hidroxicarbofurano	400
Aldicarb	400
Baygón	200
Carbofurano	200
Carbarilo	20
Profán	20
Tiodicarb	400
Desmetifán	200
Metiocarb	100
Bentiocarb	60

Límite de detección absoluto = Concentración de la solución (ng/μL) X 20 μL

4.1.5. Optimización de la preconcentración

Determinación del rendimiento de extracción en agua grado cromatográfico

El volumen de preconcentración óptimo se encontró mediante el estudio de la determinación del rendimiento de extracción en función del volumen de la muestra, en agua grado cromatográfico. El volumen de la muestra que se puede aplicar a la precolumna se encuentra íntimamente ligado con el rendimiento de extracción ya que conforme aumenta el volumen de la muestra se llega a un punto en que los compuestos que pasan por la precolumna ya no son retenidos por el adsorbente (volumen de fuga) y si se trabaja a volúmenes mayores, el rendimiento obtenido es menor al 100%. Mientras no se llegue al volumen de fuga, la cantidad preconcentrada de cada analito es similar a la cantidad aplicada a la precolumna y por lo tanto las áreas de los picos obtenidos son iguales a los obtenidos por inyección directa de la misma cantidad, una vez alcanzado el volumen de fuga, las áreas de los picos disminuyen

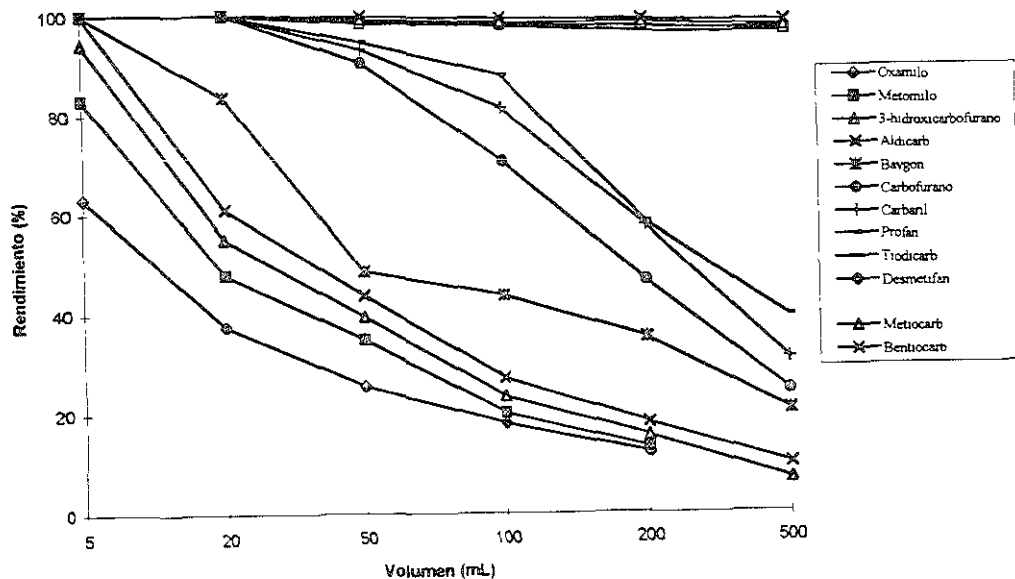


Figura 4.3. Rendimientos de extracción, obtenidos al preconcentrar diferentes volúmenes de agua grado cromatográfico adicionados con 600 ng de los plaguicidas en estudio. Precolumna de 13 X 4.5 mm d.i. empacada Hypersil C-18, tamaño de partícula de 5 μ m; columna analítica de 150 X 4.5 d.i. empacada con Nucleosil C18, tamaño de partícula de 5 μ m, fase móvil metanol-agua. Condiciones de operación igual que en la Figura 4.2

4.2. Análisis por CLAR con detección de derivados fluorescentes

4.2.1. Selección de la composición de la fase móvil

Para llevar a cabo este análisis fue necesario establecer las nuevas condiciones de la fase móvil, ya que la temperatura de la columna fue diferente a la del primer análisis, que se realizó a temperatura ambiente. La temperatura en este caso fue de 37°C. En la cromatografía de líquidos se controla la temperatura por las siguientes razones:

1. Para disminuir la viscosidad de la fase móvil y lograr así presiones menores y aumento de velocidad de la transferencia de masa,
2. Para aumentar la velocidad de migración iónica en los sistemas de intercambio iónico, con lo que se obtiene una mayor frecuencia de intercambio por unidad de longitud de la columna y
3. Para aumentar la solubilidad de la muestra en la fase móvil, cuando es muy baja, lo que permite la introducción de una cantidad de muestra adecuada.

Con estas condiciones se logró la separación de los plaguicidas en estudio con buena resolución y en el menor tiempo de análisis. El cromatograma de la mezcla de estándares que corresponde a la inyección directa de 20 μ L de una solución de 30 ppm de los 16 plaguicidas en estudio se presenta en la Figura 4.4. Los compuestos bentiocarb, profán y desmetifán no formaron derivados fluorescentes, por lo que solamente aparecen 12 picos, de los cuales el pirimicarb y aminocarb son picos muy anchos debido posiblemente a que son compuestos poco polares y muy retenidos en la columna, éstos no se habían analizado por CLAR con detección por espectroscopía de absorción en el UV pero forman derivados fluorescentes. Cabe hacer notar la gran estabilidad que presenta la línea base debido a la detección específica.

4.3.2. Linealidad, precisión y límites de detección del sistema cromatográfico

La linealidad se evaluó en tres diferentes medios: Agua ultra pura, agua de la llave y metanol, para conocer si existían variaciones en la respuesta del detector. La línea recta que mejor ajustó a los puntos se determinó por regresión lineal en donde el coeficiente de correlación (r), para un caso ideal debe ser igual a uno.

En la Tabla 22 se puede observar el coeficiente de correlación de cada uno de los plaguicidas en los diferentes medios estudiados. Con estas concentraciones, de los 12 plaguicidas que se habían detectado inicialmente, únicamente 10 de ellos emitieron respuesta en el intervalo de concentración seleccionado.

El aminocarb y el pirimicarb sólo forman derivados detectables en concentraciones más altas, del orden de 10 ppm ó mayores debido posiblemente a un menor rendimiento en la reacción de derivación.

Se puede observar que el coeficiente de correlación es muy bueno para los tres medios. El agua potable, debido a que contiene cloro, degrada al metiocarb como lo señala Miles en su trabajo publicado en 1991.

La curva y las ecuaciones de calibración de cada uno de los plaguicidas en los tres medios se muestran en el Apéndice 3.

Tabla 22. Coeficientes de correlación (r) para las curva de calibración en tres medios

Plaguicida	Coeficiente de correlación (r)		
	Agua ultra pura	Agua de la llave	MeOH
Aldicarb sulfóxido	0.999	0.999	0.996
Oxamilo	0.999	0.999	0.998
Metomilo	0.999	0.998	0.997
3-Hidroxicarbofurano	0.993	0.999	0.998
Aldicarb	0.999	0.997	0.998
Baygón	0.999	0.999	0.999
Carbofurano	0.998	0.999	0.998
Carbarilo	0.998	0.998	0.996
Tiodicarb	0.998	0.999	0.997
Metiocarb	0.999	---	0.993

Precisión

En la Tabla 23 se muestran los coeficientes de variación obtenidos a partir de 5 inyecciones directas de 20 µL de una solución estándar que contenía a todos los plaguicidas a una concentración de 20 ppb (cantidad inyectada 400 pg)

Tabla 23. Precisión del sistema cromatográfico

Plaguicida	CV %		
	Agua Ultrapura	Agua potable	MeOH
Aldicarb sulfóxido	3.5	6.79	2.60
Oxamilo	3.7	3.76	3.40
Metomilo	4.0	4.24	3.40
3-Hidroxicarbofurano	4.6	6.12	2.80
Aldicarb	4.4	7.71	0.54
Baygón	2.1	5.33	0.70
Carbofurano	2.7	5.69	1.24
Carbarilo	4.1	3.69	0.44
Tiodicarb	4.5	3.42	0.99
Metiocarb	3.4	--	1.75

CV = Coeficiente de variación = S/\bar{x} (100)

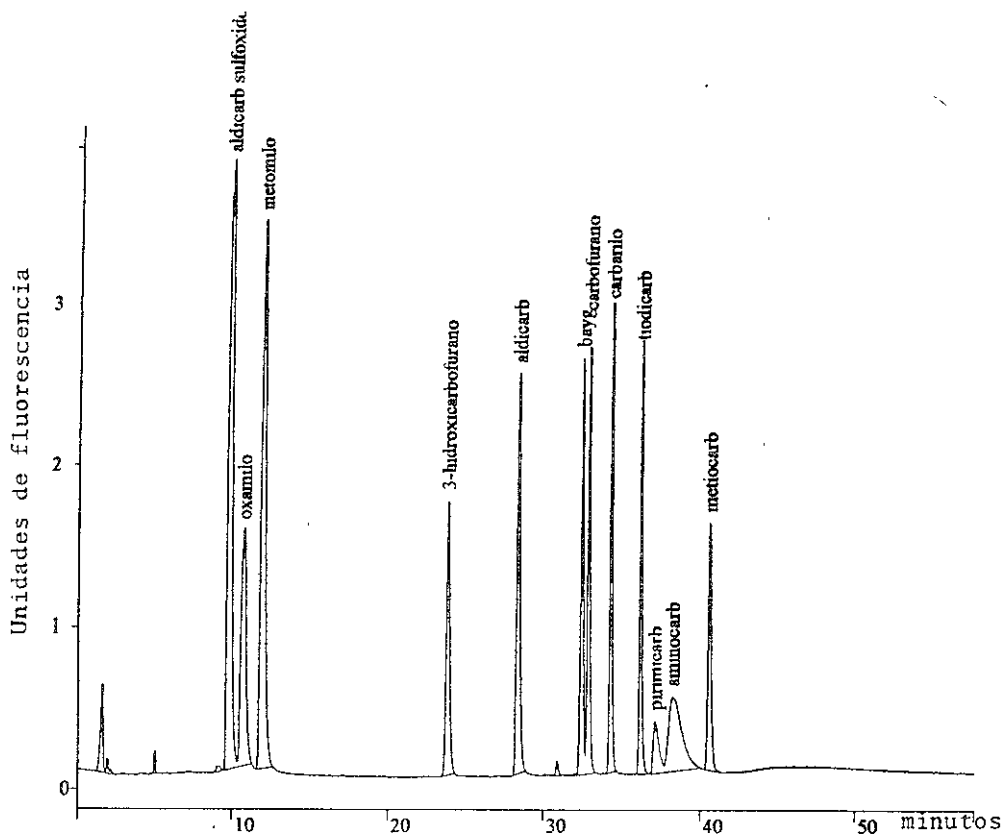


Fig. 4.4 Cromatograma correspondiente a la detección de una mezcla de 12 plaguicidas con una concentración de 30 mg/L [Columna: 1846150; C-18 de 5 μ m, 15 cm X 0.46 cm d.i.); fase móvil: MeOH/Agua: 18:82; 19:81; 20:80; 27:73; 49:51; 70:30; 80:20; 100; tiempo (min) 5: 5-16; 16-18; 18-20; 20-30; 30-49; 49-59; 59-60 respectivamente; volumen de inyección: 20 μ L; flujo: 1 mL/min; detección: Fluorescencia; Pickering Laboratories PC X5200. λ_{exc} = 330 nm; λ_{emi} = 450 nm.

Límites de detección

Los límites de detección se determinaron en agua ultrapura para los 10 plaguicidas. Estos se presentan en la Tabla 24, los cuales corroboran la alta sensibilidad de la detección.

La fluorescencia es el tipo de detección más sensible que existe, tanto para los compuestos que presentan fluorescencia natural, como para los que pueden convertirse en fluorescentes por simple derivación. Normalmente, la sensibilidad de la fluorescencia es 1000 veces mayor que la del detector UV para compuestos con absorción UV intensa y la sensibilidad del detector UV es, naturalmente, 1000 veces mayor que la del detector de índice de refracción. Los detectores de fluorescencia son los más sensibles y específicos de todos los detectores ópticos, lo cual se usa ventajosamente en la determinación de especies con fluorescencia específica en muestras complejas, por lo cual, los límites de detección que se obtienen en el caso particular de estos plaguicidas son muy bajos, como se mostró en la Tabla 24

Tabla 24. Límites de detección para los 10 plaguicidas

Plaguicida	Límites de detección absoluto (pg)
Aldicarb sulfoxido	80
Oxamilo	60
Metomilo	60
3-Hidroxicarbofurano	80
Aldicarb	60
Baygón	60
Carbofurano	60
Carbarilo	60
Tiodicarb	60
Metiocarb	80

Límite de detección absoluto = Concentración de la solución (pg/ μ L) X 20 μ L

4.3. Análisis de muestras provenientes del Valle del Yaqui, Sonora

Esta etapa tuvo por objeto evaluar la capacidad del método establecido para analizar plaguicidas a niveles vestigiales en una zona con vulnerabilidad de ser contaminada como se mencionó en la introducción.

En el Anexo 4 se presentan los cromatogramas correspondientes a las 16 muestras analizadas por el método EPA 531.1. Debido a que se llevó a cabo el método de adiciones patrón para la determinación de los plaguicidas, en la parte superior de las figuras A-4.1 a 16 se encuentra la muestra sin adicionar y en la parte inferior se observa la muestra adicionada con 30 ppb de la mezcla de plaguicidas. En todos los cromatogramas se puede observar que presenta una línea base muy estable a pesar de la alta sensibilidad. En un principio aparece el pico de elución característico de ciertos interferentes que pueden incluir a los ácidos húmicos, susceptibles también de ser convertidos en derivados fluorescentes.

Claramente se puede ver que solamente dos muestras presentaron contaminación por plaguicidas y éstas corresponden a Tobaritos (1) (Figura 4.5) y a la de la Presa (2) (Figura 4.6). Los resultados referentes a cada una de ellos serán discutidos por separado a continuación.

Muestra 1

En este caso se encontró el plaguicida conocido como metiocarb, que fue determinado por el método de adiciones patrón, en una concentración de 5.4 ± 19.47 ppb. La curva se muestra en la Figura 4.7. Para corroborar la presencia del metiocarb se optó por utilizar el método por CLAR con una detección por espectroscopía de absorción en el ultravioleta; para la cual fue necesario preconcentrar un volumen de muestra de 70 mL con el que se obtuvieron rendimientos de alrededor del 98 %; el cromatograma se presenta en la Figura 4.8 y se calculó una concentración de 16.7 ppb, utilizando una curva de calibración en agua ultrapura con detector UV. La comparación del espectro de la muestra y del estándar corrobora la existencia de este compuesto, ya que el parámetro de pureza que los

compara en el software del equipo indica un 99.99% de similitud; los espectros sobrepuestos se presentan en la Figura 4.9

El metiocarb es altamente tóxico, la dosis diaria admisible es 0.06 mg/kg peso corporal (FAO/WHO, 1985). Por lo tanto, su presencia representa un signo de alerta debido a que la muestra fue tomada de un pozo el cual abastece de agua potable a la comunidad de Tobaritos. Aunque la concentración encontrada es baja, también es importante considerar que los metabolitos de este compuesto pueden ser aun más tóxicos y que éstos no fueron estudiados en la muestra

Muestra 2

En esta muestra se encontro el plaguicida conocido como 3-hidroxicarbofurano a concentración de 18 ± 5 ppb por el método de adición patrón. La curva se presenta en la Figura 4.10

El 3-hidroxicarbofurano es un producto de degradación del carbofurano. Como éste compuesto se usa en los cultivos de papa, algodón, maíz, soya, cítricos, tabaco, plátano y otros, se ha encontrado en los campos de cultivo con niveles de hasta 50 ppb, de acuerdo con esto el posible origen de la contaminación de la presa “ El Oviachic”, puede ser el hecho de que se abastece de otras presas cuando tiene un nivel muy bajo por la falta de lluvia. La Angostura y el Novilo son las presas que abastecen a la del Oviachic y pueden traer el agua contaminada; ésta es distribuida en dos tomas la toma alta desemboca al canal alto y la toma baja alimenta a una planta hidroeléctrica que desfoga al cauce del río Yaqui, éste tiene una derivación al canal de las colonias Yaquis, por lo cual esta agua también corre el riesgo de utilizarse para consumo humano.

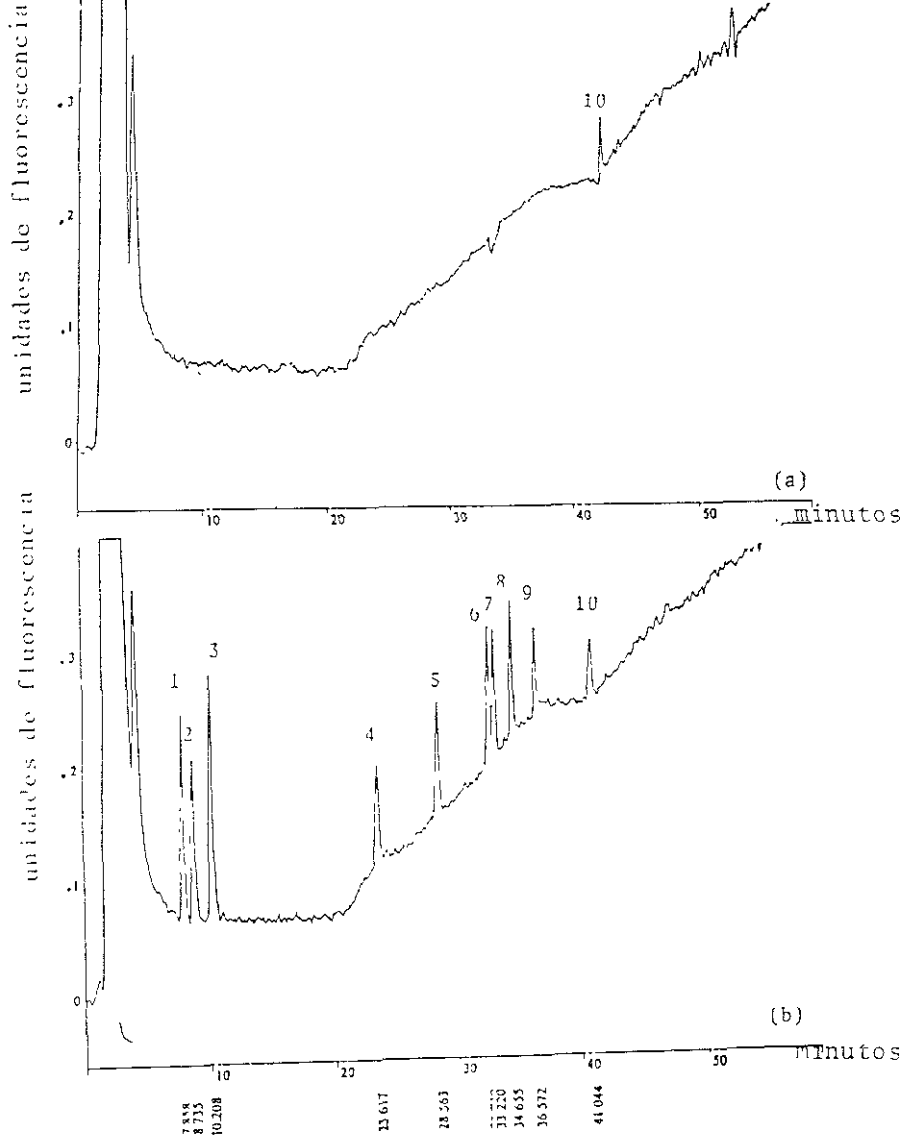


Fig. 4.5. Cromatograma correspondiente a la muestra N° 1 "Tobaritos" (a) sin adicionar, (b) adicionada con estándares de los plaguicidas a una concentración de 30 ppb. Columna: 1846150; C-18 de 5 μm , 15 cm X 0.46 cm d.i.; fase móvil: MeOH/Agua [Condiciones de análisis iguales que en la Figura 4.4]; volumen de inyección: 20 μL ; flujo: 1 mL/min., detección: Fluorescencia; Pickering Laboratories PC X 5200. $\lambda_{\text{exc}} = 330 \text{ nm}$; $\lambda_{\text{emi}} = 450 \text{ nm}$

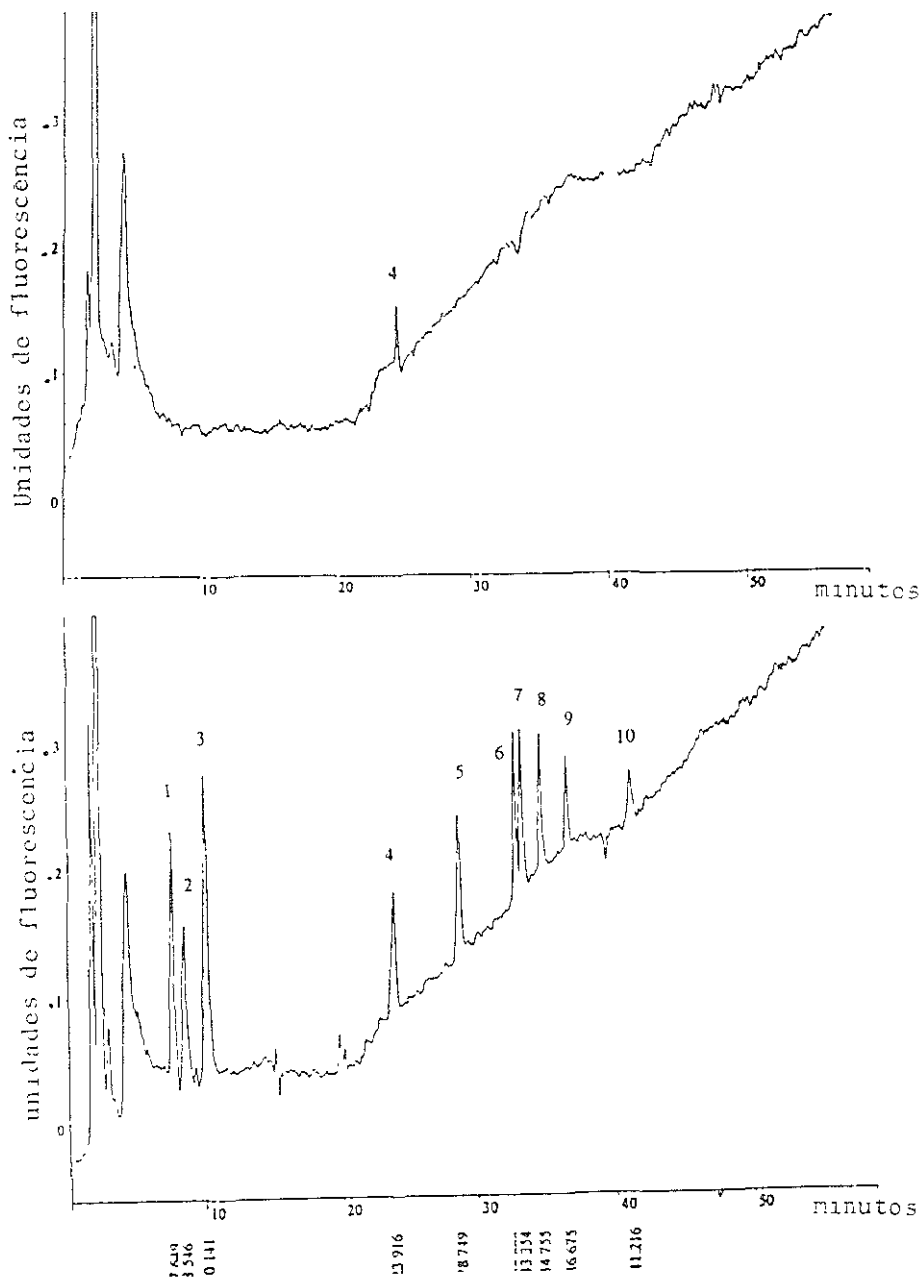


Fig. 4.6. Cromatograma correspondiente a la muestra N° 2 "Presa" (a) sin adicionar, (b) adicionada con estándares de los plaguicidas a una concentración de 30 ppb. Columna: 1846150; C-18 de 5 μm , 15 cm X 0.46 cm d.i.; fase móvil: MeOH/Agua [Condiciones de análisis iguales que en la Figura 4.4]; volumen de inyección: 20 μL ; flujo: 1 mL/min., detección: Fluorescencia; Pickering Laboratories PC X 5200, λ_{exc} = 330 nm; λ_{emi} = 450 nm.

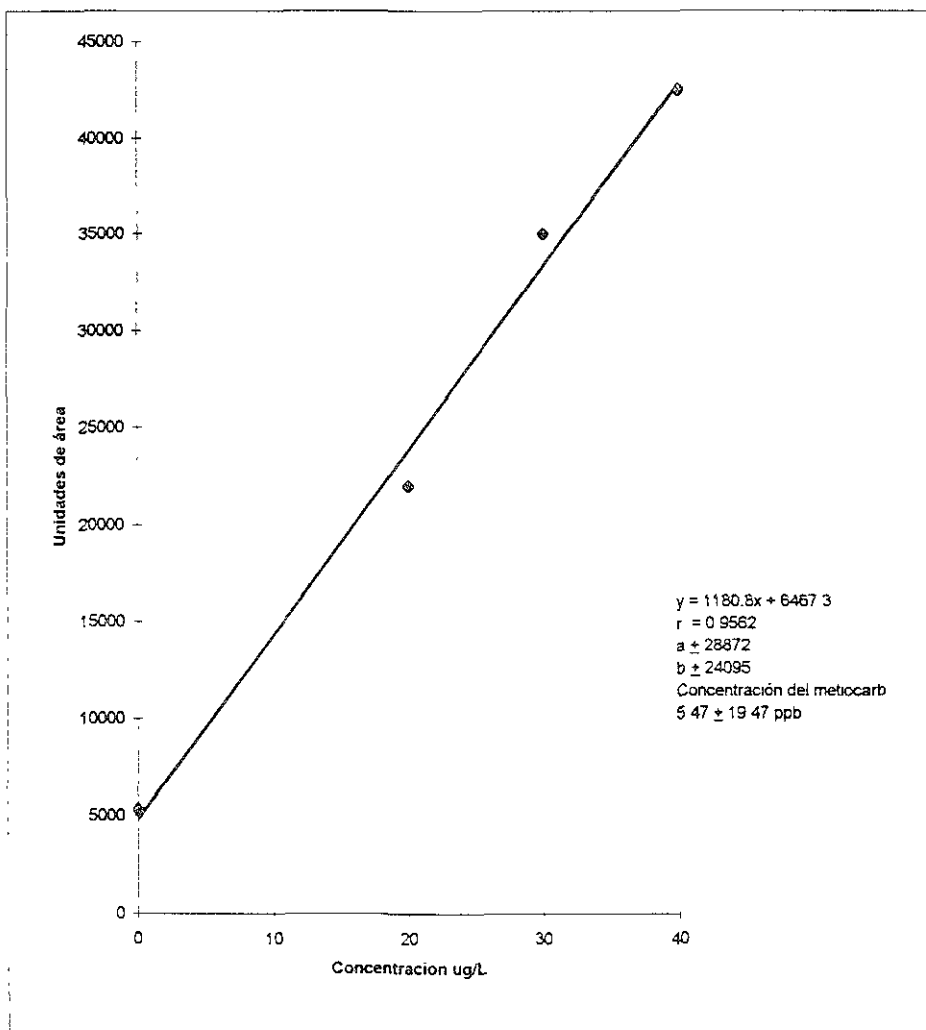


Fig. 4.7. Curva de calibración del metiocarb por adición patrón. Columna: 1846150; C-18 de 5 μm , 15 cm X 0.46 cm d.i.; fase móvil: MeOH/Agua. Las condiciones de análisis fueron iguales que en la Figura 4.4; volumen de inyección: 20 μL ; flujo: 1 mL/min., detección: Fluorescencia; Pickering Laboratories PC X 5200. $\lambda_{\text{exc}} = 330$ nm; $\lambda_{\text{emi}} = 450$ nm.

No	Filename	tR (min)	Spectrum Type	Correction	PuP (220->367 nm)
1	carb215.run	2.568	Peak Apex	Baseline	227.468
2	carb232.run	1.954	Peak Apex	Baseline	227.508

Worst Correlation: 1 and 2 Sim 0.999963 Dissim: 0.008576
Average PuP = 227.495 nm Standard Deviation = 0.019 nm

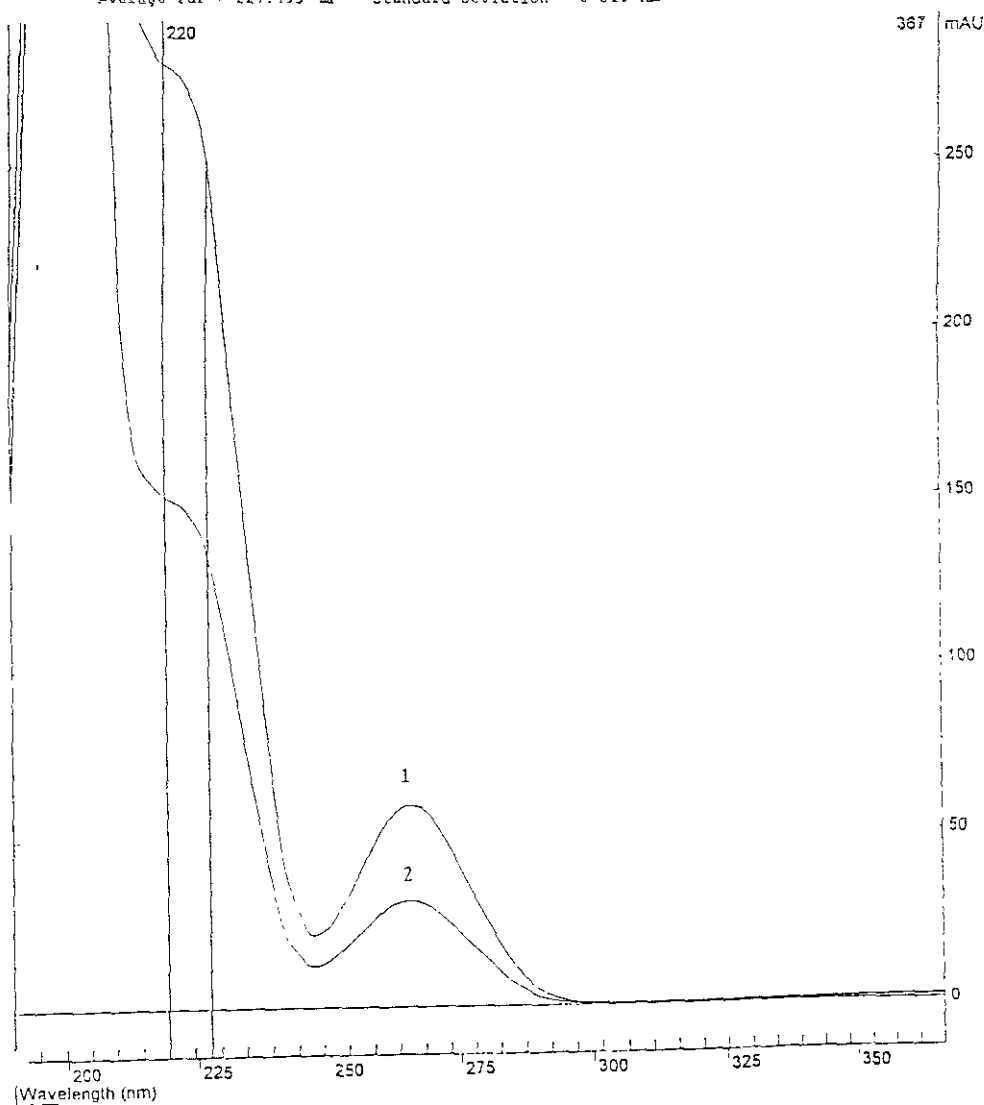


Fig. 4.9 Espectro (1) correspondiente a una solución estandar de metiocarb; espectro (2) correspondiente al compuesto identificado en el cromatograma de la Fig. 4.8 como metiocarb.

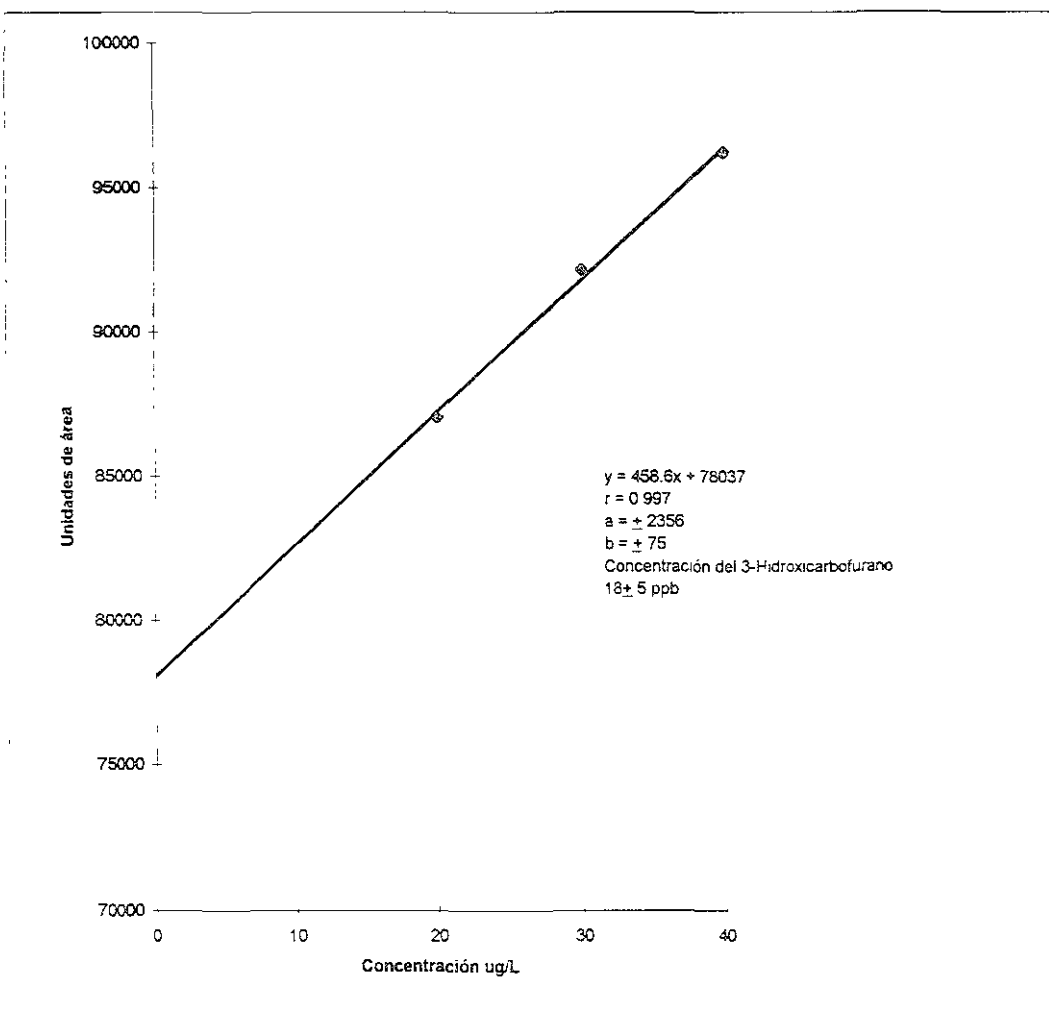


Fig. 4.10. Curva de calibración del 3-hidroxicarbofurano por adición patrón. Columna: 1846150; C-18 de 5 μ m, 15 cm X 0.46 cm d.i.; fase móvil: MeOH/Agua. Las condiciones de análisis fueron iguales que en la Figura 4.4; volumen de inyección: 20 μ L; flujo: 1 mL/min., detección: Fluorescencia; Pickering Laboratories PC X 5200. λ_{exc} = 330 nm; λ_{emi} = 450 nm

CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

La determinación de los plaguicidas carbamatos a niveles vestigiales en muestras de acuíferos puede realizarse por cromatografía de líquidos de alta resolución (CLAR) con detección de derivados fluorescentes; cuyos límites de detección son del orden de pg/L si se utiliza una preconcentración en línea.

La gran sensibilidad de la detección permite la utilización de esta metodología para el seguimiento de los plaguicidas en diferentes medios: Agua, suelo, aire

El empleo de la tecnología de precolumnas permite minimizar considerablemente la manipulación de la muestra y, con ello, el riesgo de contaminación o pérdidas durante la etapa de preparación de la muestra. Los rendimientos de extracción fueron de 100% para los plaguicidas apolares. Con ello, es posible disminuir aún más los límites de detección (en el orden de 100 veces)

El método demostró ser simple y rápido, ya que la preconcentración y el análisis se lleva a cabo en aproximadamente hora y media. Es de bajo costo ya que la precolumna de extracción puede utilizarse varias veces

El protocolo que se aplicó resultó satisfactorio ya que se manejaron muestras reales y se obtuvieron resultados positivos. Esto era esperado, ya que la región estudiada es una de las zonas de mayor actividad agrícola tecnificada y, por ende, de gran uso de plaguicidas, como fue mencionado en el texto

Los plaguicidas encontrados presentan un elevado riesgo para la salud humana, ya que el agua puede ser de uso humano directo. Este estudio preliminar aporta las bases para el futuro establecimiento de programas de evaluación y de control de plaguicidas

Las recomendaciones para dar seguimiento a esta línea de investigación serían:

1. Establecer un programa de muestreo en la misma zona en diferentes épocas del año, en especial, en la de lluvia para confirmar estos resultados, que fueron hechos con muestras

de agua en la época de estiaje

2. Considerar que los plaguicidas en estudio se degradan en metabolitos, los cuales deben ser estudiados con el mismo interés que el compuesto progenitor
3. Estudiar los plaguicidas que se aplican en la zona y que no fueron considerados en esta investigación. para prevenir su lixiviación hacia los mantos freáticos que abastecen a las poblaciones aledañas

BIBLIOGRAFÍA

- Aller, L. T.; Bennett, J. H., Lehr, R. J. y Hackett, G (1987). DRASTIC: A standardized system for evaluating ground water pollution potential using hydrogeologic settings. U.S. Environmental Protection Agency. Ada, Ok, U.S.A EPA/600/2-87/035. 622 p.
- Barceló, D (1993). Environmental Protection Agency and other methods for determination of priority pesticides and their transformation products in water. *J. Chromat.*, 643:117-143.
- Bidlingmeyer, B (1992). Practical HPLC methodology y applications. 1° De , John Wiley y Sons, Inc N Y., EEUUA pp 85-94, 224-242 y 252-257.
- Bushway, J R. (1981). High-performance liquid chromatographic determination of carbaryl and 1-naphthol at residue levels in various water sources by direct injection and trace enrichment. *J Chromat.*, 211.135-143
- Camara, D. O A (1994) Impacto de la agricultura bajo riego sobre la calidad del agua: caso del Valle del Yaqui, Sonora. *Ingeniería Hidráulica en México.* 9(3) 57-71
- Canales, S y Diaz, M. (1986) Planeación del uso conjunto de aguas superficiales y subterráneas en el Valle del Yaqui. Informe Técnico ITSON-DIEP para SARH e IMTA. Cd. Obregón. Sonora , México 63 p.
- Cicloplafest (1995) Comisión Intersecretarial para el Control del Proceso y Uso de Plaguicidas, Fertilizantes y Sustancias Tóxicas. Catálogo Oficial de Plaguicidas.
- Chesters, G , Simsiman, G V , Levy, J , Alhajar, B. J , Fathulla, R. N y Harkin, J. M. (1989) Environmental fate of alachlor and metolachlor. In: Mare G W (Ed.) *Rev Environ, Contam. Toxicol* 110:1-11
- Chiron, S., Fernandez, A. y Barceló, D (1993). Comparison of on-line solid-phase disk extraction to liquid-liquid. Extraction for monitoring selected pesticides in environmental waters. *Environ Sci Technol.* 27 2352-2359.
- Chiron, S y Barceló, D (1994) Determination of pesticides in drinking water by on-line solid-phase disk extraction followed by various liquid chromatographic systems. *Journal of Chromatography*, 645 :125-134.
- Chiron, S., Dupas, P., Scribe, P. y Barceló, D. (1994) Application of on-line solid-phase extraction followed by liquid chromatography-therospray mass spectrometry to the determination of pesticides environmental waters. *J. Chromat A*, 665:295-305.
- Dikshith, T , Kumar, S., Raizada, R., Srivastava, M. y Kay, P (1990). Residues of 1-Naphthol in soil and water sample In and around Bhopal, India. *Bull. Environ. Contam.*

- Dikshith, T., Kumar, S., Raizada, R., Srivastava, M. y Kay, P. (1990). Residues of I-Naphthol in soil and water sample in and around Bhopal, India. *Bull. Environ. Contam. Toxicol* 44:87-91
- Duffus, H. J. (1993). *Toxicología Ambiental*. Omega, Barcelona España
- Encinas, Y. (1998). Vulnerabilidad a la contaminación del agua subterránea del Valle del Yaqui, Sonora, México. Tesis de Maestría. Instituto Tecnológico de Sonora. Cd. Obregón Sonora. México
- Fielding, M., Barceló, D., Helweg, S., Galassi, L., Torstensson, P., Van Zoonen, R., Wolter, P. y Angeletti, G. (1992). Pesticides in ground and drinking water. *Water Pollution Research Report 27 Commission of the European Communities, Brussels*, pp. 1-136.
- Gómez-Arroyo, S., Rodríguez M. L. y Villalobos-Pietrini, R. (1992) Chromosomal alterations induced by the thiocarbamate herbicide molinate (ordram) in *Vicia faba*. *Rev. Int. Contam. Ambient* 8(2), 77-80
- González, R. y Canales, A. (1995). Contaminación por plaguicidas en el acuífero del Valle del Yaqui. En: *Agua, Salud y Desarrollos Humanos*. Restrepo, Y. (Comp) México, D.F. Comisión Nacional de Derechos Humanos, pp 203-219
- Graham, J. A. (1991) Monitoring groundwater and well for crop protection chemicals. *Anal Chem* 63 613A-622A.
- Henaó, H. S. y Curey, O. G. (1991) Plaguicidas inhibidores de la colinesterasa. Organización Panamericana de la Salud. Metepec, Estado de México.
- Hennion, M. C. y Scribe, P. (1993). Environmental analysis technique, applications and quality assurance. Barceló, D. (Ed) Elsevier Science Publishers. Amsterdam, Vol. 13, pp. 23-77.
- Hennion, M. C. y Pichon, U. (1994). Solid-phase extraction of polar organic pollutants from water. *Environ. Sci.* 28(13) 576-583
- INEGI (1997). Cuaderno estadístico municipal Cajeme, Sonora. Cd. Obregón, Son. México 120 p.
- Martínez, T. L., Germán, F. C., Galar, C. Y., Ramírez, M. B. y Cardona, H. G. (1996). Efecto tóxico del carbaril y del plomo sobre los lípidos, la clorofila y los azúcares reductores de la microalga *Ankistrodesmus falcatus*. *Rev. Int. Contam. Ambient.* 12(2), 61-67
- Miles, C. J. (1991). Degradation of aldicarb, aldicarb sulfoxide and aldicarb sulfone in chlorinated water. *Environ. Sci. Technol.* 25:10-14.

Moore, K. M. y Jones, S. R. (1995). Multi-residue analytical method for uron and carbamate pesticides in water using solid-phase extraction and liquid chromatography mass spectrometry. *Water Res* 29:1225-1230.

Munch, D. J., Graves, R. L., Maxey R. A. y. Engel, T. M. (1990). *Environ. Sci. Technol.* 24: 1446.

SARH/INIA (1984). (Secretaría de Agricultura y Recursos Hidráulicos, Instituto Nacional de Investigaciones Agrícolas): Guía para la asistencia técnica agrícola, área de influencia del campo agrícola experimental Valle del Yaqui. Cd. Obregón, Sonora, México pp.9-10.

SEDUE (Secretaría de Desarrollo Urbano y Ecología (1989). Criterio ecológico de calidad del agua. En: *Diario Oficial de la Federación* Tomo CDXXXV N° 9 13 México, pp 7-23.

Suárez Muñoz-Ledo R. (1973) Posibilidad de la contaminación de suelo por uso de plaguicidas Memorias 1ª Reunión Nacional sobre Problemas de Contaminación Ambiental. México

Subra, M., Hennion, M. C. y Rosset, R. (1988). Recovery of organic compounds from large-volume aqueous samples using on-line liquid chromatographic preconcentration techniques *J Chromat* 456:121-141.

Thurman, E. M., Meyer, M., Pomes, M., Perry, C. y Schwab, P. (1990) Enzyme linked immunosorbent assay compared with gas chromatography/mass spectrometry for the determination of triazine herbicides in water *Anal Chem* 62 2043-2048

Ubra y Zaporozec, A. (1994) Guidebook on Mapping Groundwater Vulnerability. International Association of Hydrogeologists Hannover, Germany. pp 131.

Uribe Velasco, M. (1973). Muestreo de productos agrícolas para determinación de residuos de plaguicidas. Memorias, 1ª Reunión Nacional sobre problemas de Contaminación Ambiental. México.

U.S. Environmental Protection Agency, Method 531, (1985), EPA 600/4-85/054

U.S. EPA, United State Environmental Protection Agency. (1987). Handbook: Ground water. U.S. EPA, Office of research and development. Robert S. Kerr. Environmental Research Laboratory. Ada, Ok., U.S.A. p12.

Waliszewski, S. M., Pardo, V. T., Waliszewski, K. N., y Chantiri, J. N. (1997). Low cost monitoring method for organophosphorus and carbamate pesticide residues determination. *Rev. Int. Contam Ambient* 13(1), 41-47.

Weir, D. y Schapiro, M. (1982) Circle of Poison. Pesticides and people in a Hungry World

Lista de figuras

Figura		Pag.
2.1	Tipos de suelos del valle del Yaqui	8
2.2	Topografía del valle del Yaqui	8
2.3	Mapa DRASTIC de vulnerabilidad del agua subterránea a contaminantes en general	13
2.4	Mapa DRASTIC de vulnerabilidad del agua subterránea a contaminación por plaguicidas	14
2.5	Puntos de muestreo	15
2.6	Distribución porcentual por composición química de los plaguicidas	17
2.7	Descripción del proceso de extracción en fase sólida en diferido	32
2.8	Montaje experimental del acoplamiento en línea de la EFS al análisis cromatográfico	32
2.9	Frente de elución teórico	35
3.1	Montaje experimental para la preconcentración y análisis en línea	44
3.2	Descripción del instrumento de derivación post-columna	47
4.1	Curva de k' en función del % de metanol en la fase móvil	53
4.2	Cromatograma de 15 plaguicidas con detección por espectroscopía de absorción en el UV.	54
4.3	Preconcentración de 12 plaguicidas	59
4.4	Cromatograma correspondiente a la detección de una mezcla de 12 plaguicidas con detección de derivados fluorescente	63
4.5	Cromatograma correspondiente a la muestra 1 "Tobaritos"	66
4.6	Cromatograma correspondiente a la muestra 2 "Presa"	67
4.7	Curva de calibración del metiocarb por adición patrón	68
4.8	Preconcentración en línea de 70 mL de la muestra 1 "Tobaritos"	69
4.9	Comparación de espectros del metiocarb	70
4.10	Curva de calibración del 3-hidroxycarbofurano por adición patrón	71

Lista de tablas

Tablas		Pag.
Tabla 1	Peso asignado a los factores DRASTIC para contaminantes en general	12
Tabla 2	Peso asignado a los factores DRASTIC para plaguicidas empleados en la agricultura	12
Tabla 3	Volumen de plaguicidas utilizados	16
Tabla 4	Volumen de plaguicidas formulados y aplicados	18
Tabla 5	Principales ingredientes activos de insecticidas utilizados, 1995	19
Tabla 6	Superficie sembrada en Sonora	20
Tabla 7	Clasificación de plaguicidas según el control de plaga que efectúan	20
Tabla 8	Intoxicaciones por plaguicidas	25
Tabla 9	Plaguicidas prohibidos en México para cualquier uso	26
Tabla 10	Limites de detección para algunos piaguicidas carbamicos	34
Tabla 11	Propiedades de los adsorbentes usados en EFS	36
Tabla 12	Composición del gradiente para la separación de 15 plaguicidas	41
Tabla 13	Posición de las válvulas y bombas empleadas para las diferentes operaciones en la preconcentración y análisis en línea	44
Tabla 14	Composición del gradiente para la separación de 12 plaguicidas	45
Tabla 15	Caracterización de las muestras tomadas en campo en la zona en estudio	50
Tabla 16	Porcentajes de degradación de los plaguicidas en estudio	51
Tabla 17.	Longitudes de onda para la detección	52
Tabla 18	Datos de las curvas de calibración	55
Tabla 19	Precisión del sistema cromatográfico	56
Tabla 20	Limites de detección para los plaguicidas en estudio con detección por espectroscopia de absorción ultravioleta	57
Tabla 21	Rendimientos de extracción	58
Tabla 22	Coefficiente de correlación (r) para las curvas de calibración en tres medios	61
Tabla 23	Precisión del sistema cromatográfico	61
Tabla 24	Límite de detección para los 10 plaguicidas por detección de derivados fluorescentes	62

ESTA TESIS NO DEBE
 SALIR DE LA BIBLIOTECA

ANEXO 1

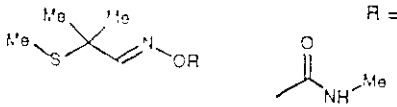
ESTRUCTURA Y PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS DE LOS PLAGUICIDAS ESTUDIADOS

Aldicarb

Nombre químico. Aldicarb es (2-methyl-2(methylthio)-propionaldehyde O-(methyl carbamoyl) Oxime

A. CAS N° 116-06-3

B. Fórmula Estructural



C. Sinónimo

Nombre común del aldicarb (ANSI, BSI, ISO) Temik

D. Usos

Aldicarb fue introducido a mediados de los 60's para el control sistemático de una amplia variedad de insectos, ácaridos y nemátodos de algunas cosechas como el algodón, algunos vegetales y cosechas de frutos. El aldicarb está disponible en formulación granular y en combinación con fungicidas.

E. Propiedades

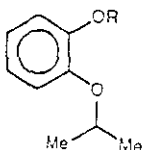
Formula química	$C_{17}H_{14}O_2S$
Peso molecular	190.3
Estado físico	Cristales blancos con un ligero olor a azufre
Punto de fusión	100°C
Presión de vapor	1×10^{-5} mm Hg a 0°C 1×10^{-4} mm Hg a 25°C 1×10^{-4} mm Hg a 50°C 4×10^{-3} mm Hg a 75°C
Gravedad específica	1.1950
Solubilidad a (20°C)	6% en agua 10% en tolueno 20% en isopropanol 25% en etanol 35% en cloroformo 40% en benceno
log del coeficiente de reparto (P) octanol/agua	1.08, 1.57, 1.13
Sensibilidad de olor	ligeramente a azufre
λ_{max}	220 nm
LD ₅₀	0.46-1.23 mg/kg
Límites de detección	0.65 ppb
El aldicarb es estable si se almacena en un medio ácido pero se descompone rápidamente en medios alcalinos a temperaturas arriba de 100°C.	

Baygón (Proporxur)

Nombre químico: (Z-isopropoxifenil N-metilcarbamato)

A. CAS N° 114-26-1

B. Fórmula Estructural



C. Sinónimo

Baygon Propoxur (nombre comunmente propuesto) Aprocarb, Blattanex, Bay 39007, Bayer 39007, Pillargon, Propyon, Suncide, Tugon. OMS 33, Under (Meister, 1984)

D. Usos

Proporxur fue introducido en 1959. Es un insecticida no sintético utilizado principalmente en plagas de casa y animales domésticos. Este se usa para el control de la malaria por la alta toxicidad de su vapor. También tiene una acción no sintética sobre plagas agrícolas.

E. Propiedades

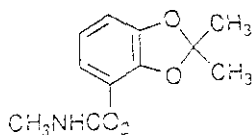
Fórmula química	C ₁₁ H ₁₅ O ₃ N
Peso molecular	209.24
Estado físico	Cristales blancos
Punto de fusión	91°C
Presión de vapor	0.01 mm Hg a 120°C
Gravedad específica	---
Solubilidad a (30°C)	200 mg/L en agua
log del coeficiente de reparto (P) octanol/agua	1.58
Sensibilidad de olor	---
λ_{max}	220 nm
LD ₅₀	80-191 mg/kg
Límites de detección	0.86 ppb

Bendiocarb

Nombre químico. (2,2-dimetil-1,3-bencedioxol-4-il N-metilcarbamato)

A. CAS N° 22781-23-3

B. Fórmula Estructural



C. Sinónimo

El nombre comercial del bendiocarb (ANSI,BSI,ISO,JMAF) es Dycarb, Ficam, Garvox, Multamat, Multimet, Niomil, Rotate, Seedax, Tatroo y Turcum.

D. Usos

Se utiliza en el control de insectos en cosechas tales como maíz, caña de azúcar y para mosquitos adultos como un tratamiento de residuos

E. Propiedades

Formula química	C ₁₁ H ₁₇ O ₄ N
Peso molecular	223.2
Estado físico	Cristales blancos
Punto de fusión	128-130°C
Presión de vapor	5x10 ⁻⁶ mm Hg a 25°C
Gravedad específica	1.16
Solubilidad a (g/L 25°C)	0.04 en agua 0.3 en keroseno 0.35 en hexano 10 en o-xileno 10 en tricloroetileno 40 en benceno y etanol 200 en acetona, cloroformo, diclorometano y dioxano 300 en glicerol, dimetilsulfoxido 640 en dimetilformamida
log del coeficiente de reparto (P) octanol/agua	-----
Sensibilidad de olor	Es el menos oloroso de los cristales
λ _{max}	200, 278 nm
LD ₅₀	34-156 mg/kg
Límites de detección	-----

Captan

Nombre químico. N-(trichloromethylthio)cyclohex-4-ene-1,2-dicarboximide.

A. CAS N° 133-06-2 SR406 Código oficial ENT 26 538

B. Fórmula Estructural

C. Sinónimo

Nombre comercial. Captan(BSI, E-ISO, JMAF), capatane(m) F-ISO), captab (Africa)

D. Usos

Fungicida utilizado principalmente en las frutas, tomates, maíz, y algunos otros cultivos. Se utiliza también en plantas ornamentales y algunos vegetales

E. Propiedades

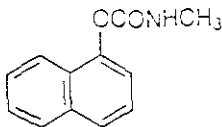
Formula química	$C_9H_8O_2NCl_3S$
Peso molecular	300.6
Estado físico	Cristales
Punto de fusión	178 °C
Presión de vapor	< 1.3 mPa (25°C)
Gravedad específica	1.74
Solubilidad	3.3 mg/L 25°C en agua 20 g/kg 26 °C en xileno 70 g/kg 26 °C cloroformo 21 g/kg 26 °C acetona 23 g/kg 26 °C ciclohexano 21 g/kg 26 °C benceno 6.9 g/kg 26 °C olueno 1.7 g/kg 26 °C isopropanol 2.9 g/kg 26 °C etanol
log del coeficiente de reparto (P) octanol/agua	----
Sensibilidad de olor	Muy oloroso
λ_{max}	---
LD ₅₀	9000 mg/kg en ratas
Límites de detección	----

Carbarilo

Nombre químico: (1-naphthyl N-metilcarbamato)

A. CAS N° 63-25-2

B. Fórmula Estructural



C. Sinónimo

Arilate, Bercema NMC50, Caprolin, Servin, Vioxan (Mester, 1983)

D. Usos

Carbarilo es un insecticida de contacto usado para el control de plagas en más de 100 diferentes cosechas, bosques y selvas, pastizales y grandes terrenos

E. Propiedades

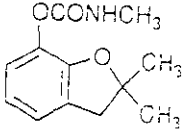
Fórmula química	C ₁₂ H ₁₁ O ₂ N
Peso molecular	201.22
Estado físico	Cristales blancos
Punto de fusión	145°C
Densidad 20°C	1.232
Presión de vapor	<4x10 ⁻⁵ mm Hg
Gravedad específica	-----
Solubilidad en agua a (30°C)	120 mg/L
log del coeficiente de reparto (P) octanol/agua	2.34
Sensibilidad de olor	-----
λ _{max}	220 nm
LD ₅₀	233-850 mg/kg
Límites de detección	0.87 ppb

Carbofurano

Nombre químico. Carbofuran es (2,3-dihidro-2,2 dimetil-7-bezofuranil N-metilcarbamato)

A. CAS N° 1563-66-2

B. Fórmula Estructural



C. Sinónimo

El nombre común del carbofurano (ANSI, BSI, ISO) y se utiliza Brifur, Crisfur, Cristofuran, Curaterr, Furadan, Pillarfuran, Yaltox

D. Usos

Fue desarrollado en 1960 e introducido en 1967 como insecticida y nematocida en las cosechas

E. Propiedades

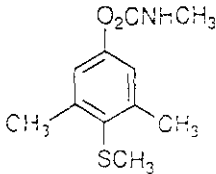
Fórmula química	$C_{12}H_{15}O_3N$
Peso molecular	221.26
Estado físico	Cristales blancos
Punto de fusión	153-154°C
Presión de vapor	2×10^{-5} mm Hg a 33°C 1.1×10^{-4} mm Hg a 50°C
Gravedad específica	1.180
Solubilidad a (p/p 25°C)	0.07% en agua 4.00% en benceno y etanol 9.00% en ciclohexanona 14.0% en acetonitrilo 15.0% en acetona 25.0% en dimetilsulfoxido 27.0% en dimetilformamida 30.0% en N-metil 1-2-pirrolidano insoluble en medios alcalinos
Log del coeficiente de reparto (P) octanol/agua	1.63
Sensibilidad de olor	Es el menos oloroso de los cristales
λ_{max}	195, 278 nm
LD ₅₀	5.3, 13.2 mg/kg
Límites de detección	0.95 ppb
Estabilidad	Se degrada a temperaturas arriba de 130°C

Metiocarb

Nombre químico metiocarb 3,5-dimetilfenil-4-(metiltio)-fenil N-metilcarbamato.

A. CAS N° 2032-65-7

B. Fórmula Estructural



C. Sinónimo

El nombre más común es Draza, Mesurol y Guard

D. Usos

Se utiliza desde 1960 como un multisquicida, acaricida e insecticida, se usa para la eliminación de gusanos y caracoles en los jardines de las casas y en plantas ornamentales. Es también usado como repelente en las cosechas de frutas

E. Propiedades

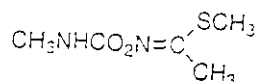
Fórmula química	C ₁₁ H ₁₅ O ₂ N
Peso molecular	225.33
Estado físico	Cristales blancos
Punto de fusión	119°C
Presión de vapor	1.99 mm Hg a 60°C
Gravedad específica	-----
Solubilidad a (20°C)	10 ppm en agua es soluble en agua y alcohol es insoluble en un medio altamente alcalino
log del coeficiente de reparto (P) octanol/agua	2.92
Sensibilidad de olor	olor suave
λ_{max}	200 nm
LD ₅₀	13-135 mg/kg
Límites de detección	1.30 ppb

Metomilo

Nombre químico. S-metil-N((metilcarbamoil) oxi) tioacetimidate
(1-methylthio)ethylideneamino N-methylcarbamato)

A. CAS N° 16752-77-5

B. Fórmula Estructural



C. Sinónimo

El nombre comun es Lannate, Lanox, Metavin y Nudrin

D. Usos

El metomylo fue introducido en 1966 como un insecticida de contacto para el control de plagas en vegetales, sorgo, algodón y algunas cosechas de frutos y plantas ornamentales.

E. Propiedades

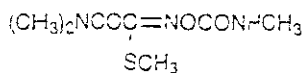
Fórmula química	C ₅ H ₁₀ O ₂ N ₂ S
Peso molecular	162.23
Estado físico	Cristales blancos
Punto de fusión	78-79°C
Presión de vapor	5×10 ⁻⁵ mm Hg a 33°C
Gravedad específica	---
Solubilidad a (25°C)	3.0% en tolueno 5.8% en agua 22.0% en isopropanol 42.0% en etanol 73.0% en acetona 100% en metanol
log del coeficiente de reparto (P) octanol/agua	0.13
Estabilidad	Es estable en forma sólida y en solución acuosa a pH de 7 o menos se descompone fácilmente en soluciones alcalinas y en suelos húmedos
λ _{max}	220, 232 nm
LD ₅₀	12-48 mg/kg
Límites de detección	---

Oxamilo

Nombre químico: N-N-dimetil-2-metilcarbomoloximino-2-(metil) acetamina.

A. CAS N° 23135-22-0

B. Fórmula Estructural



C. Sinónimo

Su nombre comun es Vydate

D. Usos

Se utiliza como nematocida en cosechas de vegetales, frutas y plantas ornamentales

E. Propiedades

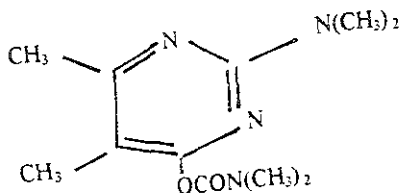
Fórmula química	C ₇ H ₁₃ O ₃ N ₃ S
Peso molecular	219.3
Estado físico	Cristales solidos
Punto de fusión	108-110°C
Presión de vapor	2.3x10 ⁻⁴ mm Hg a 25°C
	3.7x10 ⁻⁴ mm Hg a 30°C
	8.4x10 ⁻⁴ mm Hg a 40°C
	7.6x10 ⁻³ mm Hg a 70°C
Gravedad específica	---
Solubilidad a (g/L a 25°C)	1% en tolueno
	11% en isopropanol
	28% en agua
	29% en ciclohexanona
	33% en etanol
	67% en acetona
	108% en dimetilformamida
	144% enmetanol
Log del coeficiente de reparto (P) octanol/agua	-0.47
Estabilidad	Es estable en forma sólida y en muchas disoluciones
λ _{max}	200, 216 nm
LD ₅₀	2.5-16 mg/kg
Límites de detección	0.62 ppb

Pirimicarb

Nombre químico. 2(dimetilamina)-5,6-dimetilpirimidin-4-il N, N-dimetilcarbamato.

A. CAS N° 23103-98-2

B. Fórmula Estructural



C. Sinónimo

Albol, Aficida, Aphox, Fernos, Pirimor y Rapid

D. Usos

El pirimicarb fue sintetizado en 1965 e introducido en 1969, se utilizó como un plaguicida de contacto, es usado en gran cantidad de cosechas como cereales, frutas y vegetales

E. Propiedades

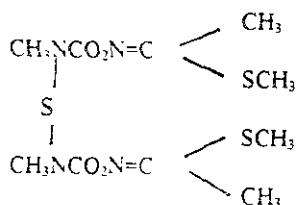
Fórmula química	C ₁₁ H ₁₈ O ₂ N ₄
Peso molecular	238.33
Estado físico	Cristales blancos
Punto de fusión	90.5°C
Presión de vapor	1.6 × 10 ⁻⁵ mm Hg a 25°C 1.7 × 10 ⁻⁴ mm Hg a 45°C 1.8 × 10 ⁻³ mm Hg a 65°C
Gravedad específica	-----
Solubilidad a (g/L a 25°C)	2.75 en agua 230 en metanol 290 en xileno 320 en cloroformo 400 en acetona
log del coeficiente de reparto (P) octanol/agua	-----
Estabilidad	Es estable en condiciones normales de almacenamiento
λ _{max}	
LD ₅₀	68-221 mg/kg
Límites de detección	-----

Tiodicarb

Nombre químico: Dimetil N,N'-(Tio-bis-(metilimino)carboniloxi)-bis(estanimidato)

A. CAS N° 59669-26-0

B. Fórmula Estructural



C. Sinónimo

Los nombres mas utilizados son Larvin y Nivral

D. Usos

El tiodicarb es un insecticida de contacto para el control de lepidópteros, coleópteros y hemípteros en variedad de cultivos

E. Propiedades

Fórmula química	C ₁₀ H ₁₈ O ₂ N ₄ S ₃
Peso molecular	354.5
Estado físico	Cristales blancos
Punto de fusión	168-174°C
Presión de vapor	4.3 × 10 ⁻⁵ mm Hg a 25°C
Gravedad específica	1.4
Solubilidad (g/L 25°C)	35 ppm en agua 0.3% en xileno 0.5% en metanol 0.8% en acetona 15% en diclorometano
log del coeficiente de reparto (P) octanol/agua	----
Estabilidad	Es estable en condiciones de almacenamiento a temperatura arriba de 60°C
λ _{max}	220 nm
LD ₅₀	39-136 mg/kg
Límites de detección	

ANEXO 2

ESPECTROS DE ABSORCIÓN EN LA REGIÓN ULTRAVIOLETA DE LOS PLAGUICIDAS EN ESTUDIO

Spectrum Plot Report

Spectrum # 1

File: c:\star\module03\carb055 run

6 009 min PuP (220->367 nm) = 234.361 nm

Name: oxamyl

Instrument: Varian Star #1

Method: MEZCLA.MTH

Operator: mansela

Run Date: 6-AUG-98 4:26 PM

Scan Rate: 10.851 Hz Bunch: 4 Data Rate: 2.713 Hz

Detector Range: 190->367 nm Valid Range: 190->367 nm

Spectrum Type: Baseline Correction Type: None

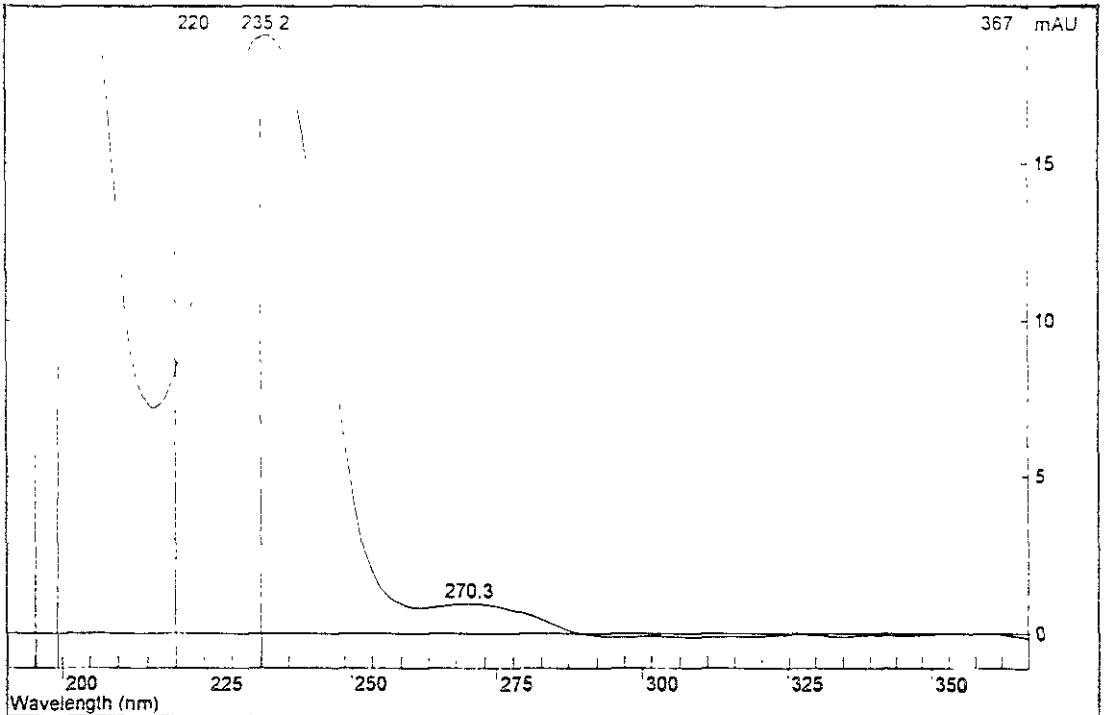
Absorbance Table

nm	mAU	nm	mAU	nm	mAU	nm	mAU	nm	mAU
190	1562.576	229	16.495	268	0.931	306	-0.107	344	-0.069
195	29.442	234	19.005	273	0.923	311	-0.114	348	-0.046
200	30.418	239	17.967	278	0.740	316	-0.084	353	0.015
205	24.223	244	13.069	282	0.473	320	-0.084	358	-0.008
210	12.932	249	6.348	287	0.107	325	-0.031	362	-0.023
215	7.401	254	2.045	292	-0.061	330	-0.046	367	-0.137
220	8.430	258	0.961	297	-0.107	334	-0.107		
224	12.215	263	0.824	302	-0.076	339	-0.031		

Channel Range 220 to 367 nm Absorbance Range -0.1373 to 19.081 mAU

Max Wavelength (nm) 235.22 270.28
 Percent of Max Abs 100.0% 4.9%

Baseline at 6 009 min PuP = 234.36 nm



Spectrum Plot Report

Spectrum 01

File: c:\star\module03\carb107.run

W: 3.791 min PuP (220->367 nm) = 233.167 nm

Name: methomyl

Instrument: Varian Star #1

Method: MEZCLA.MTH

Operator: marisela

Run Date: 12-AUG-98 1:39 PM

Scan Rate: 10.851 Hz Bunch: 4 Data Rate: 2.713 Hz

Detector Range: 190->367 nm Valid Range 190->367 nm

Spectrum Type: Within Peak Correction Type: Baseline

Absorbance Table

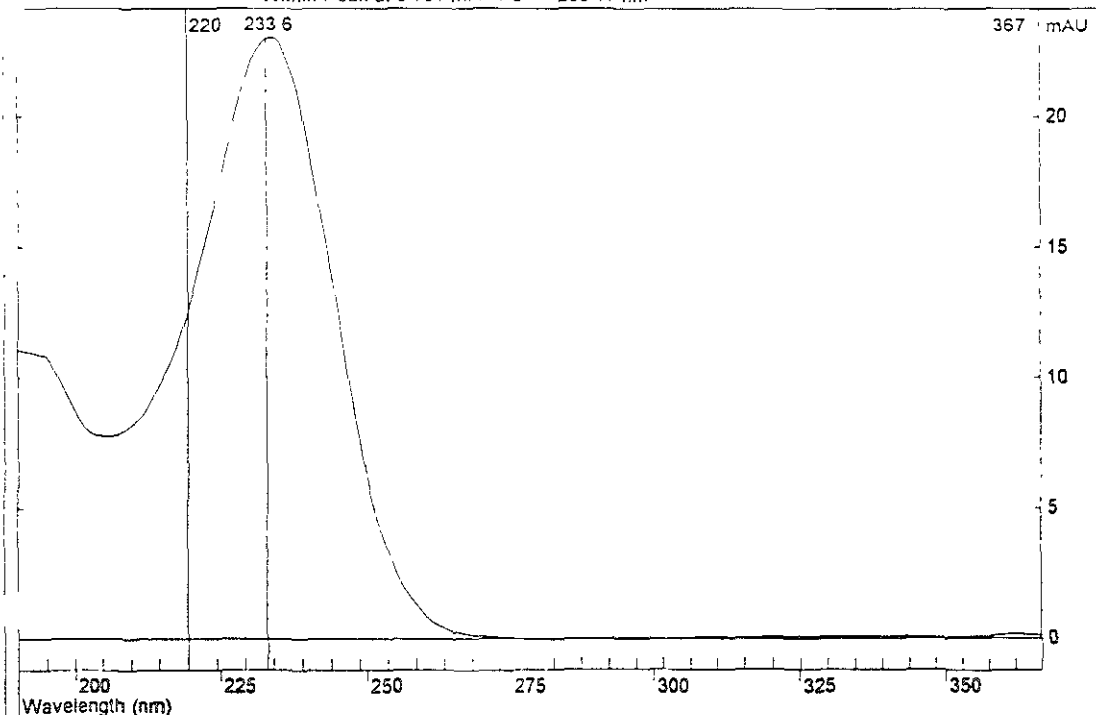
nm	mAU	nm	mAU	nm	mAU	nm	mAU	nm	mAU
190	11.076	229	21.325	268	0.140	306	0.042	344	0.088
195	10.813	234	22.994	273	0.043	311	0.082	348	0.055
200	8.741	239	20.306	278	-0.005	316	0.034	353	0.066
205	7.801	244	14.173	282	-0.034	320	0.087	358	0.084
210	8.159	249	7.763	287	-0.013	325	0.091	362	0.178
215	9.672	254	3.476	292	0.011	330	0.083	367	0.112
220	12.547	258	1.347	297	0.066	334	0.091		
224	16.926	263	0.427	302	0.006	339	0.087		

Channel Range: 220 to 367 nm Absorbance Range: -0.0345 to 23.024 mAU

Max Wavelength (nm): 233.63

Percent of Max Abs.: 100.0%

Within Peak at 3.791 min PuP = 233.17 nm



Print Date 24 Aug 1999 12:16:49

Spectrum Plot Report

Spectrum # 1

File: c:\star\module03\carb089.run

4.264 min PuP (220->367 nm) = 242.408 nm

Name: 3-hidroxicarbofuran

Instrument: Varian Star #1

Method: MEZCLA.MTH

Operator: mansela

Run Date: 11-AUG-98 9:54 AM

Scan Rate: 10 851 Hz Bunch: 4 Data Rate: 2.713 Hz

Detector Range: 190->367 nm Valid Range: 190->367 nm

Spectrum Type: Baseline Correction Type: None

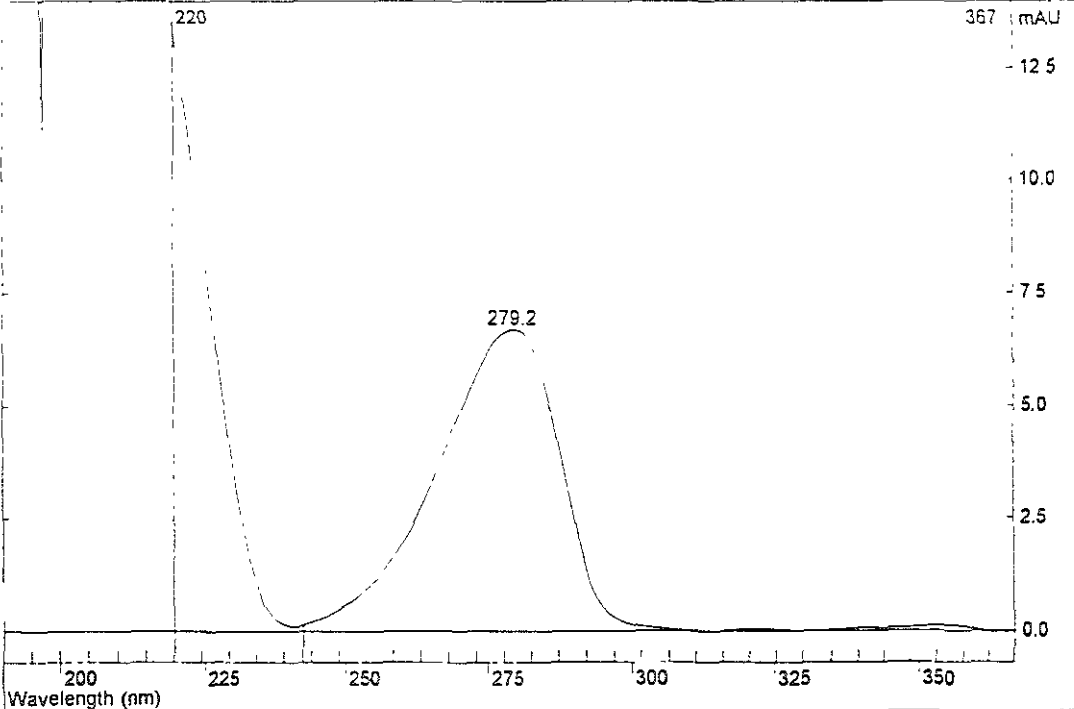
Absorbance Table

nm	mAU	nm	mAU	nm	mAU	nm	mAU	nm	mAU
190	1371.864	229	4.272	268	4.211	306	0.038	344	0.053
195	99.205	234	1.083	273	5.669	311	-0.015	348	0.076
200	87.532	239	0.153	278	6.622	316	0.000	353	0.107
205	43.152	244	0.206	282	6.386	320	0.046	358	0.099
210	18.761	249	0.488	287	4.181	325	0.031	362	-0.023
215	15.160	254	0.916	292	1.350	330	0.000	367	-0.008
220	13.336	258	1.648	297	0.290	334	0.015		
224	8.812	263	2.724	302	0.099	339	0.061		

Channel Range: 220 to 367 nm Absorbance Range: -0.0229 to 13.336 mAU

Max Wavelength (nm): 279.22
Percent of Max Abs: 50.1%

Baseline at 4.264 min PuP = 242.41 nm



Print Date: 24 Aug 1999 11:55:29

Spectrum Plot Report

Spectrum #1

File: c:\star\module03\carb058.run

4.393 min PuP (220->367 nm) = 239.380 nm

Name: aldicarb

Instrument: Varian Star #1

Method: MEZCLA.MTH

Operator: marisela

Run Date: 6-AUG-98 5:28 PM

Scan Rate: 10.851 Hz Bunch: 4 Data Rate: 2.713 Hz

Detector Range: 190->367 nm Valid Range: 190->367 nm

Spectrum Type: Within Peak Correction Type: Baseline

Absorbance Table

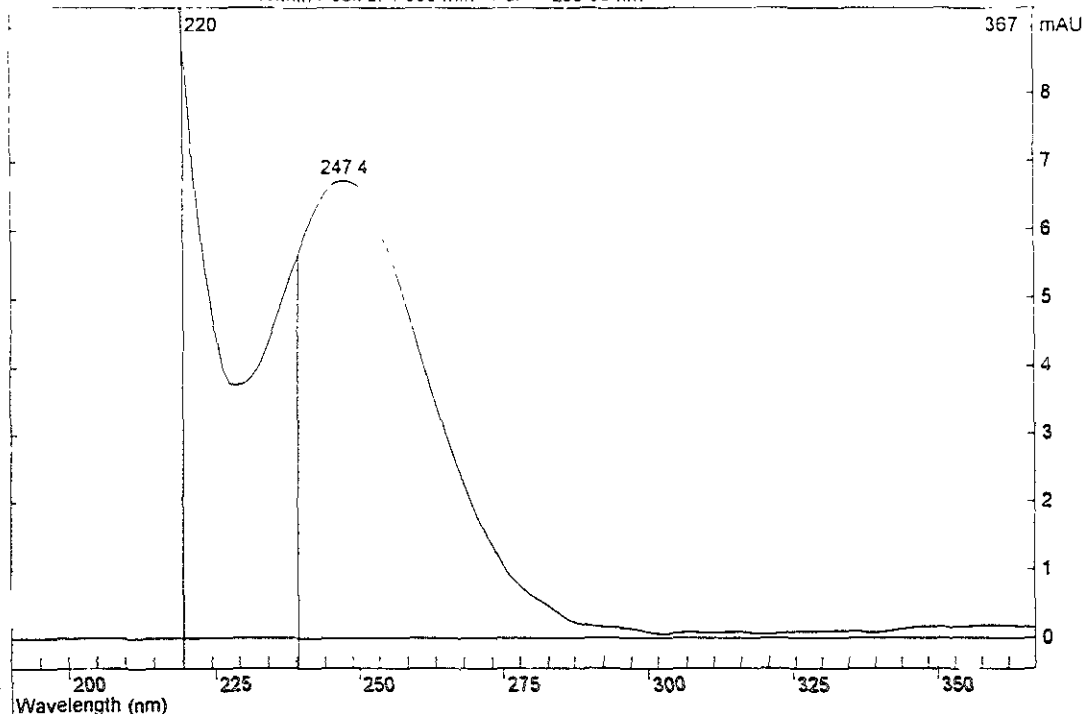
nm	mAU	nm	mAU	nm	mAU	nm	mAU	nm	mAU
190	20.427	229	3.749	268	2.284	305	0.085	344	0.131
195	42.583	234	4.372	273	1.376	311	0.077	348	0.167
200	36.299	239	5.588	278	0.774	316	0.087	353	0.149
205	27.551	244	6.522	282	0.465	320	0.052	358	0.176
210	20.631	249	6.692	287	0.227	325	0.092	362	0.178
215	14.834	254	6.036	292	0.161	330	0.095	367	0.148
220	8.848	258	4.857	297	0.139	334	0.111		
224	4.825	263	3.498	302	0.064	339	0.077		

Channel Range: 220 to 367 nm Absorbance Range: 0.0520 to 8.8479 mAU

Max Wavelength (nm): 247.39

Percent of Max Abs.: 76.0%

Within Peak at 4.393 min PuP = 239.38 nm



Print Date: 24 Aug 1999 11:24:11

Spectrum Plot Report

Spectrum # 1

File: c:\star\module03\carb059 run

6.144 min PuP (220->367 nm) = 226.528 nm

Name: baygon

Instrument: Varian Star #1

Method: MEZCLA.MTH

Operator: marisela

Run Date: 6-AUG-98 5:37 PM

Scan Rate: 10.851 Hz Bunch: 4 Data Rate: 2.713 Hz

Detector Range: 190->367 nm Valid Range: 190->367 nm

Spectrum Type: Within Peak Correction Type: Baseline

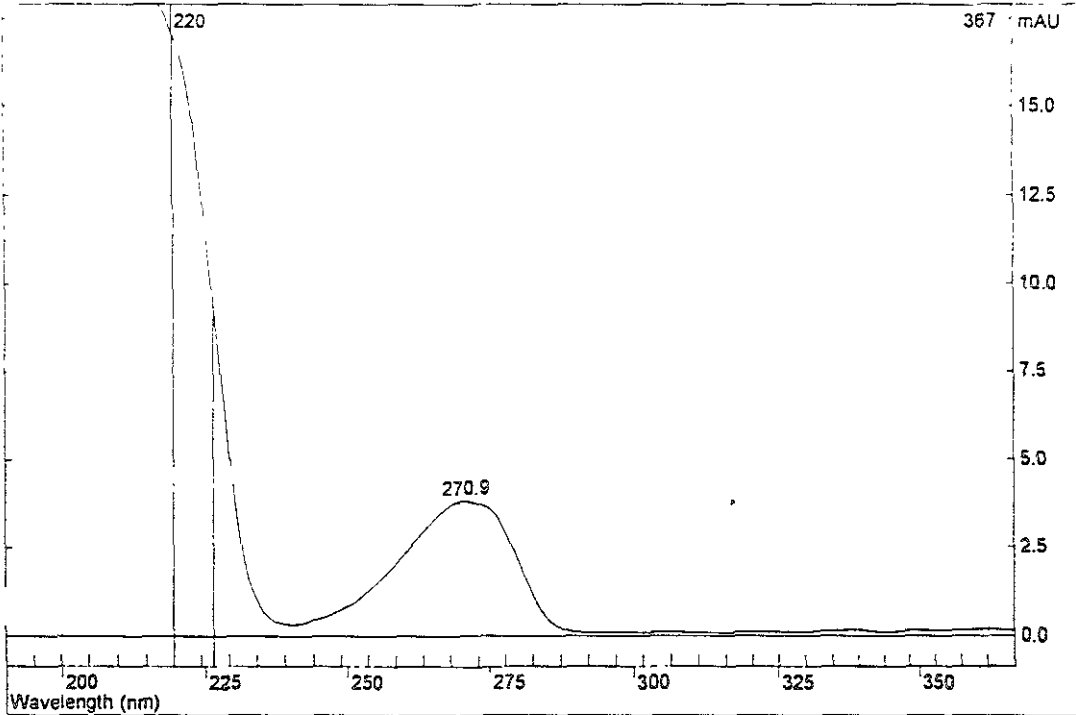
Absorbance Table

nm	mAU	nm	mAU	nm	mAU	nm	mAU	nm	mAU
190	29.748	229	5.289	268	3.708	308	0.109	344	0.094
195	99.341	234	1.036	273	3.751	311	0.094	348	0.158
200	54.249	239	0.342	278	2.998	316	0.087	353	0.146
205	23.762	244	0.441	282	1.238	320	0.108	358	0.158
210	18.843	249	0.718	287	0.241	325	0.109	362	0.189
215	18.432	254	1.230	292	0.097	330	0.109	367	0.142
220	17.074	258	2.006	297	0.109	334	0.144		
224	12.699	263	2.919	302	0.102	339	0.170		

Channel Range: 220 to 367 nm Absorbance Range: 0.0868 to 17.074 mAU

Max Wavelength (nm) 270.87
Percent of Max Abs.: 22.4%

Within Peak at 6.144 min PuP = 226.53 nm



Print Date: 24 Aug 1999 11:25:39

Spectrum Plot Report

Spectrum # 1

File: c:\startmodule03\carb060 run

6.666 min PuP (220->367 nm) = 236.469 nm

Name: carbofuran

Instrument: Vanan Star #1

Method: MEZCLA.MTH

Operator: mansela

Run Date: 6-AUG-98 8:13 PM

Scan Rate: 10.851 Hz Bunch: 4 Data Rate: 2.713 Hz

Detector Range: 190->367 nm Valid Range: 190->367 nm

Spectrum Type: Baseline Correction Type: None

Absorbance Table

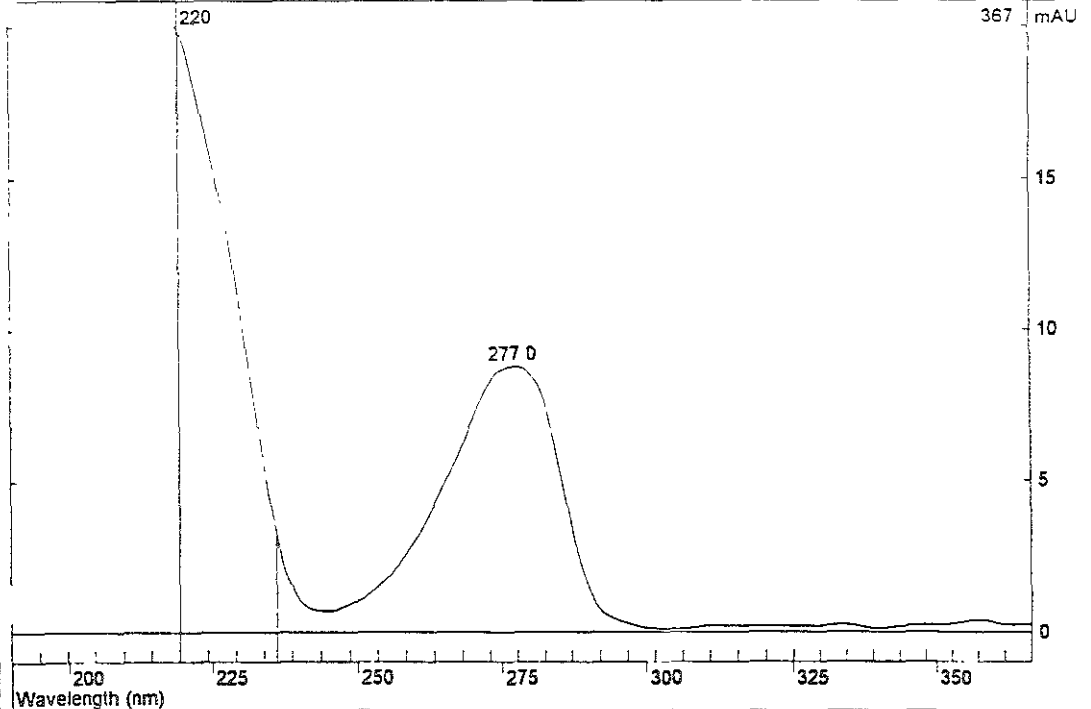
nm	mAU	nm	mAU	nm	mAU	nm	mAU	nm	mAU
190	1480.553	229	11.749	268	6.172	306	0.107	344	0.183
195	141.556	234	5.692	273	8.217	311	0.214	348	0.244
200	130.638	239	1.572	278	8.774	316	0.206	353	0.267
205	69.351	244	0.717	282	7.652	320	0.198	358	0.404
210	30.327	249	0.946	287	3.525	325	0.191	362	0.244
215	22.316	254	1.526	292	0.748	330	0.198	367	0.267
220	19.897	258	2.579	297	0.290	334	0.259		
224	16.289	263	4.204	302	0.122	339	0.114		

Channel Range 220 to 367 nm Absorbance Range: 0.1068 to 19.897 mAU

Max Wavelength (nm) 276.99

Percent of Max Abs.: 44.2%

Baseline at 6.666 min PuP = 236.47 nm



Print Date: 24 Aug 1999 11:27:19

Spectrum Plot Report

Spectrum # 1

File: c:\star\module03\carb061.run

8.460 min PuP (220->367 nm) = 222.279 nm

Name: carbaryl

Instrument: Varian Star #1

Method: MEZCLA.MTH

Operator: marisela

Run Date: 6-AUG-98 6:26 PM

Scan Rate: 10.851 Hz Bunch: 4 Data Rate: 2.713 Hz

Detector Range: 190->367 nm Valid Range: 190->367 nm

Spectrum Type: Within Peak Correction Type: Baseline

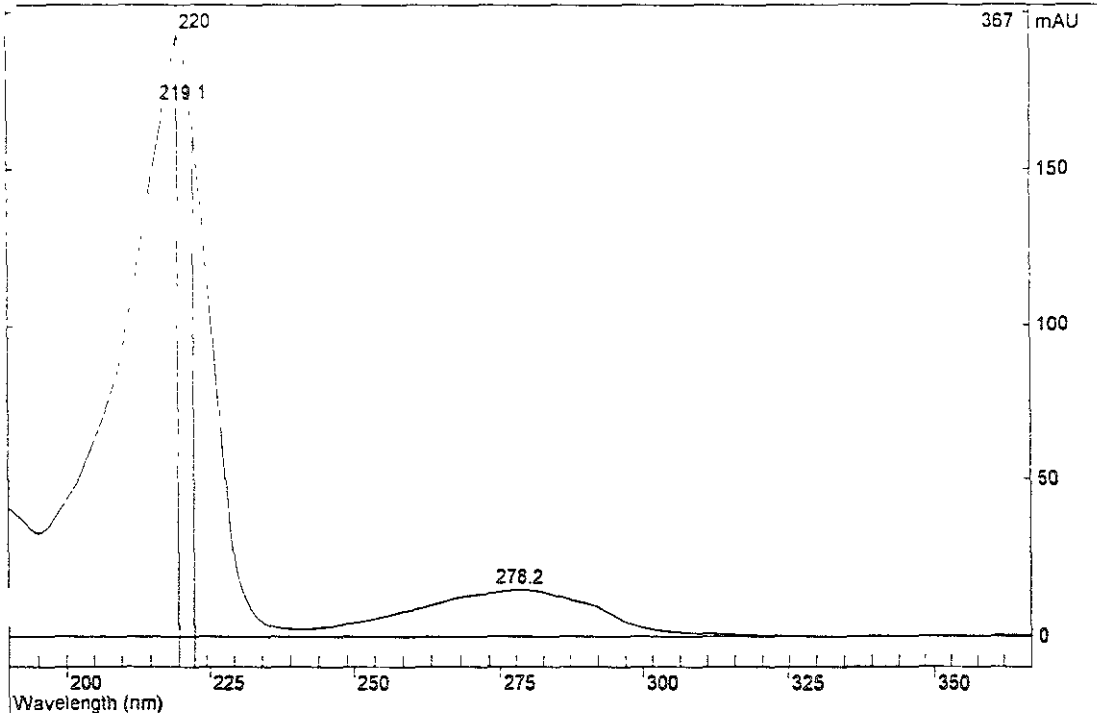
Absorbance Table

nm	mAU	nm	mAU	nm	mAU	nm	mAU	nm	mAU
190	41.217	229	26.159	268	12.582	306	1.342	344	0.130
195	33.133	234	4.958	273	13.785	311	0.939	348	0.197
200	43.456	239	2.462	278	14.934	316	0.721	353	0.269
205	62.575	244	2.819	282	14.138	320	0.324	358	0.332
210	90.387	249	4.061	287	11.695	325	0.080	362	0.451
215	143.096	254	5.659	292	9.455	330	0.040	367	0.472
220	192.870	258	7.890	297	4.833	334	0.066		
224	121.495	263	9.913	302	2.263	339	0.093		

Channel Range 220 to 367 nm Absorbance Range: 0.0397 to 193.35 mAU

Max Wavelength (nm): 219.06 278.23
 Percent of Max Abs.: 100.0% 7.7%

Within Peak at 8.460 min PuP = 222.28 nm



Print Date: 24 Aug 1999 11:29:57

Spectrum Plot Report

Spectrum # 1

File: c:\start\module03\carb113.run
21.381 min PuP (220->367 nm) = 222.252 nm
Name: thiodicarb

Instrument: Varian Star #1
Method: MEZCLA.MTH
Operator: mansela
Run Date: 12-AUG-98 5:22 PM

Scan Rate: 10.851 Hz Bunch: 4 Data Rate: 2.713 Hz
Detector Range: 190->367 nm Valid Range: 190->367 nm
Spectrum Type: Baseline Correction Type: None

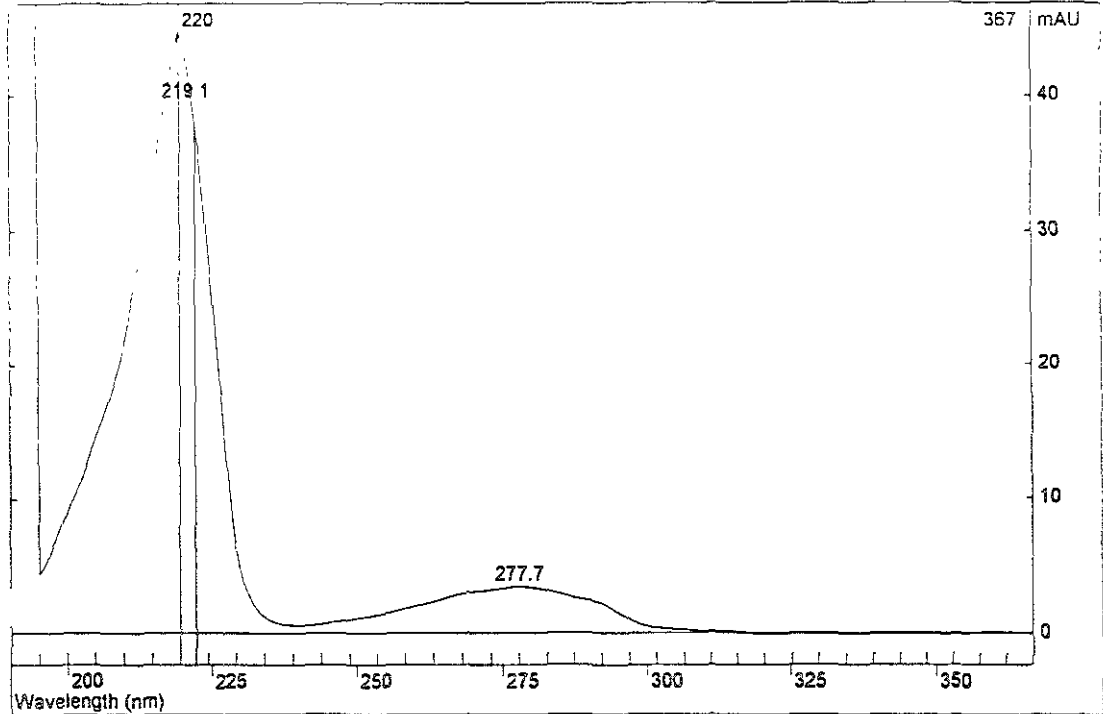
Absorbance Table

nm	MAU	nm	MAU	nm	MAU	nm	MAU	nm	MAU
190	1054.871	229	6.264	268	2.914	308	0.214	344	-0.089
195	4.417	234	1.213	273	3.166	311	0.107	348	-0.053
200	8.957	239	0.580	278	3.426	316	0.076	353	-0.122
205	14.359	244	0.648	282	3.143	320	-0.114	358	-0.008
210	21.194	249	0.984	287	2.571	325	-0.031	362	0.038
215	33.623	254	1.320	292	2.174	330	-0.099	367	-0.038
220	44.724	258	1.785	297	0.999	334	-0.084		
224	28.816	263	2.304	302	0.366	339	-0.099		

Channel Range: 220 to 367 nm Absorbance Range: -0.1221 to 44.830 MAU

Max Wavelength (nm) 219.06 277.70
Percent of Max Abs.: 100.0% 7.6%

Baseline at 21.381 min PuP = 222.25 nm



Print Date: 24 Aug 1999 12:24:49

Spectrum Plot Report

Spectrum # 1

File: c:\star\module03\carb068.nm

28.237 min PuP (220->367 nm) - 15 107 nm

Name: methiocarb

Instrument: Varian Star#1

Method: MEZCLA.MTH

Operator: marisela

Run Date: 7-AUG-98 11:13 AM

Scan Rate: 10.851 Hz Bunch: 4 Data Rate: 2.713 Hz

Detector Range: 190->367 nm Valid Range: 190->367 nm

Spectrum Type: Baseline Correction Type: None

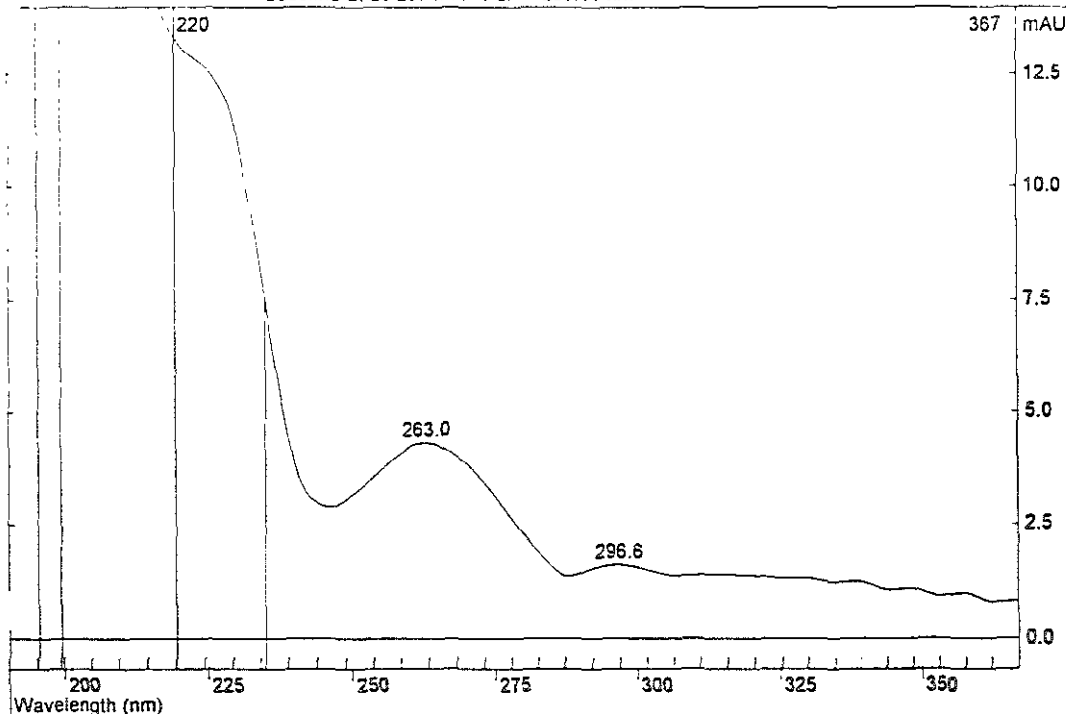
Absorbance Table

nm	mAU	nm	mAU	nm	mAU	nm	mAU	nm	mAU
190	4000.000	229	11.620	268	4.036	306	1.381	344	1.060
195	59.067	234	8.255	273	3.433	311	1.396	348	1.083
200	61.371	239	4.570	278	2.647	316	1.396	353	0.908
205	50.079	244	2.998	282	1.923	320	1.373	358	0.992
210	25.375	249	3.052	287	1.381	325	1.320	362	0.786
215	15.320	254	3.555	292	1.541	330	1.320	367	0.809
220	13.298	258	4.105	297	1.633	334	1.221		
224	12.703	263	4.333	302	1.516	339	1.251		

Channel Range: 220 to 367 nm Absorbance Range: 0.7858 to 13.298 mAU

Max Wavelength (nm) 262.99 296.63
 Percent of Max Abs.: 32.6% 12.3%

Baseline at 28.237 min PuP = 235.11 nm



Print Date: 24 Aug 1999 11 35:27

Spectrum Plot Report

Spectrum 01

File: c:\star\module03\carb085.run

12.017 min PuP (220->367 nm) = 233.609 nm

Name: prophan

Instrument: Varian Star #1

Method: MEZCLA.MTH

Operator: mansela

Run Date: 7-AUG-98 10:40 AM

Scan Rate: 10.851 Hz Bunch: 4 Data Rate: 2.713 Hz

Detector Range: 190->367 nm Valid Range: 190->367 nm

Spectrum Type: Baseline Correction Type: None

Absorbance Table

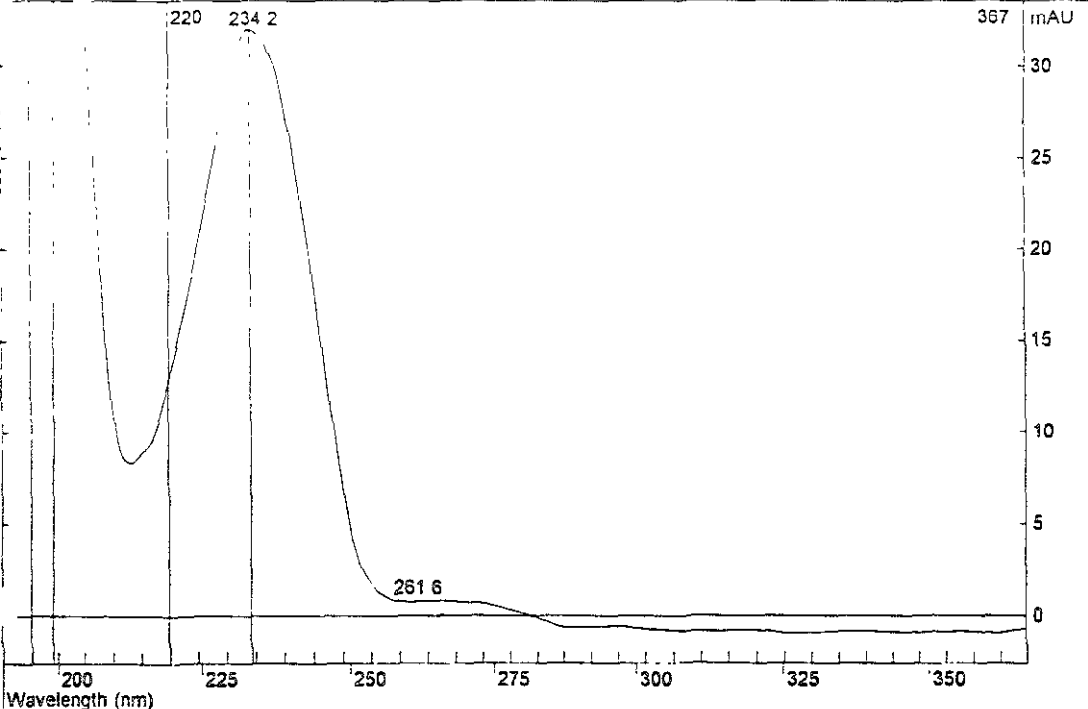
nm	mAU	nm	mAU	nm	mAU	nm	mAU	nm	mAU
190	4000.000	229	28.183	266	0.763	308	-0.771	344	-0.877
195	73.227	234	31.837	273	0.664	311	-0.824	348	-0.893
200	66.101	239	28.099	278	0.328	316	-0.809	353	-0.870
205	35.027	244	18.433	282	-0.084	320	-0.755	358	-0.854
210	11.276	249	7.385	287	-0.603	325	-0.923	362	-0.923
215	8.835	254	1.823	292	-0.595	330	-0.908	367	-0.694
220	12.825	258	0.801	297	-0.542	334	-0.847		
224	20.027	263	0.809	302	-0.694	339	-0.816		

Channel Range: 220 to 367 nm Absorbance Range: -0.9232 to 31.838 mAU

Max Wavelength (nm): 234.17 261.59

Percent of Max Abs.: 100.0% 2.6%

Baseline at 12.017 min PuP = 233.61 nm



Print Date 24 Aug 1999 11:34:05

Spectrum Plot Report

Spectrum # 1

File: c:\startmodule03\carb068.run

Time: 21.221 min PuP (220->367 nm) = 230.541 nm

Name: demeton

Instrument: Varian Star #1

Method: MEZCLA.MTH

Operator: marisela

Run Date: 7-AUG-98 12:20 PM

Scan Rate: 10.851 Hz Bunch: 4 Data Rate: 2.713 Hz

Detector Range: 190->367 nm Valid Range: 190->367 nm

Spectrum Type: Baseline Correction Type: None

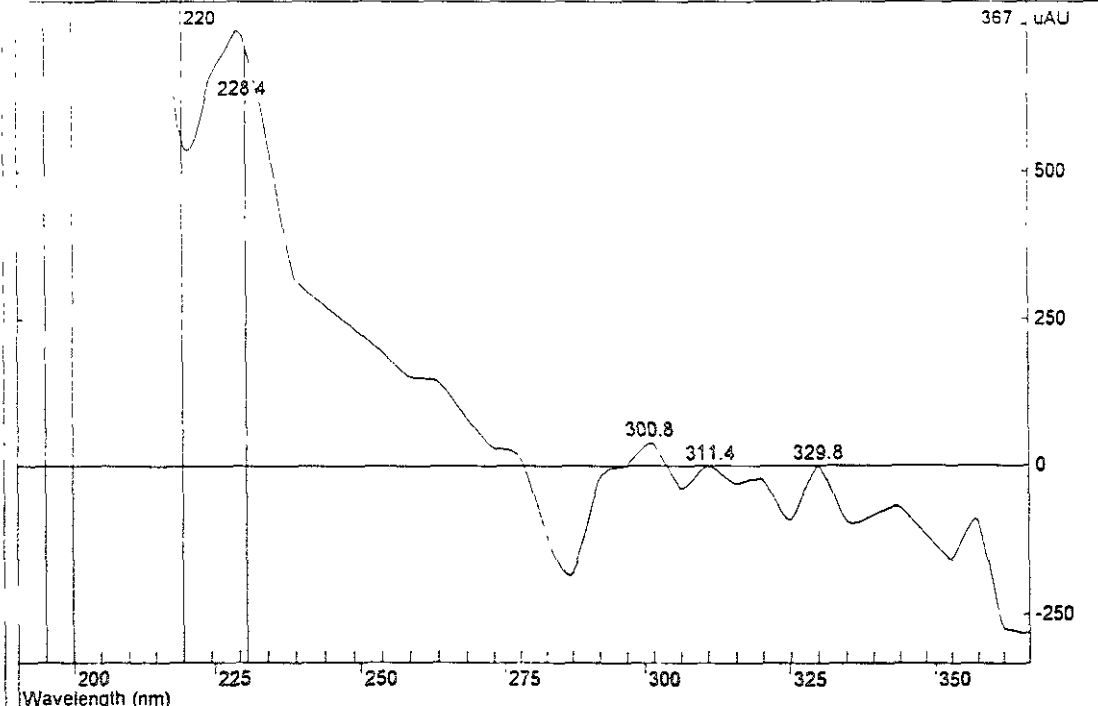
Absorbance Table

nm	mAU	nm	mAU	nm	mAU	nm	mAU	nm	mAU
190	2405.746	228	0.740	268	0.084	306	-0.038	344	-0.089
195	3.128	234	0.565	273	0.031	311	0.000	348	-0.114
200	3.235	239	0.320	278	0.015	316	-0.031	353	-0.180
205	3.006	244	0.275	282	-0.114	320	-0.023	358	-0.092
210	2.472	249	0.237	287	-0.183	325	-0.092	362	-0.275
215	1.268	254	0.198	292	-0.023	330	0.000	367	-0.282
220	0.557	258	0.153	297	0.000	334	-0.092		
224	0.656	263	0.145	302	0.038	339	-0.084		

Channel Range: 220 to 367 nm Absorbance Range: -282.2876 to 744.09 uAU

Max Wavelength (nm): 228.44 300.82 311.36 329.80
 Percent of Max Abs.: 100.0% 5.3% 0.0% 0.0%

Baseline at 21.221 min PuP = 230.54 nm



Print Date: 24 Aug 1999 11.43:50

Spectrum Plot Report

Spectrum # 1

File: c:\star\module03\carb073.run

19.765 min PuP (220->367 nm) = 234.813 nm

Name: desmethiphan

Instrument: Varian Star #1

Method: MEZCLA.MTH

Operator: marisela

Run Date: 7-AUG-98 3:05 PM

Scan Rate: 10.851 Hz Bunch: 4 Data Rate: 2.713 Hz

Detector Range: 190->367 nm Valid Range: 190->367 nm

Spectrum Type: Baseline Correction Type: None

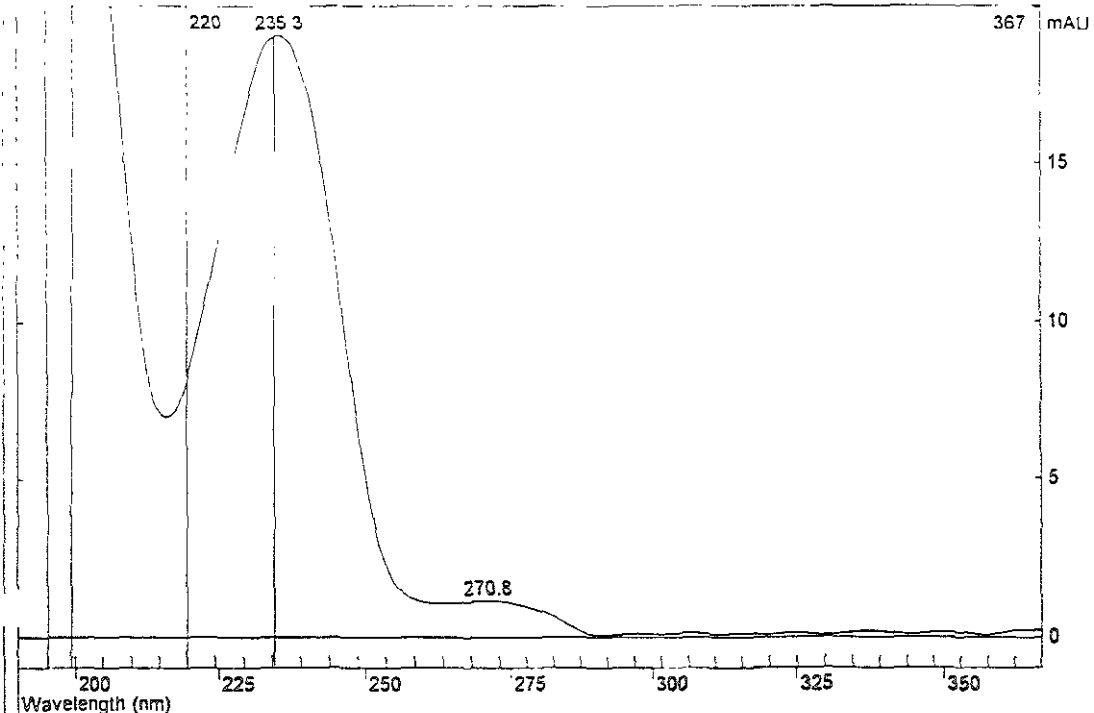
Absorbance Table

nm	mAU	nm	mAU	nm	mAU	nm	mAU	nm	mAU
190	1831.909	229	16.457	268	1.114	306	0.145	344	0.084
195	23.478	234	19.005	273	1.122	311	0.084	348	0.153
200	27.756	239	18.044	278	0.938	316	0.114	353	0.145
205	23.560	244	13.344	282	0.648	320	0.084	358	0.089
210	12.848	249	6.660	287	0.191	325	0.145	362	0.221
215	7.225	254	2.342	292	0.061	330	0.061	367	0.214
220	8.217	258	1.183	297	0.122	334	0.160		
224	12.138	263	1.060	302	0.084	339	0.183		

Channel Range 220 to 367 nm Absorbance Range 0.0610 to 19.095 mAU

Max Wavelength (nm): 235.31 270.79
 Percent of Max Abs: 100.0% 6.0%

Baseline at 19.765 min PuP = 234.81 nm



Print Date 24 Aug 1999 11:51:39

ANEXO 3

CURVAS DE CALIBRACIÓN EN TRES MEDIOS PARA EL ANÁLISIS POR CLAR CON DETECCIÓN DE DERIVADOS FLUORESCENTES

Aldicarb sulfóxido

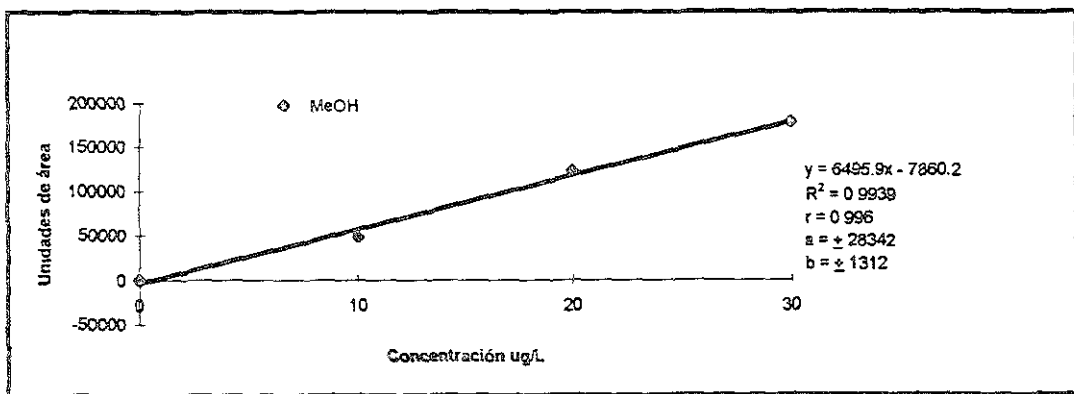
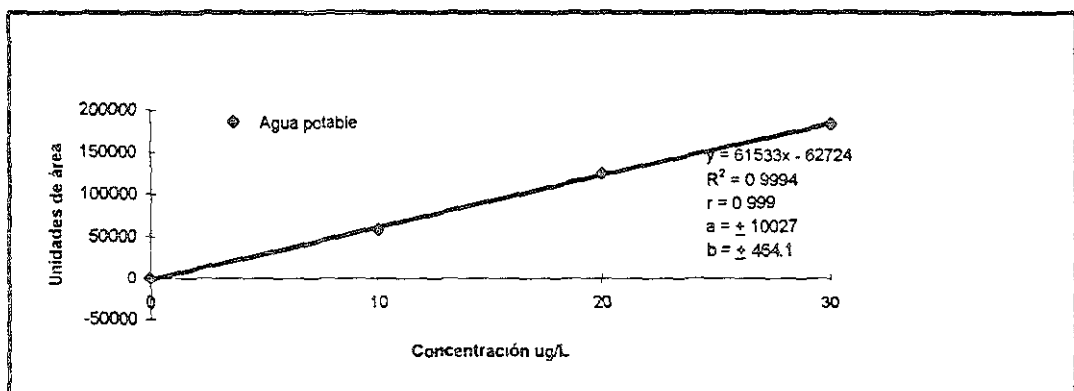
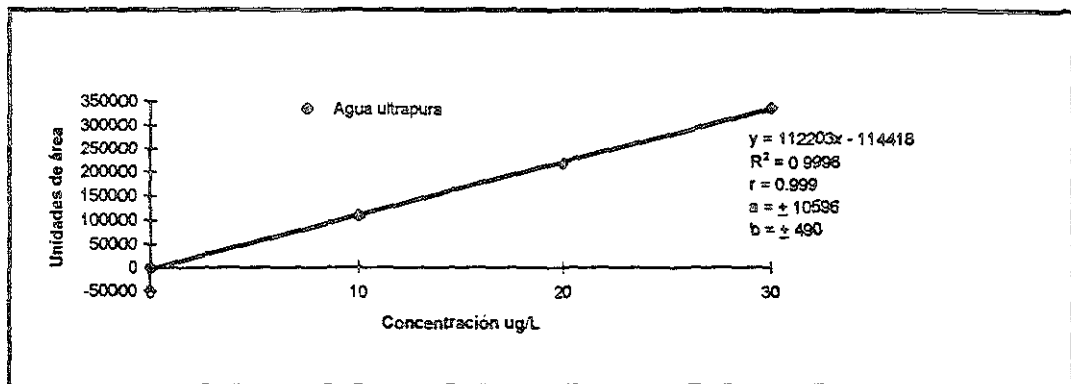


Fig. 3.1 Variación de la respuesta del detector en función de la concentración del aldicarb sulfóxido en agua ultra pura, agua potable y metanol.

Oxamilo

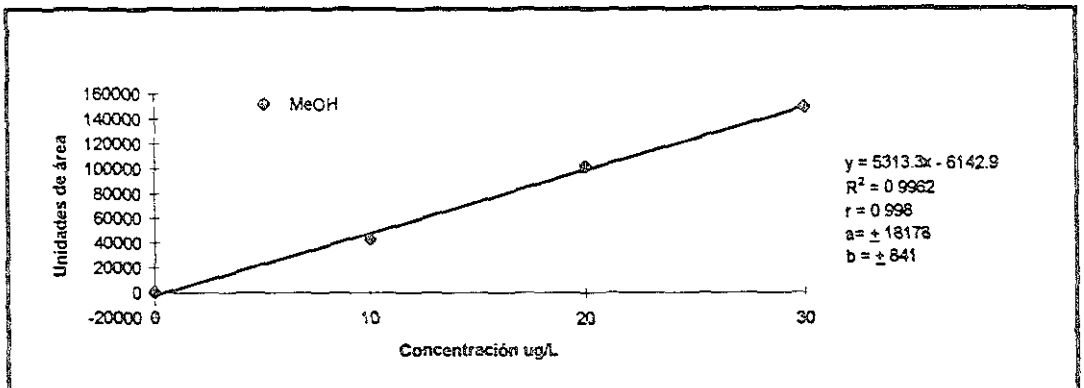
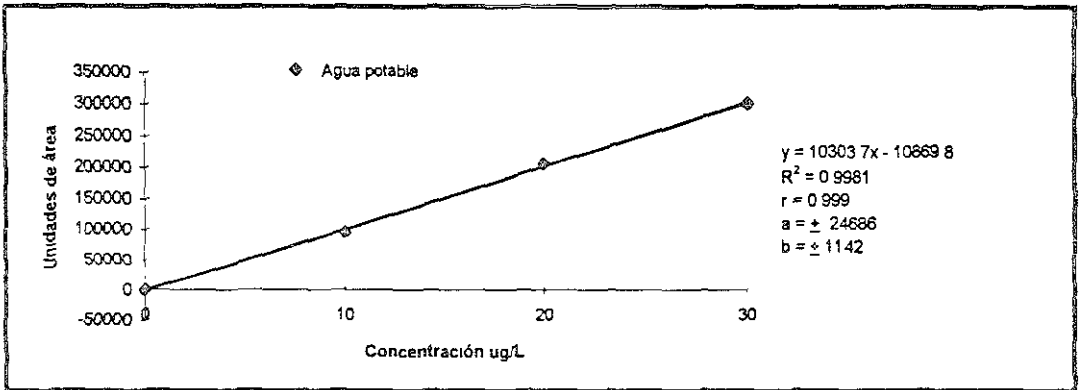
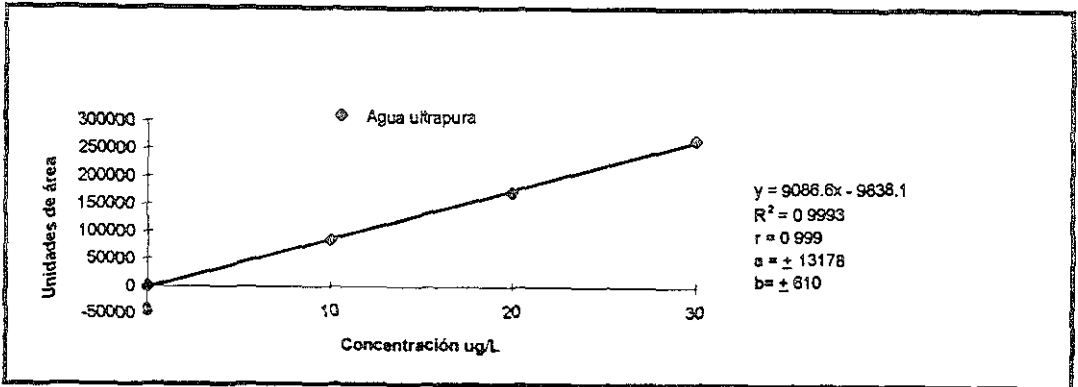


Fig. 3.2 Variación de la respuesta del detector en función de la concentración del oxamilo en agua ultra pura, agua potable y metanol

Metomilo

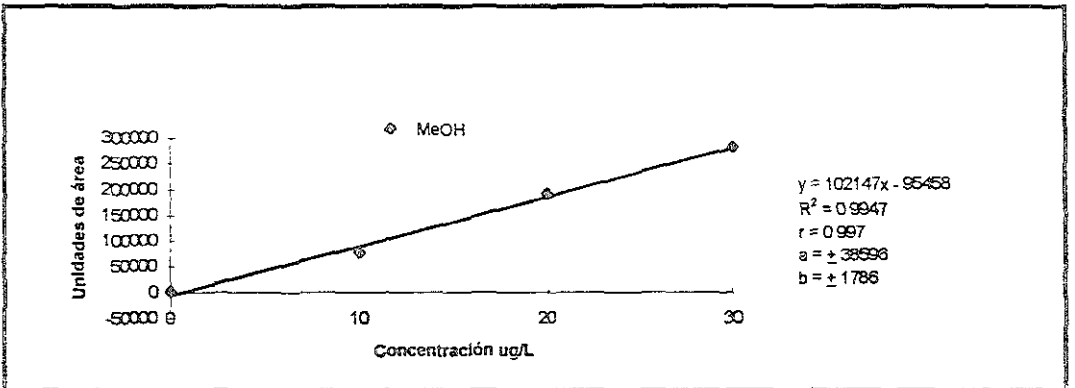
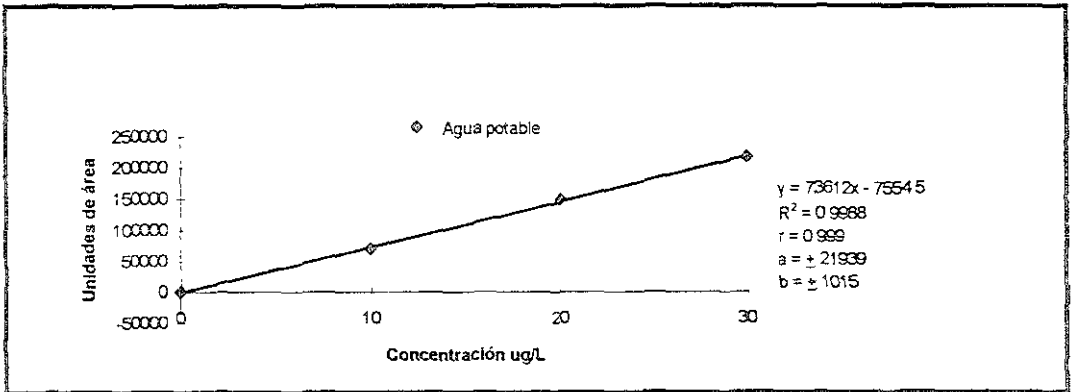
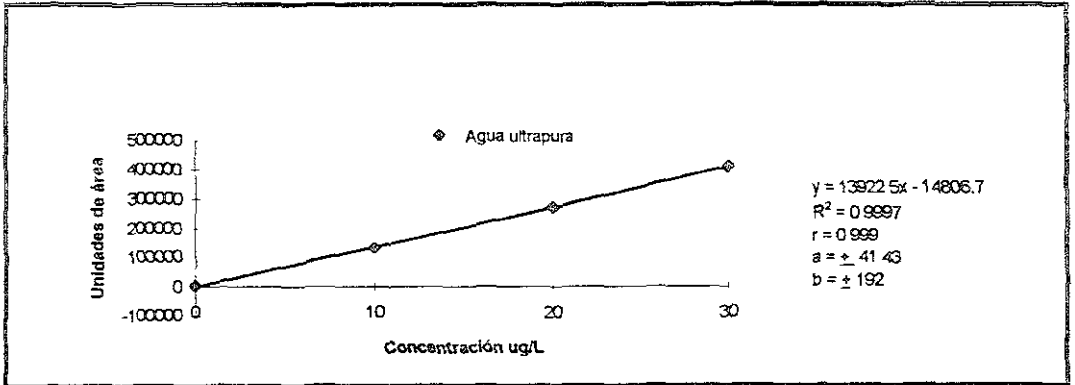


Fig. 3.3 Variación de la respuesta del detector en función de la concentración del metomilo en agua ultra pura, agua potable y metanol

3-Hidroxicarbofurano

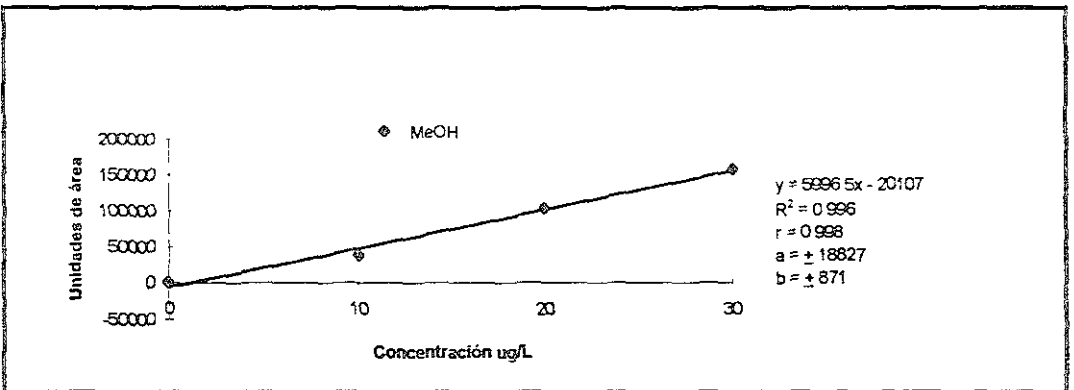
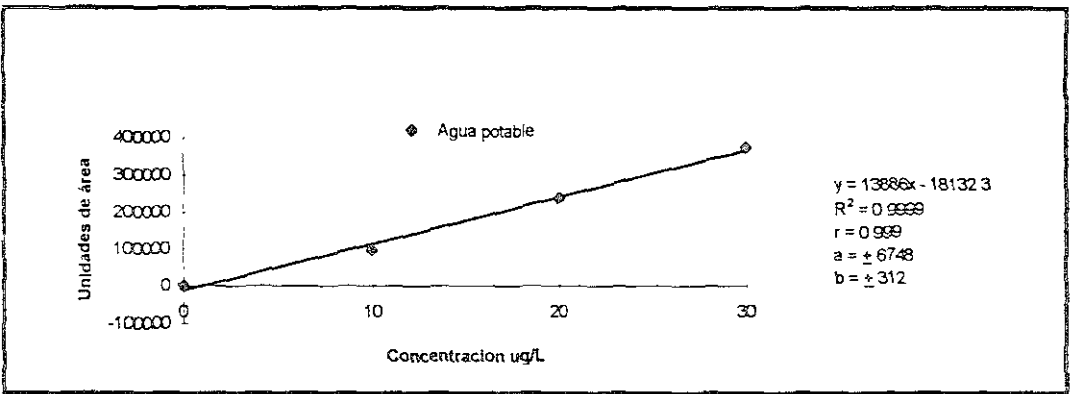
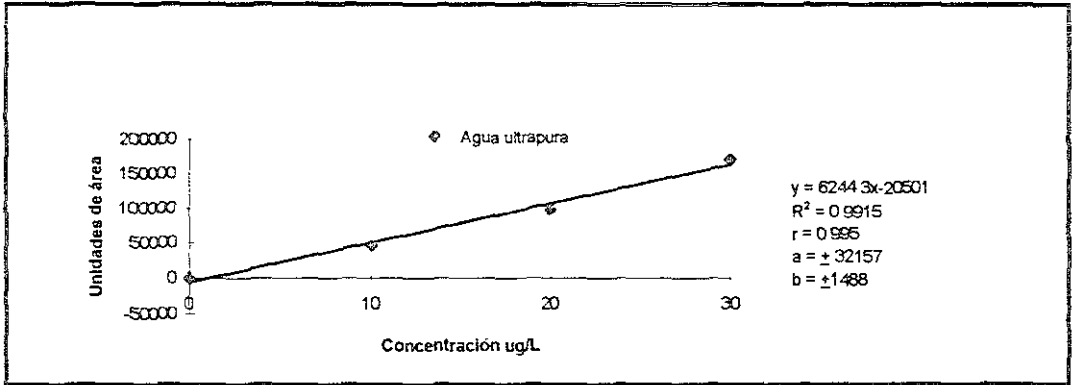


Fig. 3.4 Variación de la respuesta del detector en función de la concentración del 3-hidroxicarbofurano en agua ultra pura, agua potable y metanol

Baygón

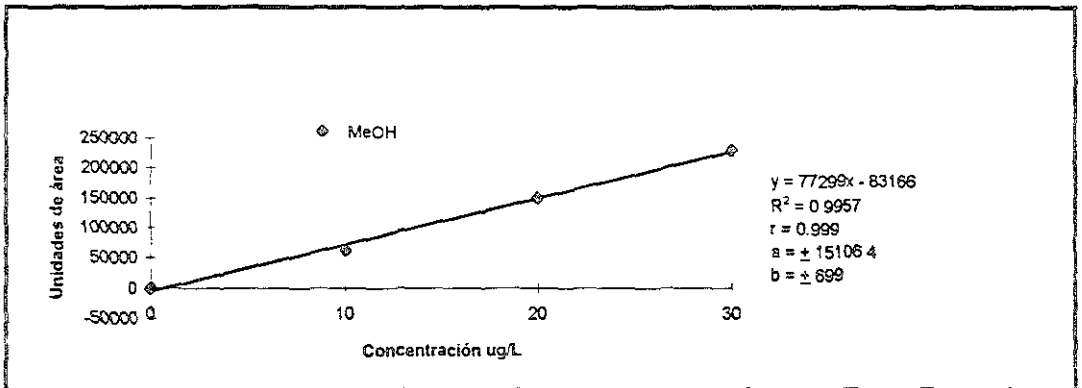
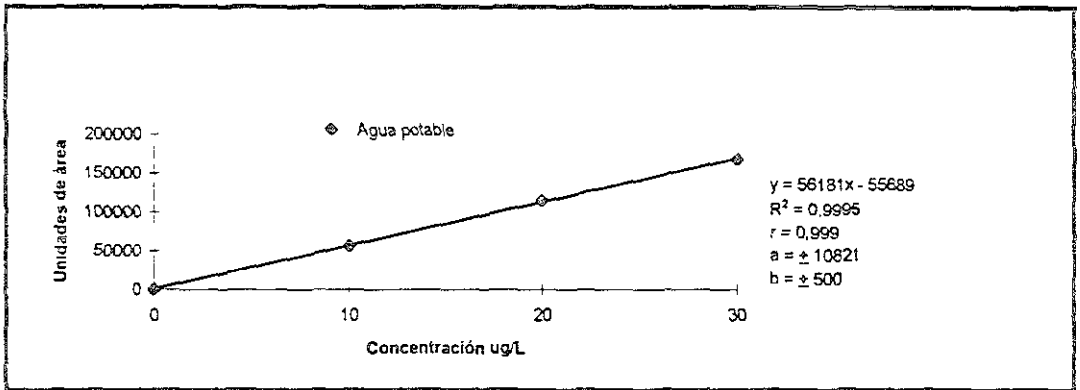
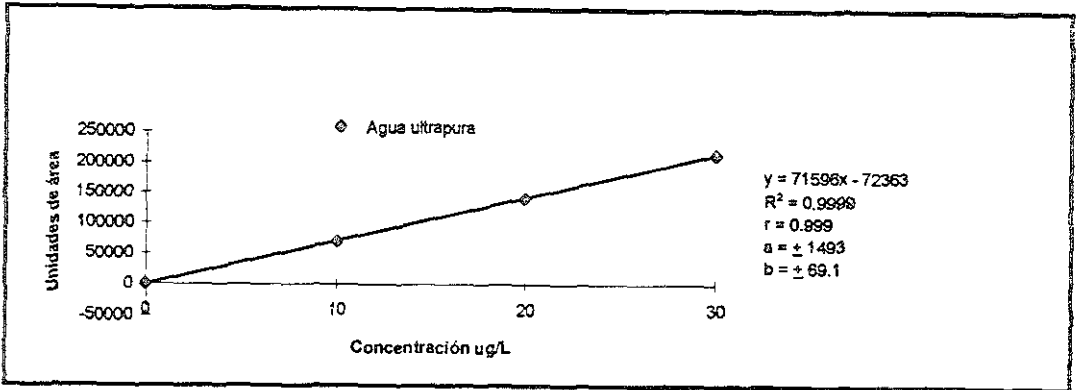


Fig. 3.6 Variación de la respuesta del detector en función de la concentración del baygón en agua ultra pura, agua potable y metanol

Carbofurano

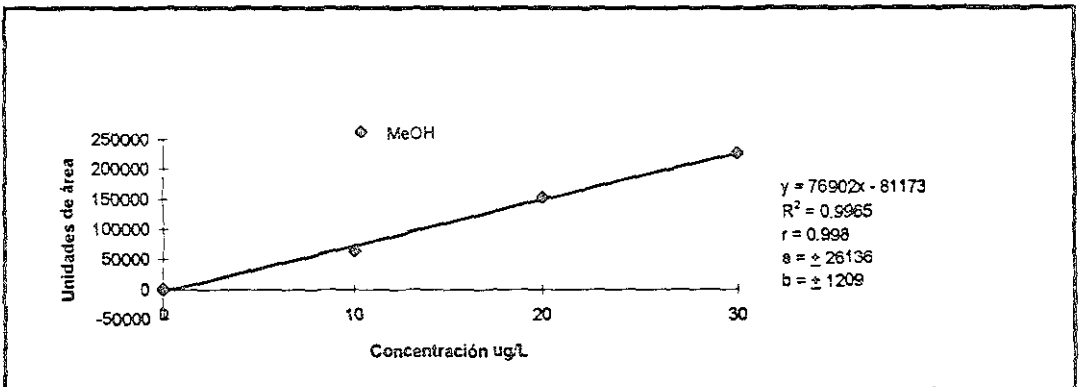
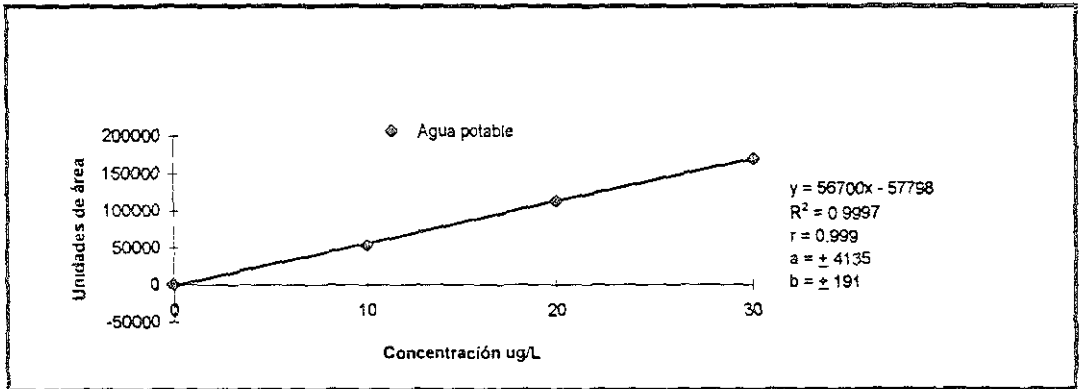
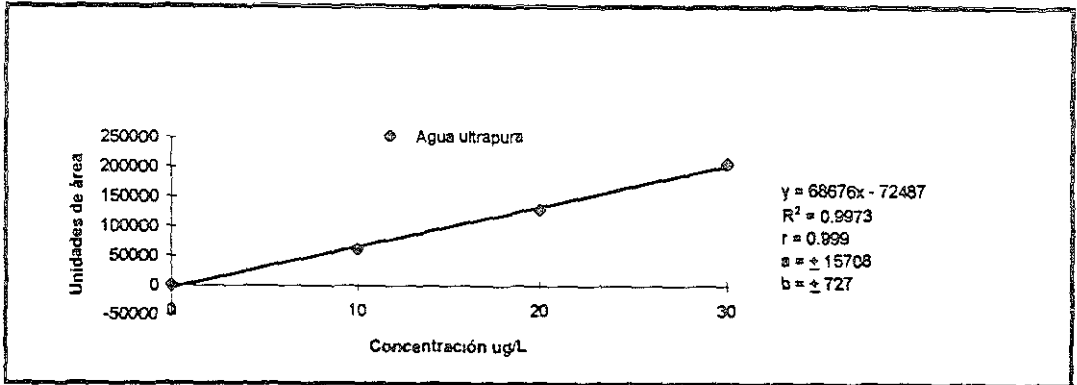


Fig. 3.7 Variación de la respuesta del detector en función de la concentración del carbofurano en agua ultra pura, agua potable y metanol

Tiodicarb

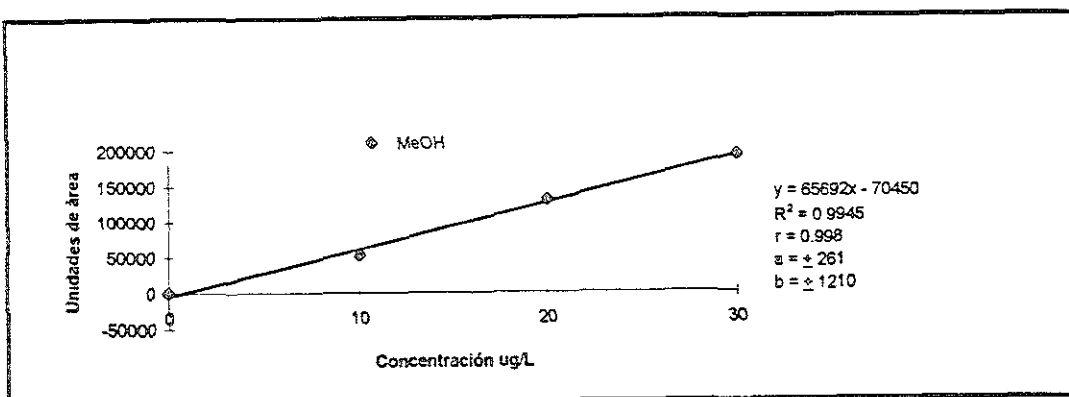
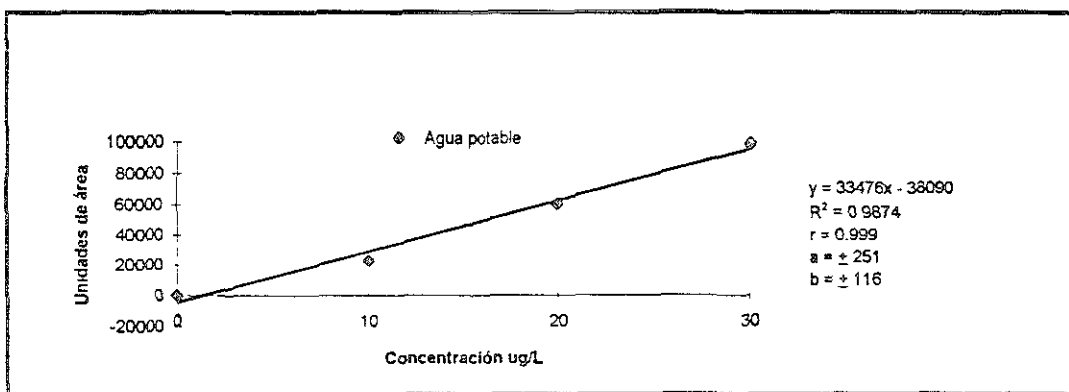
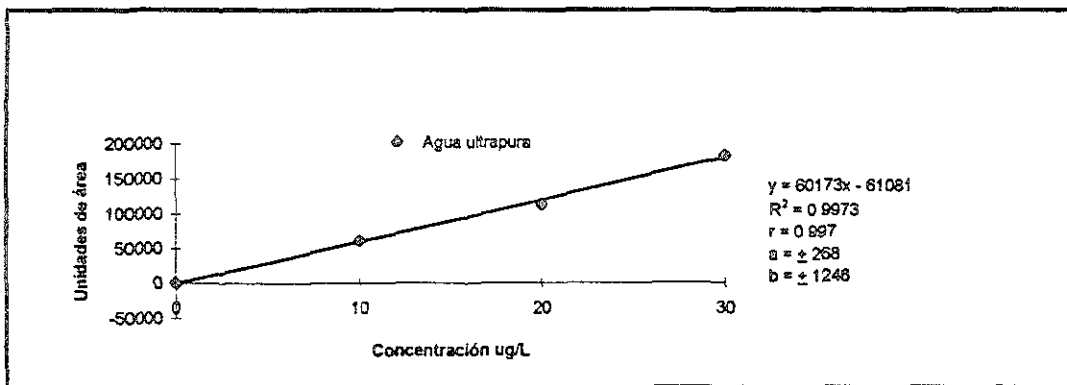


Fig. 3.9 Variación de la respuesta del detector en función de la concentración del tiodicarb en agua ultra pura, agua potable y metanol

Metiocarb

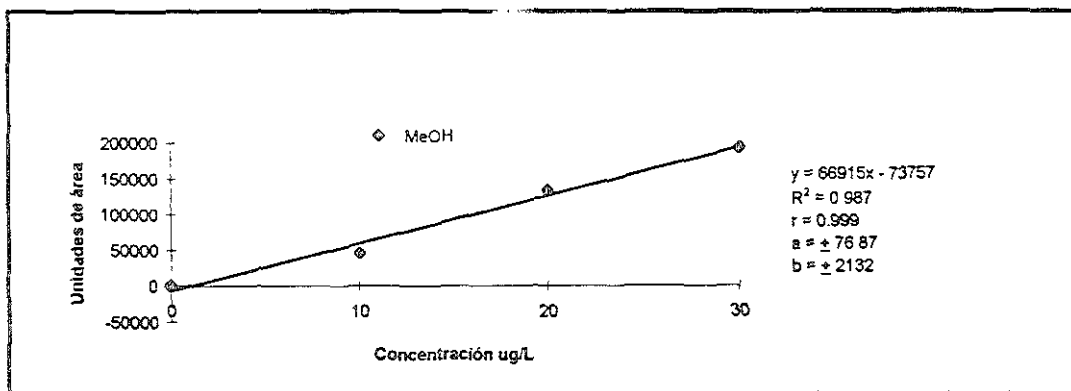
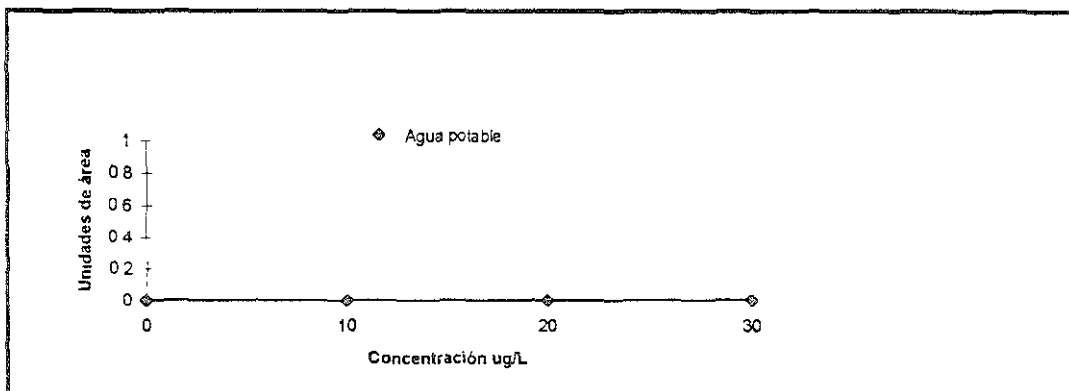
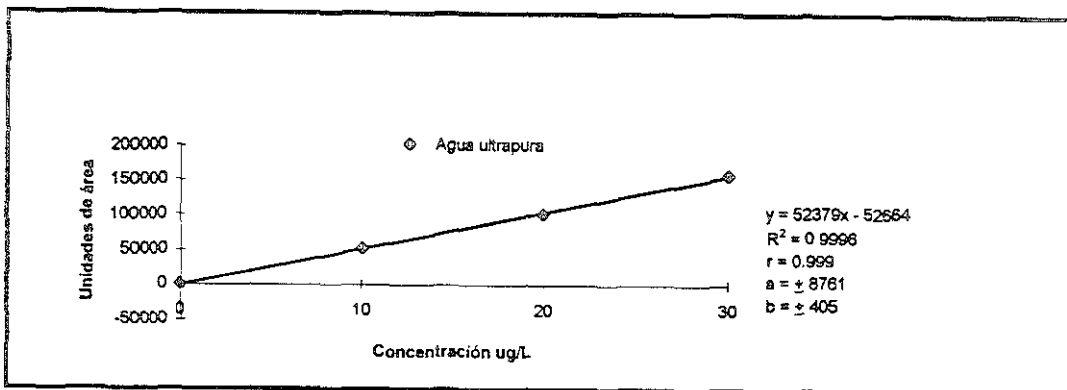


Fig. 3.10 Variación de la respuesta del detector en función de la concentración del metiocarb en agua ultra pura, agua potable y metanol

ANEXO 4

CROMATOGRAMAS DE LAS MUESTRAS ESTUDIADAS

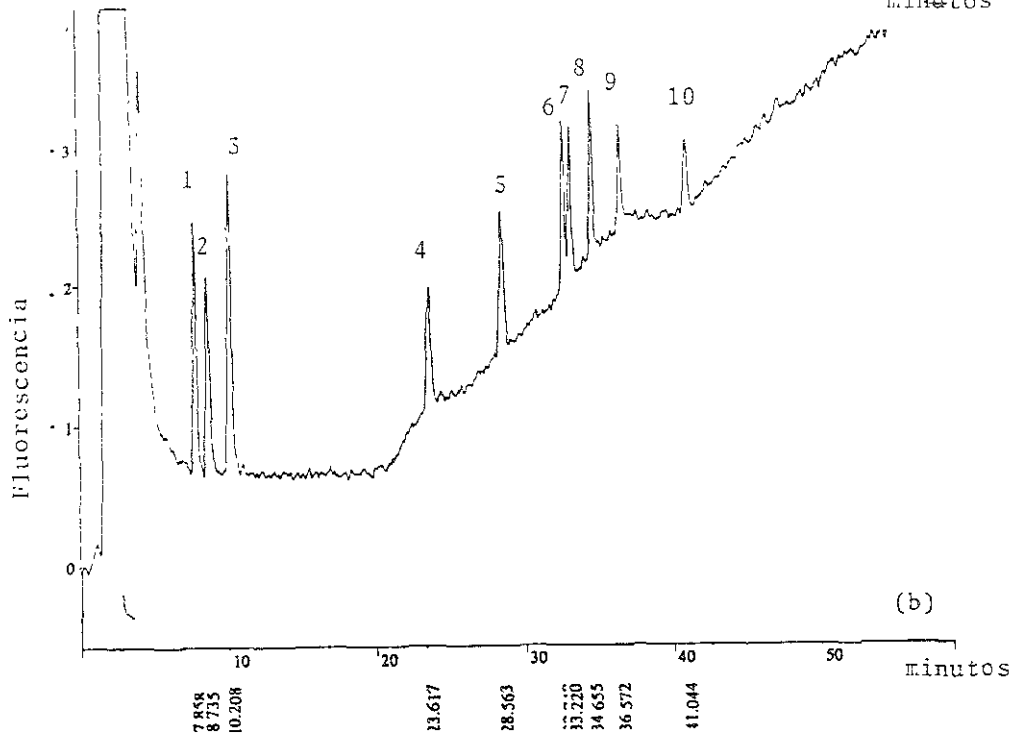
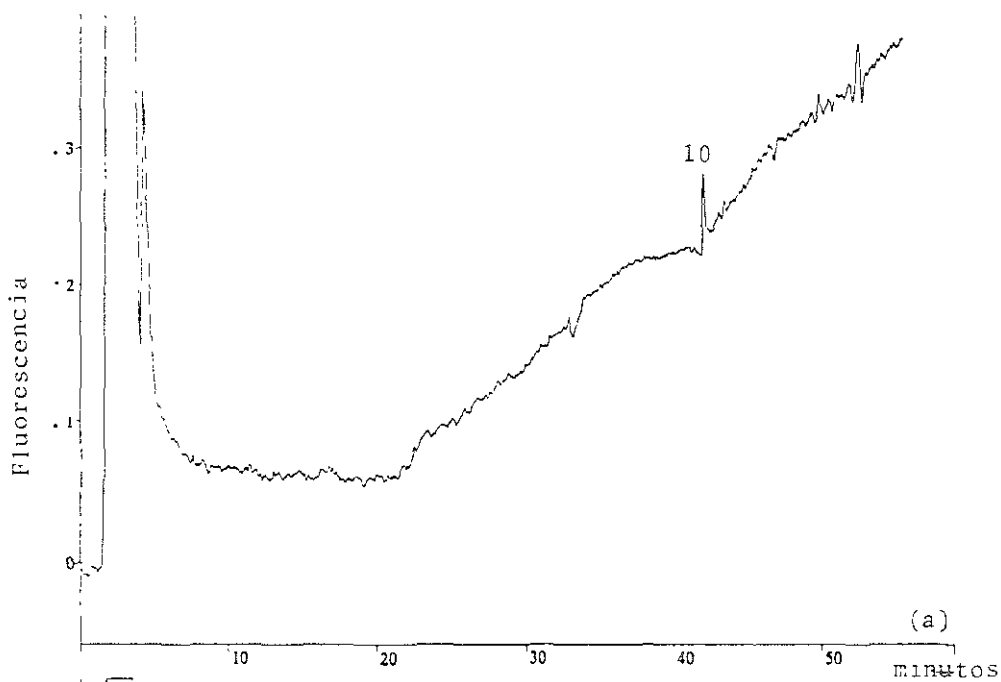


Figura A4.1 Cromatograma correspondiente a la muestra 1 "Tobaritos" (a) sin adicionar, (b) adicionada con estándares de los plaguicidas a concentración de 30 ppb. Condiciones de análisis e identificación de los picos igual que en la Figura 4.4 .

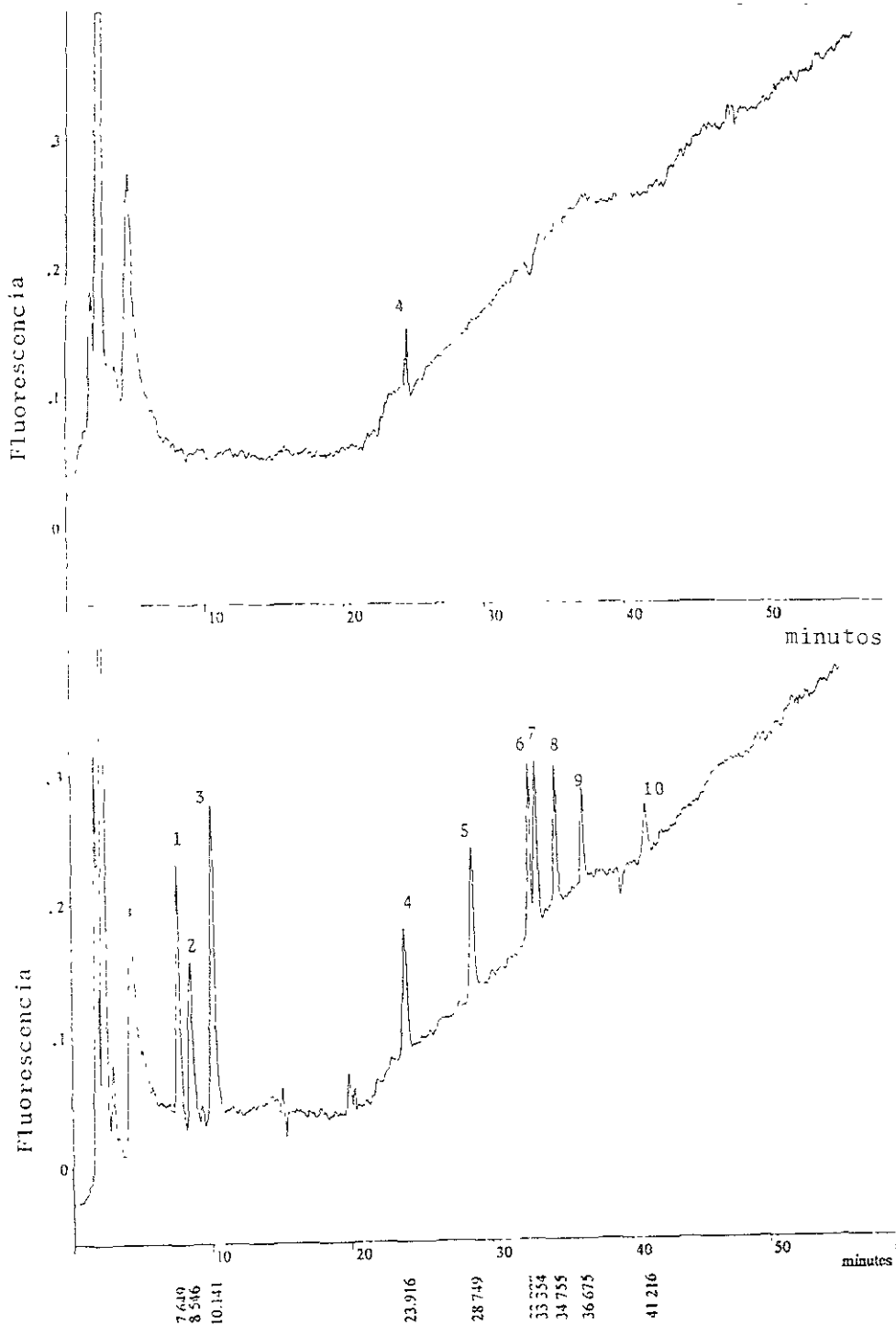


Figura A4.2 Cromatograma correspondiente a la muestra 2 "Presas" (a) sin adicionar, (b) adicionada con estándares de los plaguicidas a concentración de 30 ppb. Condiciones de análisis e identificación de los picos igual que en la Figura 4.4 .

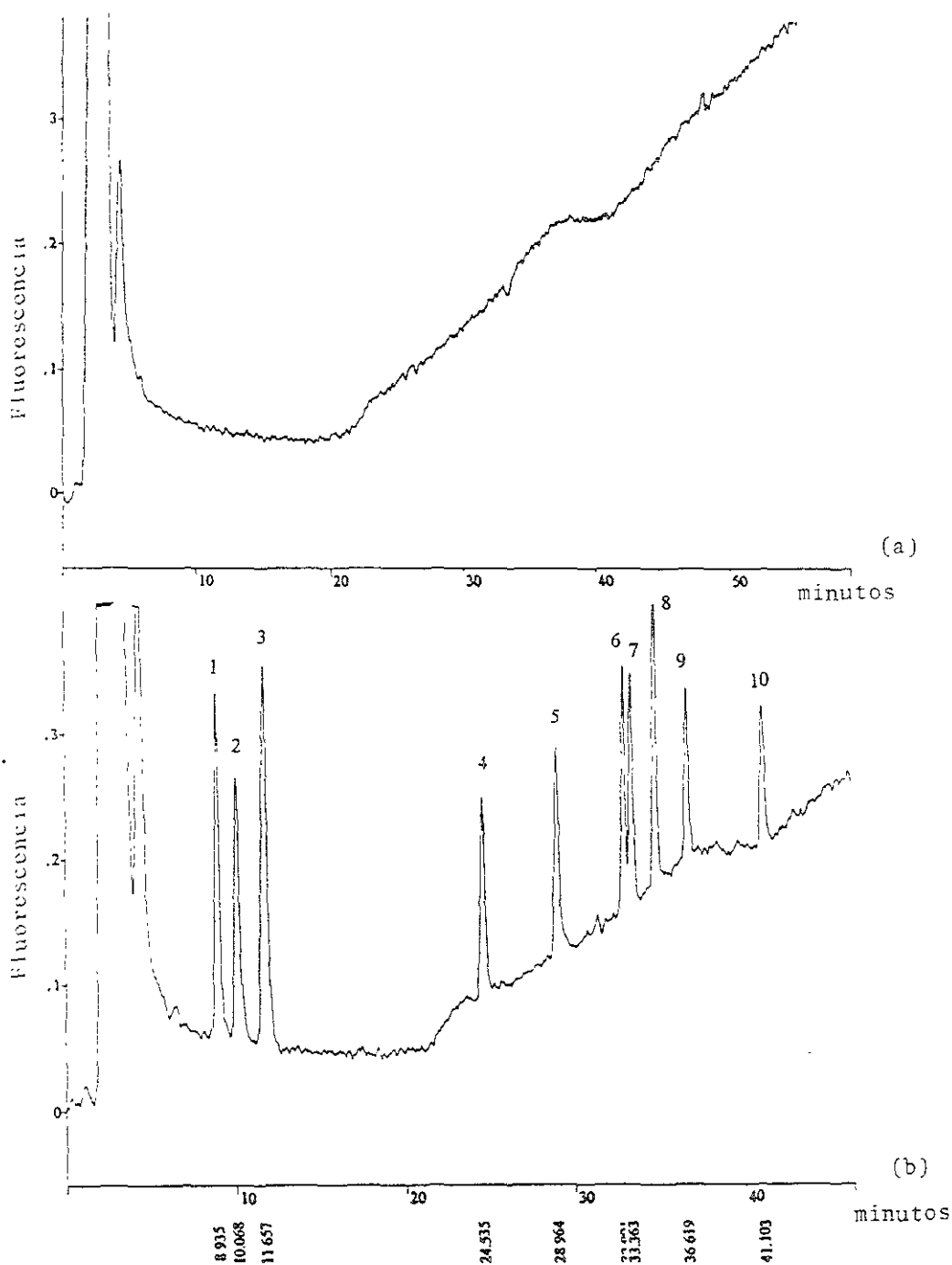


Figura A4.3 Cromatograma correspondiente a la muestra 3 "Canal alto medio" (a) sin adicionar, (b) adicionada con estándares de los plaguicidas a concentración de 30 ppb. Condiciones de análisis e identificación de los picos igual que en la Figura 4.4 .

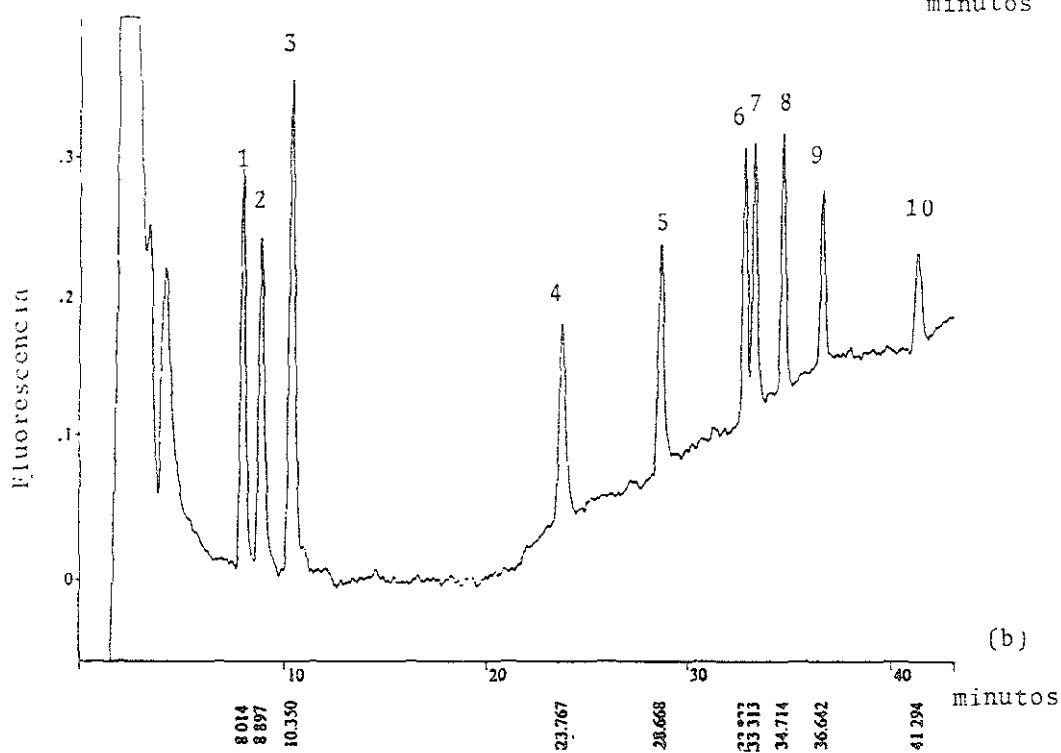
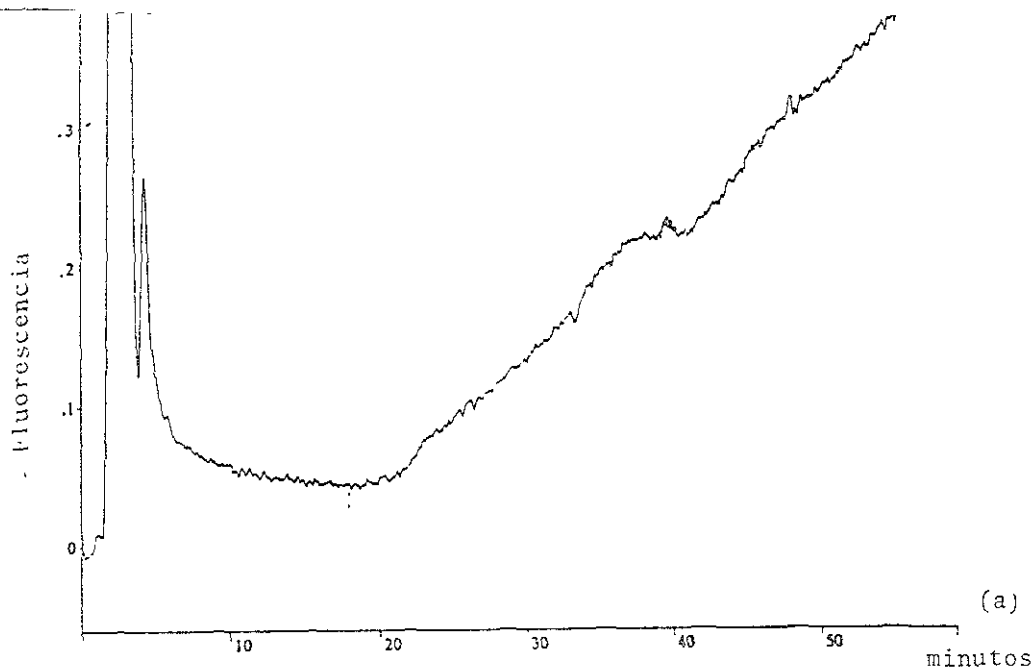


Figura A4.4 Cromatograma correspondiente a la muestra 4 "Pueblo Yaqui" (a) sin adicionar, (b) adicionada con estándares de los plaguicidas a concentración de 30 ppb. Condiciones de análisis e identificación de los picos igual que en la Figura 4.4 .

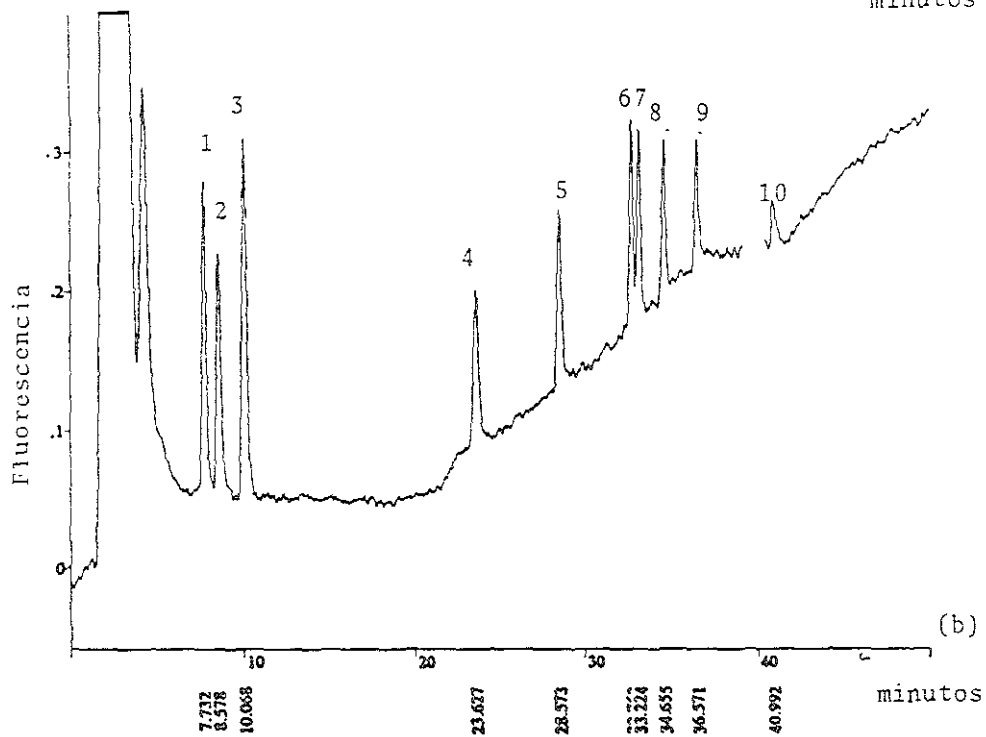
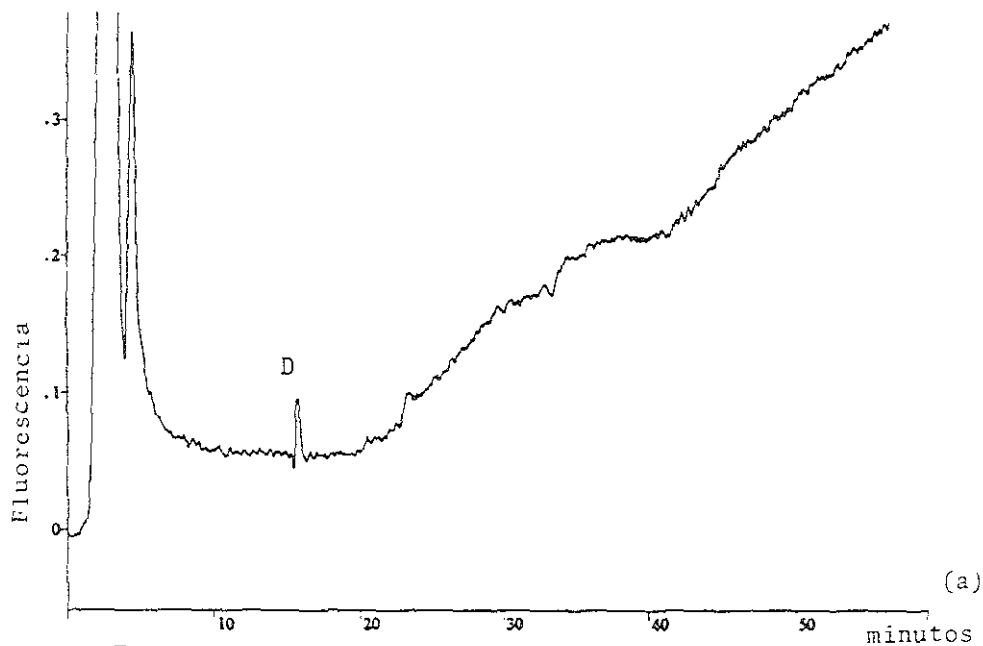


Figura A5. Cromatograma correspondiente a la muestra 5 "Canal bajo medio" (a) sin adicionar, (b) adicionada con estándares de los plaguicidas a concentración de 30 ppb. Condiciones de análisis e identificación de los picos igual que en la Figura 4.4.

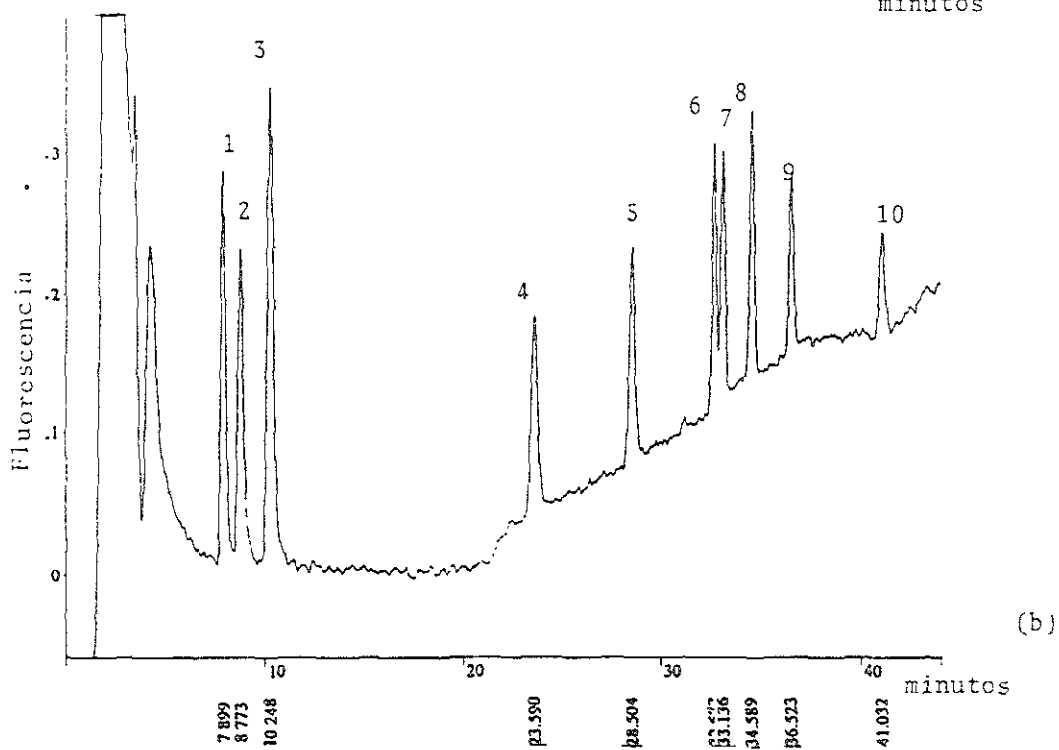
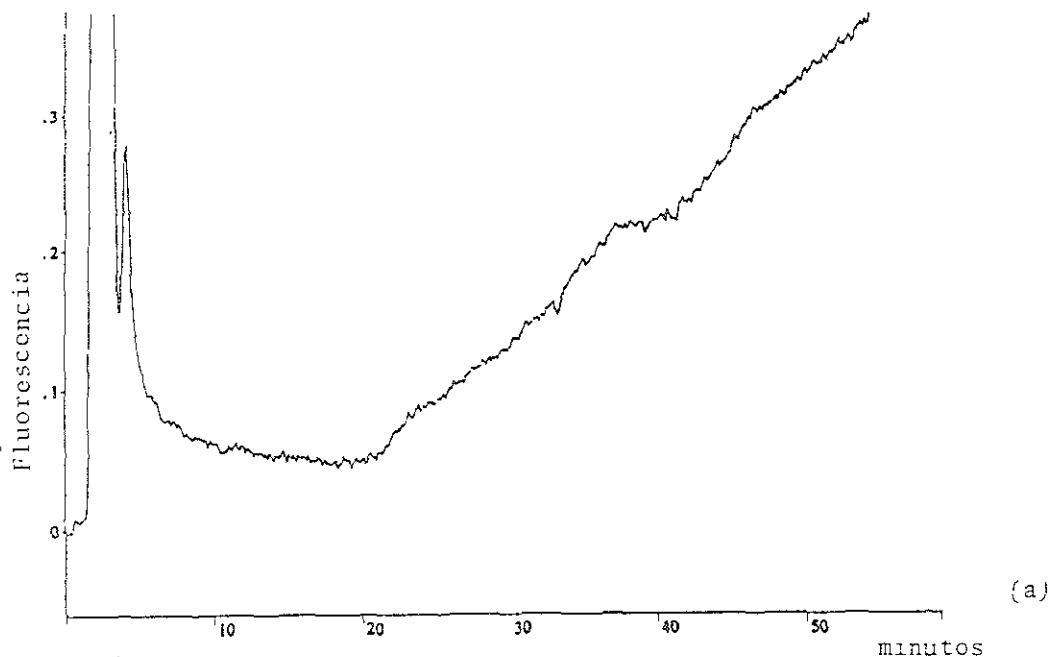


Figura A4.6. Cromatograma correspondiente a la muestra 6 "Pozo 9" (a) sin adicionar, (b) adicionada con estándares de los plaguicidas a concentración de 30 ppb. Condiciones de análisis e identificación de los picos igual que en la Figura 4.4 .

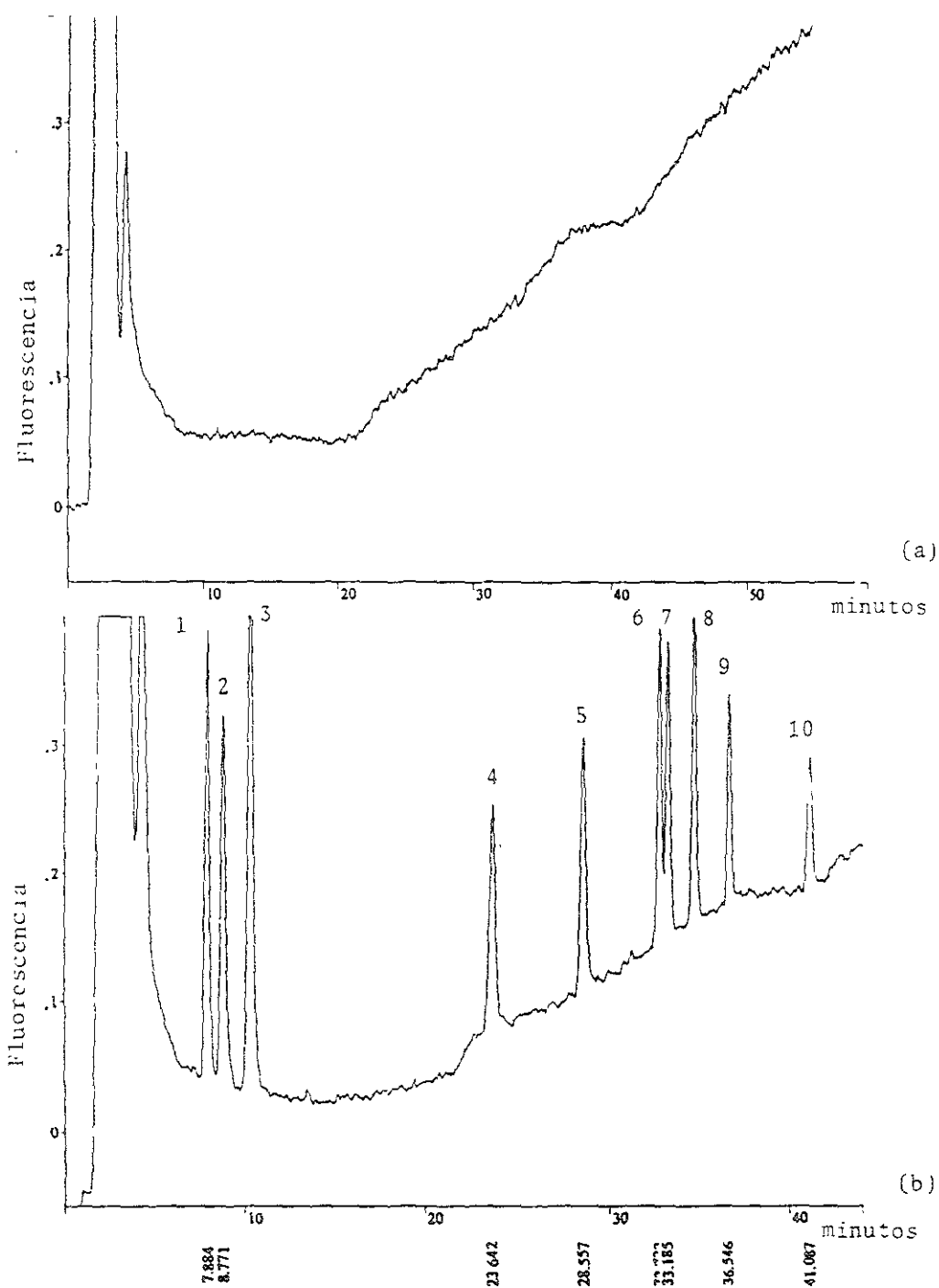


Figura A4.7. Cromatograma correspondiente a la muestra 7 "Pozo 164" (a) sin adicionar. (b) adicionada con estándares de los plaguicidas a concentración de 30 ppb. Condiciones de análisis e identificación de los picos igual que en la Figura 4.4 .

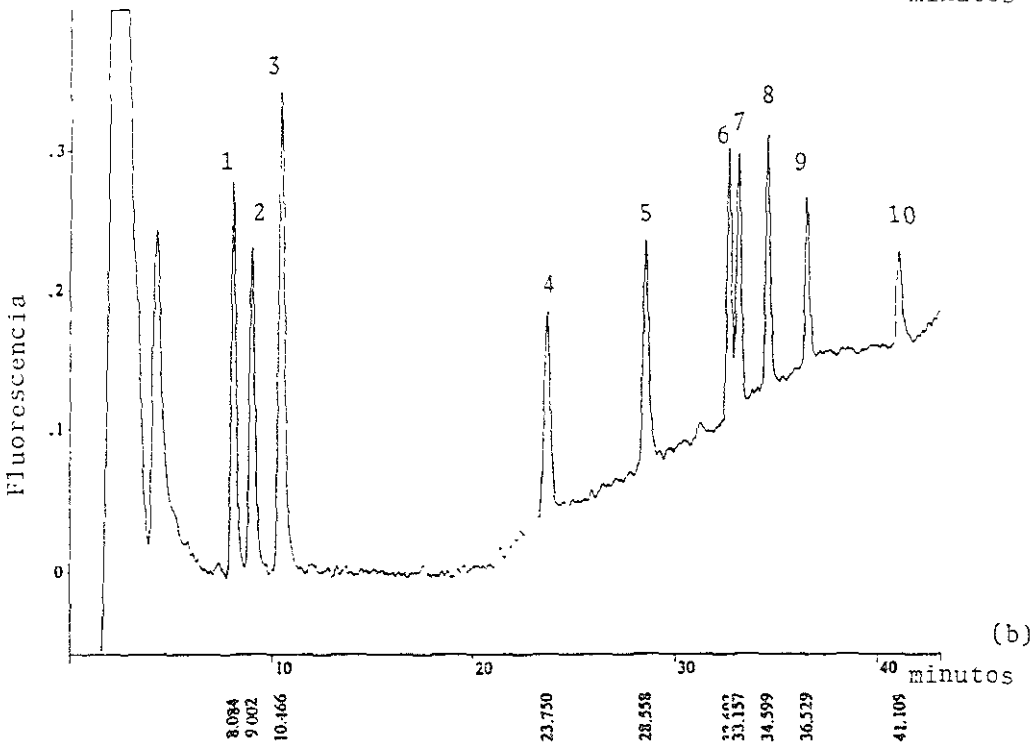
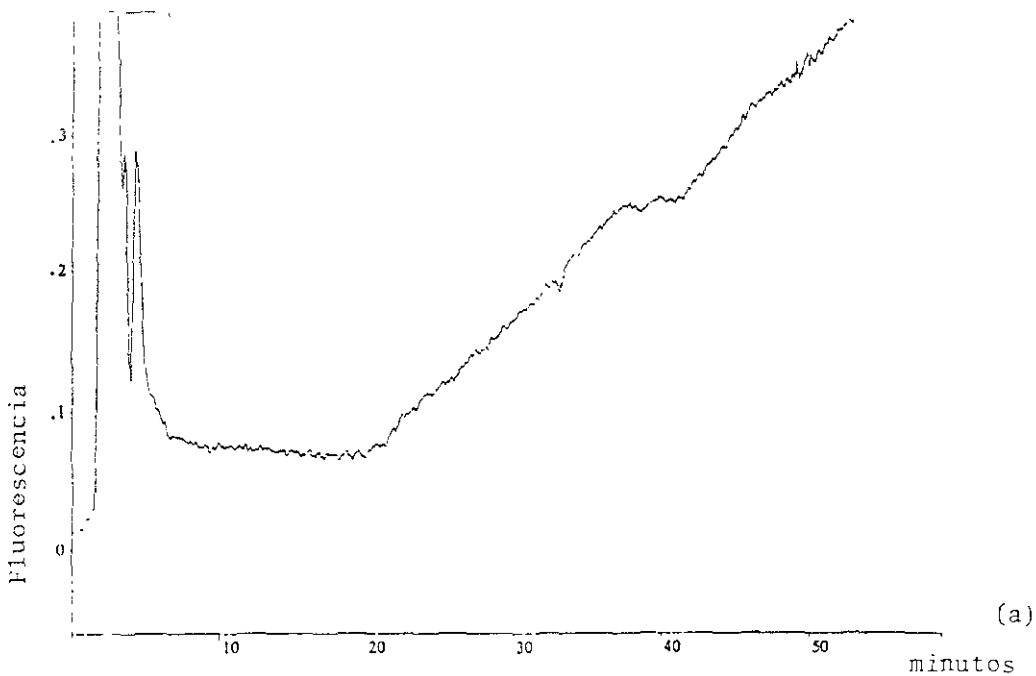


Figura A4.8. Cromatograma correspondiente a la muestra 8 "Drén agrícola medio" (a) sin adicionar, (b) adicionada con estándares de los plaguicidas a concentración de 30 ppb. Condiciones de análisis e identificación de los picos igual que en la Figura 4.4 .

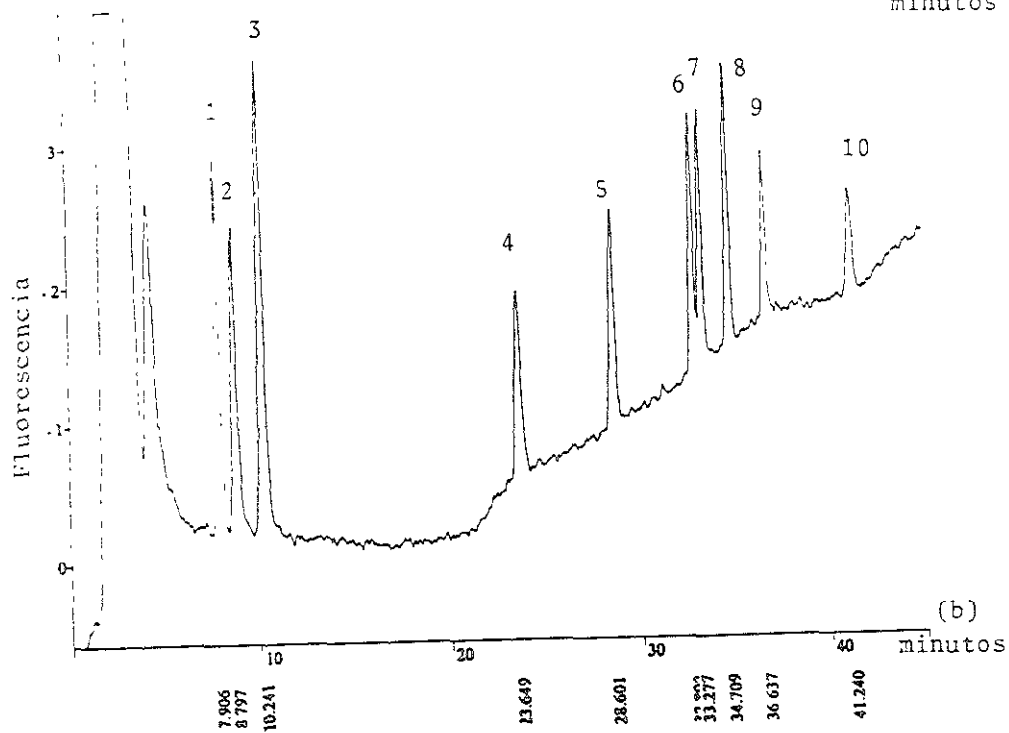
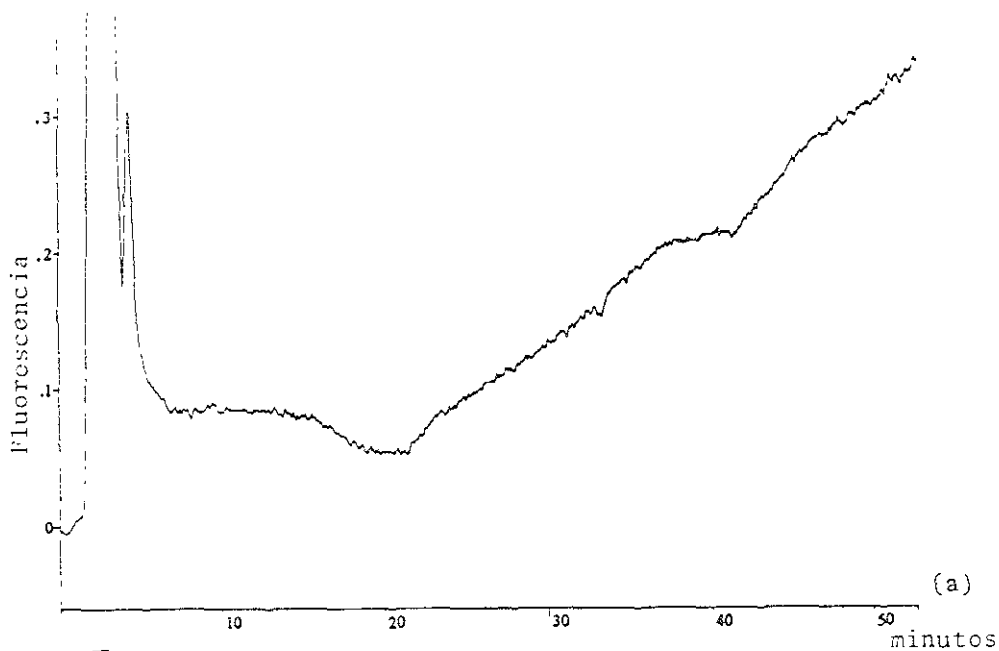


Figura A4.9. Cromatograma correspondiente a la muestra 9 "Canal alto final" (a) sin adicionar, (b) adicionada con estándares de los plaguicidas a concentración de 30 ppb. Condiciones de análisis e identificación de los picos igual que en la Figura 4.4 .

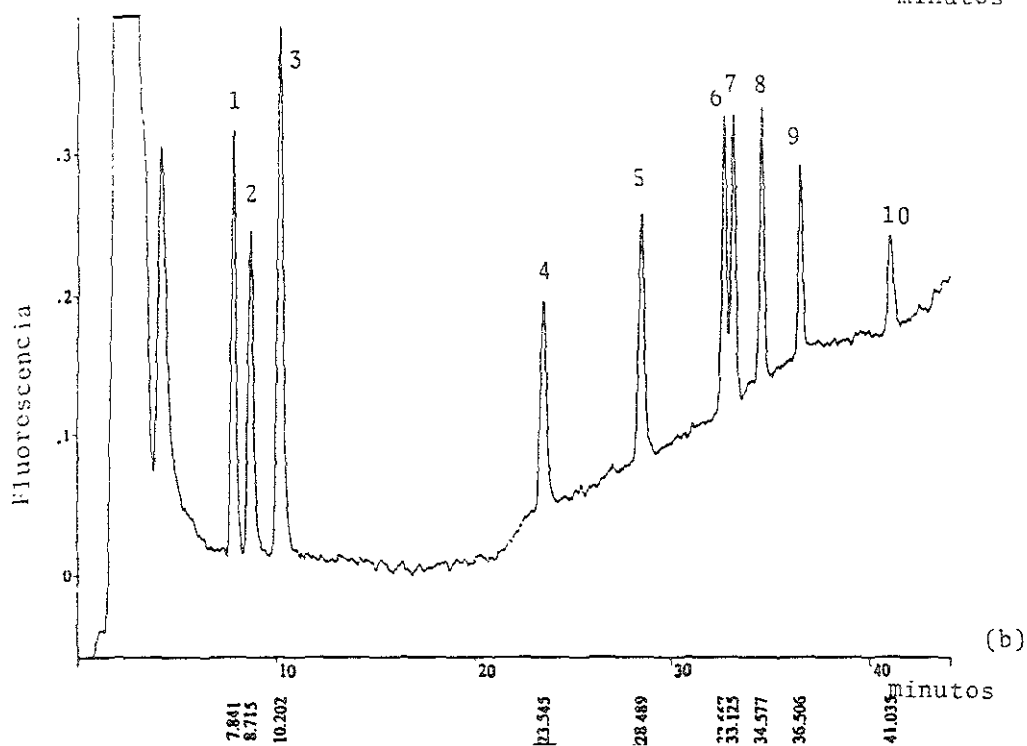
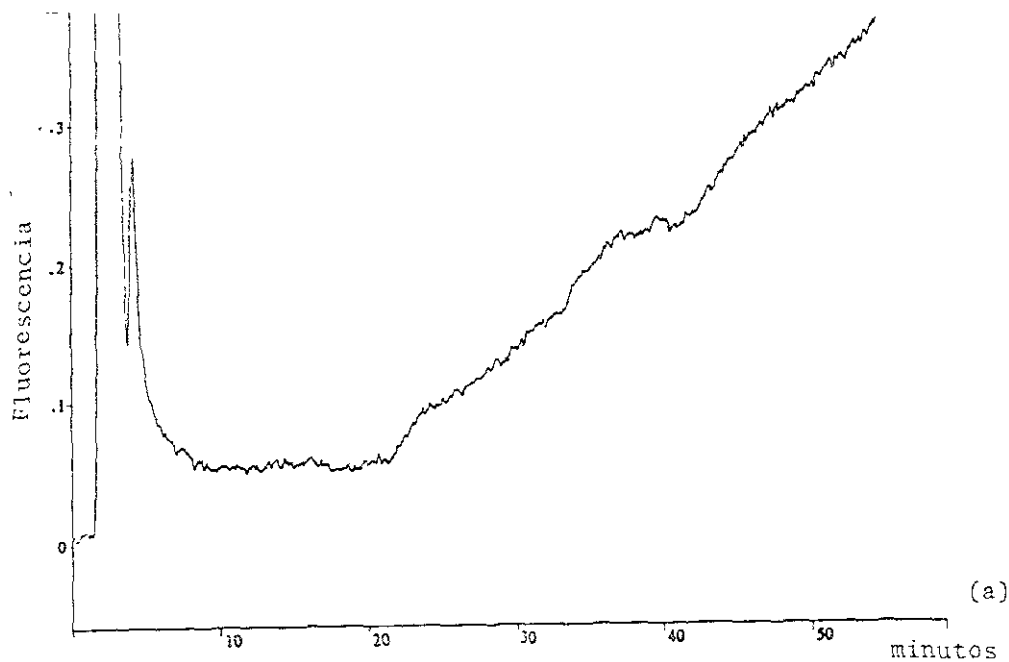


Figura A4.10. Cromatograma correspondiente a la muestra 10 "Drén agrícola inicio" (a) sin adicionar. (b) adicionada con estándares de los plaguicidas a concentración de 30 ppb. Condiciones de análisis e identificación de los picos igual que en la Figura 4.4 .

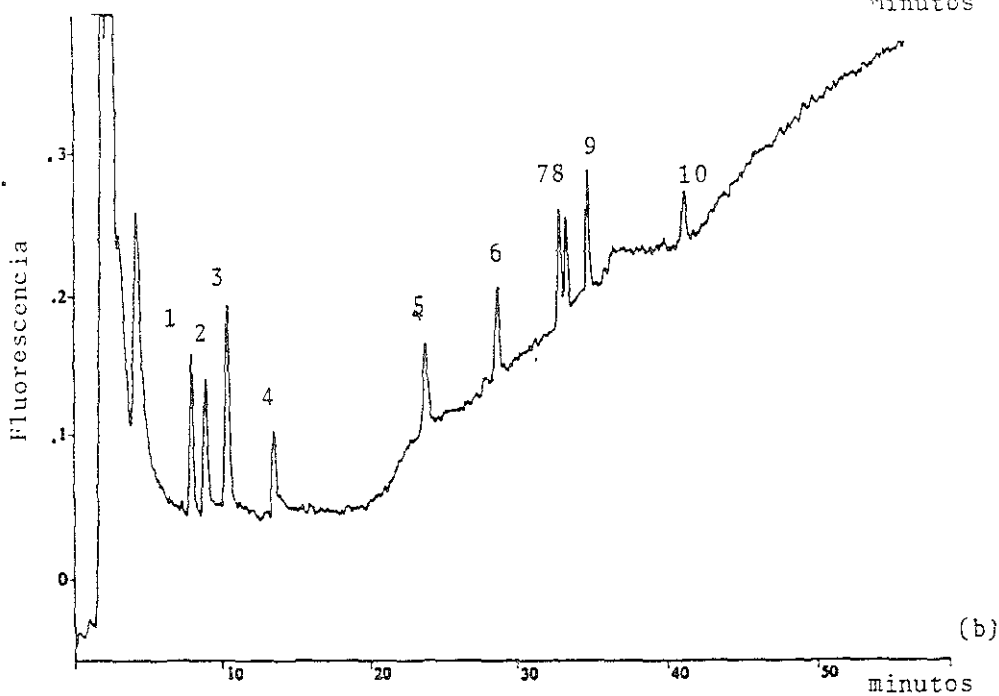
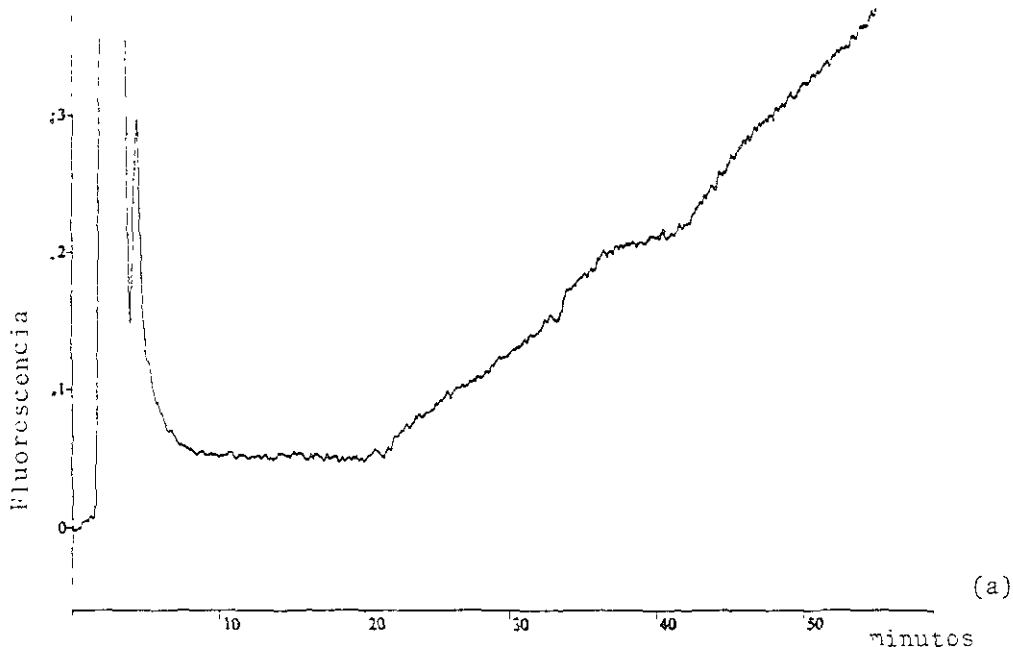


Figura A4.11. Cromatograma correspondiente a la muestra 11 "Canal bajo final" (a) sin adicionar, (b) adicionada con estándares de los plaguicidas a concentración de 30 ppb. Condiciones de análisis e identificación de los picos igual que en la Figura 4.4 .

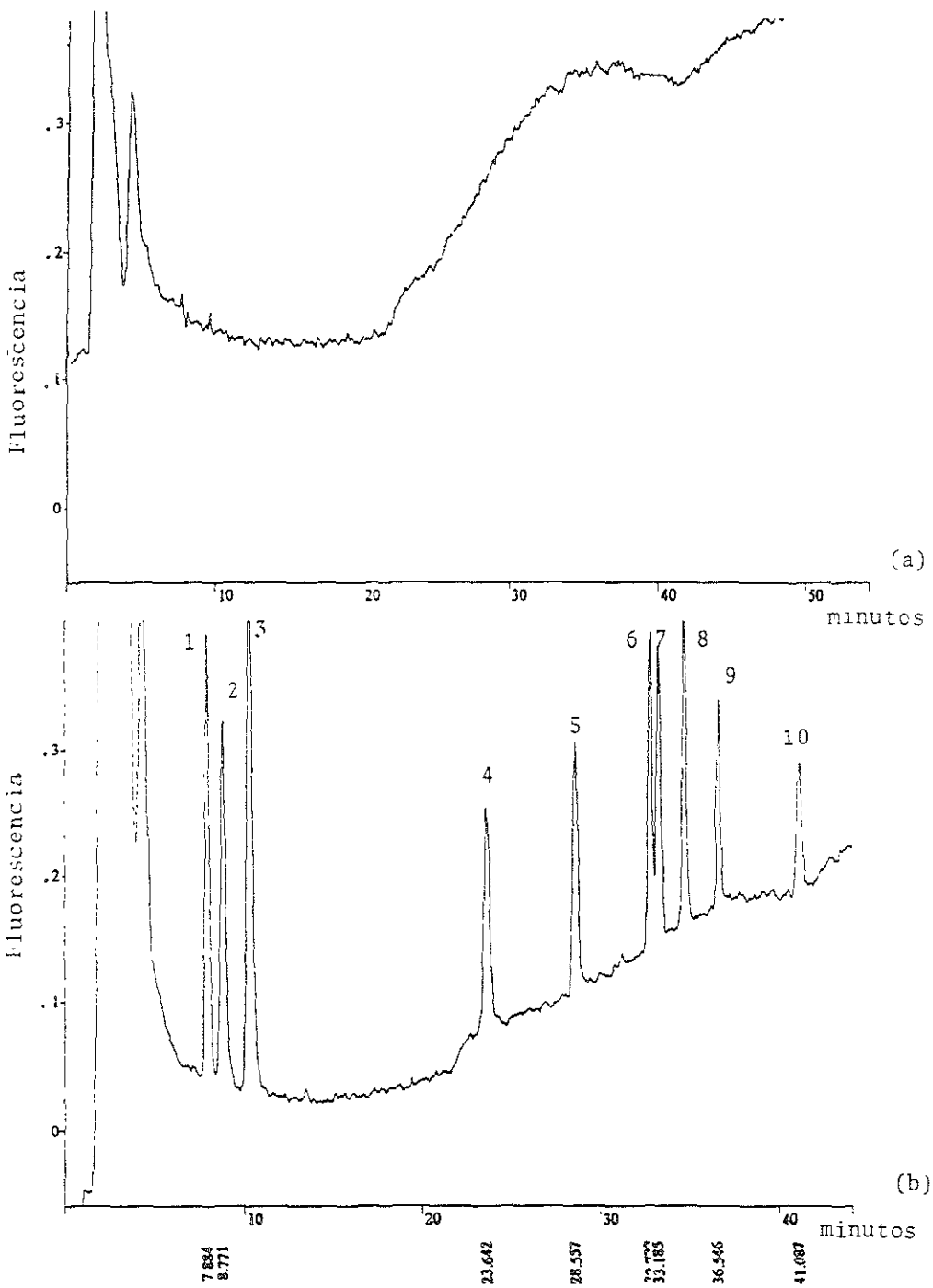


Figura A4.12. Cromatograma correspondiente a la muestra 12 "Drén agrícola final" (a) sin adicionar, (b) adicionada con estándares de los plaguicidas a concentración de 30 ppb. Condiciones de análisis e identificación de los picos igual que en la Figura 4.4 .

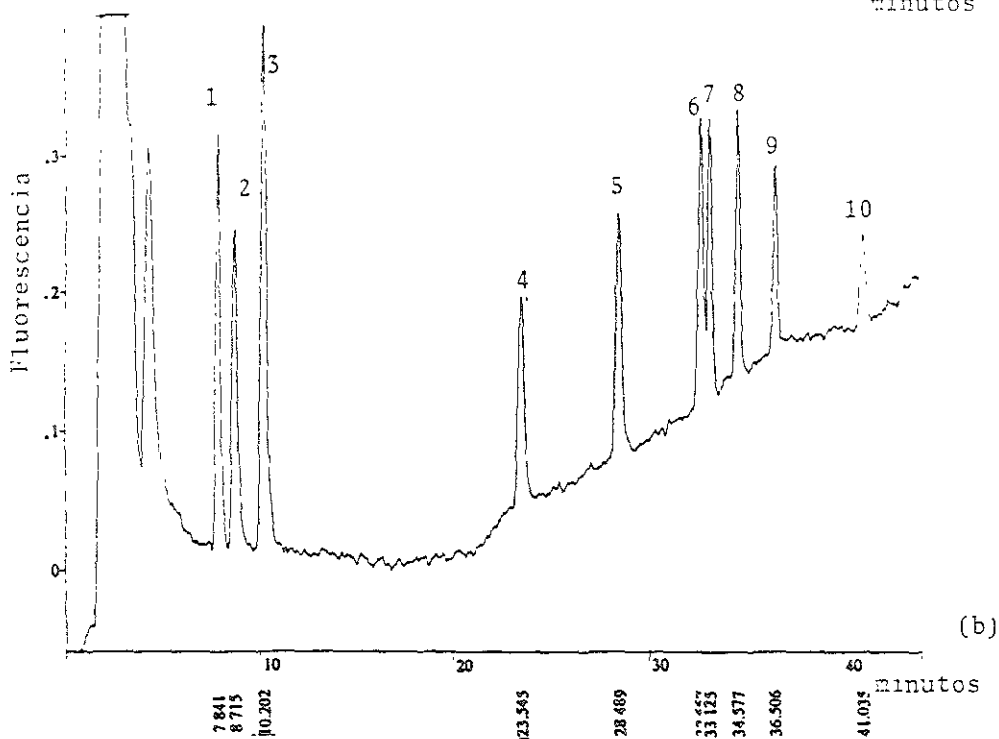
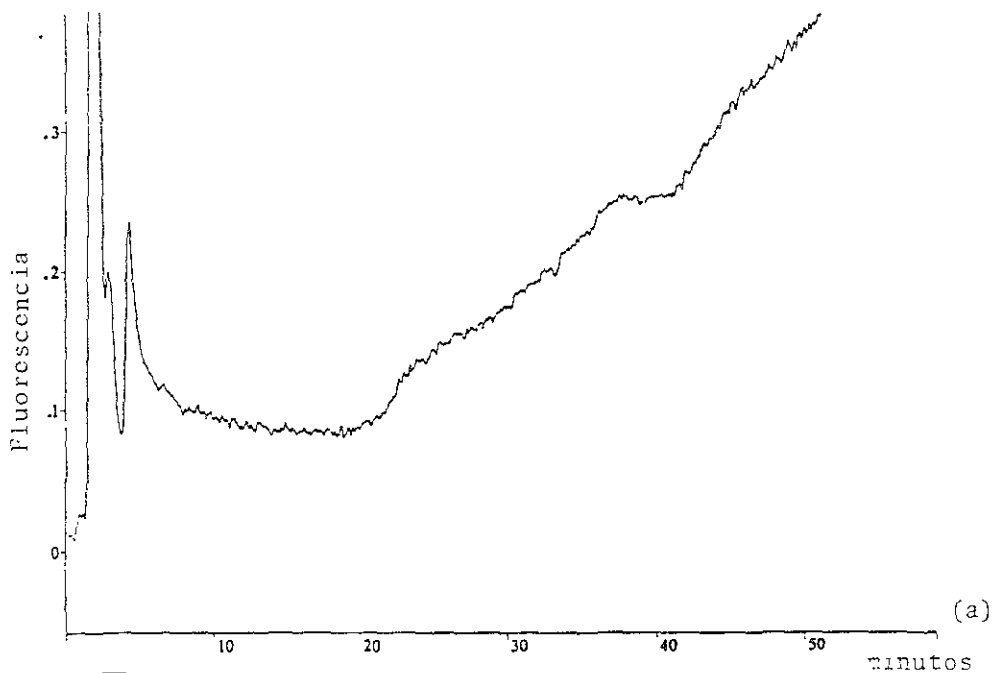


Figura A4.13. Cromatograma correspondiente a la muestra 13 "Pozo 10" (a) sin adicionar. (b) adicionada con estándares de los plaguicidas a concentración de 30 ppb. Condiciones de análisis e identificación de los picos igual que en la Figura 4.4.

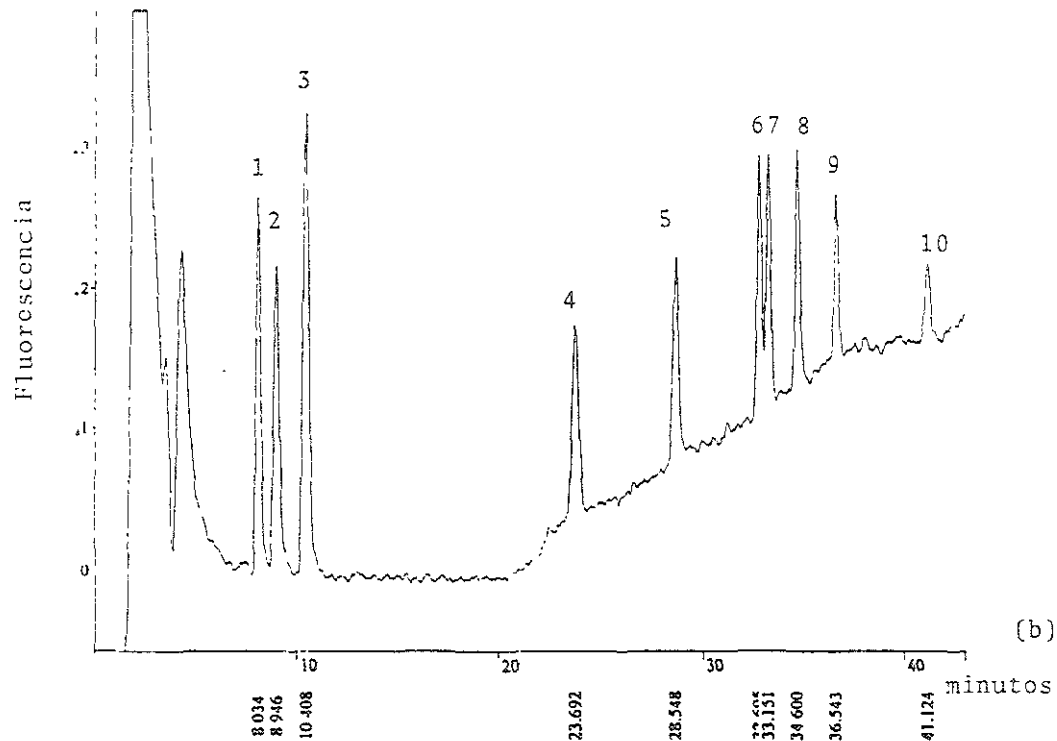
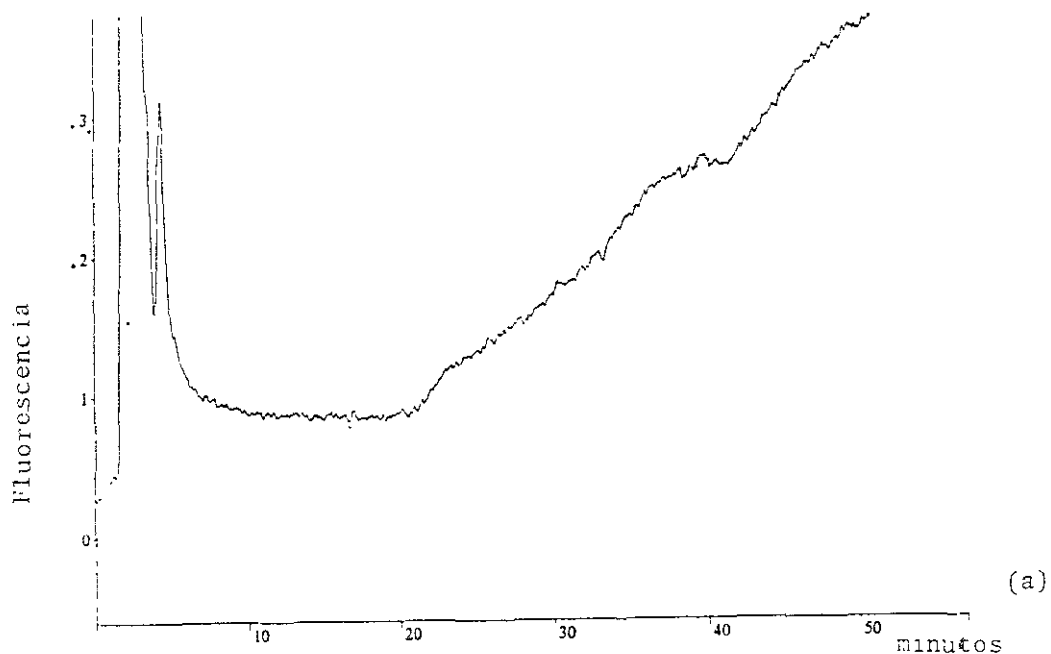


Figura A4.14. Cromatograma correspondiente a la muestra 14 "Pozo 605" (a) sin adicionar, (b) adicionada con estándares de los plaguicidas a concentración de 30 ppb. Condiciones de análisis e identificación de los picos igual que en la Figura 4.4 .

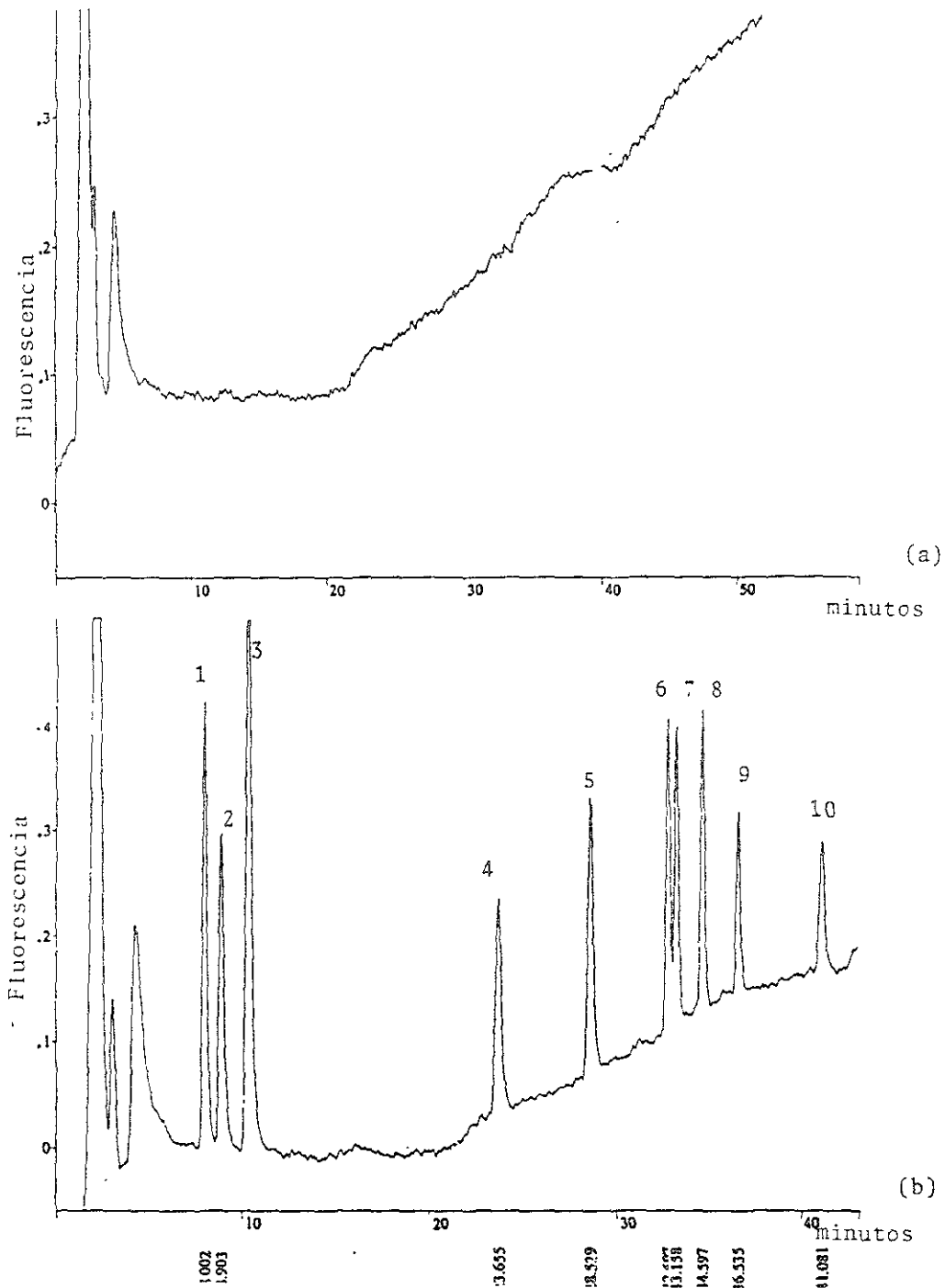
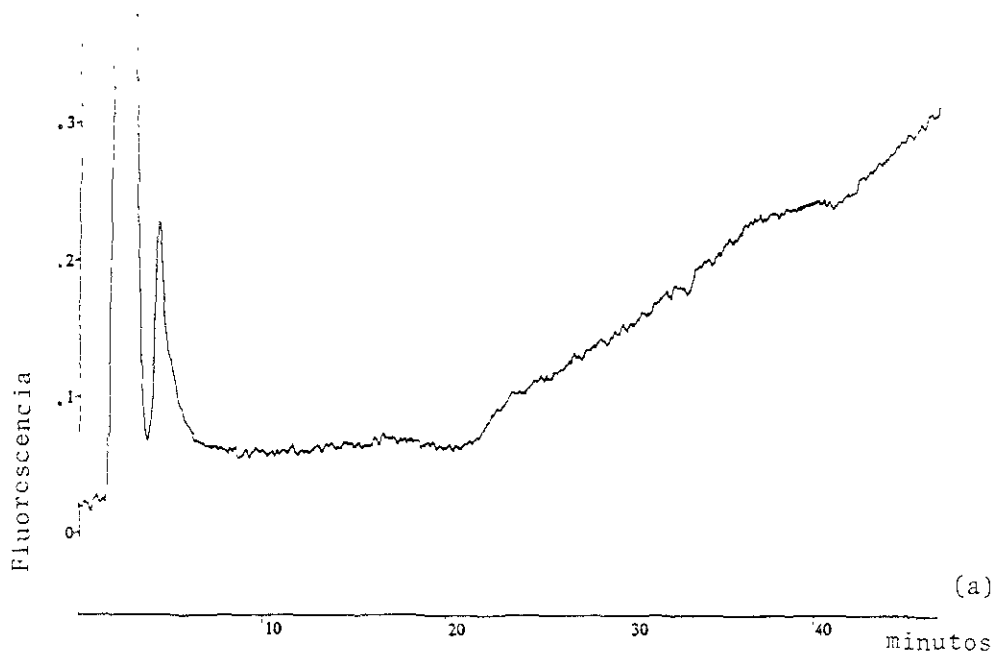
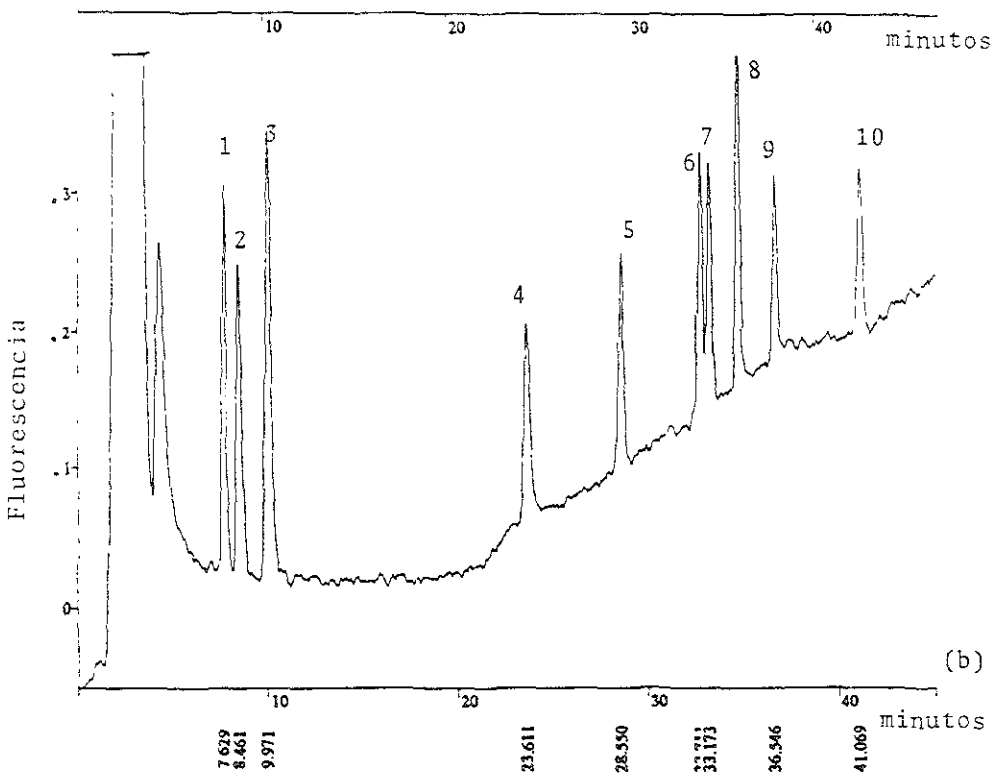


Figura A4.115. Cromatograma correspondiente a la muestra 15 "Villa Juárez" (a) sin adicionar, (b) adicionada con estándares de los plaguicidas a concentración de 30 ppb. Condiciones de análisis e identificación de los picos igual que en la Figura 4.4.



(a)



(b)

Figura A4.16. Cromatograma correspondiente a la muestra 16 "Pozo 130" (a) sin adicionar, (b) adicionada con estándares de los plaguicidas a concentración de 30 ppb. Condiciones de análisis e identificación de los picos igual que en la Figura 4.4 .