



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE QUIMICA

ESTUDIO DEL GRADO DE CONTAMINACION DE AGUAS
DE POZOS PARA SUMINISTRO DE AGUA POTABLE

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

INGENIERO QUIMICO

P R E S E N T A :

JOSE CIRILO IGNACIO LARA ESTEVEZ



MEXICO, D. F.

**EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA**

2004



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:	Dra. María del Carmen Durán Domínguez
Vocal:	Ing. Rodolfo Torres Barrera
Secretario:	M. en C. Marisela Bernal González
Primer suplente	M. en A. I. Landy Irene Ramírez Burgos
Segundo suplente	Dr. Alfonso Durán Moreno

Este trabajo se desarrolló en el Programa de Ingeniería Química Ambiental y Química Ambiental (PIQAYQA) laboratorio 301, 302, Conj. "E", con el apoyo del proyecto GTZ-UNAM.

Sustentante:



José Cirilo Ignacio Lara Estévez

Asesor del tema:



M. en C. Marisela Bernal González

AGRADECIMIENTOS

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

Dr. Bertram Nagel, representante en México del Proyecto GTZ-UNAM (FQ).

A la M. en C. Marisela Bernal González por su valioso apoyo y su asesoría en la realización de este trabajo.

A la Dra. María del Carmen Durán Domínguez por la asesoría y revisión de este trabajo.

Al Ing. J. Héctor Saavedra Gaona, Dir. Gral. CAPYAT (Comisión de Agua Potable y Alcantarillado de Tula), por las facilidades prestadas para la realización del presente trabajo.

A la QFB Norma A. Ruiz Guerra, del Depto. de Cloración del CAPYAT, por la ayuda brindada en el muestreo de la zona de estudio.

Al Ing. José Luis Juárez Aguilar del Centro de Apoyo 7 Tula, por su amable atención y colaboración en la recopilación de información agrícola.

	Pág.
Glosario de términos	1
Resumen	3
CAPÍTULO 1	
Introducción	4
1.1. Problemática	4
1.2. Justificación	7
1.3. Objetivo	7
CAPÍTULO 2	
Generalidades	8
2.1. Cromatografía	8
2.2. Relación entre una columna cromatográfica y una torre de destilación	11
2.3. Cromatografía de líquidos de alta resolución (CLAR) con detector de fluorescencia	14
2.3.1. Cromatografía de fase inversa	14
2.3.2. Inyección directa	15
2.3.3. Extracción líquido-líquido	15
2.3.4. Extracción en fase sólida	15
2.4. Características de la zona de estudio	16
2.5. Puntos de muestreo	20
CAPÍTULO 3	
Plaguicidas	22
3.1. Clasificación	22
3.2. Plaguicidas carbámicos	25
3.2.1. Modo de actuar	26
3.2.2. Signos y síntomas de intoxicación	26
3.2.3. Nivel de colinesterasa en la sangre	26
3.2.4. Tratamiento en caso de intoxicación	27
3.2.5. Detección de plaguicidas carbámicos	28
3.2.5.1. Detección por Absorción UV	28
3.2.5.2. Detección por Fluorescencia	28

3.3. Formación de derivados fluorescentes	30
CAPÍTULO 4	
Desarrollo experimental	32
4.1. Equipos y reactivos	32
4.1.1. Equipo	32
4.1.2. Reactivos	32
4.1.3. Estándares de plaguicidas	33
4.2. Preparación de soluciones madre	33
4.3. Descripción del sistema empleado	33
4.4. Preparación de las muestras	34
4.5. Preparación de reactivo derivante	34
4.6. Metodología	34
4.6.1. Gradiente empleado	34
4.6.2. Linealidad y precisión	35
4.6.3. Espectros de absorción ultravioleta	36
4.6.4. Características físicas de las muestras	36
4.6.5. Análisis de las muestras	36
4.7. Muestreo en los pozos	36
4.8 Disposición controlada de residuos	38
CAPÍTULO 5	
Resultados y discusión	39
5.1. Análisis por cromatografía líquida de alta resolución con detección de derivados fluorescentes	39
5.2. Linealidad y precisión	40
5.3. Espectros de absorción ultravioleta.	41
5.4. Características de las muestras	41
5.4.1. Análisis de muestras por cromatografía líquida de alta resolución	42
CAPÍTULO 6	
Conclusiones	43
Lista de figuras	45
Lista de tablas	46

Bibliografía	47
Anexos	
Anexo 1. Fichas técnicas de los plaguicidas estudiados	50
Anexo 2. Espectros de absorción en la región ultravioleta de los plaguicidas en estudio	68
Anexo 3. Curvas de calibración	78
Anexo 4. Cromatogramas de las muestras reales	88
Anexo 5. Cadena de custodia	98

Glosario

A	Coefficiente de difusión aparente
AEPT o H	Altura equivalente de plato teórico
B/ u	Coefficiente de difusión longitudinal
C/ u	Coefficiente de transferencia de masa
CAPYAT	Comisión de Agua Potable y Alcantarillado de Tula
CEC-DWD	Dirección de Agua Potable de la Comisión de la Unión Europea (Commission of the European Community-Drinking Water Direction)
CLAR	Cromatografía líquida de alta resolución
CL ₅₀ aguda por inhalación	Concentración aguda letal por inhalación de sustancia en el aire que causa la muerte del 50% de la población de ratas de prueba bajo condiciones establecidas
C _m	Concentración en la fase móvil
C _s	Concentración en la fase estacionaria
CV	Coefficiente de variación
DL ₅₀ ó LD ₅₀ aguda dérmica	Dosis letal aguda dérmica, es la cantidad de una sustancia aplicada dérmicamente por una sola vez que causa la muerte del 50% de la población de los animales de prueba bajo condiciones establecidas. Se expresa en mg/kg de peso corporal (Lethal Dose)
DL ₅₀ ó LD ₅₀ aguda por inhalación	Dosis letal aguda por inhalación, es la concentración de una sustancia en el aire que causa la muerte del 50% de la población de animales de prueba bajo condiciones establecidas. Se expresa en mg/L o en ppm en el aire por exposición durante una hora o menos si la muerte ocurre antes (Lethal Dose)
DL ₅₀ ó LD ₅₀ aguda oral	Dosis letal aguda oral, es la cantidad de una sustancia administrada una sola vez por vía oral que causa la muerte del 50% de la población de animales de prueba bajo condiciones establecidas. Se expresa en mg/kg de peso corporal (Lethal Dose)
DR03	Distrito de Riego 03
EFS	Extracción en fase sólida
ELL	Extracción líquido-líquido

ID	Diámetro interno, por sus siglas en inglés (internal diameter)
IMSS	Instituto Mexicano del Seguro Social
k	Relación o coeficiente de reparto
k'	Factor de capacidad
k _A	Relación de reparto de la especie más fuertemente retenida
k _B	Relación de reparto de la especie menos retenida
L	Longitud de la columna
N	Número de platos teóricos
nm	Manómetros
OPA	O-ftalaldehído
ppb	Partes por billón ($\mu\text{g/L}$)
ppm	partes por millón (mg/L)
R	Resolución
r	Coefficiente de correlación
S	Desviación estándar
t _m	Tiempo muerto
t _r	Tiempo de retención
Δt_r	Separación entre picos en unidades de tiempo
USEPA	Agencia Protectora del Ambiente de los Estados Unidos de América (United States Environmental Protection Agency)
UV	Ultravioleta
V _m	Volumen de la fase móvil
ΔV_r	Separación entre picos en unidades de volumen
V _s	Volumen de la fase estacionaria
w _{pr}	Ancho promedio entre dos picos adyacentes
x	Media
Letras griegas	
α	Factor de selectividad
λ	longitud de onda
σ	Desviación estándar
ω	Ancho de banda

Resumen

El Municipio de Tula de Allende en el Estado de Hidalgo posee una agricultura de tipo intensiva propiciado por el uso de aguas residuales provenientes del Distrito Federal para regar sus campos de cultivo. Debido al incremento en la fertilidad de los suelos la productividad se ha elevado y con ello el uso de plaguicidas para el control de insectos y malezas. El presente trabajo enfocó su esfuerzo en la detección de nueve plaguicidas del tipo carbámico (aldicar, baygón, carbarilo, carbofurano, 3-hidroxicarbofurano, metomilo, metiocar, oxamilo y tiodicar) en las aguas subterráneas de dicho municipio, las cuales son su fuente de abastecimiento de agua potable a través de una red de pozos profundos. Se implementó en el laboratorio el método 531.1 EPA para la detección de plaguicidas carbámicos, que utiliza la detección de derivados fluorescentes. Se empleó la técnica de inyección directa de las muestras. Se muestrearon nueve pozos (Manzanitas Uno, Manzanitas Tres, Montecillo, La Pera, San Lucas, Bojay, El Aile, Michimaltongo e Iturbe) del sistema de agua potable del Municipio de Tula de Allende, Estado de Hidalgo. Los resultados fueron negativos después de analizar cada una de las muestras, no encontrando ningún compuesto que pudiera indicar la presencia de alguno de los plaguicidas mencionados. Este estudio preliminar puede extenderse a un mayor número de plaguicidas e incluir sus productos de degradación que, como en el caso del carbofurano, resultan ser más tóxicos que el plaguicida mismo. Además, podrían buscarse metales pesados, hidrocarburos y microorganismos patógenos. Por otro lado, es importante hacer notar que, tomando en cuenta la estacionalidad del ciclo agrícola, es mejor muestrear en época de lluvias o en un periodo posterior a la fumigación.

CAPÍTULO 1

Introducción

1.1. Problemática

La problemática del agua en la zona metropolitana de la Ciudad de México es paradójica. Por un lado, se requiere un enorme caudal para satisfacer la demanda creciente de la población y, por otro lado, es necesario desalojar grandes volúmenes de agua residual y agua de lluvia que se precipita en tiempos muy cortos.

En 1998, la zona metropolitana de la Ciudad de México recibía un caudal de 62.2 m³/s, el 57.4% del agua proviene de fuentes locales o internas, principalmente del acuífero del Valle de México y, en menor proporción, de los manantiales y del Río Magdalena. Las fuentes externas contribuían con 42.6% del suministro, una tercera parte del caudal proveniente de la cuenca del Lerma y el resto del sistema Cutzamala.

En este mismo año, la extracción de agua subterránea se realizaba a través de 333 pozos profundos ubicados en el D.F., de los que se extraen 1.2 millones de m³ de agua al día y 26 pozos que bombeaban poco más de 1 millón de m³/día en 22 de los 34 municipios metropolitanos. Haciendo un total de 359 pozos profundos en toda la zona metropolitana de la Ciudad de México.

El agua es suministrada a 17 millones de habitantes, de los cuales 8 millones de personas pertenecen a la zona metropolitana, generando un volumen de agua residual de 2897 millones de m³/año, el 56.5% correspondientes al D.F. y 43.6% restante en los municipios conurbados. El 66% del agua colectada en el D.F., es conducida a través de los túneles de Tequixquiac para ser desalojada fuera del Valle de México. A través del Gran Canal de Desagüe que recibe 302 millones de m³/año, así como los municipios de Melchor Ocampo que recibe 119 millones de m³/año, Nextlalpan 183 millones de m³/año, Río Hondo y Río Papalotla que reciben 209 millones de m³/año y Tepetlaoxtoc recibe 209 millones de m³/año, respectivamente (INEGI, 2001).

El distrito de Tula está ubicado en la porción suroeste del estado de Hidalgo y se abastece de los ríos San Luis, Tepeji, El Salto y Tula; así como de los volúmenes almacenados por las presas Taxhimay del Estado de México, además de las presas Requena y Endhó, que pertenecen a Hidalgo. En la presa Endhó se concentran las aguas residuales del Distrito Federal que llegan a través del Río el Salto y Tío Tula que, a su vez, son alimentados por el

Emisor Central, cuya función principal es conducir fuera de la cuenca del Valle de México las aguas del Sistema de Drenaje Profundo de la Ciudad de México. Esta presa cuenta con una capacidad de almacenamiento de 183 000 000 m³ que irrigan a más de 42 000 ha. Sin embargo, cabe señalar que existen grandes pérdidas de agua, debido a las filtraciones por falta de revestimiento y cuidado de los canales. (INEGI, 2004). La cuenca del río Tula ha recibido, desde el siglo XVII, aguas provenientes de la ciudad de México. Estas aguas tenían origen pluvial y fue necesario desalojarlas porque causaban inundaciones en la ciudad. Posteriormente, se inició la disposición de aguas residuales junto con las pluviales conforme el caudal de las primeras aumentaba a causa del crecimiento de la concentración urbana. Este aumento de gasto propició desde inicios del presente siglo, la construcción paulatina de sistemas de descarga de cada vez mayor capacidad. El vertimiento de las aguas residuales dio origen a su uso para riego agrícola en la zona de Tula, originalmente semiárida. Con ello se dio origen al Distrito de Riego 03 (DR03) donde se introdujo infraestructura hidráulica destinada a explotar terrenos antes improductivos por la escasez de agua. Sin embargo, las concentraciones de contaminantes presentes en los efluentes utilizados para el riego, han traído fuertes problemas relacionados con la salubridad pública y con la sanidad animal y vegetal, así como efectos sobre el suelo, las aguas superficiales y subterráneas locales. (CEPIS, 2002).

Este incremento en la fertilidad de los suelos y en la productividad de los cultivos trajo un aumento en la presencia de plagas. Así, para el ciclo agrícola 2001/02, se sembraron en el Municipio de Tula de Allende 9508 hectáreas (ver Tabla 2.2) y se controlaron las plagas de pulgón (que ataca maíz y alfalfa), mosquita blanca (calabaza y frijol), gusano soldado (maíz y pradera), chicharra (maíz), conchuela (frijol), gallina ciega (maíz y frijol), gusano de alambre (maíz) y alfilerillo (todos los cultivos), usando plaguicidas. De los cultivos más atacados y con mayor área sembrada son el maíz y el frijol con 3032 hectáreas en conjunto en la zona de riego (INEGI, 2003). Dicho combate se realiza con paratión o furadan 350 (carbofurano), en dosis de 1.5 L/ha. Del total de plaguicidas empleados, el 80% es paratión y el 20% es furadan. En años pasados se aplicaban dimetoato, DDT y los siguientes carbamatos: sevín (carbarilo), lannate (metomilo) y pirimor (pirimicarb) (Barberá, 1987).

Actualmente se estima que se aplican 1819.2 litros de carbofurano, que es un plaguicida perteneciente a la familia de los carbamatos para el combate de dichas plagas. Esta cantidad se incrementa al doble si se considera que son dos ciclos agrícolas por año.

En cuanto a salud pública, el DR03 comparte condiciones comunes con otras zonas agrícolas de temporal o de riego con aguas blancas. Como ejemplo, pueden mencionarse carencias de drenaje y alcantarillado, déficit habitacional, además de problemas relacionados con la disposición de desechos sólidos, con los hábitos higiénicos y con la dieta alimenticia. Sin embargo, en la zona de Tula estos problemas se agravan por la presencia constante de las aguas residuales que irrigan el distrito, las cuales crean las condiciones propicias para la proliferación de parásitos y bacterias, con sus correspondientes vectores. Además, el contacto con sustancias tóxicas es continuo, ya sea directo o a través de la cadena trófica. En suma, la población de la zona se ve expuesta a niveles altos y constantes de contaminación física y biológica, algunos aspectos que resultan graves son (CEPIS, 2002).

- a. La disminución de la calidad del agua de consumo doméstico (de pozos y norias) por infiltración de contaminantes.
- b. Los problemas de salud del trabajador agrícola por su contacto constante con las aguas residuales crudas. Se ha argumentado que este sector de la población desarrolla procesos inmunológicos; sin embargo, este tema no ha sido suficientemente estudiado.
- c. La aparición en el IMSS en los últimos dos años, de malformaciones congénitas (como anencefalia, polidactilias y deformaciones de la mano) en recién nacidos de padres que habitan en el distrito.
- d. Los valores relativos promedio de gastroenteritis e influenza, que son muy superiores a los promedios nacionales. En el caso de la amibiasis, el valor es ligeramente superior a los reportados a nivel nacional.

Hasta ahora, no ha sido posible obtener conclusiones concretas respecto a la relación del riego con aguas negras y la salud pública. Se requiere estudiar y profundizar sobre este tema que puede ser determinante para evaluar el tipo de prácticas y manejos

agrícola y pecuario en el DR03. El vertimiento de las aguas residuales ha modificado las condiciones originales el DR03 y su principal efecto negativo lo determina la calidad de las aguas vertidas, por sus concentraciones de elementos tóxicos y patógenos. Tales características han repercutido en la calidad de aguas superficiales y subterráneas locales y han motivado la desaparición de flora y fauna silvestre. Se han detectado efectos directos sobre la salud humana al aumentar la incidencia de enfermedades gastrointestinales y elevarse las tasas de morbilidad sobre las nacionales. Sin embargo, el riego ha fomentado la actividad agrícola al permitir el aumento de áreas de riego, el promover la construcción de canales y drenes y crear nuevas fuentes de empleo, con la consiguiente motivación al crecimiento económico del distrito, constituyendo así la base en que se fundamenta la economía local (CEPIS, 2002).

1.2. Justificación

La justificación para realizar este estudio se basa en dos premisas:

- a. El Distrito de Riego 03 Tula, desde 1904, se abastece con aguas residuales provenientes del Distrito Federal para el riego de sus campos de cultivo, por lo que existe la posibilidad de contaminación de las aguas subterráneas, debido a los procesos naturales de filtración, migración y contaminación interacuíferos.
- b. Como consecuencia directa del suministro de tales aguas residuales se cuenta con una agricultura de tipo intensiva, lo que hace necesario el empleo de un volumen considerable de plaguicidas para el control de insectos y malezas. Se ha reportado que el 20% de los plaguicidas empleados pertenece al grupo de los carbamatos, de los cuales se estudian nueve (aldicar, baygón, carbarilo, carbofurano, 3-hidroxicarbofurano, metomilo, metiocar, oxamilo y tiodicar) en el presente trabajo.

1.3. Objetivo

Por tanto, el objeto de esta investigación es:

- Detectar si existen trazas de plaguicidas carbámicos en muestras de agua, provenientes de pozos que abastecen de agua potable al Municipio de Tula de Allende, Hidalgo, aplicando el Método EPA 531.1 y empleando la cromatografía líquida de alta resolución (CLAR) con detector de fluorescencia.

CAPÍTULO 2

Generalidades

2.1. Cromatografía

La forma más simple de considerar la cromatografía consiste en imaginar la ocurrencia de una cantidad muy grande de equilibrios de distribución a contracorriente entre la fase móvil y la estacionaria a medida que el soluto avanza por la columna. Aunque la cromatografía es un proceso continuo, es posible imaginar que la columna se divide en N segmentos, en cada uno de los cuales se establece un equilibrio. Cada uno de estos segmentos imaginarios se llama plato teórico. Si la longitud total de la columna es L , la altura equivalente de plato teórico (AEPT o H) es:

$$H = AEPT = L/N \quad (2-1)$$

Dado que las bandas cromatográficas son también Gaussianas y que la eficiencia de la columna se refleja en la anchura de los picos cromatográficos, se emplea la varianza como una medida de la eficacia separadora de la columna. La altura de plato viene dada por $H = \sigma^2/L$. Esta definición de eficacia de la columna se muestra en la Figura 2.1, que presenta una columna con un empaquetado de longitud L .

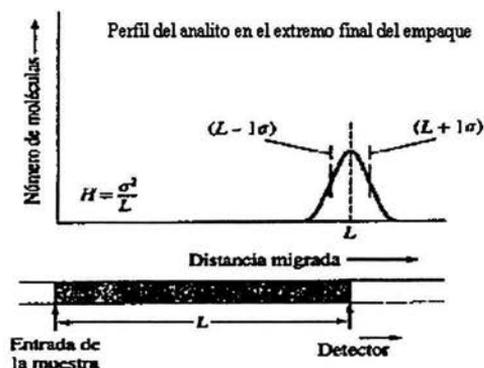


Fig. 2.1. Altura de plato

En la figura anterior se representa la distribución de moléculas a lo largo de la columna en el momento en que el pico del analito alcanza el extremo final del empaquetado (es decir t_r). La curva es Gaussiana y en ella se indica con rayas verticales discontinuas las distancias

$L + \sigma$ y $L - \sigma$. De hecho, la altura de plato se puede considerar como la longitud de una columna que contiene la fracción de un analito que se encuentra entre L y $L - \sigma$. Dado que el área bajo una curva de error normal limitada por $\pm \sigma$ es aproximadamente el 68% del área total, la altura de plato, tal como se define, contiene un 34% de analito (Skoog y col., 2001).

La eficacia de la columna cromatográfica aumenta conforme el número de platos (N) aumenta y su altura de plato es la menor (H o AEPT).

Midiendo el tiempo de retención (o el volumen de retención) y el ancho de banda, el número de platos teóricos puede calcularse con la ecuación:

$$N = \frac{t_r^2}{\sigma^2} = \frac{16t_r^2}{\omega^2} \quad (2-2)$$

donde t_r es el tiempo de retención del pico, σ es su desviación estándar y ω es el ancho de banda (en unidades de tiempo), medido en la base del pico como se muestra en la Figura 2.2. Este ancho es igual a cuatro desviaciones estándares de un pico Gaussiano. Como un plato teórico es un concepto imaginario, la ecuación anterior puede considerarse la definición de un plato teórico. Las columnas se comportan a menudo como si tuvieran distintos números de platos para distintos solutos en una mezcla.

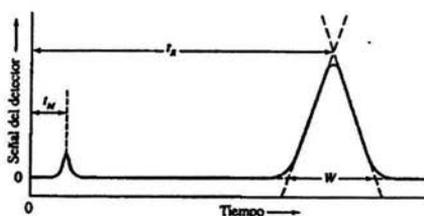


Fig. 2.2. Tiempo de retención

La resolución de dos picos se define como:

$$R = \frac{\Delta t_r}{w_{pr}} = \frac{\Delta V_r}{w_{pr}} \quad (2-3)$$

donde Δt_r , ó ΔV_r , son la separación entre picos (en unidades de tiempo o volumen) y w_{pr} es el ancho promedio de ambos picos en las unidades correspondientes (Harris, 1992).

Todas las separaciones cromatográficas están basadas en las diferencias del grado en que se reparten los solutos entre la fase móvil y la estacionaria. Para el soluto A, el equilibrio se describe como:



La constante de equilibrio k se llama relación o coeficiente de reparto y se define como:

$$k = C_s/C_m \quad (2-5)$$

donde C_s es la concentración en la fase estacionaria y C_m es la concentración en la fase móvil. Una banda Gaussiana se produce cuando el coeficiente de reparto k es constante e independiente de la cantidad de soluto en la columna.

Otro parámetro importante es el factor de selectividad α de la columna para dos especies A y B, y se define como:

$$\alpha = k_B/k_A \quad (2-6)$$

donde k_B es la relación de reparto de la especie más fuertemente retenida y k_A es la relación de reparto de la especie menos retenida o con mayor velocidad de elución.

El factor de capacidad es un parámetro que se usa para describir la velocidad de migración de los solutos en las columnas y se define como:

$$k' = k_A V_s/V_m \quad (2-7)$$

donde k_A es la relación de reparto de la especie A y V_s , V_m el volumen de la fase estacionaria y móvil, respectivamente.

El tiempo de retención t_r es el tiempo en que tarda en llegar al detector el pico de un analito después de inyectar la muestra.

El tiempo muerto t_m es el tiempo en que tarda en salir de la columna una sustancia no retenida y es igual a la velocidad de migración de la fase móvil (Skoog y col., 1997).

2.2. Relación entre una columna cromatográfica y una torre de destilación

El origen de los términos “altura de plato” y “número de platos teóricos” proviene de un estudio teórico de Martin y Synge, ganadores del premio Nobel de química en 1952 por sus trabajos en el desarrollo de la cromatografía moderna. En sus estudios teóricos adoptaron un modelo que se desarrolló por primera vez a principios de 1920 para describir las separaciones en columnas de destilación fraccionada.

Las columnas de fraccionamiento, que se utilizaron al principio en la industria del petróleo para separar hidrocarburos muy semejantes entre sí. Constaban de una serie de numerosos pisos o platos con etapas de burbujeo, en los cuales se establecen equilibrios líquido-vapor cuando una columna trabaja en condiciones de reflujo como se puede apreciar en las Figuras 2.3a y 2.3b.

La eficacia de la columna como medio de separación estaba directamente relacionada al número de platos por unidad de longitud de la columna (Skoog y col., 1997).

La Figura 2.3c muestra el método gráfico para determinar los platos teóricos en una columna de destilación de una mezcla binaria.

Martin y Synge trataron una columna cromatográfica como si fuera similar a una columna de destilación que estuviera constituida por numerosas capas estrechas, separadas pero contiguas, denominadas *platos teóricos*.

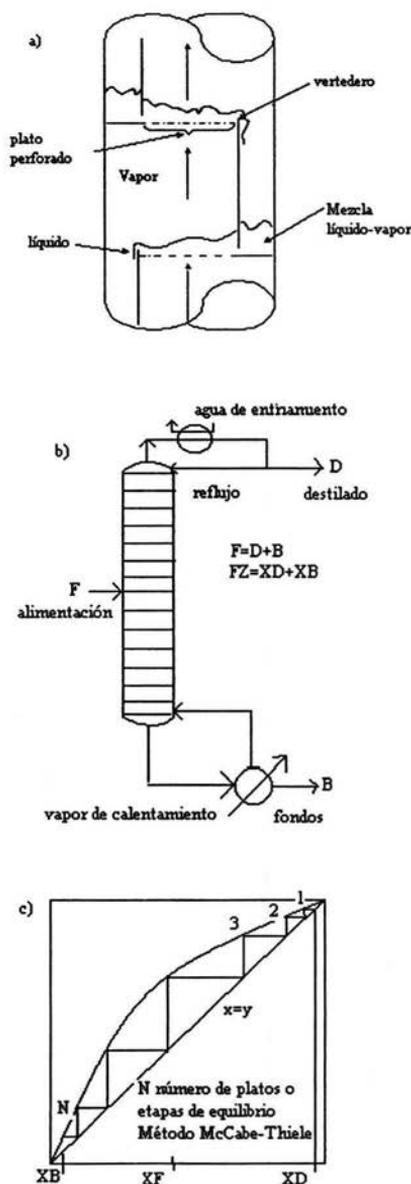


Fig. 2.3 Columna de destilación

Se suponía que en cada plato se establecía el equilibrio de la especie entre la fase móvil y la estacionaria. El movimiento del analito a través de la columna se trataba entonces como una transferencia por etapas de la fase móvil equilibrada de un plato al siguiente (Skoog y col., 2001). La Figura 2.4 es la representación de la columna cromatográfica dividida en N segmentos iguales, donde N es el número de platos teóricos los cuales se calculan con base en el tiempo de retención t_r del soluto y al ensanchamiento de la banda cromatográfica ω , como se indica en la ecuación (2-2).

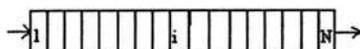


Fig. 2.4. Columna cromatográfica

Este modelo de plato explica satisfactoriamente la forma Gaussiana de los picos cromatográficos, así como los factores que influyen en las diferencias de velocidades de migración de los solutos. Sin embargo, no puede explicar el ensanchamiento de bandas, porque su suposición básica incluye condiciones de equilibrio a través de la columna durante la elución (Skoog y col., 1997).

Esta nomenclatura es tal vez algo desafortunada pues tiende a perpetuar el mito de que una columna contiene platos donde se dan las condiciones de equilibrio. De hecho, el estado de equilibrio nunca se puede alcanzar con la fase móvil moviéndose constantemente.

En la columna de destilación los platos existen y en ellos se supone que el equilibrio entre fases existe. La altura de plato puede medirse directamente. En cambio, en una columna cromatográfica los platos no pueden ser observados, porque se han reemplazado por empaques o recubrimientos. Así, en una columna de destilación se puede medir directamente la distancia entre platos y usarla para medir el poder de separación de la columna de destilación. En una columna cromatográfica, debido a que no es posible medir la distancia entre platos, se emplean las características del pico cromatográfico (anchura de pico ω) para calcular el número de platos en una columna de longitud dada.

La altura equivalente de plato teórico AEPT o H sirve para comparar el poder de resolución de diferentes columnas cromatográficas. Entre mayor sea el número de platos mucho mejor será la resolución.

Dado que el modelo de platos es una representación pobre de la columna cromatográfica, se debe insistir en que se procure desvincular cualquier significado real o imaginario de los

términos “plato” y “altura de plato” y en que se vean estos términos como designaciones de la eficacia de la columna que se mantienen por razones históricas, ya que no tienen ningún significado físico. Desafortunadamente, ambos términos están tan consolidados en la literatura cromatográfica que es poco probable que se sustituyan por otros más apropiados (Skoog y col., 1997).

Teoría de la velocidad

El plato teórico explica con éxito la forma Gaussiana de los picos cromatográficos y su velocidad de desplazamiento a través de la columna. Sin embargo, al final se abandonó a favor de la teoría de la velocidad, debido a que la primera fallaba al intentar justificar el ensanchamiento de pico de una manera mecánica. No obstante, los términos originales para la eficacia han incorporado a la teoría de velocidades.

La teoría de la velocidad es una descripción más realista de los procesos que ocurren dentro de la columna, ya que considera el tiempo que le toma al soluto equilibrarse entre la fase móvil y la estacionaria. Esto influye en la velocidad de elución que, a su vez, afecta la forma del pico cromatográfico. La velocidad de elución también se afecta por los diferentes caminos que una partícula de soluto puede tomar al pasar a través de las partículas de la fase estacionaria. La ecuación de Van Deemter para la altura de plato teórico, considera varios de los mecanismos que contribuyen al ensanchamiento de la banda cromatográfica:

$$AEPT = A + B/u + C/u \quad (2-8)$$

donde: u es la velocidad promedio de la fase móvil, A es el coeficiente de difusión aparente (B/u) es el coeficiente de difusión longitudinal, (C/u) es el coeficiente de transferencia de masa. La gráfica de Van Deemter, representada en la Figura 2.5, permite determinar la velocidad de flujo óptima de la fase móvil.

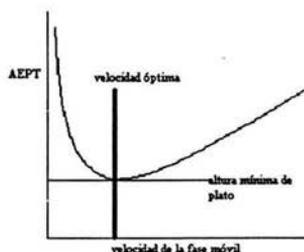


Fig. 2.5 Gráfica de Van Deemter (Skoog y col., 1997)

A es el coeficiente de difusión aparente: La fase móvil se mueve a través de la columna que está empacada con la fase estacionaria. Las moléculas de soluto toman diferentes caminos de manera aleatoria a través de la fase estacionaria. Esto provoca ensanchamiento de la banda, debido a que los diferentes caminos tienen longitudes distintas.

B/u es el coeficiente de difusión longitudinal: La concentración del analito es menor en los extremos de la banda que en el centro. El analito se difunde del centro hacia los extremos de la banda provocando el ensanchamiento de la banda. Si la velocidad de la fase móvil es alta, el analito gasta menos tiempo en atravesar la columna, lo que disminuye el efecto de la difusión longitudinal.

C/u es el coeficiente de transferencia de masa: Le toma a la concentración del analito un cierto tiempo para equilibrarse entre la fase móvil y la estacionaria. Si la velocidad a la que se desplaza la fase móvil es alta y el analito tiene una fuerte afinidad por la fase estacionaria, entonces el analito en la fase móvil se moverá hacia delante más que el analito en la fase estacionaria, por lo que la banda del analito se ensanchará. Entre más rápida sea la fase móvil más ensanchamiento de banda ocurrirá.

2.3. Cromatografía de líquidos de alta resolución con detector de fluorescencia

La cromatografía líquida de alta resolución con detector de fluorescencia, que utiliza la derivación post-columna, es una técnica que proporciona mejor detección en compuestos pobremente fluorescentes. La derivación post columna puede dar una mayor sensibilidad o una mejor selectividad (reducción de las interferencias) permitiendo alcanzar límites de detección mejores.

2.3.1. Cromatografía en fase inversa

La cromatografía en fase inversa es una cromatografía de partición donde la superficie químicamente modificada es hidrofóbica o no polar (por ejemplo el grupo octadecil) y la fase móvil inicial (por ejemplo agua) debe ser más polar que la fase estacionaria. El proceso de cromatografía es reverso con respecto a la cromatografía de fase normal en la que la fase estacionaria es hidrofílica o polar y la fase móvil inicial es menos polar que la fase estacionaria; de aquí el término de cromatografía de fase inversa. En esta técnica la selectividad es diferente a aquella alcanzada en la cromatografía de fase normal. El orden

de elución está generalmente relacionado al incremento en la naturaleza hidrofóbica del soluto. Entre más soluble es el soluto en agua o más hidrofílico, más rápido será eluido. En contraste entre más hidrofóbico es el soluto, más lentamente será eluido. En general, el orden de elución será al revés que en la separación en fase normal (Heftmann, 1992).

2.3.2. Inyección directa

Al igual que con otras técnicas analíticas, la cromatografía líquida de alta resolución debe ser combinada con una o varias técnicas de pre-tratamiento de las muestras comúnmente llamadas técnicas de limpieza o de preconcentración, tales como la extracción líquido-líquido, extracción líquida de muestras sólidas, adsorción líquido-sólido, cristalización, diálisis, destilación o electroforesis o, en su defecto, la inyección directa de la muestra (Heftmann, 1992).

El análisis por inyección directa de agua mejora el rendimiento de la muestra ya que minimiza el tratamiento de la muestra y elimina la extracción con solventes y, de esta forma, minimiza los desechos.

2.3.3. Extracción líquido-líquido (ELL)

Las desventajas que presenta la extracción en fase líquido-líquido son: que es laboriosa, es una actividad que consume tiempo, es costosa, está sujeta a problemas debido a la formación de emulsiones, ocurre la evaporación de grandes volúmenes de solventes y se tiene la disposición de solventes tóxicos o inflamables.

2.3.4. Extracción en fase sólida (EFS)

Las desventajas de la extracción en fase sólida son: incluye la necesidad de pasar mucho solvente a través de la columna cuando se está llevando a cabo el enriquecimiento de trazas en adsorbentes con baja selectividad, lo que resulta en la concentración de muchos componentes de la muestra que dificultan la reutilización de los adsorbentes.

La Tabla 2.1 muestra algunos resultados de investigaciones donde determinaron plaguicidas carbámicos inyectando directamente muestras de agua sin pre-tratamiento. En ella se observan límites de detección del orden de nanogramos, similares a los obtenidos con muestras tratadas previamente a la inyección de la muestra.

Tabla 2.1 Detección de plaguicidas carbámicos por inyección directa de muestras acuosas

Pesticida	Columna	Fase móvil	Detector	λ	% Recuperación	Límite de detección	Referencia
aldicar, carbarilo, carbofurano, matomilo, oxamilo, aldicar sulfoxido, aldicar sulfon, 3-hidroxicarbofuran	Zorbax C8 6 μ m 250x4.6mm ID	Agua /MeOH 1.5 mL/min	Fluorescencia	λ_{exc} 230 nm λ_{em} 418 nm	87-106	0.52ng	Hill y col.(1984)
Carbofurano 3- hidroxicarbofuran o, 3- Cetocarbofuran	μ Bondapack C ₁₈ 300x3.9mm ID	Agua/MeOH 2mL/min	U.V.	280 nm	87%	1-5 ppb	Cramer y col.(1982)
Metomilo, oxamilo	Zorbax ODS 25cm.x4.6mm ID, 40°C	Agua/ACN 1mL/min	Fluorescencia	λ_e 340nm λ_{em} 455nm	93-118%	5mg/mL	Stafford y Lin (1992)
Carbarilo, 1-naftol	μ Bondapac C18	MeOH/Agua, ACN/Agua	UV	280nm	97-100	5ppb	Jones y col.(1982)

2.4. Características de la zona en estudio

El Municipio de Tula de Allende, Estado de Hidalgo, se encuentra ubicado al suroeste del estado de Hidalgo, colinda al norte con el Estado de México y con los municipios de Chapantongo, Tepetitlán y Tezontepec de Aldama, al este con Tezontepec de Aldama, Tlaxcoapan, Atitalaquia y Atotonilco de Tula, al sur con Atotonilco de Tula y Tepeji del Río de Ocampo, al oeste con Tepeji del Río de Ocampo y el Estado de México. Sus coordenadas son 20° 09' Norte, al sur 19° 58' de latitud Norte; al Este 99° 15' y al Oeste 99° 30' de longitud oeste. Su altitud sobre el nivel del mar es de 2040 m y se presenta en la Figura 2.6 (INEGI, 1994).



Fig. 2.6. Ubicación geográfica (de arriba hacia abajo): República Mexicana, Estado de Hidalgo y Municipio de Tula de Allende

Clima

El clima es templado subhúmedo con lluvias en verano C(w) al oeste y semiseco templado BS₁K, en toda la parte este. La temperatura media anual es de 17.6°C, con una precipitación promedio anual de 618.7 mm (INEGI, 1994).

Suelo

El suelo es de tipo sedimentario. Este municipio forma parte del eje neovolcánico, subprovincia llanuras y sierras de Querétaro e Hidalgo (INEGI, 1994).

Vegetación

La vegetación consiste en matorrales, garambullo (*Mytillo cactus sp*), palma (*Yucca filifera*), ingrillo (*Neopringlea integrifolia*), barreta (*Helietta parvifolia*), membrillo (*Amelanchier denticulata*), nopaleras y magueyeras. El mezquite y el pirul son los más comunes, existen otros tipos de árboles en menor cantidad. Actualmente, la zona de Tula se está reforestando (INEGI, 1994).

Hidrografía

El Municipio de Tula es parte de la Región Pánuco; pertenece a la Cuenca del Río Moctezuma. Cuenta con los Ríos Tula, Rosas, Tlautla y El Salto. Posee, además, las corrientes de agua llamados canales: G Cinco, Número Tres, Dendhó, Antigua Requena, Schmetz, Tula, Tecolote-San Antonio, Los Órganos, Rosas, Coscomate, La Palma, La Hacienda Vieja, La Bruja, La Barranca Honda, La Iglesia, El Calvario. Este municipio cuenta también con cuerpos de agua tales como la Presa Endhó y los bordos San Joaquín, El Temporal, El Huizache, La Magdalena, El Ferrocarril y El Zapote (Figura 2.7) (INEGI, 1994).

Cultivos

En Hidalgo los principales cultivo son: frijol (*Phaseolus vulgaris*), chile (*Capsicum annum*), maíz (*Zea mays*), alfalfa (*Medicago sativa*) y trigo (*Triticum aestivum*). En el aspecto de la fruticultura, se producen el nopal, la tuna, el durazno y el aguacate, por lo que para el ciclo agrícola 2001/02, se sembraron en el Municipio de Tula de Allende los cultivos que se presenta en la Tabla 2.2.

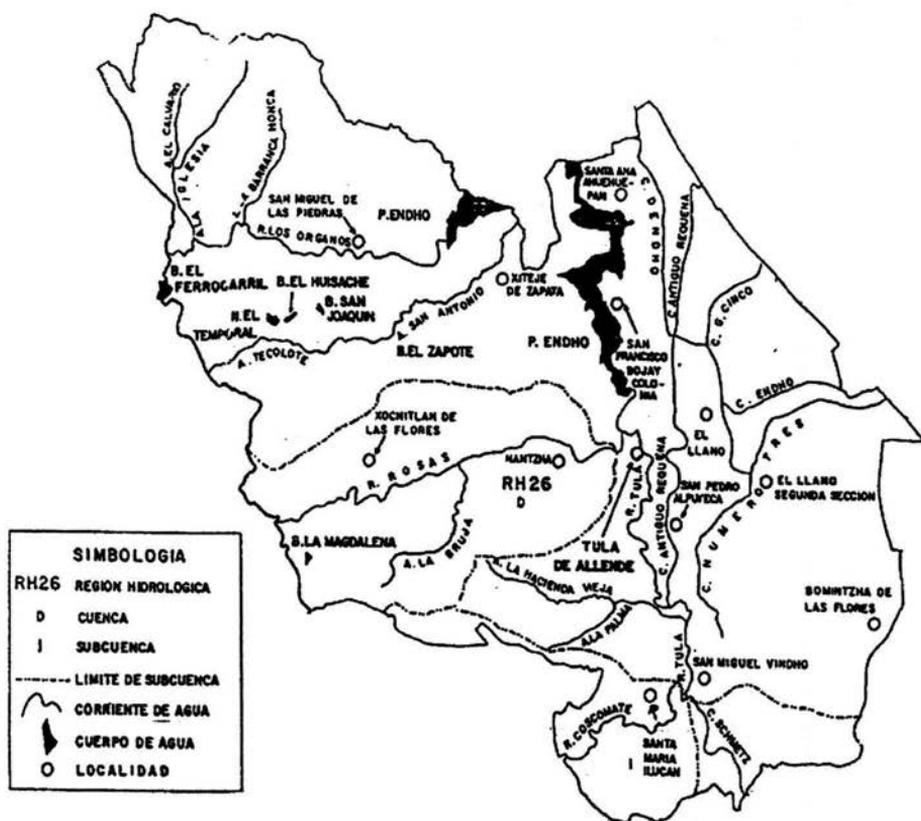


Fig. 2.7. Mapa hidrológico del Municipio de Tula de Allende (INEGI, 1994)

Tabla 2.2. Superficie sembrada en el Municipio de Tula de Allende (INEGI, 2003)

Cultivo	Riego (ha)	Temporal (ha)	Total(ha)
Maíz	2582	2653	5235
Frijol	450	1035	1485
Avena forrajera	118	50	168
Cebada forrajera	10	30	40
Trigo grano	2	40	42
Calabacita	87	0	87
Chile verde	7	0	7
Tomate verde	3	0	3
Nabo forrajero	6	0	6
Pepino	8	0	8
Haba verde	3	0	3
Pastos y praderas	56	0	56
Zempaxochitl	50	0	50
Alfalfa verde	2776	0	2776
Maguey pulquero	0	4	4
Nopal	0	38	38
			9508

Como ya se mencionó en el Capítulo 1, las principales plagas de estos cultivos son: el pulgón (que ataca maíz y alfalfa), mosquita blanca (calabaza y frijol), gusano soldado (maíz y pradera), chicharra (maíz), conchuela (frijol), gallina ciega (maíz y frijol), gusano de alambre (maíz), alfilerillo (todos los cultivos).

2.5. Puntos de muestreo

La Comisión de Agua Potable y Alcantarillado de Tula, "CAPYAT", es un organismo Municipal encargado de regular y suministrar el agua potable a la población, cuenta con una red de 22 pozos profundos distribuidos en todo el municipio. Dichos pozos se encuentran dentro de los terrenos de cultivo, y en zonas habitacionales. Las muestras analizadas en el presente trabajo se tomaron de 9 pozos representativos de la región. Los nombres y ubicación de los pozos se presentan en la Tabla 2.3 y su localización en la Figura 2.8. En el Capítulo 4 se darán detalles técnicos y se ampliará esta parte de la investigación, que es de suma importancia.

Tabla 2.3. Nombre y ubicación de los pozos muestreados

Número	Nombre	Localidad	Ubicación
1	Iturbe	Iturbe	zona oriente
2	Bojay	San Fco. Bojay	zona norte
3	San Lucas	Santa Mª. Ahuehuepan	zona norte
4	Michimaltongo	Santa Mª. Michimaltongo	zona occidente
5	Montecillo	Nantzha	zona centro
6	Manzanitas Uno	Nantzha	zona centro
7	Manzanitas Tres	Nantzha </td <td>zona centro</td>	zona centro
8	La Pera	San Marcos	zona centro
9	El Aile	Santa Mª. Ilucan	zona sur-este



Fig. 2.8. Nombre y ubicación de los pozos muestreados: (1) Iturbe , (2) Bojay, (3) San Lucas, (4) Michimaltongo, (5) Montecillo, (6) Manzanitas Uno, (7) Manzanitas Tres, (8) La Pera, y (9) El Aile

CAPÍTULO 3

Plaguicidas

Plaguicida es una sustancia o mezcla de sustancias que se destina para controlar cualquier plaga, incluidos los vectores de enfermedades humanas y animales, las especies no deseadas que causen perjuicio o que interfieran con el mejor aprovechamiento de la producción agropecuaria y forestal (almacenamiento y transporte) de los bienes materiales, así como de los que interfieran con el bienestar del hombre y de los animales. Se incluyen las sustancias defoliantes y las desecantes (SARH, 1987). De acuerdo con la literatura los plaguicidas se clasifican de acuerdo con los siguientes rubros.

3.1. Clasificación

Por concentración

A continuación se da una somera descripción de cada rubro de esta clasificación

- a) Ingrediente activo: es el compuesto químico que ejerce la acción plaguicida
- b) Plaguicida técnico: es la máxima concentración del ingrediente activo obtenida como resultado final de su fabricación de la cual se parte para preparar una fórmula plaguicida. Por su estado físico puede ser sólido, líquido o gaseoso
- c) Formulación plaguicida: es la mezcla del plaguicida técnico con uno o más ingredientes inertes para hacer útil y eficaz el ingrediente activo. Es la forma usual de aplicación de los plaguicidas

Por las plagas que controla

- a) El ingrediente activo puede ser: insecticida, acaricida, fungicida, bactericida, antibiótico, herbicida, nematocida, roenticida, molusquicida, etc.

Por su modo de acción el ingrediente activo puede ser:

- a) De contacto: el que mata principalmente al ser absorbido por los tejidos externos de la plaga
- b) De ingestión: el que debe ser ingerido por la plaga para ser efectivo
- c) Sistémico: el que al aplicarse en plantas o animales, se absorbe y traslada por el sistema vascular a puntos remotos del lugar donde se aplica
- d) Fumigante: el que se difunde en estado gaseoso, penetrando por todas las vías de absorción
- e) Repelente: el que impide que las plagas se acerquen, evitando así su ataque

f) Defoliante: el que causa la caída del follaje de las plantas (malezas)

Por su composición química los ingredientes activos son:

- a) **Compuestos orgánicos:** contienen átomos de carbono en su estructura química, la mayoría son de origen sintético o fabricados a partir de compuestos químicos básicos, algunos son extraídos de ciertas plantas por lo que son designados como botánicos. Los compuestos orgánicos sintéticos utilizados como plaguicidas forman grupos o familias químicas, cada grupo tiene compuestos que tienen algunas características comunes y en cualquiera de ellos puede haber insecticidas, acaricidas, herbicidas y fungicidas, por ejemplo: compuestos organoclorados, compuestos organofosforados, **carbamatos**, piretroides, etc.
- b) **Compuestos inorgánicos:** estos carecen de carbono y generalmente derivan de la simple extracción de los minerales. Ejemplo: Compuestos del cobre, azufre, Zn y Al.

Por su estado físico

- a) **Formulaciones sólidas:** polvo para espolvoreo, polvo humectable, polvo soluble, granulados, cebos envenenados, tabletas, perdigones, microencapsulados, jabón, collares, aretes.
- b) **Formulaciones líquidas:** suspensiones acuosas, concentrados emulsificables, concentrados ultra bajo volumen (SARH, 1987).

Por su peligrosidad

- a) El peligro a que hace referencia a esta forma de clasificación estriba en el riesgo agudo para la salud por la exposición única o múltiple a una sustancia por un periodo de tiempo relativamente corto a que puede estar expuesta cualquier persona que la maneje de acuerdo con las instrucciones del fabricante o según las reglas establecidas para su transporte y almacenamiento adecuados. El criterio para la clasificación se basa principalmente en la toxicidad oral aguda o dérmica para ratas de laboratorio, por ser éste el procedimiento aceptado en toxicología. En la Tabla 3.1 se muestra la clasificación de los plaguicidas (SARH, 1987).

Tabla 3.1. Clasificación de los plaguicidas por su peligrosidad (SARH, 1987)

Clase	DL ₅₀ (rata) mL/kg de peso corporal				CL ₅₀ aguda por inhalación mL/L Exposición: 1 hora
	Aguda oral		Aguda dérmica		
	Sólido	Líquido	Sólido	Líquido	
extremadamente peligroso I	5 ó menos	20 ó menos	10 ó menos	40 ó menos	hasta 0.2
altamente peligroso II	5 a 50	20 a 200	10 a 100	40 a 400	más de 0.2 hasta 2
moderadamente peligroso III	50 a 500	200 a 2000	100 a 1000	400 a 4000	más de 2 hasta 20
ligeramente peligroso IV	más de 500	más de 2000	más de 1000	más de 4000	más de 20

DL₅₀ = Dosis letal para el 50% de los animales de prueba

CL₅₀ = Concentración aguda letal para el 50% de los animales de prueba

b) Como una ayuda para aquellas personas no familiarizadas con las señales de peligro y valores de toxicidad se presentan en la Tabla 3.2 las equivalencias entre el valor de la DL₅₀ y la cantidad letal en términos prácticos.

Tabla 3.2. Tabla de equivalencias y etiquetado (Kamrin, 2000)

Categoría	Palabra de aviso en la etiqueta	DL ₅₀ oral (mg/kg)	LD ₅₀ dérmica (mg/kg)	Dosis letal oral para una persona de 70 kg(150-lb)
I	Peligro-veneno	<50	<200	De unas pocas gotas a una cucharadita
II	Advertencia	51-500	200-2000	> 1 cucharadita a 1 onza líquida (28 mL)
II	Precaución	>5000	>20000	> 1 taza
IV	No se requiere			

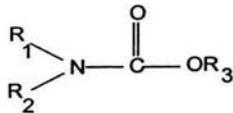
c) Estos plaguicidas, al igual que los organofosforados, inhiben la acetilcolinesterasa; sin embargo, con los carbamatos esta inhibición es rápida y completamente reversible, no presentando el riesgo de una intoxicación crónica con la exposición diaria a cantidades

menores que las requeridas para producir síntomas inmediatos y, si estos aparecen, no persisten por más de ocho horas.

d) Los carbamatos son rápidamente absorbidos por las mucosas del aparato respiratorio y no así por la piel. Si bien la mayoría son poco tóxicos, algunos son extremadamente peligrosos por su alta toxicidad, como el aldicar que pertenece a la Clase I (extremadamente peligroso); metomilo, oxamilo y carbarilo pertenecen a la Clase I; metiocar, y tiodicar pertenecen a la Clase II; baygon, a la Clase III; carbofurano a las Clases (I y II) (SARH, 1987).

3.2. Plaguicidas carbámicos

Los carbamatos están ligados a la fisostigmina, principal alcaloide de la planta *Physostigmina venenosum* (balfuor, "haba de kalabaar"), que es un inhibidor de la acetilcolinesterasa; sin embargo, los plaguicidas carbámicos son sustancias sintéticas derivadas del ácido carbámico, NH_2COOH (Kremlyn, 1989). La estructura general es:



donde R_1 y R_2 pueden ser: hidrógeno, metil, etil, propil u otra cadena alifática corta y R_3 puede ser una cadena alifática, un fenol, naftaleno u otro anillo cíclico o heterocíclico.

Cuando se tiene en cuenta la actividad de los carbamatos, sorprende que los compuestos de carácter análogo se comporten algunas veces como herbicidas carentes de acción insecticida y otras veces como insecticidas ausentes de fitotoxicidad alguna. Una simple revisión de las fórmulas más numerosas en herbicidas y en insecticidas permite ver que, en su mayoría, los insecticidas presentan la fórmula: Alq-NH-CO-OAr(N) , alquilcarbamatos), mientras que los herbicidas, también en su mayoría, comprenden los del tipo: Ar-NH-CO-OAlq(N) , arilcarbamatos), en cuyas fórmulas generales Alq = radical alquilo (metil, etil, propil, isopropil, butil, etc.) y Ar = radical arilo (fenil, naftil, heterociclos, etc.) (Barberá, 1989).

Con las diferencias que se observan de manera general, se deben guardar reservas y tomar con carácter de orientación la actividad del producto. Los insecticidas carbámicos se distinguen por su carácter selectivo. Pequeñas modificaciones en su estructura hacen que el producto sea activo sobre unas especies de insectos y no sobre otras (Kremlyn, 1989).

Los carbamatos que se incluyen en el presente trabajo son los siguientes: Aldicar, baygon, carbarilo, carbofurano, 3-hidroxicarbofurano, metiocar, metomilo, oxamilo y tiodicar. En el Anexo 1 se presentan las fichas técnicas de cada uno, las cuales se encontraron en seis referencias bibliográficas (Klimmer, 1967; SARH, 1987; Hayes y Laws, 1991; Simental, 1992, Visser, 1993; Kamrim, 1997).

3.2.1. Modo de actuar

Los insecticidas organofosforados y los carbamatos deben sus propiedades insecticidas a la fosforilación o carbamilación de la enzima acetilcolinesterasa. Esto envenena a la enzima, así que no puede catalizar la hidrólisis de acetilcolina a colina; en consecuencia, hay acumulación de acetilcolina en la sinapsis, que permite la transmisión continua de los impulsos nerviosos y la coordinación efectiva nerviosa se altera por lo que el insecto o el mamífero sufre convulsiones y, finalmente, muere (Kremlyn, 1989).

3.2.2. Signos y síntomas de intoxicación

Los signos y síntomas de intoxicación por carbamatos son idénticos a los presentados por los plaguicidas organofosforados. Los primeros síntomas se presentan casi inmediatamente después de una sobre-exposición.

Los efectos sobre el sistema nervioso central van, desde patrones de habla ininteligibles y pérdida de los reflejos, hasta convulsiones y estado de coma. La parálisis también puede presentarse, siendo los músculos del sistema respiratorio los más afectados.

La inhalación de estos plaguicidas puede conducir a una sensación de estrechez en el pecho o incrementar las secreciones nasales y bronquiales. Por ingestión, se producen con frecuencia disturbios gastrointestinales severos, tales como calambres, náuseas, vómito y diarrea.

El mecanismo de envenenamiento consiste en sobrecargar las terminales nerviosas con un flujo constante de señales debido a la inhibición de la actividad de la acetilcolinesterasa, lo que genera temblor y convulsiones musculares. La colinesterasa es una enzima que se encuentra en el tejido nervioso y cuya función es interrumpir la transmisión de los impulsos nerviosos (SARH, 1987).

3.2.3. Nivel de colinesterasa en la sangre

La depresión de la actividad de la colinesterasa en la sangre, plasma o en los glóbulos rojos es la mejor evidencia de que ha habido una absorción excesiva del plaguicida carbámico.

La determinación de los niveles de colinesterasa hemática constituye una guía de primer orden para conocer la efectividad de las prácticas de higiene ocupacional y de la aplicación de estos plaguicidas. La determinación de los niveles de colinesterasa no protegen de una intoxicación aguda que es, por lo general, el peligro más serio que se corre en el manejo de estas sustancias, pero sí se previene eficazmente contra los casos de envenenamiento debidos a una exposición continua aún en pequeñas cantidades. De ahí la importancia que tiene el que se practiquen exámenes regulares de la actividad de la colinesterasa en los trabajadores expuestos, a fin de evitar la intoxicación crónica.

Existen varios métodos. Algunos se basan en la hidrólisis de la acetilcolina por la colinesterasa, con la formación de ácido acético y colina. La liberación de ácido acético causa una baja en el pH de la sangre, baja que se correlaciona con la actividad de la colinesterasa presente; como el método de Michel y otros métodos tales como: Método colorimétrico y método Acholest.

La Tabla 3.3 muestra los límites inferiores normales aproximados de la actividad de la colinesterasa en el plasma y glóbulos rojos (SARH, 1987).

Tabla 3.3. Niveles mínimos de colinesterasa en sangre (SARH, 1987)

Método	Plasma	Glóbulos rojos	Unidades
pH (Michel)	0.45	0.55	pH/mL/h
Colorimétrico	40	-	CHE-TEL
Ache-Tec Pfizer	-	210	ACHE-TEL
Acholest	20	-	Minutos

Valores inferiores a los indicados en el cuadro anterior, generalmente indican una absorción de la sustancia inhibidora de la colinesterasa. Para un control confiable de los niveles de colinesterasa en sangre, debe compararse el valor obtenido antes y después de la exposición del paciente.

3.2.4. Tratamiento en caso de intoxicación

Generalmente, en caso de intoxicación se siguen los tratamientos similares al aplicado para plaguicidas organofosforados. Sin embargo, está contraindicada la administración de pralidoxima (2-PAM) y de opiáceos (morfina, heroína, etc.). Es conveniente administrar

atropina en dosis de 2 mg en cada aplicación y la dosis total depende del cuadro clínico. No debe administrarse atropina si el paciente presenta cianosis (coloración azul) por una respiración inadecuada o si está inconsciente (SARH, 1987).

3.2.5. Detección de plaguicidas carbámicos

3.2.5.1. Detección por absorción UV

La absorción UV ha sido el método de detección más comúnmente usado en la determinación de este tipo de plaguicidas por cromatografía líquida de alta resolución (CLAR), debido probablemente a su amplia aplicabilidad y consecuente presencia en la mayoría de los sistemas (CLAR). Sin embargo, el método ultravioleta UV sufre la interferencia de coeluyentes provenientes de la muestra, así como de la falta de sensibilidad para algunos compuestos, dos factores que limitan su utilidad para el análisis de muestras ambientales. Sparacino y Hines (1976), estudiaron la absorción máxima para 14 carbamatos y sus metabolitos, encontrando que, con excepción del carbarilo (222nm), metomilo (233nm) y moban (223nm), la absorción máxima ocurre a 202 nm o menos, siendo ésta una región donde los coeluyentes de las plantas, comúnmente absorben fuertemente. Para evitar estas limitaciones se ha empleado la técnica de derivación, ya sea previamente a la determinación por cromatografía líquida de alta resolución o bien en línea siguiendo la separación cromatográfica.

3.2.5.2. Detección por fluorescencia

La detección por fluorescencia es menos empleada que la detección por UV debido a que la mayoría de los carbamatos no poseen fluorescencia natural; sin embargo, para aquellos que fluorescen o que se pueden hacer fluorescer por medio de derivación, la detección por fluorescencia ofrece un grado de selectividad y sensibilidad de un orden de magnitud o más que la ofrecida por la detección UV (Mc Garvey, 1993). Frei y Lawrence (1973), fueron los primeros en reportar el uso de la detección por fluorescencia para la determinación de plaguicidas carbámicos. Previamente a la inyección, derivaron compuestos fluorescentes de los carbamatos con un agente derivante, el 5- dimetil amino naftalen-1-sulfonil (dansyl chloride). Los límites de detección están entre 1-10 ng. En 1976, se introdujo un detector de inhibición de la enzima fluorométrica para los carbamatos. En

este sistema, el efluente obtenido de la columna de fase inversa fue incubado con colinesterasa, que fue introducida post-columna por una bomba. La colinesterasa resultante parcialmente inhibida se hizo reaccionar con acetato de N-metil indoxil para producir el fluoróforo. La presencia del inhibidor de colinesterasa fue indicado por una reducción en la línea base de fluorescencia. Los límites de detección estuvieron entre 0.2 ng para el carbofuran y 50 ng para el aldicar.

Un desarrollo significativo ocurrió en 1977 cuando Moye y colaboradores introdujeron una reacción de derivación postcolumna para los carbamatos. Una solución de hidróxido de sodio se introduce post-columna por medio de una bomba para hidrolizar los carbamatos a 90°C liberando metilamina. Esta metilamina posteriormente reacciona con una mezcla de orto-ftalaldehído(OPA) y 2-mercaptoetanol introducida por una segunda bomba post-columna para formar el derivado altamente fluorescente (1-hidroximetiltio)-2-metilisoindol. El límite de detección encontrado para el metomilo es de 0.1 ng (Moye y col., 1977).

En una serie de estudios, Krause (1979) refinó los parámetros cromatográficos y de derivación, introduciendo un procedimiento de extracción y limpieza complejo para muestras de cultivos, validando el método a través de estudios hechos en conjunto con otros laboratorios. El método fue rápidamente adoptado por un gran número de investigadores para la determinación de carbamatos en una variedad de sustratos que incluían agua, suelo, y tejidos de plantas.

En 1983, Nondek y colaboradores reportaron el uso de un reactor catalítico en fase sólida que consistía de una columna empacada con una resina de intercambio aniónico mantenida a una temperatura de 100-120°C para la hidrólisis de los carbamatos. Este reactor eliminaba la necesidad de contar con la bomba dosificadora de la solución de NaOH, permitiendo la detección del aldicarb a niveles de 0.1 ng y de 0.85 para el metiocar (Nondek y col., 1998).

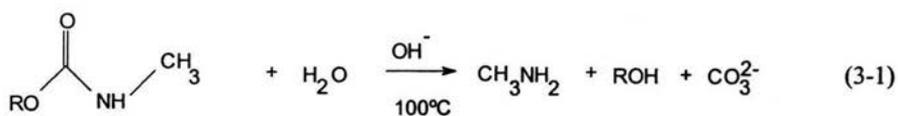
Jansen y colaboradores (1985) miniaturizaron el reactor de fase sólida de tal manera que se compatibilizó con una columna de diámetro pequeño de 1 mm de diámetro interno, consiguiendo observar límites de detección de 0.4 ng para metomilo y 1 ng para propoxur. En un estudio posterior para la determinación de 22 plaguicidas en muestras de cultivos, De Kok y colaboradores (1990) emplearon óxido de magnesio en lugar de la resina de intercambio aniónico reduciendo con ello el ensanchamiento de banda a cero.

Otra forma de hidrolizar los carbamatos previa a la derivación con o-ftalaldehído y 2-Mercaptoetanol fue propuesta por Miles y Moye en 1987, quienes emplearon un reactor fotocatalítico consistente de una lámpara UV, insertada en un serpentín de teflón. Los límites de detección encontrados fueron del orden de 1 ng.

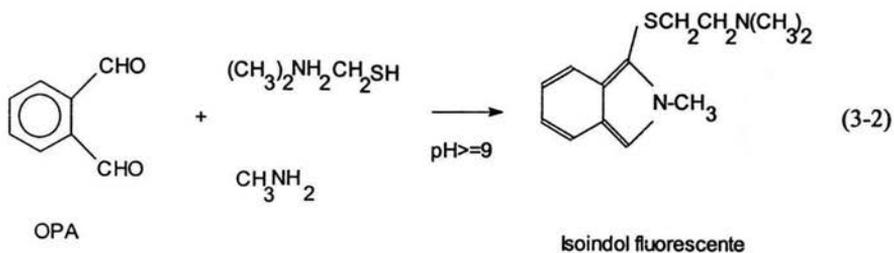
Una simplificación útil a la técnica de reacción post-columna que eliminaba la bomba de alimentación de NaOH y el reactor de fase sólida y/o fotocatalítica fue propuesta por McGarvey (1989). Ésta consistía en combinar los pasos de hidrólisis y derivación utilizando un reactivo hecho de o-ftalaldehído-2-Mercaptoetanol en una solución de KOH 0.01M, siendo alimentada por una sola bomba. El límite de detección de 11 carbamatos por este sistema de derivación en un paso fue de 0.1 ng. La reproducibilidad de los tiempos de retención y la altura de los picos fue buena. Esta técnica ha sido empleada para la detección de oxamilo en papas, oxamilo y metomilo en cultivos y agua.

3.3. Formación de derivados fluorescentes

Debido a que los carbamatos son compuestos polares y térmicamente lábiles, su análisis por la tradicional cromatografía de gases (comúnmente usada para el análisis de numerosos residuos de plaguicidas) resulta ser bastante difícil y, en consecuencia, la USEPA ha establecido el método 531.1 el cual describe un método de inyección directa, que emplea la cromatografía líquida de alta resolución con un gradiente de elución para la separación, una reacción de hidrólisis y una reacción de derivación post-columna para la detección por fluorescencia, la cual mejora los límites de detección y la selectividad en comparación con el detector de espectrofotometría más comúnmente usado. El método emplea una columna empacada con fase inversa para la separación de los carbamatos seguida por una reacción de derivación con o-ftalaldehído para su detección por fluorescencia. La reacción de derivación post-columna 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, resultado un alcohol, un ion carbonato y metilamina. En el segundo paso, a pH básico, la metilamina reacciona con el o-ftalaldehído y el nucleófilo tioflúor para formar el derivado altamente fluorescente, el 1-metil-2-alquiltioisoindol. Este derivado fluorescente puede ser detectado a concentraciones bajas empleando una longitud de onda de excitación de 330 nm y emisión de 450 nm. La reacción es la siguiente:



Carbamato



CAPÍTULO 4

Desarrollo experimental

4.1. Equipo y reactivos

4.1.1. Equipo

El equipo empleado fue el siguiente:

- Cromatógrafo de líquidos con bomba terciaria Varian, modelo 9010.
- Automuestreador Varian, modelo 9100.
- Sistema de derivación postcolumna, Varian modelo PCX 5100.
- Detector de fluorescencia Varian, modelo 9000.
- Software, Varian Star Workstation version 4.5. Varian Associates, Inc.
- Columna analítica de acero inoxidable Varian 1846150, 4.6 mm d.i x 150 mm, empacada con sílice C18, de 5µm
- Precolumna de guardia de acero inoxidable Hichrom, 4.5 mm. d.i x 13 mm., empacada con sílice Nucleosil C18, de 5 µm.
- Baño ultrasónico Branson, modelo 1210.
- Purificador y desionizador de agua Modulab Analytical. US Filter, EEUUA.
- Jeringa Hamilton de 250 µL.
- Micropipeta Transferpette de 100 a 1000 µL.
- Balanza Analítica Mettler Toledo.
- Equipo de filtración MFS Micro Filtration Systems.
- Membranas para filtrar de 0.45 y 0.22 µm Cole-Palmer.
- Potenciómetro Orión modelo 720.

4.1.2. Reactivos

Los reactivos necesarios fueron:

- Metanol grado HPLC (Burdick & Jackson, Muskegon, MI, EEUUA)
- Agua grado cromatográfico obtenida del sistema purificador Modulab Analytical.
- Tioflúor TM (cloruro de N, N-Dimetil-2-mercaptoetilamina). Grado cromatográfico, Pickering Laboratories Inc.
- O-ftalaldehído TM (Grado cromatográfico, Pickering Laboratories Inc.)
- Hidróxido de sodio, NaOH, J.T. Baker.

4.1.3. Estándares de plaguicidas

Se adquirieron los siguientes estándares de plaguicidas: Aldicar, baygon, carbarilo, carbofurano, 3-hidroxicarbofurano, metiocar, metomilo, oxamilo, tiodicar ChemService, con pureza del 99%.

4.2. Preparación de soluciones madre

Las soluciones estándar se prepararon a una concentración de 100 ppm. Se pesaron 0.5 mg de cada uno de los plaguicidas y se aforaron en un matraz volumétrico de 5 mL. Se empleó metanol como disolvente. Previamente, fue filtrado en una membrana de Nylon de tamaño de poro de 0.45 μL . Las soluciones de trabajo (del orden de $\mu\text{g/L}$) se hicieron a partir de diluciones hechas a las soluciones madre. También fue necesario preparar una mezcla de todos los plaguicidas a una concentración de 30 ppm, a partir de las cuales se hicieron diluciones del orden de $\mu\text{g/L}$.

4.3. Descripción del sistema empleado

El cromatógrafo cuenta con una bomba reciprocante con válvulas dosificadoras unidas a un cabezal donde se mezclan los disolventes metanol y agua a diferentes porcentajes según lo requiera el gradiente que se especifica en el método, el flujo es de 1 mL/min. Este eluyente o fase móvil recién formada acarrea los plaguicidas a través del sistema para llevar a cabo la separación. Los plaguicidas son introducidos por un inyector Rheodine equipado con un bucle de 20 μL . Los plaguicidas separados pasan a una caja de derivación en donde se lleva a cabo la hidrólisis de los plaguicidas con NaOH 0.05 M, a un flujo de 0.3 mL/min proporcionado por una bomba A. Esto se lleva a cabo en un reactor helicoidal de 500 μL a 100°C. Posteriormente, ocurre la reacción de derivación con OPA 0.05M a un flujo de 0.3 mL/min proporcionado por una bomba B. Esta reacción se efectúa en un reactor helicoidal de 100 μL . Finalmente, los derivados fluorescentes se detectan mediante un detector de fluorescencia que cuenta con una lámpara de xenón, que está ajustado a una λ_{ext} 330 nm y λ_{em} 450 nm. La reacción tiene muy buenos rendimientos y los derivados se pueden detectar a menos de 0.03 ng por compuesto. La Figura 4.1 muestra los componentes del sistema cromatográfico.

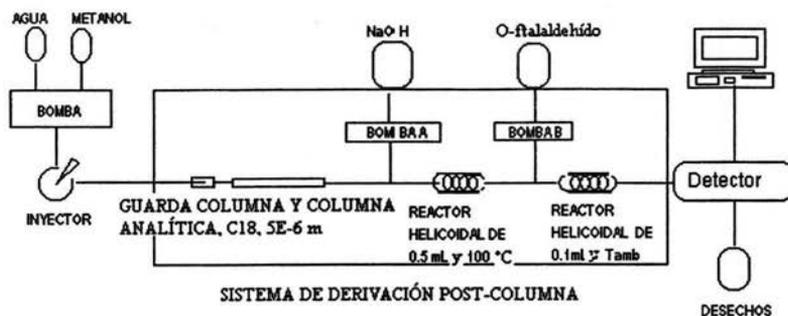


Fig. 4.1 Diagrama que muestra los componentes del sistema cromatográfico

4.4. Preparación de las muestras

Las nueve muestras se colectaron en frascos de color ámbar de 250 mL y se mantuvieron a una temperatura de 4°C hasta el momento del análisis.

Los frascos utilizados se lavaron con dextrana, se enjuagaron con agua destilada y posteriormente con metanol y se sometieron a una temperatura de 150°C por 2 horas en la estufa. Debido que el análisis se realiza por inyección directa, la preparación de las muestras consistió en su filtración, empleando membranas de "nylon" con tamaño de poro de 0.45 µm de diámetro. Los filtros se acondicionaron previamente con metanol y agua ultrapurificada.

4.5. Preparación del reactivo derivante

La solución de NaOH 0.05 M se preparó disolviendo 2 g de NaOH en un litro de agua grado cromatográfico, se filtró y desgasificó. La solución de OPA 0.05 M se preparó disolviendo 100 mg de OPA en 10 mL de metanol; posteriormente, se adicionaron 950 mL de agua ultrapurificada, más 2 g de tioflúor. Debido a que el OPA se oxida fácilmente en presencia de aire fue necesario burbujear la solución con helio.

4.6. Metodología

4.6.1. Gradiente empleado

La fase móvil es una mezcla metanol-agua. En la Tabla 4.1 se muestra el gradiente empleado.

Tabla 4.1 Composición del gradiente para la separación de 9 plaguicidas por CLAR con detección por fluorescencia.

Tiempo (min.)	MeOH/H ₂ O (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

4.6.2. Linealidad y precisión

La linealidad del sistema es una medida del grado en que la curva de respuesta del detector (medida como área del pico), que es función de la concentración, se aproxima a una línea recta. Se evaluó para cada uno de los plaguicidas y se obtuvo por regresión lineal el coeficiente de correlación que es el que indica qué tan cerca a la linealidad se está. Las concentraciones que se manejaron fueron de 10, 20 y 30 ppb para cada mezcla de plaguicidas en metanol. Cada mezcla se inyectó por triplicado y se calcula el coeficiente de correlación (r).

La precisión del sistema cromatográfico 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, CV.

La precisión del sistema en el caso específico de este estudio 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).

4.6.3. Espectros de absorción ultravioleta

Con el objeto de conocer los espectros de absorción de los compuestos estudiados se inyectaron al cromatógrafo de líquidos muestras de cada uno de los plaguicidas a una concentración de 30 ppm diluidos en metanol, empleando un bucle de 20 μ L. La detección se realizó con un espectrofotómetro de arreglo de diodos.

4.6.4. Características físicas de las muestras

Las propiedades físicas a medir son: el pH, conductividad eléctrica.

4.6.5. Análisis de las muestras

Se analizaron las muestras provenientes de los nueve pozos. La cuantificación se hizo por el método de estándar externo.

4.7. Muestreo en los pozos

El muestreo de los pozos se realizó siguiendo los lineamientos descritos en la norma oficial mexicana NOM 014-SSA1-1993 que incluye:

- La preparación de los contenedores que consiste en el lavado y posterior enjuague de cada uno de ellos con agua destilada, posteriormente se realizó la identificación de las muestras con una etiqueta que contiene número de registro, fecha y hora de muestreo, identificación del sitio y quién realizó el muestreo.
- En seguida se llena un registro denominado cadena de custodia para cada una de las muestras.
- Dado que los pozos muestreados cuentan con un grifo y siguiendo con lo establecido en la norma se dejó correr el agua durante tres minutos asegurándose que el agua contenida en la tubería había sido vaciada totalmente.
- Los frascos se enjuagan con el agua a muestrear repitiendo la operación tres veces antes de ser llenado.
- Las muestra se colocaron en una hielera con bolsas de hielo para su preservación a 4°C y son transportadas al laboratorio.
- Entrega de cadena de custodia para su análisis

La cadena de custodia contiene la información de la muestras, tipo de análisis que se va a realizar, preservación y espacio para la firma de personal del laboratorio, fecha y hora en que la muestra es recibidas en el laboratorio, además de cualquier comentario de importancia para los analistas. En la Tabla 4.2 se presenta un resumen de la cadena de custodia de todas las muestras y en el Anexo 5 se encuentran las hojas de campo que se usaron durante el muestreo de los pozos.

Tabla 4.2 Resumen de la cadena de custodia

Proyecto: Determinación de plaguicidas carbámicos

Muestreado por: Ignacio Lara Estévez

Clave	Muestra	Fecha	Hora	pH	Conductividad (mS)	Preservador	Análisis	observaciones
1	Iturbe	17/01/02	11:20am	6.2	9.13	Sin preservador	Plaguicidas	El análisis debe efectuarse dentro de las siguientes 24 h
2	Bojay	17/01/02	11:41am	6.1	4.69	Sin preservador	Plaguicidas	El análisis debe efectuarse dentro de las siguientes 24 h
3	San Lucas	17/01/02	12:00am	6.4	5.98	Sin preservador	Plaguicidas	El análisis debe efectuarse dentro de las siguientes 24 h
4	Michimaltongo	17/01/02	12:24pm	6.8	2.3	Sin preservador	Plaguicidas	El análisis debe efectuarse dentro de las siguientes 24 h
5	Montecillo	17/01/02	12:43pm	6.9	4.92	Sin preservador	Plaguicidas	El análisis debe efectuarse dentro de las siguientes 24 h
6	Manzanitas uno	17/01/02	12:58am	7.0	0.35	Sin preservador	Plaguicidas	El análisis debe efectuarse dentro de las siguientes 24 h
7	Manzanitas tres	17/01/02	13:08pm	8.2	3.39	Sin preservador	Plaguicidas	El análisis debe efectuarse dentro de las siguientes 24 h
8	La pera	17/01/02	13:30pm	6.2	6.51	Sin preservador	Plaguicidas	El análisis debe efectuarse dentro de las siguientes 24 h
9	El Aile	17/01/02	13:47pm	6.7	2.37	Sin preservador	Plaguicidas	El análisis debe efectuarse dentro de las siguientes 24 h

4.8. Disposición controlada de residuos

El residuo que se generó en el presente trabajo consistió en una mezcla líquida compuesta de agua, metanol y restos de plaguicidas carbámicos en concentración del orden de mg/L, así como material desechable (puntas de micropipeta, membranas de Nylon y guantes de látex).

Debido a que los plaguicidas carbamatos se descomponen rápidamente en medio alcalino y son temolábiles, se propuso en la etiqueta del contenedor tratar la mezcla líquida con sosa y/o calentar hasta 130°C (la temperatura de descomposición de estos plaguicidas). La recuperación del metanol es por destilación y se recomienda la incineración para las puntas de micro pipeta, guantes y membranas de Nylon.

En la Facultad de Química el procedimiento para la recolección de residuos químicos peligrosos se muestra en la Fig. 4.2.

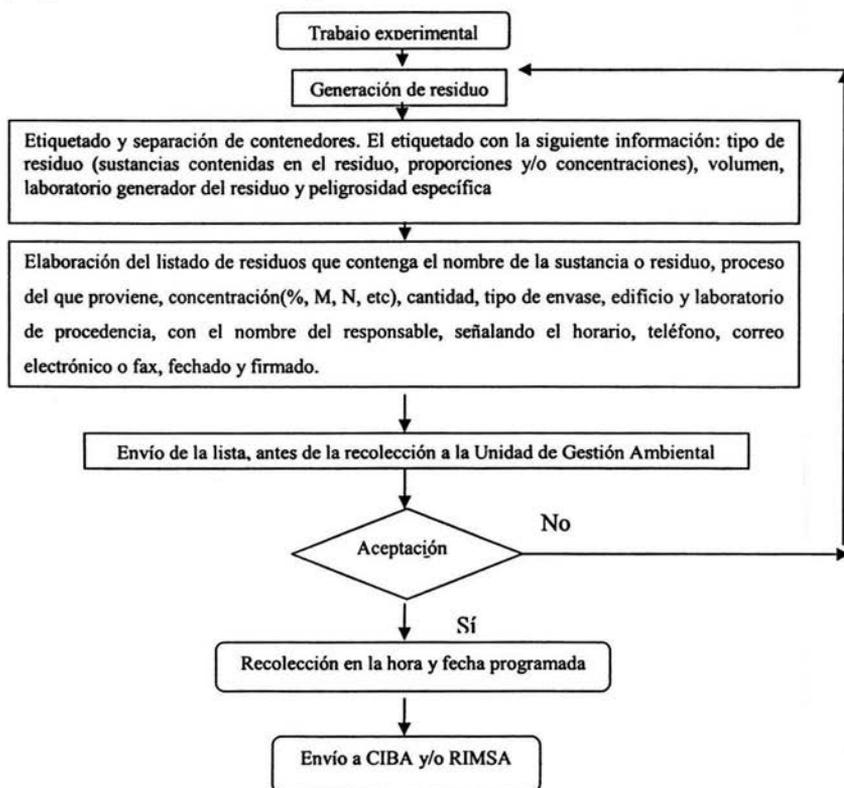


Fig. 4.2 Disposición de residuos peligrosos

CAPÍTULO 5

Resultados y discusión

5.1. Análisis por CLAR con detección de derivados fluorescentes

El resultado de la inyección de una muestra estándar generó el cromatograma de la Figura 5.1. El orden de elusión es el siguiente: Oxamilo-metomilo-3OH-carbofuran-aldicarb-baygon-carbofurano-carbarilo-tiodicarb-metiocarb, de lo que se desprende que el compuesto más polar es el oxamilo y el menos polar es el metiocarb.

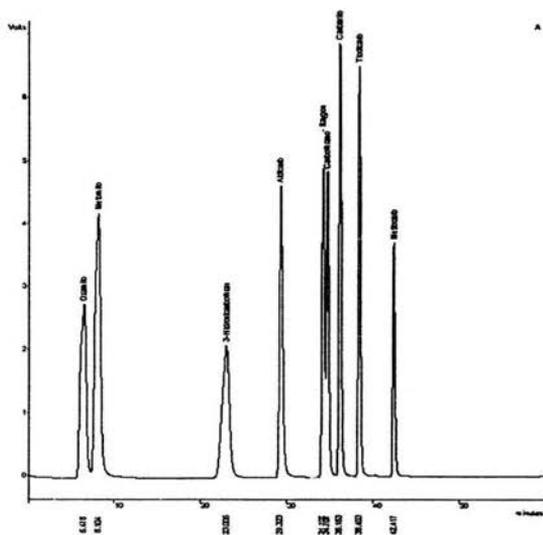


Fig. 5.1. Cromatograma correspondiente a la detección de una mezcla de 9 plaguicidas con una concentración de 10 mg/L. Columna: 1846150; C-18 de 5 μ m, 15 cm x 0.46 cm d.i.; fase móvil: MeOH/Agua: 18:82; 19:81; 20:80; 27:73; 49:51; 70:30; 80:20; 100; tiempo (min) 5; 5-16; 16-18; 18-20; 20-30; 30-49; 49-59; 59-60, respectivamente; volumen de inyección: 20 μ L; flujo: 1.0 mL/min; detección: Fluorescencia; Pickering Laboratories PC X5200; λ_{exc} = 330 nm; λ_{emi} = 450 nm

5.2 Linealidad, precisión

La linealidad se evaluó con soluciones de los estándares en metanol. 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 5.1 se puede observar el coeficiente de correlación, la ordenada al origen y las pendientes de las ecuaciones para cada uno de los plaguicidas.

Las curvas con sus ecuaciones ajustadas se muestran en el Anexo 3.

Tabla 5.1. Coeficientes de correlación (r) para las curvas de calibración en metanol

Plaguicida	Coefficiente de correlación (r)	a	b
Aldicarb	0.987	2438.77±33211	15613.6±1775.2
Baygon	0.991	-9278.2±29529.1	16804.3±1578.4
Carbarilo	0.990	-16893.3±36662.8	20356.9±1959.7
Carbofurano	0.989	-15774.4±27838.2	14475.32±1488
3-Hidroxicarbofuran	0.990	-12021±28092.5	15336.1±1501.6
Metiocarb	0.980	-10477.7±25480.1	9718.2±1361.9
Metomilo	0.991	-18615.7±42285.51	24710.5±2260.2
Oxamilo	0.990	-6804.5±26890.4	14836±1437.3
Tiodicarb	0.994	-6793.1±22703.4	15640.6±1213.5

Ecuación de regresión $y = bx + a$; a = ordenada al origen, b = pendiente

El valor de los parámetros (r) de los plaguicidas es mayor o igual a 0.98, por lo que se cumple la respuesta lineal.

En la Tabla 5.2 se muestran los coeficientes de variación obtenidos (Cantidad inyectada: 400 pg). Los coeficientes de variación son todos menores a 6, lo que indica que el sistema es preciso para los carbamatos estudiados.

Tabla 5.2. Precisión del sistema cromatográfico

Plaguicida	CV% Metanol
Aldicarb	5
Baygon	2.0
Carbarilo	4.3
Carbofurano	4.6
3-Hidroxicarbofuran	1.5
Metiocarb	5.7
Metomilo	5.9
Oxamilo	5.5
Tiodicarb	4.9

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

5.3. Espectros de absorción ultravioleta

Se encontró que la mayoría de los carbamatos se absorben alrededor de 220 nm, el oxamilo (200, 220, 235.2 y 270.3), metomilo(220, 233.6), 3-hidroxicarbofuran (220, 279.2), aldicarb (220, 274.4), baygon (220, 270.9), carbofurano (220, 277), carbarilo (220, 278.2), tiodicarb (220, 277.7), metiocarb (220, 263, 296.6). Los espectros de absorción se muestran en el Anexo 3.

5.4 Características de las muestras

Las propiedades físicas tomadas en el campo fueron: el pH, conductividad eléctrica. Se empleó un potenciómetro marca Orión modelo 720A. La Tabla 5.3 muestra los datos obtenidos.

Tabla.5.3 Caracterización de las muestras correspondientes a los nueve pozos

Muestra	Pozo	pH	Conductividad (mS)
1	Iturbe	6.2	9.13
2	Bojay	6.1	4.69
3	San Lucas	6.4	5.98
4	Michimaltongo	6.8	2.3
5	Montecillo	6.9	4.92
6	Manzanitas uno	7.0	0.35 μ S
7	Manzanitas tres	8.2	3.39
8	La Pera	6.2	6.51
9	El Aile	6.7	2.39

5.4.1. Análisis de muestras por cromatografía líquida de alta resolución

Esta etapa tuvo por objeto evaluar la capacidad del método establecido para analizar plaguicidas a nivel de trazas en una zona vulnerable a ser contaminada como se mencionó.

En el Anexo 4 se presentan los cromatogramas correspondientes a las 9 muestras analizadas por el método EPA 531.1. Debido a que se llevó a cabo también el método de adiciones patrón para la determinación de los plaguicidas, en la parte superior de las figuras se encuentra la muestra sin adicionar (A) y en la parte inferior (B) se observa la muestra adicionada con 30 ppb de la mezcla de plaguicidas. En todos los cromatogramas se puede observar que presentan una línea base muy estable y una alta sensibilidad a la concentración adicionada. 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. Se puede observar en los cromatogramas, que ninguna de las muestras analizadas presentó derivado fluorescente que pudiera indicar que exista plaguicida en las muestras analizadas. Esto tampoco significa que no tengan plaguicidas sino que no fueron detectados los derivados fluorescentes.

CAPÍTULO 6

Conclusiones

De la inspección de los cromatogramas que muestran la inyección directa del agua de los nueve pozos, no se aprecia la aparición de picos que, indicarían la presencia de alguno de los plaguicidas estudiados, por lo que puede concluirse que:

- No parece existir contaminación del agua potable de la zona de estudio por: Aldicar, baygon, carbarilo, carbofurano, 3-hidroxicarbofurano, metiocar, metomilo, oxamilo, y/o tiodicar.
- El agua de tales pozos no parece estar contaminada con alguno de los nueve plaguicidas estudiados. Es posible que influya el hecho de que las muestras se tomaron en invierno, tiempo en el que no hay cultivo y, por lo tanto, no hay fumigaciones, ni riegos.
- La determinación de los plaguicidas carbámicos a nivel de trazas 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
- La gran sensibilidad de la detección permite el uso de esta metodología para el seguimiento de los plaguicidas en diferentes medios: agua, suelo, y aire.
- El protocolo que se aplicó resultó satisfactorio ya que se manejaron muestras reales.
- Este estudio preliminar aporta bases para un futuro establecimiento de programas de evaluación y de control de plaguicidas.

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

1. Establecer un programa de muestreo permanente en los pozos, en especial de aquellos que están perforados dentro y cerca de las tierras de cultivo. Éstas además de recibir la fumigación son regadas con aguas residuales, lo que agrava el problema de contaminación no sólo por los plaguicidas sino por la carga natural de contaminantes que tienen dichas aguas. Esto es aún más crítico en época de lluvias.
2. Este estudio debe incluir a los plaguicidas organofosforados ampliamente usados en la región.
3. Considerar que los plaguicidas en estudio se degradan dando origen a metabolitos, los cuales algunas veces resultan ser mucho más tóxicos que el plaguicida original. Éste es el caso del aldicar que tiene una DL_{50} oral aguda de 0.84 mg/kg y uno de sus

metabolitos, el aldicar sulfóxido, tiene una DL_{50} oral aguda entre 0.49 y 1.3 mg/kg. Por ello, se debe instrumentar la técnica de detección y cuantificación.

4. Incluir el análisis a las hortalizas que se producen implementando una técnica de extracción.
5. Se deben incluir determinaciones de plaguicidas en diferentes épocas del año.

Lista de figuras

Figura		Pág.
2.1	Altura de plato	8
2.2	Tiempo de retención	9
2.3	Columna de destilación	11
2.4	Columna cromatográfica	12
2.5	Gráfica de Van Deemter (Skoog y col., 1997)	13
2.6	Ubicación geográfica	17
2.7	Mapa hidrológico	19
2.8	Nombre y localización de pozos en la zona de estudio	21
4.1	Diagrama que muestra los componentes del sistema cromatográfico	34
4.2	Disposición de residuos peligrosos	38
5.1	Cromatograma correspondiente a la detección de una mezcla de 9 plaguicidas con detección de derivados fluorescente	39

Lista de tablas

Tablas		Pág.
Tabla 2.1	Detección de plaguicidas carbámicos por inyección directa de muestras acuosas	16
Tabla 2.2	Superficie sembrada en el Municipio de Tula de Allende (INEGI, 2003)	20
Tabla 2.3	Nombre y ubicación de los pozos muestreados	21
Tabla 3.1	Clasificación de los plaguicidas por su peligrosidad	24
Tabla 3.2	Tabla de equivalencias y etiquetado (Kamrin, 2000)	24
Tabla 3.3	Niveles mínimos de colinesterasa en sangre (SARH, 1987)	27
Tabla 4.1	Composición del gradiente para la separación de 9 plaguicidas por CLAR con detección por fluorescencia	35
Tabla 4.2	Resumen de la cadena de custodia	37
Tabla 5.1	Coefficientes de correlación (r) para las curvas de calibración en metanol	40
Tabla 5.2	Precisión del sistema cromatográfico	41
Tabla 5.3	Caracterización de las muestras correspondientes a los nueve pozos	42

Bibliografía

Barberá, C. (1989). Pesticidas agrícolas. 4ª edición. Ediciones Omega S.A. Barcelona España. Pp. 171-187, 390-407.

CEPIS (2002). Centro Panamericano de Ingeniería Sanitaria y Ciencias del Ambiente. Cuenca del río Tula, zona de descarga de aguas residuales de la zona metropolitana de la ciudad de México. Evaluación del impacto ambiental del desarrollo urbano del Valle de México. Secretaría de Desarrollo Urbano y Ecología. Dirección General de Ordenamiento Ecológico e Impacto Ambiental. En CEPIS Homepage [en línea] Actualizado 3 agosto 2002 [citado 23 agosto 2004; 14:00 pm]. Disponible en World Wide Web: <http://www.cepis.ops-oms.org/eswww/fulltext/repind51/dum/dum.html>

Cramer, P. H.; Drinkwine, A. D.; Going, J. E.; Carey A. E. (1982). Determination of carbofuran and its metabolites by HPLC using on-line trace enrichment. *J. Chromatogr. A*, 235: 489-500.

De Kok, A.; Hiemstra, M.; Vreeker, C. P. (1990). Optimization of the post column hydrolysis reaction on solid phases for the routine high-performance liquid chromatographic determination of N-methylcarbamate pesticides in food products. *J. Chromatogr. A.*, 507: 459-472.

Frei, R. W.; Lawrence, J. F. (1973). Fluorogenic labeling in high-speed liquid chromatography. *J. Chromatogr. A.*, 83:321-330.

Hayes, W. J.; Laws, E. R. (1991). Handbook of pesticide toxicology. Vol 3. Chapter 17. Classes of pesticides. Academic Press Inc. San Diego, California, EEUUA. Pp.1125-1177.

Harris, D. C. (1992). Análisis químico cuantitativo. 3ª edición. Grupo Editorial Ibero América, S.A de C.V. México D.F. México.

Heftmann, E. (1992). Chromatography. Journal of Chromatography Library. 5a. Ed. Elsevier, Amsterdam y Nueva York, Holanda y EEUUA.

Hill, K. M.; Hollowell, R. H.; Dal Corvito L. A. (1984). Determination of N-methylcarbamate pesticides in well water by liquid chromatography with post-column fluorescence derivatization. *Anal. Chem.*, 56: 2465-2468.

INEGI (1994). Cuaderno estadístico municipal de Tula de Allende, Hidalgo. Instituto Nacional de Estadística Geografía e Informática. México, D.F., México.

INEGI (2001). Estadísticas del medio ambiente del DF y zona metropolitana 2000. Instituto Nacional de Estadística Geografía e Informática. México, D.F., México.

INEGI (2003). Anuario estadístico del Estado de Hidalgo 2003. Instituto Nacional de Estadística Geografía e Informática. México, D.F., México.

INEGI (2004). Regiones y cuencas hidrológicas. Instituto Nacional de Estadística Geografía e Informática. En INEGI Home Page[en línea]. 23 agosto 2004. [Citado 23 agosto 2004; 10:00 am] Disponible en World Wide Web: <http://mapserver.inegi.gob.mx/geografia/espanol/estados/hgo/rh.cfm>

Jansen, H.; Brinkman, U. A.; Frei, R. W. (1985). Two miniaturized solid phase reactors for on-line post-column derivatization were used to determine N-methyl carbamates in surface waters at low ppb levels. *Chromatographia*, 20:453-460.

Jones, A. S.; Jones, L. A.; Hastings, F. L. (1982). A rapid direct HPLC method for the simultaneous quantitative determination of carbaryl and α -Naphthol in aqueous samples. *J. Agric. Food Chem.*, 30: 997-999.

Kamrin, M. A. (2000). Pesticide profiles: Toxicity, environmental impact and fate. CRC Press, Boca Raton, Florida. Pp. 53-81.

Klimmer, O. R. (1967). Plaguicidas: toxicología, sintomatología y terapia. Ediciones Oikos-Tau, S.A. Barcelona, España. Pp. 40, 41,44.

Krause, R. T. (1979). Resolution, sensitivity and selectivity of HPLC post-colum fluorometric labeling technic for determination of carbamate insecticides. *J. Chromatogr. A.*, 185:615-624.

Kremlyn, R. (1989). Plaguicidas modernos y su acción bioquímica. LIMUSA, México, D.F. México.

McGarvey, B. D. (1989). Liquid chromatographic determination of N-methylcarbamate pesticides using a single-stage post-colum derivatization reaction and fluorescence detection. *J. Chromatogr. A.*, 481: 445-451.

McGarvey B. D. (1993). High-performance liquid chromatographic for the determination of N-mathylcarbamate pesticides in water, soil, plants and air. *J. Chromatogr. A.*, 642:89-105.

Miles, C. J.; Moye, H. A. (1987). Separation of aldicarb, aldicarb sulfoxide, and aldicarb sulphone on unmodified silica with reversed phase eluents. *Chromatographia*, 23:109-111.

Moye, H. A.; Scherer, S. J.; St John, P. A. (1977). Dynamic fluorogenic labeling of pesticides for high performance liquid chromatography: Detection of N-methylcarbamates with O-phthalaldehyde. *Anal. Lett.*, 10:1049-1073.

NOM-014-SSA1-1993, NORMA OFICIAL MEXICANA "Procedimientos sanitarios para el muestreo de agua para uso y consumo humano en sistemas de abastecimiento de agua públicos y privados. Diario Oficial de la Federación. México D.F. México.

Nondek, L.; Frei, R. W.; Th.Brinkman, U. A. (1983). Heterogeneous catalytic post-column reaction detectors for high-performance liquid chromatography applications to N-methylcarbamates. *J. Chromatogr. A.*, 282:141-150.

SARH (1987) Secretaria de Agricultura y Recursos Hidráulicos. Comisión Nacional de Ecología, Subcomisión de Control de Agroquímicos, SSA, SECOFI, SEDUE (1987). Catálogo oficial de plaguicidas. México, D.F. Pp. I-7,I-12-I-17, I-30,I-31-I-33,I-44, I-52-I-53, I-58,I-144,I-177,I-198,I-203,I-210.

Simental, S. C. (1992). Agroquímicos I. Insecticidas y acaricidas. Editorial Universidad de Guadalajara, Guadalajara, Jalisco. México. Pp 104-112.

Skoog, A. L.; West, M. N.; Holler, A. H. (1997). Fundamentos de química analítica. 4ª edición. Réverté, S.A. Barcelona España.

Skoog, A. L.; Holler, A. H.; Nieman, T. A. (2001). Principios de análisis instrumental. 5ª edición. Mc Graw Hill/Interamericana de España, S.A. Madrid España.

Sparacino, C. M.; Hines, J. W. (1976). Hight performance liquid chromatography of carbamate pesticides. *J. Chromatogr. Sci.*, 14:549-556.

Stafford, S. C.; Lin, W. (1992). Determination of oxamyl and methomyl by HPLC using a simple-stage post column derivatization reaction and fluorescence detection. *J. Agric. Food Chem.*, 40:1026-1029.

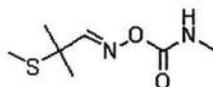
Visser, T. (1993). Infrared spectra of pesticides. Marcel Dekker Inc. Nueva York, EEUUA. Pp. 4, 5, 6, 53, 56, 264, 265, 296,1321.

ANEXO 1

FICHAS TÉCNICAS DE LOS PLAGUICIDAS ESTUDIADOS

ALDICAR

CAS nr: 116-06-3



N-metilcarbamato de (2-metil-2-metiltio) propionaldoxima

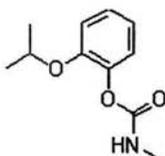
2-methyl-2-(methylthio) propionaldehyde O-methylcarbamoyloxime

Sinónimos:	TEMIK, DICARB, UC 21149, ENT27093, OMS771, NCI08640, UC21149
Fórmula condensada:	C ₇ H ₁₄ N ₂ O ₂ S
Peso molecular (g/mol):	190.269
Punto de fusión:	100°C
Presión de vapor (mmHg):	1E-5 a 0°C, 1E-4 a 25°C, 7E-4 a 50°C, 4E-3 a 75°C
Solubilidad (20°C):	0.6% en agua, 10% en tolueno, 20% en isopropanol, 25% en etanol, 35% en cloroformo, y 40% en benceno
Estado:	El material puro forma cristales blancos con ligero olor a azufre
Estabilidad:	Es estable en condiciones normales de almacenamiento y en medio ácido pero se descompone rápidamente en medios alcalinos y a temperaturas superiores a 100°C
Actividad:	Insecticida sistémico, acaricida y nematocida
Origen:	Cía. UNION CARBIDE, 1965
Toxicidad:	DL ₅₀ oral aguda 0.93 mg/kg DL ₅₀ dermal aguda 5 mg/kg

Antídoto:	Sulfato de Atropina
Formulaciones:	Granulado al 5%
Cultivos en que se usa:	Se usa solamente en aplicaciones al suelo para nemátodos, ácaros y algunas plagas del follaje, no solamente chupadores, sino masticadores en los cultivos de algodónero, papa, cítricos, tabaco, cacahuete, caña de azúcar, soya, frijol, maíz, sorgo, café y ornamentales en viveros
Fitotoxicidad:	En algodón, bajo ciertas condiciones adversas puede reducir la emergencia
Plagas que controla:	Ácaros, áfidos, barrenadores, chinche, mosca blanca, minadores, Nemátodos, perforador de la hoja, trips y otros
Aplicaciones:	De 3 a 30 kg en cultivos extensivos, de 10 a 300 g en frutales y de 3.5 a 7.5 g/m ² en ornamentales del granulado al 15%
Precauciones:	No se mezcle con agua. No triture los gránulos. Use guantes y ropa que cubra bien el cuerpo. Úsese solamente en los cultivos indicados en la etiqueta y a las dosis señaladas. No contamine depósitos de agua. Extremadamente tóxico a peces, abejas y otras formas de fauna silvestre
Información adicional:	No se aplique con productos de reacción alcalina. No se mezcle con fertilizantes o plaguicidas antes de la aplicación. Todos sus usos restringidos por su historia de accidentes

BAYGON

CAS nr: 114-26-1



N-metilcarbamato de (2-isopropoxi) fenilo

O-isopropoxyphenyl ester methylcarbamic acid

Sinónimos: PROPOXUR, ARPROCARB, APROCARB, BOLFO, PRIFOR, BAYER 39, 007, UNDEN, UNDNA, OMS 33, PHC, IMPC, IPMC, BAYGON, BLATTANEX, INVISIGARD, PROPOGON, SENDRA, SENDRAN, SUNCIDE, TENDEX, TUGON FLIEGENKUGEL, BAY 39007, BAY 9010, BO 58 12315, ENT 25671, OMS 33

Fórmula condensada: $C_{11}H_{15}NO_3$

Peso molecular(g/mol): 209.24

Punto de fusión: 91.5 °C

Presión de vapor (mmHg): 6.5E6 a 20°C y 0.01 a 120°C

Solubilidad: 0.2% en agua a 20°C es soluble en metanol, acetona y algunos otros solventes orgánicos

Estado: El material puro es un polvo cristalino blanco de olor ligero. El material técnico es un polvo cristalino de color crema con olor fenolico y punto de fusión de 86-89°C

Estabilidad: Es inestable en medio alcalino y tiene una vida media a pH de 10 de 40 minutos

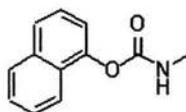
Actividad: Insecticida de amplio espectro de acción

	para el control de plagas domésticas. Actúa como insecticida estomacal y de contacto
Origen:	BAYER AG ALEMANIA, 1959
Toxicidad:	DL ₅₀ oral aguda 95-104 mg/kg DL ₅₀ dermal aguda mayor de 1000 mg/kg
Antídoto:	Sulfato de Atropina en grandes dosis, repetir hasta el punto de tolerancia
Formulaciones:	Concentrado emulsificable al 20%; polvo humectable al 50%
Cultivos en que se usa:	Particularmente efectivo en control de plagas que afectan al hombre y animales, se emplea en forma de aspersiones, aerosoles, polvo y cebos
Fitotoxicidad:	Alguna fitotoxicidad se ha reportado en crisantemos y claveles
Plagas que controla:	Alacranes, ácaros, arañas, cochinillas, cucarachas, termitas, grillos, gorgojos, mosquito, mosca común, palomillas, polillas, pulgas, hormigas, chinches, piojos y otros
Aplicaciones:	0.5% a 1% de ingrediente activo
Precauciones:	Tóxico a abejas, peces y aves
Información adicional:	Acción muy rápida con residualidad prolongada. Compatible con la mayor parte de plaguicidas conocidos

CARBARILO

CAS nr:

63-25-2



1-naftil N-metilcarbamato

1-naphthyl methylcarbamate

Sinónimos:

CARBALAC 60, SEVIN, SEVIMOL, DIAVIN 80%, UNICRON 5, MURVIN, PATRIN, DICARBAM, ARYLAM, ATOXAN, CAPROLIN, CARBACIDE, CARBAMINE, CARPOLIN, CEKUBARYL, DENAPON, DENOPTON, DEVICARB, GAMONIL, HEXAVIN, KARBASPRAY, KARBATOX, KARBOSEP, MERVIN, NAC, PANAM, RAYVON, SEPTENE, SEVINOX, TERCYL, TRICARNAM, ENT 23969, UC 7744, OMS 29

Fórmula condensada:

$C_{12}H_{11}NO_2$

Peso molecular (g/mol):

210.226

Punto de fusión:

142°C

Presión de vapor (mmHg):

Menos de 4E-5 a 26°C

Solubilidad:

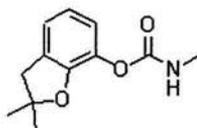
40 ppm en agua a 40°C es moderadamente soluble en la mayoría de los compuestos orgánicos polares como son la acetona, dimetil formamida, dimetil sulfóxido y ligeramente soluble en hexano, benceno, y metanol y soluble alrededor del 5% en aceites de petróleo

Estado:	Material sólido de blanco a claro con ligero olor fenólico
Estabilidad:	Es estable bajo las condiciones de almacenamiento normales y se hidroliza rápidamente con pH de 10 y superiores
Actividad:	Insecticida de acción estomacal y de contacto con efecto residual prolongado
Origen:	Corporación UNION CARBIDE CHEMICAL, 1956
Toxicidad:	DL ₅₀ oral aguda 850 mg/kg DL ₅₀ dermal aguda mayor de 4 000 mg/kg
Antídoto:	Atropina
Formulaciones:	Polvo soluble al 80%, granulados al 2.5%, polvos al 5, 7.5, y 10% sevimol (carbaril y melaza) 300 y 5%
Cultivos en que se usa:	Insecticida de amplio espectro que se utiliza en cultivos básicos, frutales, forrajes, frutales, hortalizas, industriales, ornamentales. Animales caseros y aves
Fitotoxicidad:	Pera, manzana, sandía
Plagas que controla:	Chinches apestosas, chinches lygus, garrapatas, gusanos del fruto, gusano soldado, picudo del algodonoero, pulgas trips, y muchos otros
Aplicaciones:	2 a 3 kg/ha polvo seco al 80% y 500 a 1000 cc/ 100 L de agua. Polvo seco 80% de 20 a 30 kg/ha granulado al 2.5%
Precauciones:	Muy sensible a materiales alcalinos. No controla ácaros. Muy tóxico a abejas. Tóxico a peces
Información adicional:	Insecticida muy seguro de usar, mas activo a temperaturas altas. Aclarador de frutos de manzana

CARBOFURANO

CAS nr:

1563-66-2



2,3-dihidro-2,2-dimetil benzofuran-7-il-metilcarbamato

2,3-dihydro-2,2-dimethylbenzofuran-7-yl methylcarbamate

Sinónimos:

CARBOFURANO, BRIFUR, CRISFURAN, CRISTOFURAN, PILLARFURAN, YALTOX, BAY 70143, D 1221, ENT 27164, FMC 10242, OMS 864, FURADAN, CURATERR, BAYER 70143, NIA 10242

Fórmula condensada:

C₁₂H₁₅NO₃

Peso molecular(g/mol):

221.258

Punto de fusión:

153-154°C

Presión de vapor (mmHg) :

2E-5 a 33°C, 1.1E-4 a 50°C

Solubilidad(w/w a 25°C):

0.07% en agua, 4% en benceno o etanol, 9% en ciclohexanona, 14% en acetonitrilo, 15% en acetona, 25% en dimetil sulfoxido, 27% en dimetil formamida y 30% en n-metil-2-pirridolina. Su solubilidad es menor al 1% en xileno, petróleo, éter, y keroseno

Estado:

El material puro es un sólido cristalino, blanco e inodoro. El material técnico es un sólido cristalino bronceado con punto de fusión de 150-152°C

Estabilidad:

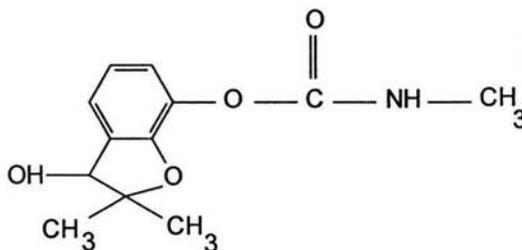
Es inestable en medio alcalino y se degrada a

	temperaturas mayores a 130°C
Actividad:	Insecticida, nematicida sistémico y de contacto
Origen:	Cía. FM de EEUUA y BAYER de ALEMANIA, 1969
Toxicidad:	DL ₅₀ oral aguda 8 a 14 mg/kg DL ₅₀ dermal aguda mayor de 3400 mg/kg
Antídoto:	Sulfato de atropina
Formulaciones:	Polvo humectable al 75%, granulado al 3.5 y 10%, suspensiones al 3% (35 g de ingrediente activo por litro) y 4% (479 g de ingrediente activo por litro)
Cultivo en que se usa:	Aguacate, arroz, cacahuete, café, caña de azúcar, cítricos, hortalizas, maíz, papas, plátanos, sorgo, tabaco, tratamientos al suelo y al follaje. Aplicaciones a la semilla
Fitotoxicidad:	A las dosis recomendadas no se ha reportado
Plagas que controla:	Áfidos, barrenadores, chinches, diabroticas, gallina ciega, gusanos de alambre, minadores, Nemátodos y picudo del arroz
Aplicaciones:	Al follaje se aplica de 0.75 a 1 kg de ingrediente activo por ha.; en frutales de 1 a 2 g de ingrediente activo por metro de altura; al suelo de 20 a 30 kg de granulado al 5%; para nemátodos, granulados al 5%; 30 a 40 g por 10 m de hilera
Precauciones:	Tóxico a abejas, peces, pájaros y fauna silvestre. No se mezcle con productos alcalinos
Información adicional:	No corrosivo, compatible con la mayor parte de los plaguicidas y fertilizantes conocidos. El uso de formulaciones mayores al 40% restringida por intoxicación por inhalación

3-HIDROXICARBOFURAN

CAS nr:

1563-66-2



2,3-dihydro-2,2-dimethylbenzofuran-7-yl methylcarbamate

Sinónimos:

FURADAN, CURATERR, BAYER 70143,
NIA 10242

Fórmula condensada:

$C_{12}H_{15}NO_3$

Peso molecular (g/mol):

221.258

Actividad:

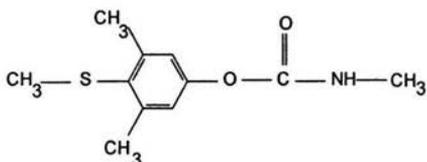
Insecticida sistémico, acaricida y nematocida
de amplio espectro de acción

Toxicidad:

DL₅₀ 11 mg/kg en rata

METIOCAR

CAS nr: 2032-65-7.



4-metiltio-3, 5-xilil-metil carbamato

3,5-dimethyl-4-(methylthio)-phenyl N-methylcarbamate

Sinónimos: SINCARACOL, METHIOCARB, MERCAPTODIMETHUR, MERCAPTOTURON, MXMC, ORAZA, MESUROL, SLUG, GUARD, BAY 37344, H 321

Fórmula condensada: C₁₁H₁₅NO₂.

Peso molecular (g/mol): 225.33

Punto de fusión: 119°C

Presión de vapor (mmHg): 1.99 a 60°C

Solubilidad: Soluble en acetona y alcohol, en agua es de 10 ppm a 20°C

Estado: Polvo cristalino de color blanco y de olor dulce

Estabilidad: Inestable en medio alcalino

Actividad: Insecticida y acaricida, molusquicida

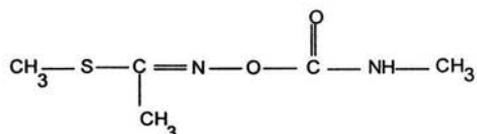
Origen: BAYER AG, ALEMANIA, 1962

Toxicidad: DL₅₀ oral aguda 85-130 mg/kg
DL₅₀ dermal aguda, mayor de 1000 mg/kg

Antídoto:	Sulfato de atropina en dosis grandes Repítase la dosis hasta el punto de tolerancia
Formulaciones:	Polvo humectable al 50%, cebos al 2%
Cultivos en que se usa:	Usado como repelente de pájaros en varios cultivos. Contra babosas y caracoles y en el follaje de frutales, horticultura, cultivos industriales
Fitotoxicidad:	Se han reportado daños en manzanas y cerezas. Puede haber caída de flor a dosis altas
Plagas que controla:	Trips, mosca de la fruta, mosca común, mosquitos y otros
Aplicaciones:	0.05 a 0.1% de ingrediente activo por hectárea
Precauciones:	No se mezcle con materiales alcalinos. No aplique en floración. Tóxico a peces y abejas
Información adicional:	No sistémico actúa predominantemente por contacto. Compatible con la mayoría de los agroquímicos. Restringido su uso como ovicida por ser peligroso para pájaros que no constituyen el blanco

METOMILO

CAS nr: 16752-77-5



1-(metiltio) etildenamino N-metilcarbamatato

S-methyl-N-(methylcarbamoyloxy) thioacetimidate.

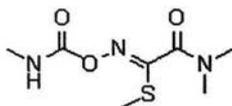
Sinónimos:	LANNATE, LANOX, METHAVIN, NUDRIN, POTENTE, PRELAN 90, DX 1179, OMS1196. SD 14999, WL 18236
Fórmula condensada:	C ₅ H ₁₀ N ₂ O ₂ S
Peso molecular(g/mol):	162.207
Punto de fusión:	78-79°C
Presión de vapor(mmHg):	5E-5 a 25°C
Solubilidad (25°C):	3% en tolueno, 5.8% en agua, 22% en isopropanol, 42% en etanol, 73% en acetona y 100% en metanol
Estado:	Sólido cristalino de color blanco con ligero olor a azufre
Estabilidad:	Es estable en su forma sólida y en solución a pH de 7 o menos. Se descompone rápidamente en soluciones alcalinas y en suelo húmedo
Actividad:	Insecticida de acción estomacal y contacto, especialmente sobre larvas de lepidópteros. Sistémico, ovicida y nematicida
Origen:	Cía. DUPONT de NEMOURS, EEUUA y

SHELL de INGLATERRA, 1967

Toxicidad:	DL ₅₀ oral aguda 27 mg/kg DL ₅₀ dermal aguda mayor de 16 000 mg/kg
Antídoto:	Sulfato de Atropina
Formulaciones:	Polvo humectable al 90%, Polvo al 1.5% y 2%, líquido soluble al 24%
Cultivos en que se usa:	Amplio espectro de acción en cultivos básicos, forrajeros, frutales, hortícolas, ornamentales, e industriales
Fitotoxicidad:	En manzanas, espinacas, algodón
Plagas que controla:	Gusano bellotero, tabacalero, chinches, picudos, gusano soldado, barrenadores, gusano alfiler, áfidos y muchos otros
Aplicaciones:	Tóxico a abejas, peces, pájaros y fauna silvestre
Información adicional:	Acción muy rápida, compatible con otros plaguicidas. Poder ovicida en el complejo <i>Heliothis</i> . Uso restringido en cebos mayores de 1%, por su peligrosidad a animales e historia de accidentes

OXAMILO

CAS nr: 23135-22-0



S-metil N, N'-dimetil N- (metil carbamoil oxo)-1-tioaximidato

n,n-dimethyl-2-methylcarbamoyloxyimino-2-(methylthionio) acetamide

Sinónimos VYDATE, VYDATE L, THIOXAMIL, DPX 1410, (Dupont, HAVY SHARP)

Fórmula condensada: $C_7H_{13}N_5O_3S$

Peso molecular(g/mol): 219.259

Presión de vapor (mmHg): 2.3E4 a 25°C, 3.7E4 a 30°C, 8.4E4 a 40°C, 7.6E3 a 70°C

Solubilidad (w/w a 25°C): 1% en tolueno, 11% en isopropanol, 28% en agua, 29% en ciclohexanona, 33% en etanol, 67% en acetona, 108% en dimetilformamida y 44% en metanol

Estado Sólido, cristalino con ligero olor a azufre

Punto de fusión: Se licua entre 100-102°C, cambiando a una forma cristalina diferente

Estabilidad: Es estable en forma sólida y en solución

Actividad: Insecticida, nemátocida, acaricida sistémico

Origen: Cía. DUPONT de NEMOURS, EEUUA, 1967

Toxicidad: DL₅₀ oral aguda 5.4 mg/kg
DL₅₀ dermal aguda 2960 mg/kg

Antídoto:	Sulfato de atropina
Formulaciones:	Líquido miscible al 24% y granulado al 10%
Cultivos en que se usa:	Se utiliza en cultivos básicos, frutales, hortalizas, industriales y ornamentales
Fitotoxicidad:	No fitotóxico a las dosis recomendadas
Plagas que controla:	Ácaros, áfidos, minadores, mosca blanca, nemátodos, picudos, trips
Aplicaciones:	De 2 a 4 l/ha del producto al 24% al follaje Al suelo de 24 a 30 l/ha del producto al 24%
Precauciones:	Tóxico a abejas, peces y fauna silvestre
Información adicional:	Se puede aplicar al follaje y se trasloca a las raíces, controlando nemátodos. Se aplica al suelo y se trasloca al follaje. Se utiliza en material vegetativo en el transplante para el control de nemátodos; sumergiendo las plantas en agua con el insecticida. Todos usos restringidos por toxicidad oral y por inhalación

	DL ₅₀ dermal aguda 1600 mg/kg
Antídoto:	Sulfato de atropina
Formulaciones:	Sólido en suspensión 375 gramos de ingrediente activo por litro
Cultivos en que se usa:	Usado en algodónero, maíz y soya
Fitotoxicidad:	No se ha reportado
Plagas que controla:	Gusano bellotero, de la yema del tabaco, falso medidor, falso medidor de la soya, rosado, soldado, trips. En general larvas de lepidópteros
Aplicaciones:	De 0.5 a 1.5 l de producto; 375 g de ingrediente activo por litro
Precauciones:	Tóxico a peces
Información adicional:	No es persistente en agua, suelo y plantas. Larga residualidad

ANEXO 2

ESPECTROS DE ABSORCIÓN EN LA REGIÓN ULTRAVIOLETA DE LOS

PLAGUICIDAS EN ESTUDIO

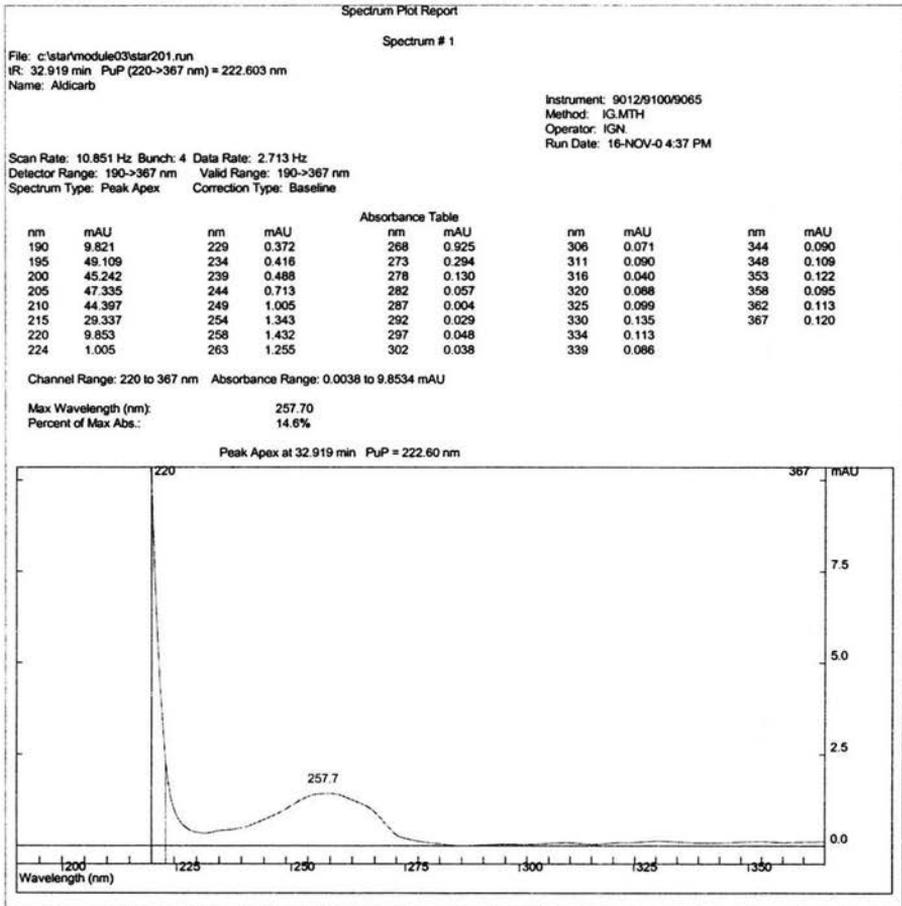


Figura A.2.1. Espectro de absorción ultravioleta del aldicarb
 (Detector de arreglo de diodos Varian modelo 9075)

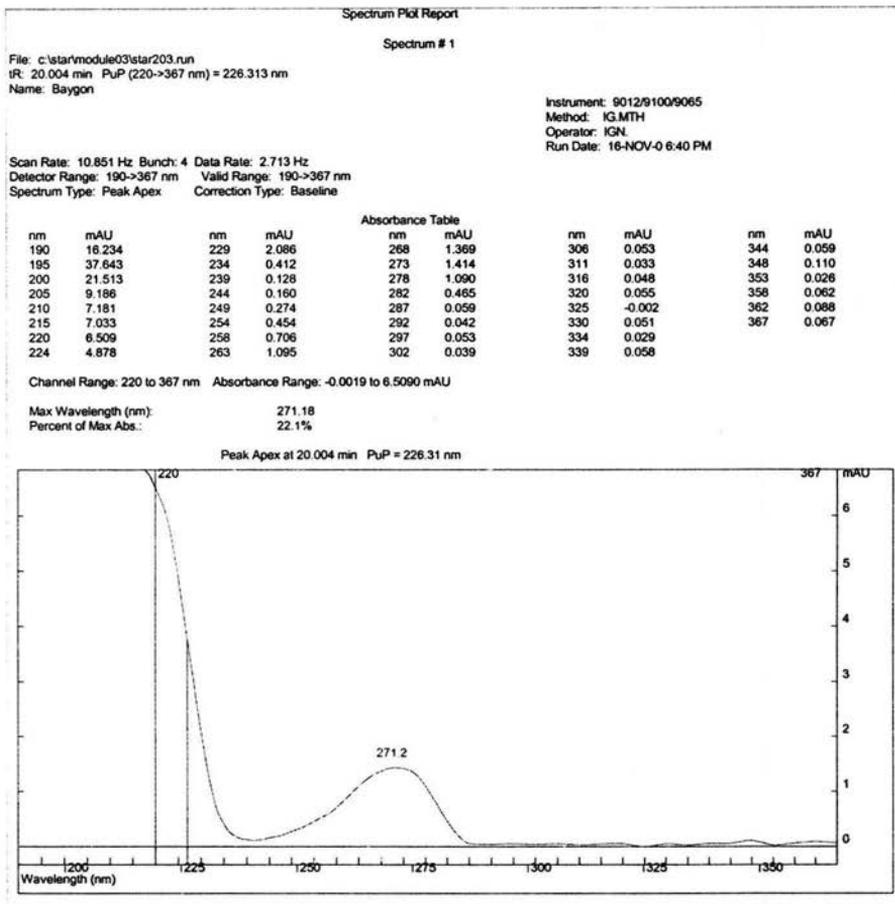


Figura A.2.2. Espectro de absorción ultravioleta del baygon
 (Detector de arreglo de diodos Varian modelo 9075)

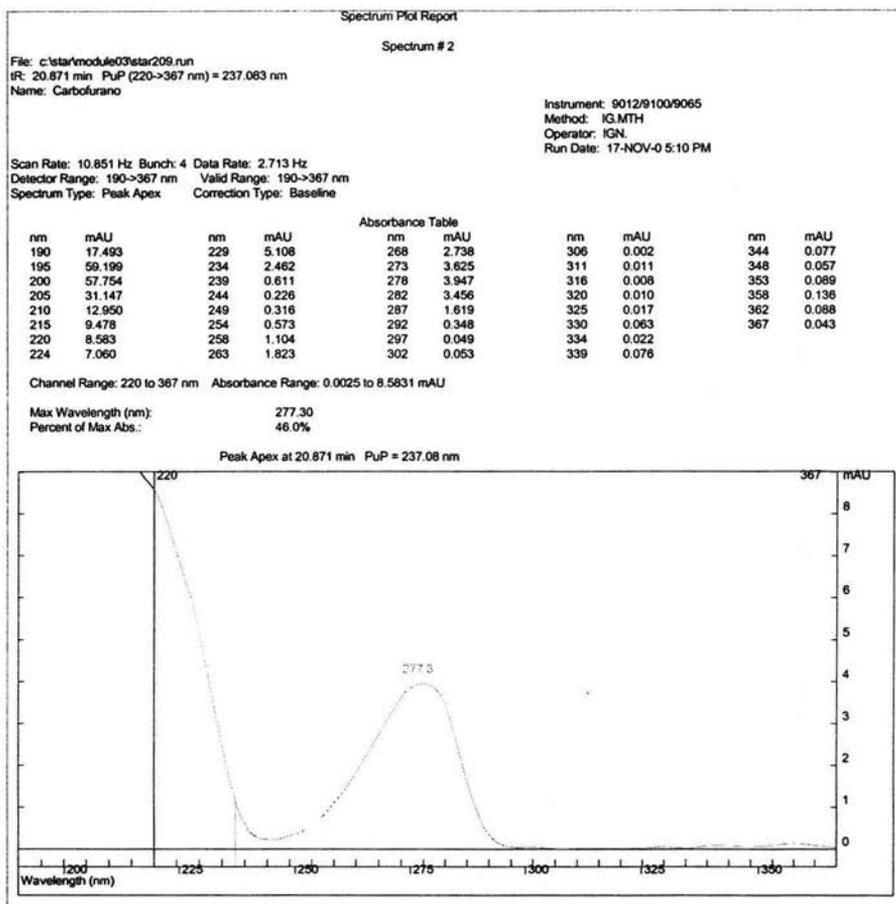


Figura A.2.4. Espectro de absorción ultravioleta del carbofurano
 (Detector de arreglo de diodos Varian modelo 9075)

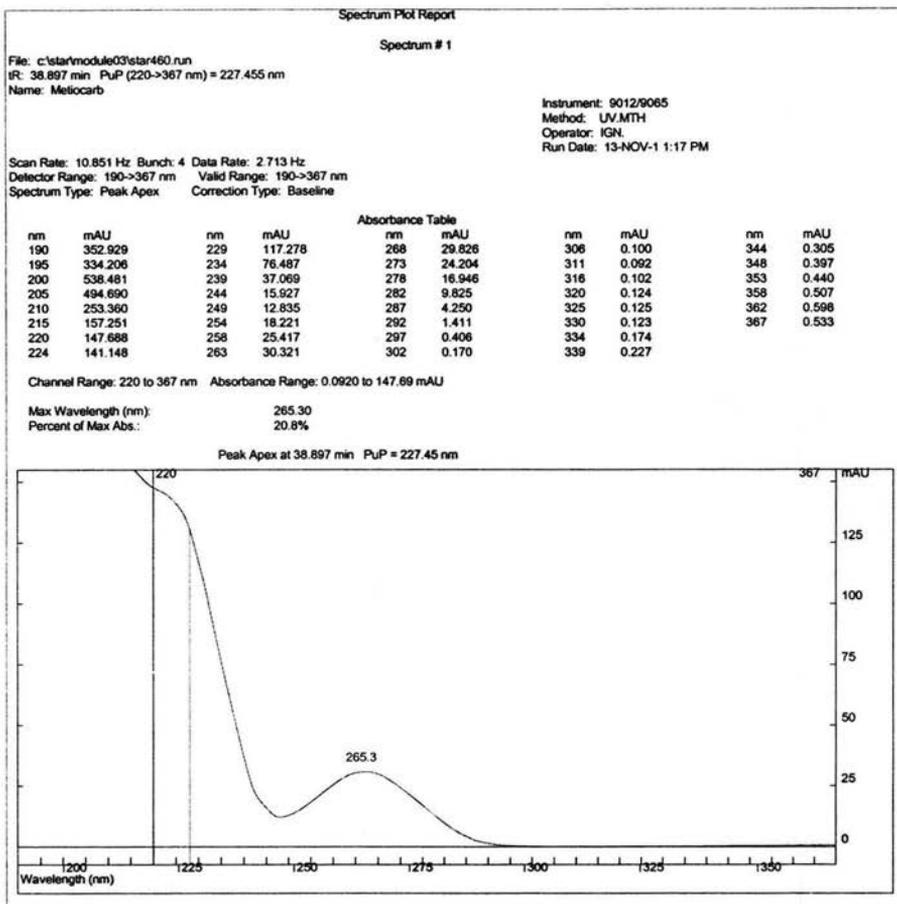


Figura A.2.6. Espectro de absorción ultravioleta del metiocarb
 (Detector de arreglo de diodos Varian modelo 9075)

ANEXO 3
CURVAS DE CALIBRACIÓN

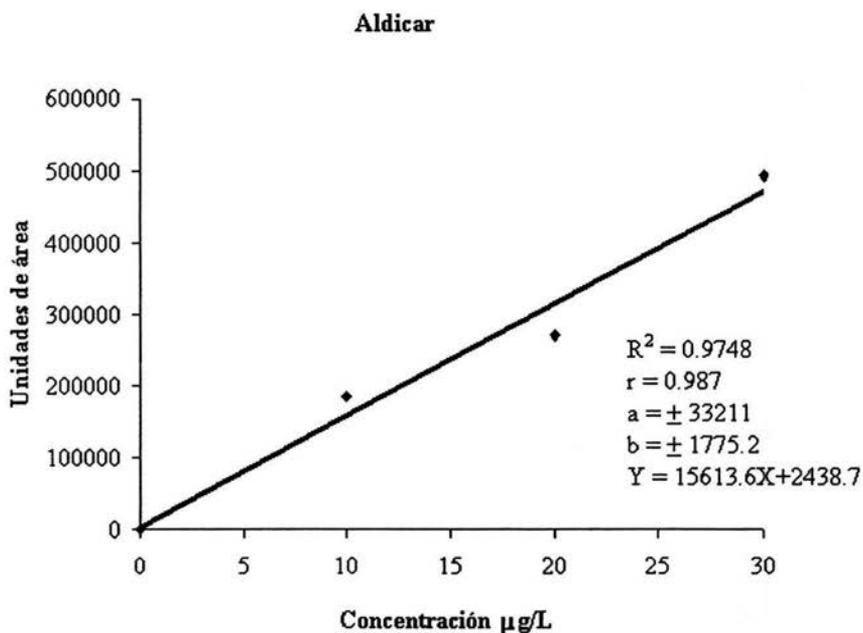


Fig. A3.1. Variación de la respuesta del detector en función de la concentración del aldicar en metanol (10, 20 y 30 ppb). Columna: 1846150; C-18 de 5 µm, 15 cm X 0.46 cm d.i.; fase móvil: MeOH/Agua [Condiciones de análisis iguales que en la Figura 5.1]; volumen de inyección: 20 µL; flujo: 1 mL/min, detección: Fluorescencia; Pickering Laboratories PC X 5200; $\lambda_{ex} = 330$ nm; $\lambda_{em} = 450$ nm

**ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA**

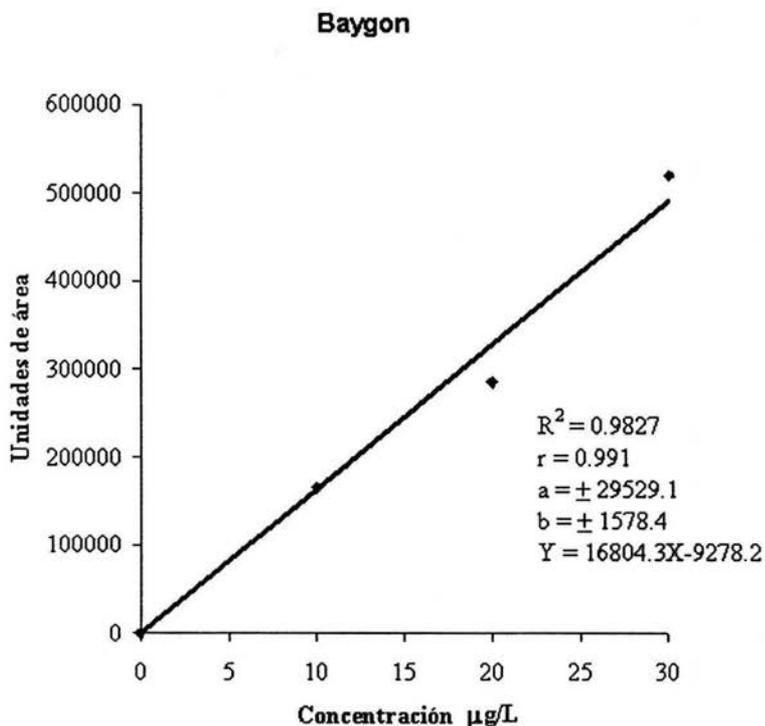


Fig. A3.2. Variación de la respuesta del detector en función de la concentración del baygon en metanol (10, 20 y 30 ppb). Columna: 1846150; C-18 de 5 µm, 15 cm X 0.46 cm d.i.; fase móvil: MeOH/Agua [Condiciones de análisis iguales que en la Figura 5.1]; volumen de inyección: 20 µL; flujo: 1 mL/min, detección: Fluorescencia; Pickering Laboratories PC X 5200; λ_{ex} = 330 nm; λ_{em} = 450 nm

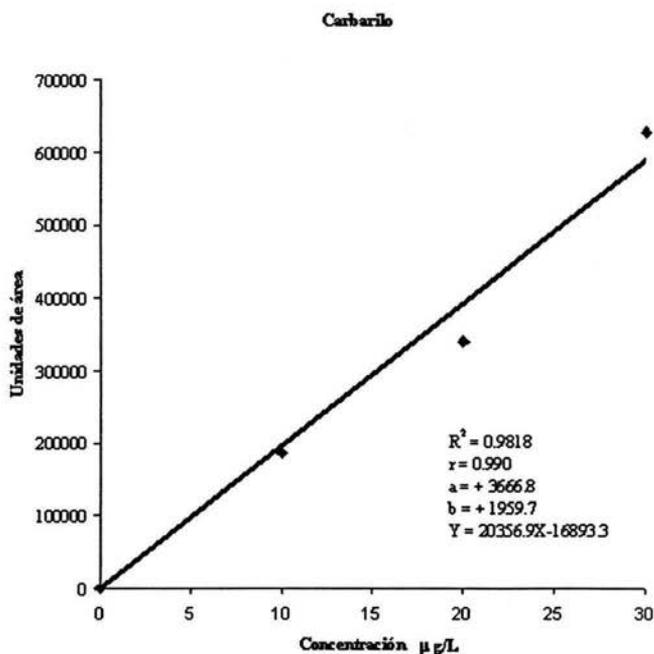


Fig. A3.3. Variación de la respuesta del detector en función de la concentración del carbarilo en metanol (10, 20 y 30 ppb). Columna: 1846150; C-18 de 5 µm, 15 cm X 0.46 cm d.i.; fase móvil: MeOH/Agua [Condiciones de análisis iguales que en la Figura 5.1]; volumen de inyección: 20 µL; flujo: 1 mL/min, detección: Fluorescencia; Pickering Laboratories PC X 5200; λ_{ex} = 330 nm; λ_{em} = 450 nm

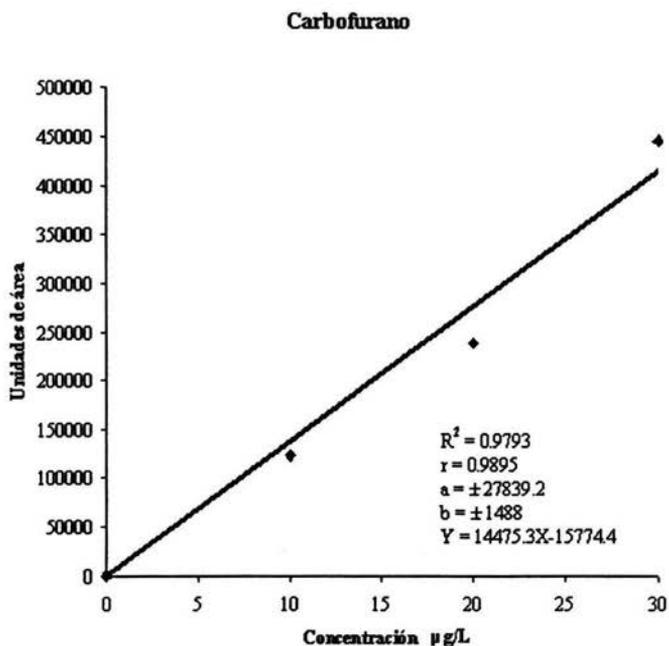


Fig. A3.4. Variación de la respuesta del detector en función de la concentración del carbofurano en metanol (10, 20 y 30 ppb). Columna: 1846150; C-18 de 5 µm, 15 cm X 0.46 cm d.i.; fase móvil: MeOH/Agua [Condiciones de análisis iguales que en la Figura 5.1]; volumen de inyección: 20 µL; flujo: 1 mL/min, detección: Fluorescencia; Pickering Laboratories PC X 5200; λ_{ex} = 330 nm; λ_{em} = 450 nm

3-Hidroxicarbofurano

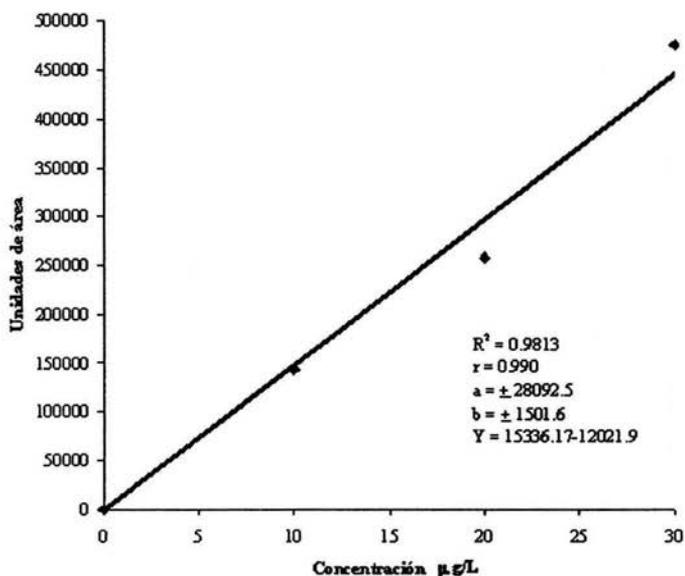


Fig. A.3.5. Variación de la respuesta del detector en función de la concentración del 3-hidroxicarbofurano en metanol (10, 20 y 30 ppb) . Columna: 1846150; C-18 de 5 μm , 15 cm X 0.46 cm d.i.; fase móvil: MeOH/Agua [Condiciones de análisis iguales que en la Figura 5.1]; volumen de inyección: 20 μL ; flujo: 1 mL/min, detección: Fluorescencia; Pickering Laboratories PC X 5200; $\lambda_{\text{ex}} = 330 \text{ nm}$; $\lambda_{\text{em}} = 450 \text{ nm}$

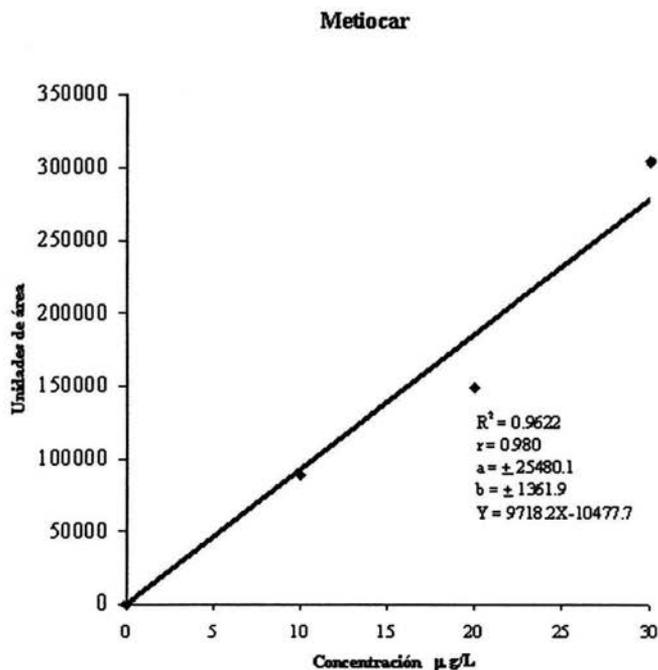


Fig. A3.6. Variación de la respuesta del detector en función de la concentración del metiocar en metanol (10, 20 y 30 ppb). Columna: 1846150; C-18 de 5 µm, 15 cm X 0.46 cm d.i.; fase móvil: MeOH/Agua [Condiciones de análisis iguales que en la Figura 5.1]; volumen de inyección: 20 µL; flujo: 1 mL/min, detección: Fluorescencia; Pickering Laboratories PC X 5200; λ_{ex} = 330 nm; λ_{em} = 450 nm

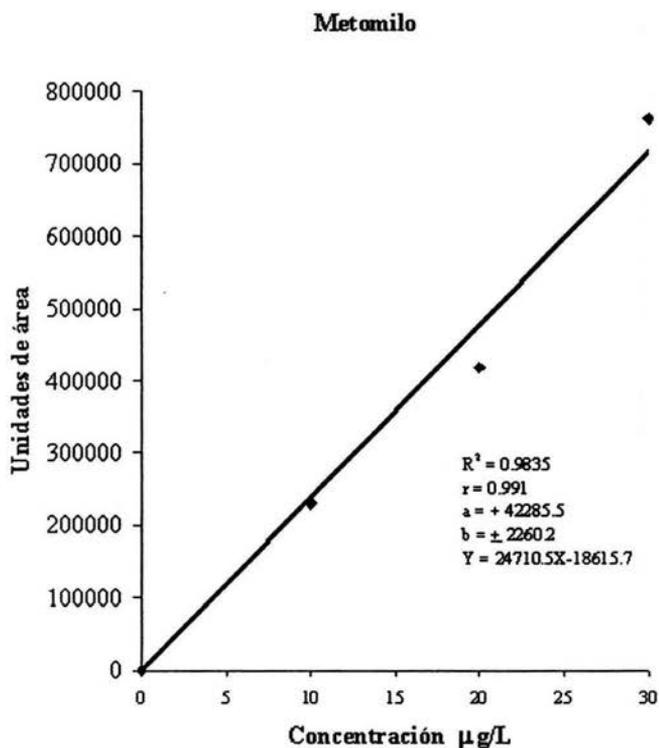


Fig. A3.7. Variación de la respuesta del detector en función de la concentración del metomilo en metanol (10, 20 y 30 ppb). Columna: 1846150; C-18 de 5 µm, 15 cm X 0.46 cm d.i.; fase móvil: MeOH/Agua [Condiciones de análisis iguales que en la Figura 5.1]; volumen de inyección: 20 µL; flujo: 1 mL/min, detección: Fluorescencia; Pickering Laboratories PC X 5200; $\lambda_{ex} = 330$ nm; $\lambda_{em} = 450$ nm

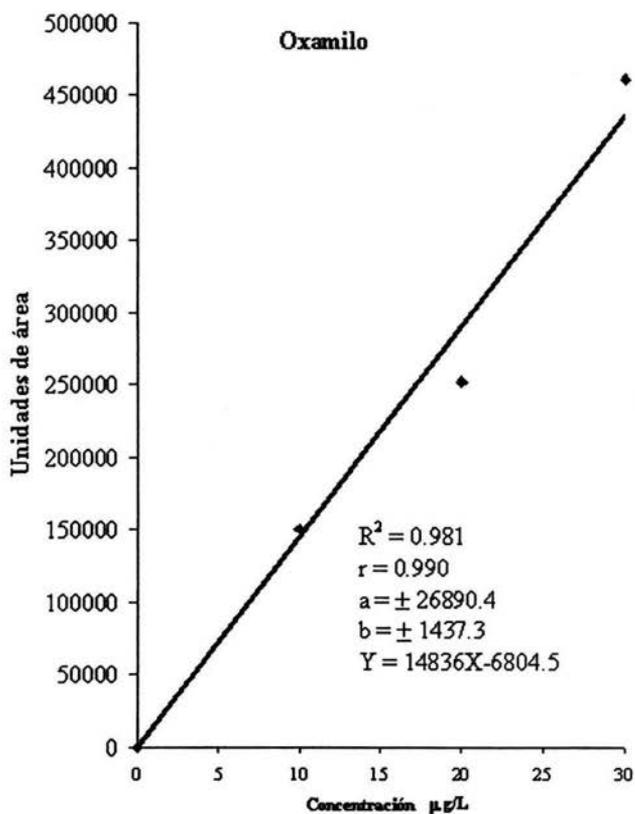


Fig. A3.8. Variación de la respuesta del detector en función de la concentración del oxamilo en metanol (10, 20 y 30 ppb). Columna: 1846150; C-18 de 5 µm, 15 cm X 0.46 cm d.i.; fase móvil: MeOH/Agua [Condiciones de análisis iguales que en la Figura 5.1]; volumen de inyección: 20 µL; flujo: 1 mL/min, detección: Fluorescencia; Pickering Laboratories PC X 5200; $\lambda_{ex} = 330 \text{ nm}$; $\lambda_{em} = 450 \text{ nm}$

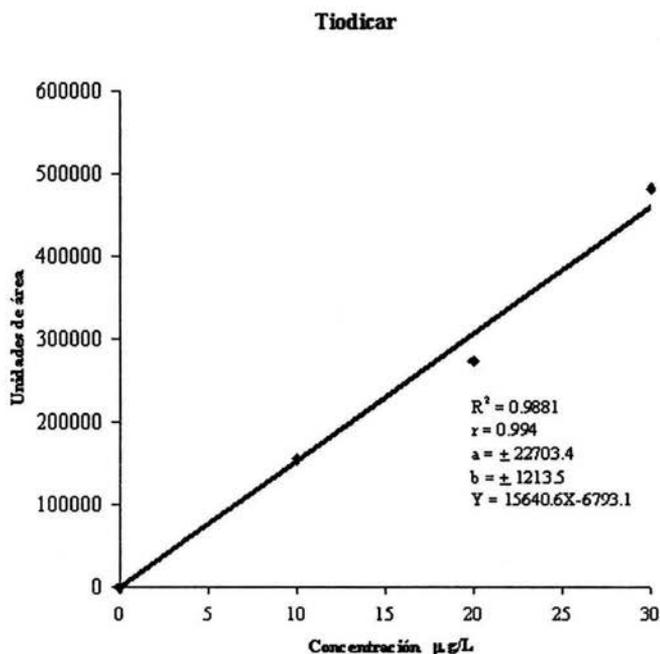


Fig. A3.9. Variación de la respuesta del detector en función de la concentración del tiodicar en metanol (10, 20 y 30 ppb). Columna: 1846150; C-18 de 5 µm, 15 cm X 0.46 cm d.i.; fase móvil: MeOH/Agua [Condiciones de análisis iguales que en la Figura 5.1]; volumen de inyección: 20 µL; flujo: 1 mL/min, detección: Fluorescencia; Pickering Laboratories PC X 5200; $\lambda_{ex} = 330 \text{ nm}$; $\lambda_{em} = 450 \text{ nm}$

ANEXO 4

CROMATOGRAMAS DE LAS MUESTRAS REALES

BOJAY

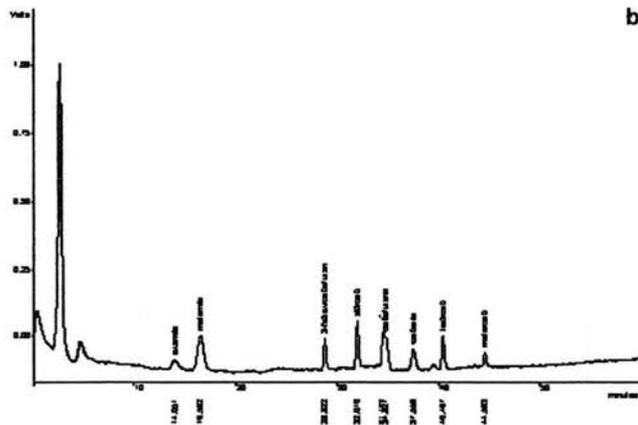
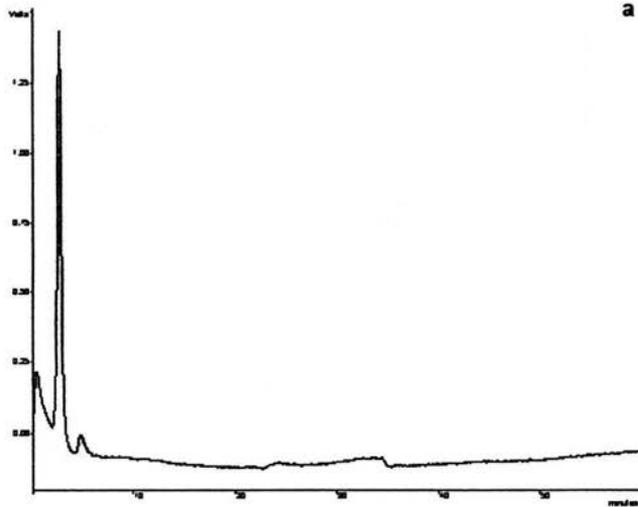


Fig. A4.1. Cromatograma correspondiente a la muestra N° 1 pozo "Bojay" (a) sin adicionar, (b) adicionada con estándares de los plaguicidas a una concentración de 30 ppb, columna: 1846150; C-18 de 5 μ m, 15 cm X 0.46 cm d.i.; fase móvil: MeOH/Agua [Condiciones de análisis iguales que en la Figura 5.1]; volumen de inyección: 20 μ L; flujo: 1 mL/min, detección: Fluorescencia; Pickering Laboratories PC X 5200; λ_{ex} = 330 nm; λ_{em} = 450 nm

SAN LUCAS

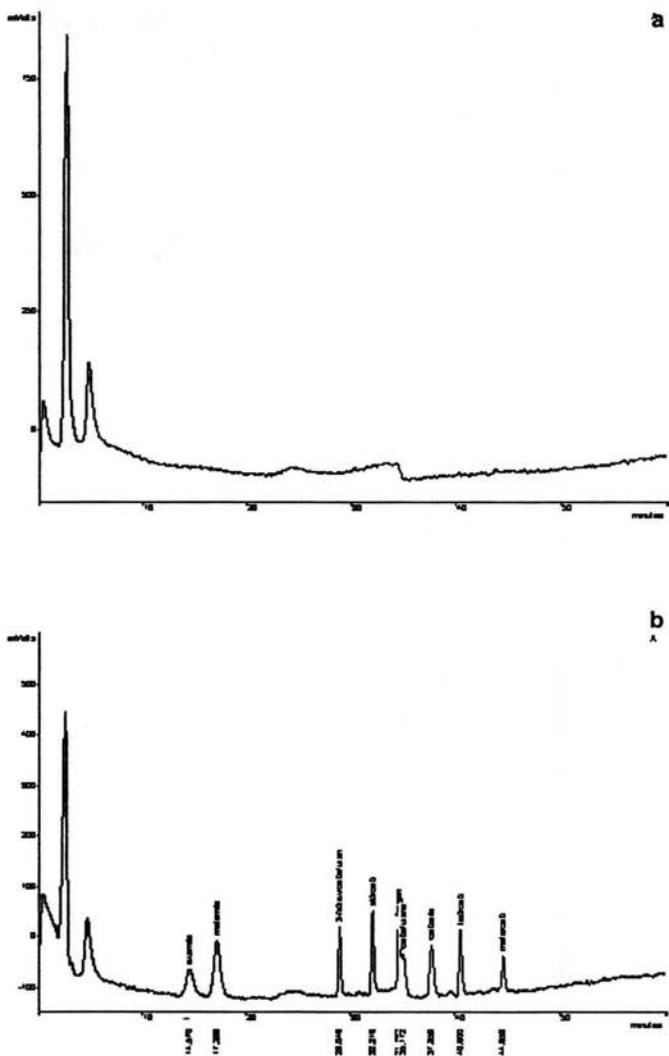


Fig. A4.2. Cromatograma correspondiente a la muestra N° 2 pozo “San Lucas” (a) sin adicionar, (b) adicionada con estándares de los plaguicidas a una concentración de 30 ppb, columna: 1846150; C-18 de 5 μ m, 15 cm X 0.46 cm d.i.; fase móvil: MeOH/Agua [Condiciones de análisis iguales que en la Figura 5.1]; volumen de inyección: 20 μ L; flujo: 1 mL/min, detección: Fluorescencia; Pickering Laboratories PC X 5200; λ_{ex} = 330 nm; λ_{em} = 450 nm

LA PERA

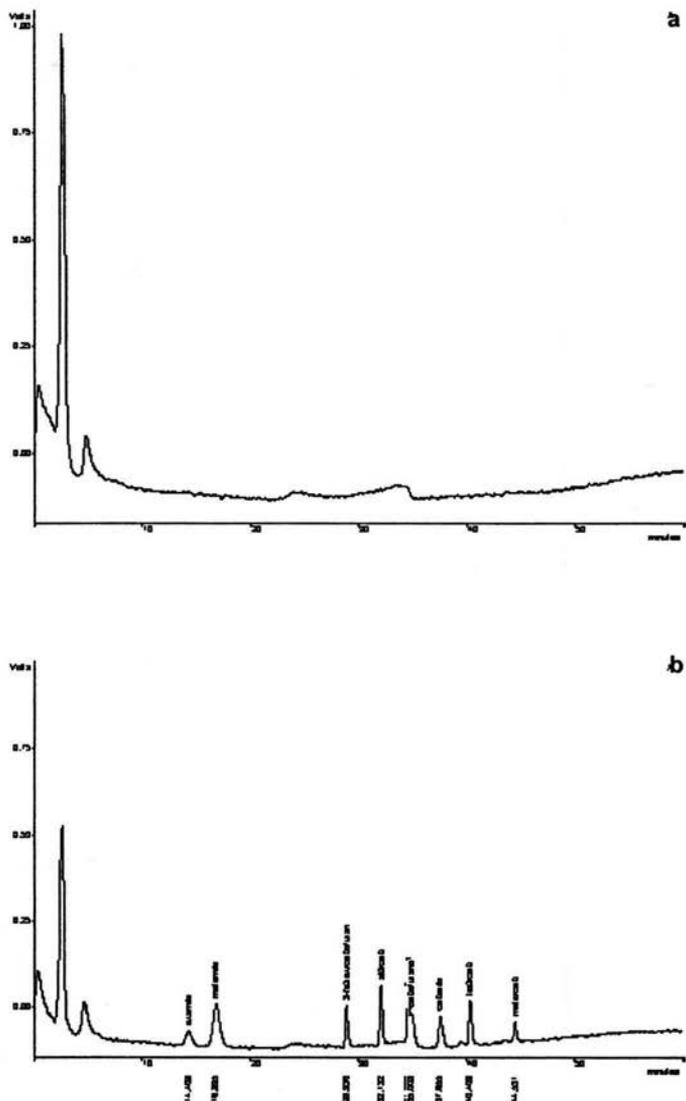


Fig. A4.3. Cromatograma correspondiente a la muestra N° 3 pozo "La Pera" (a) sin adicionar, (b) adicionada con estándares de los plaguicidas a una concentración de 30 ppb, columna: 1846150; C-18 de 5 μm , 15 cm X 0.46 cm d.i.; fase móvil: MeOH/Agua [Condiciones de análisis iguales que en la Figura 5.1]; volumen de inyección: 20 μL ; flujo: 1 mL/min, detección: Fluorescencia; Pickering Laboratories PC X 5200; $\lambda_{\text{ex}} = 330 \text{ nm}$; $\lambda_{\text{em}} = 450 \text{ nm}$

MANZANITAS UNO

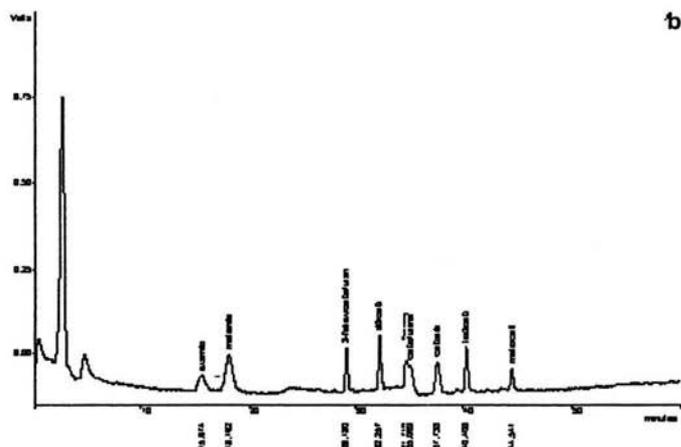
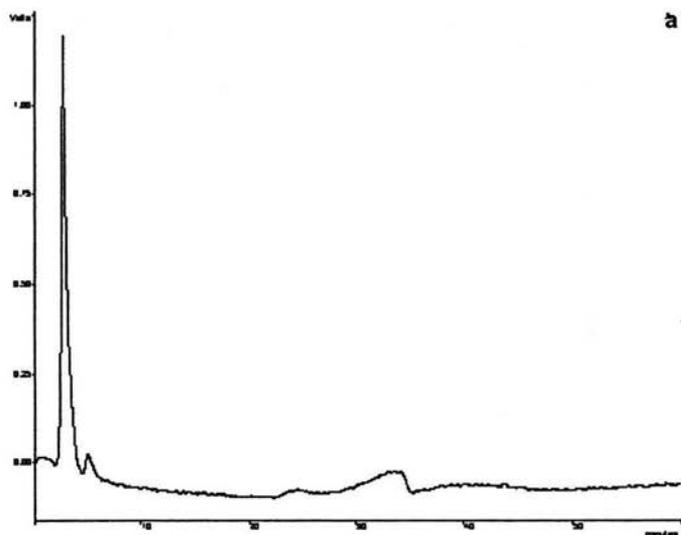


Fig. A4.4. Cromatograma correspondiente a la muestra N° 4 pozo "Manzanitas Uno" (a) sin adicionar, (b) adicionada con estándares de los plaguicidas a una concentración de 30 ppb, columna: 1846150; C-18 de 5 μ m, 15 cm X 0.46 cm d.i.; fase móvil: MeOH/Agua [Condiciones de análisis iguales que en la Figura 5.1]; volumen de inyección: 20 μ L; flujo: 1 mL/min, detección: Fluorescencia; Pickering Laboratories PC X 5200; λ_{ex} = 330 nm; λ_{em} = 450 nm

MANZANITAS TRES

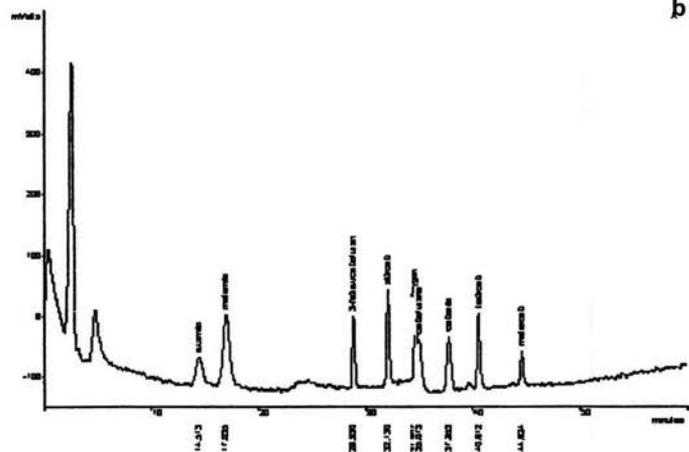
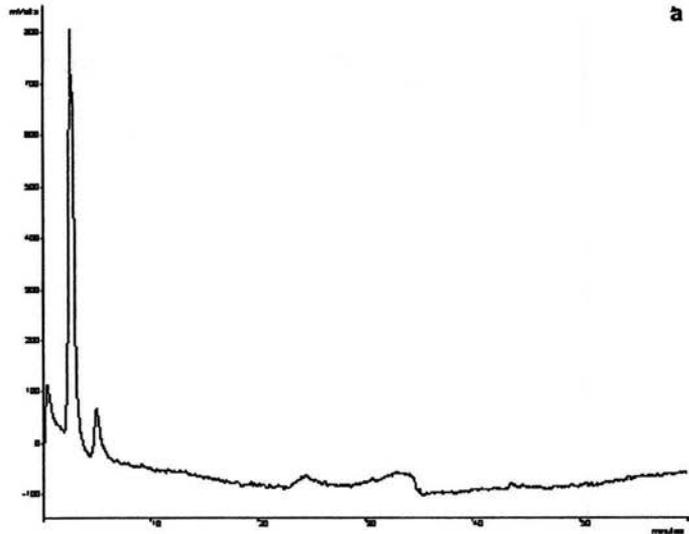


Fig. A4.5. Cromatograma correspondiente a la muestra N° 5 pozo “Manzanitas Tres” (a) sin adicionar, (b) adicionada con estándares de los plaguicidas a una concentración de 30 ppb, columna: 1846150; C-18 de 5 μm , 15 cm X 0.46 cm d.i.; fase móvil: MeOH/Agua [Condiciones de análisis iguales que en la Figura 5.1]; volumen de inyección: 20 μL ; flujo: 1 mL/min, detección: Fluorescencia; Pickering Laboratories PC X 5200; $\lambda_{\text{ex}} = 330 \text{ nm}$; $\lambda_{\text{em}} = 450 \text{ nm}$

MONTECILLO

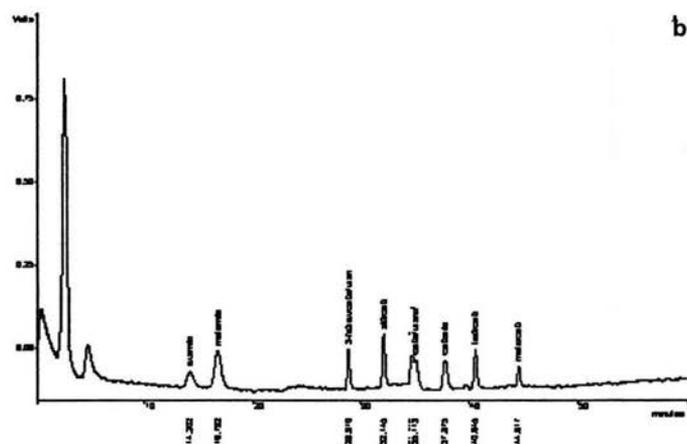
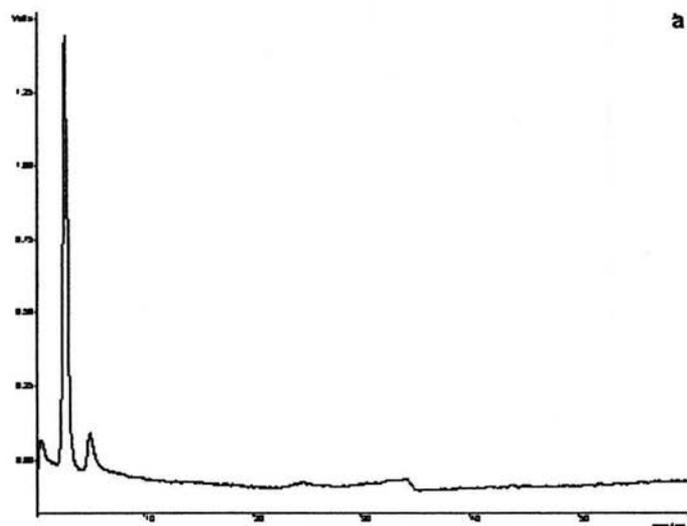


Fig. A4.6. Cromatograma correspondiente a la muestra N° 6 pozo “Montecillo” (a) sin adicionar, (b) adicionada con estándares de los plaguicidas a una concentración de 30 ppb, columna: 1846150; C-18 de 5 μm , 15 cm X 0.46 cm d.i.; fase móvil: MeOH/Agua [Condiciones de análisis iguales que en la Figura 5.1]; volumen de inyección: 20 μL ; flujo: 1 mL/min, detección: Fluorescencia; Pickering Laboratories PC X 5200; $\lambda_{\text{ex}} = 330 \text{ nm}$; $\lambda_{\text{em}} = 450 \text{ nm}$

MICHIMALTONGO

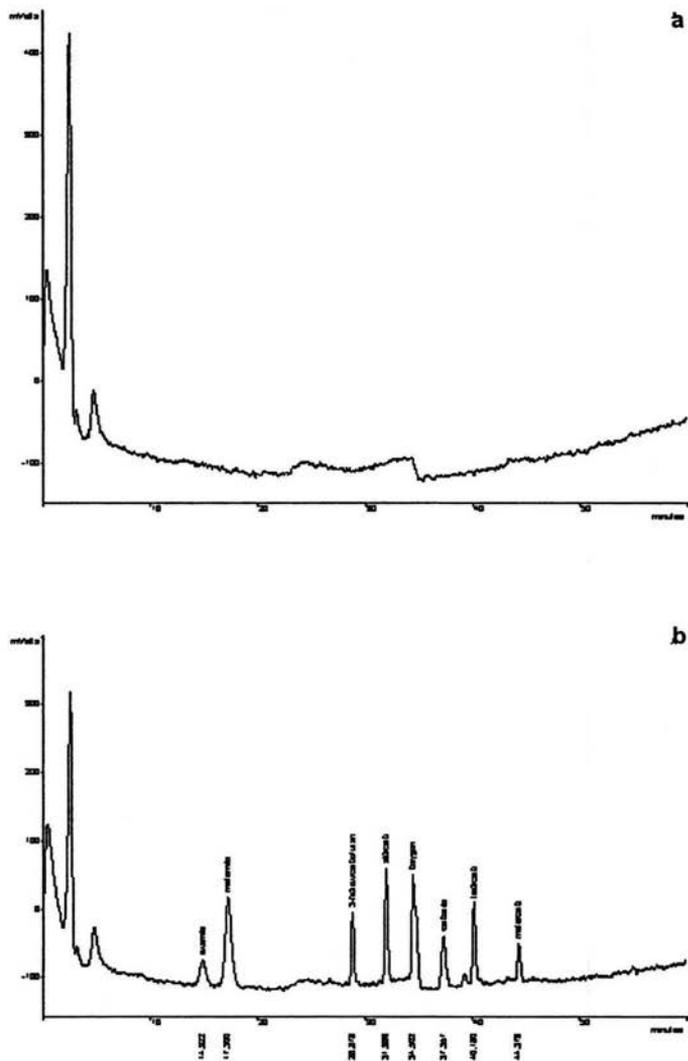


Fig. A4.7. Cromatograma correspondiente a la muestra N° 7 pozo "Michimaltongo" (a) sin adicionar, (b) adicionada con estándares de los plaguicidas a una concentración de 30 ppb, columna: 1846150; C-18 de 5 μ m, 15 cm X 0.46 cm d.i.; fase móvil: MeOH/Agua [Condiciones de análisis iguales que en la Figura 5.1]; volumen de inyección: 20 μ L; flujo: 1 mL/min, detección: Fluorescencia; Pickering Laboratories PC X 5200; λ_{ex} = 330 nm; λ_{em} = 450 nm

ITURBE

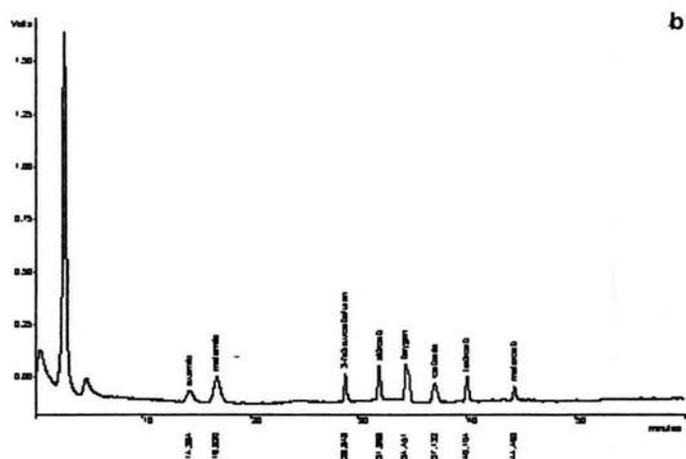
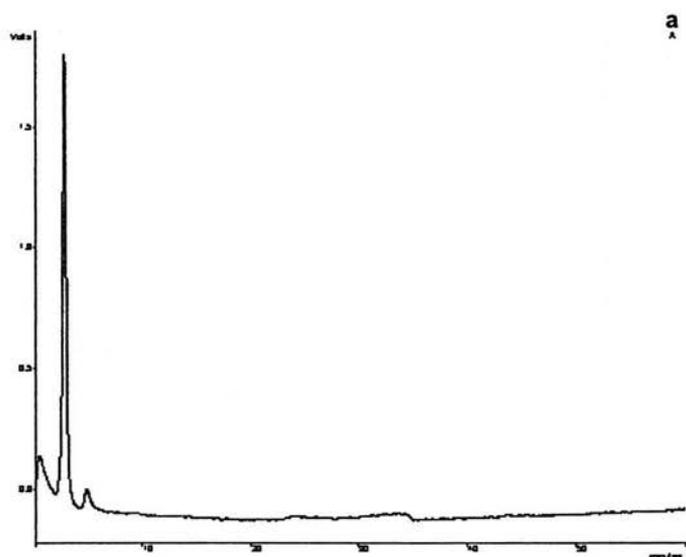


Fig. A4.8. Cromatograma correspondiente a la muestra N° 8 pozo "Iturbe" (a) sin adición, (b) adicionada con estándares de los plaguicidas a una concentración de 30 ppb, columna: 1846150; C-18 de 5 μ m, 15 cm X 0.46 cm d.i.; fase móvil: MeOH/Agua [Condiciones de análisis iguales que en la Figura 5.1]; volumen de inyección: 20 μ L; flujo: 1 mL/min, detección: Fluorescencia; Pickering Laboratories PC X 5200; λ_{ex} = 330 nm; λ_{em} = 450 nm

AILE

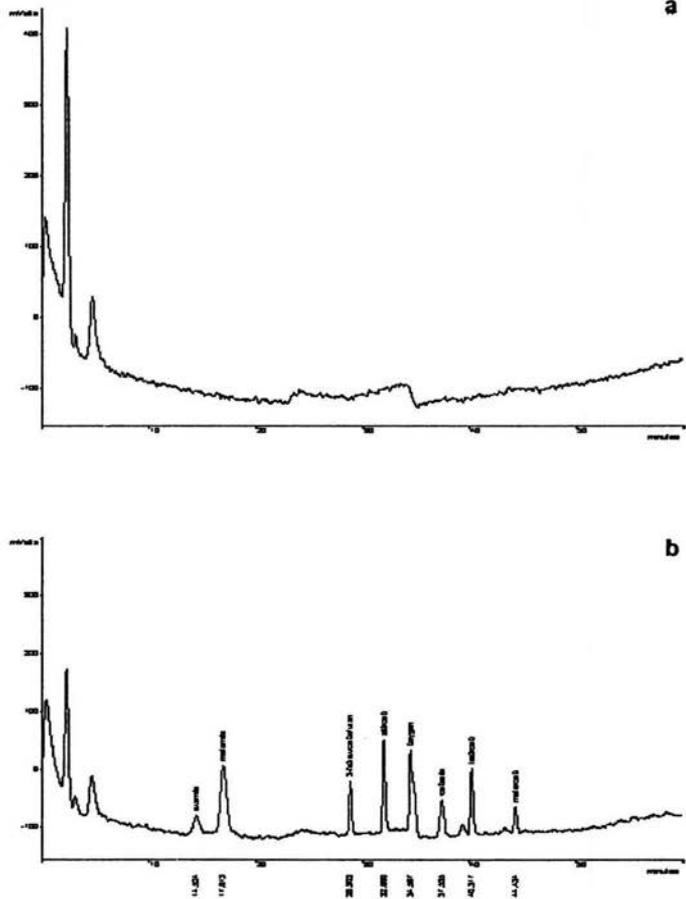


Fig. A4.9. Cromatograma correspondiente a la muestra N° 9 pozo "Aile" (a) sin adicionar, (b) adicionada con estándares de los plaguicidas a una concentración de 30 ppb, columna: 1846150; C-18 de 5 μ m, 15 cm X 0.46 cm d.i.; fase móvil: MeOH/Agua [Condiciones de análisis iguales que en la Figura 5.1]; volumen de inyección: 20 μ L; flujo: 1 mL/min, detección: Fluorescencia; Pickering Laboratories PC X 5200; λ_{ex} = 330 nm; λ_{em} = 450 nm

ANEXO 5
CADENA DE CUSTODIA

CADENA DE CUSTODIA

Fecha: 17/01/02

Clave: 1

Hora: 11:20 am.

Nombre de la muestra: Iturbe

Lugar: Iturbe

Parámetros medidos in situ:

pH: 6.2

Conductividad: 9.13 mS

Preservador: Sin preservador

Transporte de la muestra:

Temperatura: 4°C

Análisis a realizar:

Detección de plaguicidas carbonatados por HPLC y detección por fluorescencia.

Observaciones: El análisis debe efectuarse dentro de las siguientes 24 horas.

Entregado por:	<u>Ignacio Lara E.</u>	Fecha	<u>17/01/02</u>	Recibido por:	<u>Ignacio Lara E.</u>	Fecha	<u>17/01/02</u>
		Hora	<u>17.00 pm</u>			Hora	<u>17.00 p.m.</u>
Condición de la muestra en la recepción				Comentarios:			
Muestras recibidas intactas			<u>✓</u> sí/no	Las muestras deben mantenerse en la cámara fría hasta el momento del análisis. No deben congelarse.			
Tipo de recipiente adecuado			<u>✓</u> sí/no				
Muestras dentro del período de análisis			<u>✓</u> sí/no				

CADENA DE CUSTODIA

Fecha: 17/01/02

Clave: 2

Hora: 11:41 a.m.

Nombre de la muestra: Bojuy

Lugar: San Francisco Bojuy

Parámetros medidos in situ:

pH: 6.1

Conductividad: 4.69 mS

Preservador: Sin preservador

Transporte de la muestra:

Temperatura: 4°C

Análisis a realizar:

Detección de plaguicidas carbonatos por HPLC y detección por fluorescencia.

Observaciones: el análisis debe efectuarse dentro de las siguientes 24 horas

Entregado por:	<u>Ignacio Lara E.</u>	Fecha Hora	<u>17/01/02 17:00 pm</u>	Recibido por:	<u>Ignacio Lara E.</u>	Fecha Hora	<u>17/01/02 17:00 pm</u>
Condición de la muestra en la recepción				Comentarios:			
Muestras recibidas intactas		✓	si/no	Las muestras deben mantenerse en la cámara fría hasta el momento del análisis. No deben congelarse.			
Tipo de recipiente adecuado		✓	si/no				
Muestras dentro del período de análisis		✓	si/no				

CADENA DE CUSTODIA

Fecha: 17/01/02

Clave: 3

Hora: 12:00 am

Nombre de la muestra: Sr Lucas

Lugar: Santa María Ahuehuetlan

Parámetros medidos in situ:

pH: 6.4

Conductividad: 5.98 mS

Preservador: Sin preservador

Transporte de la muestra:

Temperatura: 4°C

Análisis a realizar:

Detección de plaguicidas carbamatos por HPLC y detección por fluorescencia.

Observaciones: el análisis debe efectuarse dentro de las siguientes 24 horas

Entregado por:	<u>Lynne Leon E.</u>	Fecha Hora	<u>17/01/02 17:00 pm</u>	Recibido por:	<u>Lynne Leon E.</u>	Fecha Hora	<u>17/01/02 17:00 pm</u>
Condición de la muestra en la recepción				Comentarios:			
Muestras recibidas intactas			<u>✓</u> sí/no	<u>La muestra debe mantenerse en la cámara fría hasta el momento del análisis. No debe congelarse</u>			
Tipo de recipiente adecuado			<u>✓</u> sí/no				
Muestras dentro del período de análisis			<u>✓</u> sí/no				

CADENA DE CUSTODIA

Fecha: 17/01/02

Clave: 4

Hora: 12:24 p.m.

Nombre de la muestra: Michimalongo

Lugar: Santa María Michimalongo

Parámetros medidos in situ:

pH: 6.8

Conductividad: 2.3 mS

Preservador: Sin conservador

Transporte de la muestra:

Temperatura: 4°C

Análisis a realizar:

Detección de plaguicidas carbamatos por HPLC y detección por fluorescencia.

Observaciones: el análisis debe efectuarse dentro de los siguientes 24 horas

Entregado por:	<u>Ignacio Lora E.</u>	Fecha Hora	<u>17/01/02 17:00 p.m.</u>	Recibido por:	<u>Ignacio Lora E.</u>	Fecha Hora	<u>17/01/02 17:00 p.m.</u>
Condición de la muestra en la recepción				Comentarios:			
Muestras recibidas intactas			<u>✓ sí/no</u>	<u>La muestra debe mantenerse en su cámara fría hasta el momento del análisis. No debe congelarse</u>			
Tipo de recipiente adecuado			<u>✓ sí/no</u>				
Muestras dentro del período de análisis			<u>✓ sí/no</u>				

CADENA DE CUSTODIA

Fecha: 17/01/02

Clave: 5

Hora: 12:43 p.m.

Nombre de la muestra: Mostecillo

Lugar: Nantzha

Parámetros medidos in situ:

pH: 6.9

Conductividad: 4.92 mS

Preservador: sin preservador

Transporte de la muestra:

Temperatura: 4°C

Análisis a realizar:

Detección de plaguicidas (contaminantes) por HPLC con detección por fluorescencia

Observaciones: el análisis debe efectuarse dentro de los siguientes 24 hrs

Entregado por:	<u>Ignacio J. E.</u>	Fecha Hora	<u>17/01/02 17.00 p.m.</u>	Recibido por:	<u>Ignacio J. E.</u>	Fecha Hora	<u>17/01/02 17.00 p.m.</u>
Condición de la muestra en la recepción				Comentarios:			
Muestras recibidas intactas			<u>Si/no</u>	<u>La muestra debe mantenerse en la cámara fría hasta el momento del análisis. No debe congelarse</u>			
Tipo de recipiente adecuado			<u>Si/no</u>				
Muestras dentro del período de análisis			<u>Si/no</u>				

CADENA DE CUSTODIA

Fecha: 17/01/02

Clave: 6

Hora: 12:58 p.m.

Nombre de la muestra: Manzanitas uno

Lugar: Nanizha

Parámetros medidos in situ:

pH: 7.0

Conductividad: 0.35 μ S

Preservador: sin preservador

Transporte de la muestra:

Temperatura: 4°C

Análisis a realizar:

Detección de plaguicidas carbamato por HPLC y detección por fluorescencia

Observaciones: El análisis debe efectuarse dentro de las siguientes 24 hrs.

Entregado por:	<u>Ignacio Luna E.</u>	Fecha Hora:	<u>17/01/02</u> <u>17:00pm</u>	Recibido por:	<u>Ignacio Luna E.</u>	Fecha Hora:	<u>17/01/02</u> <u>17:00 pm</u>
Condición de la muestra en la recepción				Comentarios:			
Muestras recibidas intactas	<u>si/no</u>	<u>la muestra debe mantenerse en la cámara fría hasta el momento del análisis.</u> <u>No debe congelarse</u>					
Tipo de recipiente adecuado	<u>si/no</u>						
Muestras dentro del período de análisis	<u>si/no</u>						

CADENA DE CUSTODIA

Fecha: 17/01/02

Clave: 7

Hora: 13:08 p.m.

Nombre de la muestra: Manzanitas tres

Lugar: Nantzha

Parámetros medidos in situ:

pH: 8.2

Conductividad: 3.39 mS

Preservador: sin preservador

Transporte de la muestra:

Temperatura: 4°C

Análisis a realizar:

Detección de plaguicidas carbamatos por HPLC y detección por fluorescencia

Observaciones: el análisis debe efectuarse dentro de las siguientes 24 horas

Entregado por:	<u>Ignacio Zam E.</u>	Fecha Hora	<u>17/01/02 17:00 p.m.</u>	Recibido por:	<u>Ignacio Zam E.</u>	Fecha Hora	<u>17/01/02 17:00 p.m.</u>
Condición de la muestra en la recepción				Comentarios:			
Muestras recibidas intactas			<u>si/no</u>	<u>Las muestras deben mantenerse en la cámara fría hasta el momento del análisis. No deben congelarse</u>			
Tipo de recipiente adecuado			<u>si/no</u>				
Muestras dentro del período de análisis			<u>si/no</u>				

CADENA DE CUSTODIA

Fecha: 17/01/02

Clave: 8

Hora: 13:30 p.m

Nombre de la muestra: La Pera

Lugar: San Marcos

Parámetros medidos in situ:

pH: 6.2

Conductividad: 6.51 mS

Preservador: Sin preservador

Transporte de la muestra:

Temperatura: 4°C

Análisis a realizar:

Detección de plaguicidas acuosos por HPLC y detección por fluorescencia

Observaciones: el análisis debe ejecutarse dentro de las siguientes 24 hrs.

Entregado por:	Ignacio Torres	Fecha	17/01/02	Recibido por:	Ignacio Linares	Fecha	17/01/02
		Hora	17:00 p.m			Hora	17:00 p.m.
Condición de la muestra en la recepción				Comentarios:			
Muestras recibidas intactas		si/no	si	La muestra debe mantenerse en la cámara fría hasta el momento del análisis No debe congelarse			
Tipo de recipiente adecuado		si/no	si				
Muestras dentro del período de análisis		si/no	si				

CADENA DE CUSTODIA

Fecha: 17/01/02

Clave: 9

Hora: 13:47 p.m.

Nombre de la muestra: El Aile

Lugar: Santa María Elvegn

Parámetros medidos in situ:

pH: 6.7

Conductividad: 2.37 mS

Preservador: Sin preservador

Transporte de la muestra:

Temperatura: 4°C

Análisis a realizar:

Detección de plaguicidas carbamatos por HPLC y detección por fluorescencia

Observaciones: el análisis debe efectuarse dentro de las siguientes 24 horas

Entregado por:	Agencia Lam E.	Fecha Hora	17/01/02 17:00 pm	Recibido por:	Agencia Lam E.	Fecha Hora	17/01/02 17:00 pm
Condición de la muestra en la recepción				Comentarios:			
Muestras recibidas intactas		si/no		La muestra debe mantenerse en la cámara fría hasta el momento del análisis. No debe congelarse.			
Tipo de recipiente adecuado		si/no					
Muestras dentro del período de análisis		si/no					