



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

DETERMINACIÓN DE PLAGUICIDAS ORGANOCOLORADOS  
POR CROMOTOGRAFÍA DE GASES CON CAPTURA DE  
ELECTRONES (CG/CE) EN AGUA PARA CONSUMO  
HUMANO

**TESIS MANCOMUNADA**

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

**QUÍMICO FARMACÉUTICO BIOLÓGO**

P R E S E N T A N :

**CORTÉS ZAMORA SERGIO ENRIQUE**

**MAGAÑA PAREDES ALEJANDRO**



MÉXICO, D.F.



2005

EXAMENES PROFESIONALES  
FACULTAD DE QUÍMICA

m340950



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**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.



## *AGRADECIMIENTOS*

A la Universidad Nacional Autónoma de México por darnos una formación de excelencia a través de la Facultad de Química, sus instalaciones, su personal académico y su alumnado.

A la Maestra en Ciencias Marisela Bernal González por su guía, asesoría y enseñanzas a lo largo del desarrollo de este trabajo.

Al profesor Pedro Villanueva González por su gran apoyo, sabios consejos y por el honor de participar en este trabajo.

A la Doctora María del Carmen Durán de Bazúa, coordinadora global del Programa de Ingeniería Química Ambiental y Química Ambiental (PIQAYQA) por su apoyo en la realización de este proyecto.

Al PIQAYQA y a todo el personal que ahí labora (administrativos, académicos y alumnos) por el apoyo prestado para la realización de este trabajo.

*Sergio Enrique Cortés Zamora dedica este trabajo. . .*

*A Dios, por sus regalos:  
mi familia, mis seres queridos,  
y la vida.*

*A mi padre Enrique Cortés,  
por la pasión por su familia, su coraje para vivir,  
su voluntad inflexible que jamás le permitió dar la espalda a la adversidad,  
su temperamento que alienta, su carácter que siempre lo mantuvo firme,  
sus convicciones inquebrantables, sus enseñanzas siempre sabias,  
por su inmenso amor, y por darme todo lo que estuvo en sus manos,  
y lo que no tuvo en ellas.*

*A mi madre Socorro Zamora,  
por su generosidad con todos, su amor por la vida,  
su paciencia infinita con su esposo, hijas e hijo,  
sus innumerables noches de desvelo y angustia,  
y por su apoyo incondicional en los momentos difíciles  
de mi pasado, presente y futuro.*

*A mis hermanas Alejandra y Rosalba Cortés Zamora,  
por todos los juegos, todas las peleas, todas las alegrías,  
y por crecer, vivir y aprender conmigo  
en la bella e interminable lucha que es la vida.*

*A Sandra García Bravo,  
gracias Lombricita por tu paciencia, apoyo y comprensión,  
por recorrer conmigo éste y muchos otros caminos,  
y gracias por tanto, tanto amor.*

*Alejandro Magaña Paredes dedica este trabajo. . .*

*A Dios por permitirme cumplir este objetivo en mi vida, por estar conmigo en todo momento y darme una familia tan maravillosa*

*A mi abuela "Josefina" por todo el apoyo y cariño que me da todos los días*

*A mi mamá "Enriqueta" por su sacrificio y esfuerzo que realizo para que yo pudiera alcanzar esta meta*

*A mi hermana "Antonieta" por su confianza, comprensión y apoyo incondicional.*

*A mi hermano "Andrés" por toda su confianza, comprensión y especialmente por su cariño durante mi niñez, una de las etapas más difíciles de mi vida*

*A mí cuñada "Susana" por su apoyo emocional*

*A mi sobrina "Arely" por iluminar mi vida con su cariño*

*A toda mi familia por ser parte de mi vida, por enseñarme, apoyarme y comprenderme*

*A la familia Zamora Blancas, en especial a Roberto Zamora Ríos y Martha Blancas Álvarez por todo su apoyo, comprensión y amor que me brindaron*

*A mis amigos Enrique, Iván y Juan por alentarme a seguir adelante.*

*A todos mis amigos de la Facultad de Química, por estar conmigo y apoyarme durante esta etapa de mi vida*

## Índice

Glosario	iv	
Lista de Figuras	v	
Lista de Diagramas	V	
Lista de Tablas	vi	
Resumen	1	
Capítulo I		
1.1	Introducción	2
1.2	Justificación	3
1.3	Objetivos	4
Capítulo II		
2.1	Plaguicida	5
2.2	Clasificación de los plaguicidas	5
2.2.1	Organismos que controlan	5
2.2.2	Composición química	6
2.2.3	Familia química	6
2.2.4	Peligrosidad según la Organización Mundial de la Salud (OMS)	7
2.2.5	Concentración	7
2.2.6	Persistencia	7
2.2.7	Uso al que se destinan	9
2.2.8	Modo de acción	9
Capítulo III		
3.1	Plaguicidas organoclorados (POC)	10
3.2	Definición de los plaguicidas organoclorados	10
3.3	Clasificación de los plaguicidas organoclorados	10
3.4	Propiedades fisicoquímicas importantes de los plaguicidas organoclorados	11
3.5	Dinámica de los plaguicidas organoclorados	12
3.5.1	Degradación de los plaguicidas organoclorados	13
3.5.2	Metabolismo de los plaguicidas organoclorados	15
3.5.3	Movilidad de los plaguicidas organoclorados	15
3.5.4	Persistencia de los plaguicidas organoclorados	16
3.5.5	Bioacumulación de los plaguicidas organoclorados	17
3.5.6	Biomagnificación de los plaguicidas organoclorados	18
3.6	Toxicidad de los plaguicidas organoclorados en humanos	19
3.6.1	Evaluación de la toxicidad de los plaguicidas	21
3.6.2	Toxicocinética de los plaguicidas organoclorados	22
3.6.2.1	Absorción de los plaguicidas organoclorados	23
3.6.2.2	Distribución de los plaguicidas organoclorados	23
3.6.2.3	Metabolismo de los plaguicidas organoclorados	23
3.6.2.4	Eliminación de los plaguicidas organoclorados	25

3.6.3	Toxodinámica de los plaguicidas organoclorados	25
3.6.4	Efectos tóxicos por plaguicidas organoclorados	26
3.7	Toxicidad de los plaguicidas organoclorados en el ambiente	28
3.7.1	Evaluación de la toxicidad ambiental de los plaguicidas organoclorados	29
3.7.2	Efectos de los plaguicidas organoclorados sobre la vida acuática	30
3.7.3	Efectos de los plaguicidas organoclorados sobre aves y mamíferos	32
3.7.4	Efectos adversos de los plaguicidas organoclorados en insectos	33
3.8	Métodos analíticos para la determinación de los plaguicidas organoclorados	34
Capítulo IV		
4.1	Los plaguicidas en México	35
4.2	Los plaguicidas organoclorados en México	35
4.3	Situación jurídica interna de los plaguicidas	43
4.4	Situación jurídica externa de los plaguicidas: marco internacional	52
4.5	Código internacional sobre plaguicidas	55
Capítulo V		
5.1	Desarrollo experimental	57
5.1.1	Material	57
5.1.2	Equipo	58
5.1.3	Reactivos	58
5.1.4	Lavado de material	59
5.1.5	Muestreo	60
5.1.6	Extracción de la muestra	61
5.1.7	Purificación de la muestra	63
	5.1.7.1 Activación y desactivación del florisil	64
	5.1.7.2 Sulfato de sodio	64
	5.1.7.3 Columna de vidrio para cromatografía de gases	64
5.1.8	Preparación de soluciones estándar de los plaguicidas organoclorados	67
5.1.9	Optimización de parámetros	67
	5.1.9.1 Condiciones del equipo de cromatografía de gases	68
	5.1.9.2 Linealidad	68
	5.1.9.3 Precisión	68
	5.1.9.4 Límite de detección	68
	5.1.9.5 Porcentaje de recobro o recuperación	68
5.1.10	Análisis cromatográfico	70
Capítulo VI		
6.1	Resultados y discusión	71
6.1.1	Análisis por cromatografía de gases con detector de captura de electrones y cromatografía de gases acoplado a un espectrómetro de masas	71
6.1.2	Linealidad, precisión y límites de detección del sistema cromatográfico	74
6.1.3	Porcentajes de recobro o recuperación	76
6.1.4	Análisis de las muestras	77



## Capítulo VII

7.1	Conclusiones	87
	Bibliografía	89
	Anexos	
Anexo I	Estructura y propiedades fisicoquímicas de los plaguicidas estudiados	96
Anexo II	Cadena de custodia de la muestra	107
Anexo III	Normas Oficiales Mexicanas referentes a plaguicidas	110
Anexo IV	Plaguicidas prohibidos y restringidos en México	114
Anexo V	Espectros de masas de los plaguicidas organoclorados	116
Anexo VI	Gráficas de calibración de los plaguicidas organoclorados obtenidos por cromatografía de gases con detector de captura de electrones	122
Anexo VII	Gráficas de calibración de los plaguicidas organoclorados obtenidos por cromatografía de gases acoplado a un espectrómetro de masas	127
Anexo VIII	Disposición de los residuos peligrosos generados durante la investigación realizada	129

## Glosario de términos

ADN	Ácido desoxirribonucleico
AMIFAC	Asociación Mexicana de la Industria Fitosanitaria A.C
ATSDR	Agencia para sustancias tóxicas y registro de enfermedades (siglas en inglés de Agency for Toxic Substances and Disease Registry)
CFC	Clorofluorocarbonos (siglas)
CFP	Procedimiento de Consentimiento Fundamentado Previo (siglas)
CG	Cromatografía de gases (siglas)
CICOPLAFEST	Comisión Intersecretarial para el Control del Proceso y uso de Plaguicidas, Fertilizantes y Sustancias Tóxicas
CL <sub>50</sub>	Concentración letal 50
CNA	Comisión Nacional del Agua (siglas)
COAAPA	Comité de Análisis y Aprobación de los Programas para la Prevención de Accidentes (siglas)
COESPLAFEST	Comités Estatales de Plaguicidas, Fertilizantes y Sustancias Tóxicas (siglas)
CYP-450	Citocromo P 450 (siglas en inglés de cytochrome P450)
DCE	Detector de Captura de Electrones (siglas)
DDE	1,1-(2,2-dicloroetilideno)-bis-(4-clorobenceno)
DDD	1,1-dicloro-2,2-bis(p-clorofenil)etano
DF	Membrana densa (siglas en inglés de dense film)
DL <sub>50</sub>	Dosis letal 50 a la que muere el 50% de los animales de prueba (siglas)
DDT	1,1,1-tricloro-2,2-bis(4-clorofenil)etano
EM	Espectrometría de masas (siglas)
EPA	Agencia de Protección Ambiental (siglas en inglés por Environmental Protection Agency)
ERO	Especies reactivas de oxígeno
FAO	Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura (siglas en inglés por Food and Agriculture Administration)
FTIR	Transformada de Fourier Infrarrojo (siglas en inglés por Fourier transform infrared spectroscopy)
GABA	Ácido gamaaminobutírico (siglas en inglés por $\gamma$ -aminobutyric acid)
HCB	Hexaclorobenceno (siglas)
HCH	Hexaclorohexano (siglas)
ID	Diámetro interno (siglas en inglés por Inner diameter)
INE	Instituto Nacional de Ecología (siglas)
IPCS	Programa Internacional de Seguridad Química (siglas en Inglés por International Programme on Chemical Safety)
LGEEPA	Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente (siglas)
LGS	Ley General de Salud (siglas)
log K <sub>ow</sub>	Logaritmo de constante de partición octanol/agua (por water en inglés)
NADPH	Nicotinamida adenina dinucleotido (forma reducida)
NMP	Número más probable
NMX	Norma Mexicana
NOM	Norma Oficial Mexicana (siglas)
OCDE	Organización de Cooperación y Desarrollo Económico (siglas)
OMS	Organización Mundial de la Salud (siglas)
pH	Potencial de hidrógeno
PNUMA	Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente (siglas)
ppb	Partes por billón
ppm	Partes por millón
POC	Plaguicidas Organoclorados (siglas)
REMEXMAR	Red Mexicana de Manejo Ambiental de Residuos
RIPQT	Registro Internacional de Productos Químicos Potencialmente Tóxicos
SAGARPA	Secretaría de Agricultura, Ganadería, Desarrollo Rural, Pesca y Alimentación
SARH	Secretaría de Agricultura y Recursos Hidráulicos
SCT	Secretaría de Comunicaciones y Transportes
SECOFI	Secretaría de Comercio y Fomento Industrial
SEDEMAR	Secretaría de Marina
SEDESOL	Secretaría de Desarrollo Social
SEMARNAP	Secretaría de Medio Ambiente, Recursos Naturales y Pesca
SEMARNAT	Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales

SHCP	Secretaría de Hacienda y Crédito Público
SSA	Secretaría de Salud
STPS	Secretaría del Trabajo y Previsión Social
t	Tiempo de retención
UMFFASC	Unión Mexicana de Fabricantes y Formuladores de Agroquímicos S.C.
UNAM	Universidad Nacional Autónoma de México
USEPA	Agencia de Protección al Ambiente de los Estados Unidos (siglas en inglés por United States Environmental Protection Agency)
VRRRA	Valor relativo de riesgo ambiental

#### Lista de Figuras

Figura	Nombre	Pag.
3.1	Clasificación de los plaguicidas organoclorados (Ferrer, 2003)	11
3.2	Dinámica de los plaguicidas organoclorados (SEDESOL-INE(d), 1999)	13
3.3	Etapas de la acción Tóxica	20
3.4	Metabolismo del aldrín (ATSDR, 2000)	24
6.1	Cromatograma obtenido por un cromatógrafo de gases con detector de captura de electrones de una mezcla estándar de 20 plaguicidas organoclorados	72
6.2	Cromatograma obtenido en un cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masas de una mezcla estándar de 20 plaguicidas organoclorados	73
6.3	Cromatograma obtenido en un cromatógrafo de gases con detector de captura de electrones correspondiente a la muestra del agua de la llave sin adicionar	79
6.4	Cromatograma obtenido en un cromatógrafo de gases con detector de captura de electrones correspondiente a la muestra del agua de la llave adicionada con estándares de los plaguicidas a una concentración de 0.04ppm	80
6.5	Cromatograma obtenido en un cromatógrafo de gases con detector de captura de electrones correspondiente a la muestra de agua comercial sin adicionar	81
6.6	Cromatograma obtenido en un cromatógrafo de gases con detector de captura de electrones correspondiente a la muestra de agua comercial adicionada con estándares de los plaguicidas a una concentración de 0.04ppm	82
6.7	Cromatograma obtenido en un cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masas correspondiente a la muestra de agua comercial	83
6.8	Ion característico del metoxicloro	84
6.9	Cromatograma obtenido en un cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masas correspondiente a la muestra del agua de la llave	84
6.10	Ion característico del DDD	84
6.11	Ion característico del DDT	85
6.12	Ion característico del metoxicloro	85

#### Lista de Diagramas

Diagrama	Nombre	Pag.
5.1	Proceso de lavado de material de vidrio	59
5.2	Proceso de muestreo	61
5.3	Proceso de extracción de la muestra	63
5.4	Proceso de purificación de la muestra	66
A	Residuos generados durante la investigación	130

Lista de Tablas

Tabla	Nombre	Pag.
1	Clasificación de los plaguicidas por su peligrosidad (SEDESOL-INE (b), 1999)	8
2	Propiedades fisicoquímicas de los plaguicidas organoclorados (SEDESOL-INE (c), 1999)	12
3	Concentración media de dieldrín (García, 1997)	14
4	Persistencia de plaguicidas (SEDESOL-INE (d), 1999)	17
5	Biomagnificación de plaguicidas (SEDESOL-INE (d), 1999)	19
6	Tipos de toxicidad	21
7	Pruebas de toxicidad de los plaguicidas (SEDESOL-INE (d), 1999)	22
8	CL <sub>50</sub> del lindano en organismos de prueba (Benítez y Bárcenas, 1996)	31
9	Residuos de plaguicidas organoclorados detectados en diferentes matrices (µg/L) (Ahmed <i>et al.</i> , 1998)	32
10	Plaguicidas organoclorados en sangre de osas polares en regiones específicas del Ártico (Lie <i>et al.</i> , 2003)	33
11	Comparación de la frecuencia y mediana en muestras de tejido adiposo materno, suero sanguíneo materno y cordón umbilical en 64 habitantes de Veracruz 1997 a 1998 (Waliszewski <i>et al.</i> , 2000)	36
12	Comparación entre países de los niveles de β-HCH en tejido adiposo humano (Waliszewski <i>et al.</i> , 2000)	37
13	Niveles de isómeros de lindano encontrados en leche de vaca en tres localidades de Veracruz entre mayo y diciembre del 2000 (mg/kg) (Pardío <i>et al.</i> , 2003)	39
14	Dosis diaria promedio (ddp) de lindano en niños y adultos de tres localidades de Veracruz entre mayo y diciembre del 2000 (µg/día) por consumo diario de leche de vaca contaminada (Pardío, <i>et al.</i> , 2003)	39
15	Concentraciones promedio de los isómeros de lindano en sedimentos de las lagunas del Carmen, Machona y Alvarado en 1989 (ng/g de peso seco) (Díaz y Rueda <i>et al.</i> , 1996)	40
16	Concentraciones promedio de los isómeros de lindano en <i>Crasostrea Virginica</i> de las lagunas del Carmen, Machona y Alvarado en 1989 (ng/g de peso seco) (Díaz y Rueda, 1996)	40
17	Concentración de plaguicidas organoclorados en agua superficial, sedimento y camarón de la bahía de Ohuira (Osuna <i>et al.</i> , 2002)	42
18	Instituciones de regulación y control de plaguicidas (SEDESOL-INE (d), 1999)	43
19	Intoxicaciones por plaguicidas en México 1965 a 1995 (SEDESOL-INE (d), 1999)	49
20	Plaguicidas de mayor uso en México (SEDESOL-INE (d), 1999)	50
21	Plaguicidas aplicados en México en 1995 (Toneladas) (SEDESOL-INE (d), 1999)	51
22	Tiempos de retención (t <sub>r</sub> ) de los plaguicidas organoclorados en cromatografía de gases con detector de captura de electrones	71
23	Datos de espectros de masas y tiempos de retención (t <sub>r</sub> ) de los plaguicidas organoclorados	73
24	Datos de la curva de calibración por cromatografía de gases con detector de captura de electrones	74
25	Precisión del sistema cromatográfico	75
26	Límites de detección para los plaguicidas en estudio	76
27	Porcentajes de recobro	76
28	Propiedades fisicoquímicas de las muestras analizadas	77
29	Concentración de los analitos analizados por cromatografía de gases con detector de captura de electrones	83
30	Datos de la curva de calibración por cromatografía de gases acoplado a un espectrómetro de masas	85
31	Concentración de los analitos analizados por cromatografía de gases acoplado a un espectrómetro de masas	86
A	Tratamiento de residuos	130

## Resumen

En los últimos años uno de los mayores problemas que enfrenta el ser humano es la contaminación global del planeta. Esta contaminación se ha distribuido y extendido a pasos agigantados y alarmantes en el agua, el suelo y la atmósfera. Los plaguicidas son sustancias químicas que se destinan al control de plagas como insectos, roedores, maleza y hongos entre otras. Los plaguicidas encuentran una amplia gama de clasificación para sí mismos, siendo una de la más utilizada la que se refiere a su familia química, entre las cuales se encuentra la familia de los organoclorados (POC).

El trabajo está enfocado a la determinación de 10 plaguicidas organoclorados en agua para consumo humano a través de una técnica analítica que consiste en el uso de cromatografía de gases con detector de captura de electrones (CG/DCE). Para ello, se utiliza el método 8081A propuesto por la Agencia de Protección al Ambiente (EPA) de los Estados Unidos de América y así mismo aplicar los límites permisibles enunciados por la Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994 en dicha agua. Como lo indica el método EPA antes señalado, se realizó un muestreo de agua, seguido de un tratamiento de la muestra que incluye extracción, purificación y concentración (apoyándose en la NMX-AA-071-1981) para, finalmente, analizar ésta en un equipo de cromatografía de gases con detector de captura de electrones (CG/DCE). La cuantificación de los plaguicidas organoclorados en la matriz se realiza mediante una gráfica de calibración que busca cumplir los límites permisibles de la NOM-127-SSA1-1994 (de 0.01 ppb a 100 ppb). Finalmente, se lleva a cabo la comprobación de los resultados obtenidos de la muestra tratada por cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas (CG/EM). Los plaguicidas organoclorados (POC) encontrados en agua de la llave, tomada del abastecimiento de la UNAM por el método de adiciones patrón por CG/DCE fueron DDD, DDT y Metoxicloro en concentraciones de 0.0670, 0.0621 y 0.1128 µg/mL respectivamente, en tanto que con CG/EM se encontraron concentraciones muy similares tales como 0.0662, 0.0638 y 0.1224 µg/mL para DDD, DDT y Metoxicloro respectivamente. En el agua, embotellada comercial analizada se encontró solamente el plaguicida Metoxicloro el cual alcanza una concentración de 0.0070 µg/mL por el método de adición patrón utilizando CG/DCE, mientras que el Metoxicloro se encontró en una concentración de 0.0054 µg/mL por CG/EM. La determinación de plaguicidas organoclorados a niveles microtraza en, muestras de agua comercial y de abastecimiento de la UNAM, se puede llevar a cabo por cromatografía de gases con captura de electrones (CG/DCE) cuyo límite de detección es del orden de  $3.12 \times 10^{-7}$  µg de concentración absoluta.

## Capítulo I

### 1.1 Introducción

Si bien es cierto que el agua es un recurso extremadamente vital para sostener el delicado y cada vez más lastimado equilibrio ecológico en el planeta, es importante señalar que un aspecto que afecta directamente a éste es la contaminación, que puede ser resultado de diversas fuentes, por citar algunas: desechos que consumen O<sub>2</sub> (compuestos orgánicos en las aguas residuales), agentes que producen patologías (microorganismos), compuestos orgánicos sintéticos (detergentes, plaguicidas, plásticos, pinturas), sustancias químicas inorgánicas (metales) y sustancias radiactivas, entre otras. El hombre debe recordar que a pesar de habitar en un planeta cuya superficie es principalmente agua, muy poca de la misma es apropiada para su consumo; es por ello que mientras desarrolla formas efectivas de limpiarla, tratarla o purificarla debe cuidarla al máximo, cosa que no ocurre ya que no existe una cultura y una ética hacia el cuidado del agua.

Dentro de los principales contaminantes del líquido vital están los plaguicidas, los cuales son muy usados por la industria agrícola y ganadera. Sin embargo, no se ha tenido cuidado en obtener el costo-beneficio del uso de estos compuestos, ya que, son efectivos para el tratamiento de plagas de cualquier tipo, evitando de esta manera pérdidas millonarias por el desabasto de productos alimenticios. Pero la desventaja que presentan, es que en su mayoría son muy persistentes y difícilmente degradables, por lo que afectan en gran medida al ambiente en el que se encuentren, además de causar daños en el sistema reproductivo, endocrino, inmune y nervioso de los seres humanos.

Desde la introducción de los plaguicidas organoclorados (POC) en agricultura y programas de salud pública han provocado grandes beneficios en la protección de campos de cultivo y en el combate de malaria y paludismo, pero su alta persistencia en el ambiente ha ocasionado que su uso sea restringido apareciendo plaguicidas menos persistentes como los carbámicos y organofosforados.

Pero el uso de los POC en los países industrializados y en los países en desarrollo se sigue llevando a cabo para el control de organismos transmisores de enfermedades. Éste es el caso de México, en el cual el DDT ha sido usado en el combate anti-malaria, mientras que el lindano es autorizado por la Secretaría de Salud para la sanitización de suelos y en la

eliminación de parásitos de la piel en animales y humanos. Desde 1990, México ha usado aproximadamente 3000 toneladas de DDT por año en programas de control anti-malaria, principalmente en áreas tropicales.

El abuso de los POC en países tropicales tiene particulares implicaciones con respecto a la calidad del ambiente. Debido a sus propiedades lipofílicas y de alta persistencia, estos compuestos están sujetos a biomagnificación en la cadena trófica al acumularse en los tejidos del cuerpo, razón por la cual los países en desarrollo tienen sus propios programas de seguimiento a residuos de los POC en la población, donde la principal ruta de exposición humana es la inhalación de aire contaminado, ingesta de comida de origen animal y agua.

## **1.2 Justificación**

Desde la época prehispánica, México ha sido un país agrícola y ganadero debido a la privilegiada zona donde se encuentra que le provee de una variedad de climas y condiciones óptimas para la crianza de animales y cosecha de alimentos. Debido a estas actividades, el país se ve obligado al consumo de plaguicidas para contener de manera efectiva las plagas que afectan los rubros antes mencionados; sin embargo, estos productos representan un grave peligro para el equilibrio ambiental al ser potenciales contaminantes de agua, suelo y aire. La contaminación ambiental del agua representa un problema a nivel mundial y, en particular en México, dado el gran uso de los plaguicidas organoclorados (POC) en las décadas pasadas y la gran persistencia ambiental de los mismos, es necesario realizar programas de seguimiento en el agua para conocer la calidad de la misma y, de esta manera prevenir los efectos toxicológicos que producen dichos compuestos.

La presente investigación pretende desarrollar los objetivos que a continuación se mencionan.

### **1.3 Objetivos**

- 1) Determinación de plaguicidas organoclorados (POC) por cromatografía de gases con un detector de captura de electrones (CG/DCE) en agua para consumo humano utilizando el método 8081A de la EPA
- 2) Utilizar la cromatografía de gases con un detector de espectrometría de masas (CG/EM) como un método de confirmación para las muestras analizadas
- 3) Aplicar, la Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994 en dos muestras de agua real, comparando, comprobando y verificando los límites permisibles para los POC en agua



## **Capítulo II**

### **2.1 Plaguicida**

Los plaguicidas son sustancias tóxicas utilizadas para eliminar o controlar plagas como malezas, insectos que amenazan los cultivos agrícolas o transmiten enfermedades a los seres humanos, hongos, roedores y otros organismos nocivos, lo cual ha traído consigo beneficios indudables desde diversas perspectivas, ya sea sanitarias, fitosanitarias, sociales y económicas (SEDESOL-INE (a), 2000).

En México, según la Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT) un plaguicida es: cualquier sustancia o mezcla de sustancias que se destina a controlar cualquier tipo de plaga, incluidos los vectores de enfermedades humanas y de animales, así como las especies no deseadas que causen daño o que interfieran con la producción agropecuaria y forestal (Ley General de Salud, 2003).

### **2.2 Clasificación de los plaguicidas**

Debido a la gran variedad de familias químicas, formulaciones comerciales, mecanismo de acción y uso al que se destinan, los plaguicidas pueden clasificarse de maneras diferentes tales como:

#### **2.2.1 Organismos que controlan**

De acuerdo a la capacidad de los plaguicidas para controlar diferentes plagas se pueden clasificar en:

- a) Insecticida. Control de insectos
- b) Acaricida. Control de ácaros
- c) Funguicida. Control de hongos y levaduras
- d) Bactericida. Control de bacterias
- e) Herbicida. Control de hierba y maleza
- f) Rodenticida. Control de roedores
- g) Molusquicida. Control de moluscos

### 2.2.2 Composición química

Los plaguicidas se pueden clasificar de acuerdo a su composición química en:

- a) Compuestos inorgánicos. Estos plaguicidas son compuestos que carecen de carbono
- b) Compuestos orgánicos. Son aquellos que contienen átomos de carbono en su estructura química, la mayoría son de origen sintético, fabricados a partir de compuestos químicos básicos; algunos son extraídos de plantas. Los compuestos orgánicos sintéticos utilizados como plaguicidas pertenecen a distintos grupos o familias químicas. Cada uno de estos grupos tiene algunas características comunes y en cualquiera de ellos puede haber insecticidas, acaricidas, herbicidas, fungicidas u otros tipos de plaguicidas
- c) Plaguicidas biológicos. Se llama así a los virus, microorganismos o sus metabolitos, formulados como insumos, que pueden controlar a una plaga en particular

### 2.2.3 Familia química

Los plaguicidas se clasifican de acuerdo a su familia química en:

- a) Organoclorados
- b) Organofosforados
- c) Carbamatos
- d) Piretroides
- e) Botánicos
- f) Biológicos
- g) De cobre
- h) Tiocarbamatos
- i) Ftalimidas
- j) Carboxamidas
- k) Carboximidas
- l) Guanidinas y naftoquinonas
- m) Órgano estánicos
- n) Orgánicos con azufre
- o) Clorofenoxi

- p) Dinitrofenoles
- q) Derivados de la urea
- r) Triazinas
- s) Derivados de los ácidos tricloroacético y tricloropicolínico
- t) Otros

#### **2.2.4 Peligrosidad según la Organización Mundial de la Salud, OMS (Sedesol-INE (b), 1999)**

Dada la importancia que presentan los plaguicidas a nivel mundial, la Organización Mundial de la Salud ha elaborado la clasificación que se presenta en la Tabla 1, que se base en la concentración del ingrediente activo y el estado físico del producto formulado.

#### **2.2.5 Concentración**

Los plaguicidas se pueden clasificar de acuerdo a su concentración en:




- a) Plaguicida técnico: La concentración máxima del ingrediente activo obtenido como resultado final de su fabricación, del cual se parte para preparar un plaguicida formulado
- b) Plaguicida formulado: mezcla de uno o más plaguicidas técnicos, con uno o más ingredientes conocidos como "inertes", cuyo objeto es dar estabilidad al ingrediente activo o hacerlo útil y eficaz; constituye la forma usual de aplicación de los plaguicidas

#### **2.2.6 Persistencia**

Tomando en cuenta el tiempo que permanecen los plaguicidas en el ambiente conservando sus propiedades tóxicológicas, estos se pueden clasificar en:

- a) Ligeramente persistentes: menos de cuatro semanas
- b) Poco persistentes: de cuatro a veintiséis semanas
- c) Moderadamente persistentes: de veintisiete a cincuenta y dos semanas
- d) Altamente persistentes: más de un año y menos de veinte
- e) Permanentes: más de veinte años

**Tabla 1. Clasificación de los plaguicidas por su peligrosidad**  
(SEDESOL-INE (b), 1999)

Categoría de la OMS Frase de advertencia Color de la banda	Símbolo pictográfico	DL <sub>50</sub> aguda (rata) de productos formulados (mg/kg)			
		Vía oral		Vía dérmica	
		Sólido	Líquido	Sólido	Líquido
Ia Extremadamente peligroso		5 o menos	20 o menos	10 o menos	40 o menos
"Muy tóxico"					
Rojo					
Ib Altamente peligroso		5-50	20-200	10-100	40-400
"Tóxico"					
Rojo					
II Moderadamente peligroso		50-500	200-2 000	100-1 000	400-4 000
"Dañino"					
Amarillo					
III Ligeramente peligroso	-----	500-2 000	2 000-3 000	Más de 1 000	Más de 4 000
"Cuidado"					
Azul					
IV Plaguicidas que parecen no representar peligro en condiciones normales de uso	-----	Más de 2 000	Más de 3 000	Más de 1000	Más de 4000
Verde					

### **2.2.7 Uso al que se destinan**

En base al uso de los plaguicidas se clasifican en:

- a) Agrícola. Uso en diversas extensiones, en sistemas de producción agrícola y en productos y subproductos de origen vegetal
- b) Forestal. Uso en bosques y maderas
- c) Urbano. Uso exclusivo en áreas urbanas, industriales, áreas no cultivadas, drenes, canales de riego, lagos, presas, lagunas y vías de comunicación
- d) Jardinería. Uso en jardines y plantas de ornato
- e) Pecuario. Uso en animales o instalaciones de producción intensiva o extensiva cuyo producto será destinado al consumo humano o a usos industriales. Incluye el uso en animales domésticos
- f) Doméstico. Uso en el interior del hogar
- g) Industrial. Se utiliza como materia prima en el proceso industrial para la formulación de plaguicidas o productos de uso directo

### **2.2.8 Modo de acción**

Los plaguicidas conforme a su modo de acción se clasifican en:

- a) De contacto. Actúa principalmente al ser absorbido por los tejidos externos de la plaga
- b) De ingestión. Debe ser ingerido por la plaga para su acción efectiva
- c) Sistémico. Al aplicarse en plantas o animales, se absorbe y traslada por su sistema vascular a puntos remotos del lugar en que se aplica y en los cuales actúa
- d) Fumigante. Se difunde en estado gaseoso o de vapor y penetra por todas las vías de absorción
- e) Repelente. Impide que las plagas ataquen
- f) Defoliante. Causa la caída del follaje de las plantas

## Capítulo III

### 3.1 Plaguicidas organoclorados (POC)

Los plaguicidas organoclorados fueron usados en los Estados Unidos y Europa de 1950 a 1980, pero debido a su potencial carcinógeno y daño al ambiente se restringió su uso en muchos países y, como resultado, los niveles de contaminación han declinado en los últimos años. Los plaguicidas organoclorados son de gran interés en el mundo debido a su alta persistencia en el ambiente, habilidad para bioacumularse y biomagnificarse en las cadenas alimenticias y su capacidad para transportarse a grandes distancias.

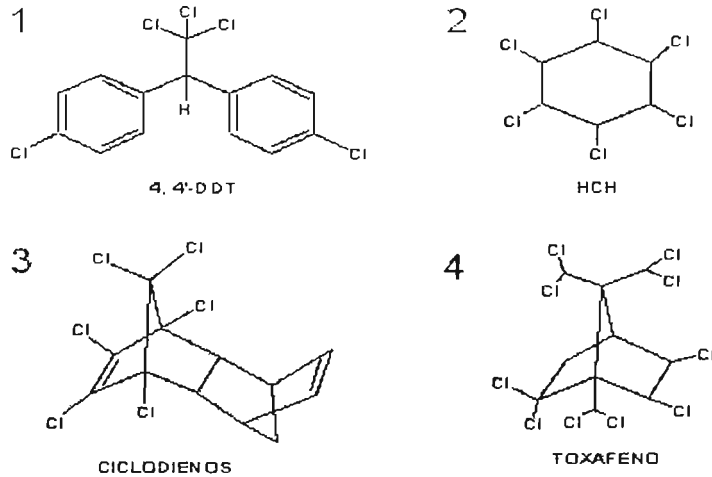
Muchos plaguicidas organoclorados restringidos por la OMS son todavía usados por países en vías de desarrollo para la agricultura y programas de salud pública por su bajo costo, su eficiencia y versatilidad para controlar varios insectos (Fatoki y Awofolu, 2003). Por citar un ejemplo el DDT es ampliamente utilizado para combatir la malaria (Lemaire *et al.*, 2004) y el HCH es utilizado en ciertas preparaciones antiparasitarias de uso tópico en humanos (Falcón *et al.*, 2004).

### 3.2 Definición de los plaguicidas organoclorados

Los plaguicidas organoclorados (POC) son un grupo de compuestos de estructura química variada que tienen en común la presencia de cloro en su molécula, estos son aril, carbocíclicos o heterocíclicos de peso molecular entre 291 y 545 g/mol que actúan como insecticidas de ingestión y de contacto. Son sustancias no polares, liposolubles que tienden a acumularse en el tejido graso de los organismos vivos, así como en suelo y capas subterráneas, además de tener una presión de vapor baja y ser insolubles en agua.

### 3.3 Clasificación de los plaguicidas organoclorados

Dada la gran variedad de estructuras químicas de los POC, suelen ser divididos en 4 grupos como se muestra en la Figura 3.1.



**Fig. 3.1 Clasificación de los plaguicidas organoclorados**

1) Derivados del clorobenceno; DDT, metoxicloro, 2) Derivados del ciclohexano; HCH, lindano, 3) Ciclodienos; aldrín, dieldrín, clordano, heptacloro, 4) Canfenos clorados; clordecona, toxafén (Ferrer, 2003)

### 3.4 Propiedades fisicoquímicas importantes de los plaguicidas organoclorados

Entre las propiedades que inciden en el peligro que ocasionan los plaguicidas en estudio resaltan aquellas que favorecen su movilización a través del aire, como lo es su presión de vapor que determina su volatilidad; su solubilidad en agua, que influye en su infiltración en el suelo hacia los mantos acuíferos; su coeficiente de reparto octanol/agua, que permite conocer su capacidad de penetrar a través de las membranas biológicas y de acumularse en el tejido adiposo así como su persistencia, que indica cual es la vida media de las sustancias en el ambiente conservando sus propiedades tóxicas. Estas propiedades son mostradas en la Tabla 2.

**Tabla 2. Propiedades fisicoquímicas de los plaguicidas organoclorados (SEDESOL-INE (c), 1999)**

Propiedades	Implicaciones
Solubilidad en agua	Los plaguicidas con solubilidad acuosa mayor a 500 mg/L son muy móviles en los suelos y otros elementos de los ecosistemas. Su mayor concentración se encuentra en ecosistemas acuáticos. Los que tienen solubilidad mayor a 25 mg/L (como ocurre en general con los organofosforados) no son persistentes en los organismos vivos y los que tienen solubilidad menor (como los organoclorados) tienden a inmovilizarse en suelos y concentrarse en los organismos vivos
Coefficiente de partición lípido / agua	Este coeficiente de manera indirecta proporciona información sobre la solubilización y distribución de un plaguicida en un organismo vivo. Plaguicidas con un coeficiente mayor a uno (como el aldrín y el DDT) son liposolubles y se infiere que se absorben fácilmente a través de las membranas biológicas y se acumulan en tejido graso
Presión de vapor	Los plaguicidas con presión de vapor mayor a $10^{-3}$ mm de Hg a 25°C son muy volátiles, tienen gran movilidad y se dispersan hacia la atmósfera; los que tienen presiones entre $10^{-4}$ y $10^{-6}$ mm de Hg a 25°C, son menos móviles; y los no volátiles, que son más persistentes en suelos y agua, presentan presiones de vapor menores a $10^{-7}$ (como los herbicidas del grupo de las triazinas)
Disociación y ionización	Las sustancias al solubilizarse pueden o no disociarse; las que no se disocian son sustancias no iónicas sin carga y las que si lo hacen son iónicas y pueden tener carga positiva (catiónicas) o negativa (aniónicas). Los plaguicidas aniónicos (como los fenoxiacéticos) y los no iónicos son móviles en los suelos en tanto que los catiónicos se adsorben inmovilizándose en ellos (como el paraquat)
Degradabilidad	Esta propiedad (que puede manifestarse por acción química, de la luz o de microorganismos), informa sobre la posibilidad de que un plaguicida se descomponga y disminuya su actividad (como sucede con el malatión, paratión y piretrinas)

### 3.5 Dinámica de los plaguicidas organoclorados

Un aspecto de relevante importancia es el llamado por algunos autores "destino y transporte de los plaguicidas" ya que de ello depende la exposición a estas sustancias. Dentro de esta dinámica hay una serie de procesos que pueden incrementar o disminuir la posibilidad de exposición de distintos sistemas ambientales a estos contaminantes, como se indica en la Figura 3.2 (SEDESOL-INE (d), 1999).



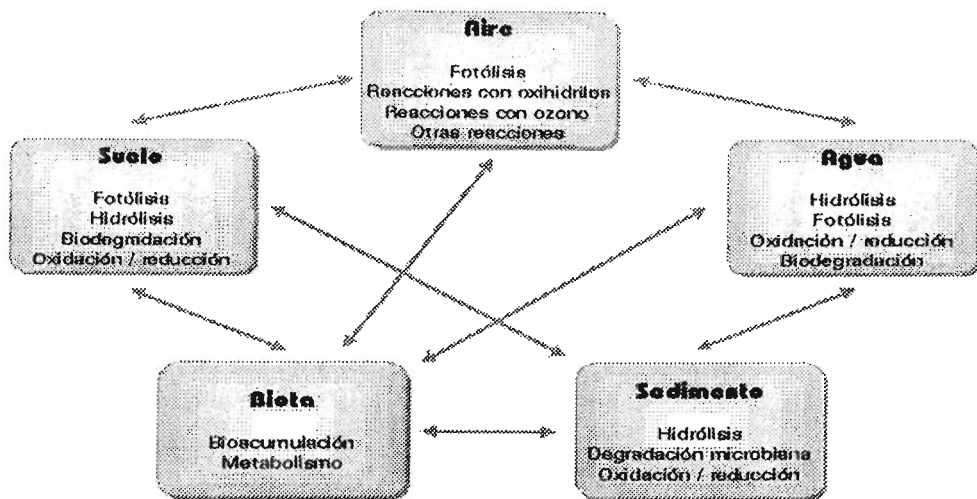


Fig. 3.2 Dinámica de los plaguicidas organoclorados (SEDESOL-INE (d), 1999)

### 3.5.1 Degradación de los plaguicidas organoclorados

Los datos de los estudios sobre hidrólisis, fotodegradación y biodegradación permiten determinar la velocidad con la cual los plaguicidas se degradan e identificar a los sistemas (suelo, aire y agua) que pueden afectarse adversamente, así como a otros organismos que no son considerados plagas (organismos no blanco).

- 1) La hidrólisis es un proceso dependiente del pH, mediante el cual los plaguicidas al interactuar con el agua se rompen.
- 2) La fotodegradación es la ruptura química de los plaguicidas producida por la interacción de la energía solar, ultravioleta y visible (200-900 nm) con los enlaces, especialmente en plaguicidas cuya estructura tienen grupo  $-OH$ ,  $-SH$ ,  $C=O$ ,  $-Cl$ , así como en aquellos que tienen dobles enlaces conjugados.
- 3) Biodegradación es el proceso de degradación de los plaguicidas a través de sistemas biológicos en donde las enzimas pueden realizar reacciones tales como reducción, oxidación y ruptura de anillos aromáticos.

Indiscutiblemente, las bacterias participan en la degradación de los POC y tal es el caso del trabajo de Nawab y colaboradores con cepas de *Pseudomonas*, bacterias capaces de degradar  $\gamma$ -lindano. Esta capacidad es lograda gracias a una transformación genética en la cual se aísla el plásmido responsable de la habilidad degradativa con previo desarrollo de las bacterias en un medio de cultivo con sales minerales y lindano como fuente de carbono (Nawab *et al.*, 2003).

En el suelo, los sistemas biológicos (animales y plantas) así como la luz solar convierten rápidamente el aldrín a dieldrín por medio de una reacción de oxidación microsomal (epoxidación) (ATSDR, 2000), lo que se confirma en el trabajo realizado en el estado de Coahuila de la República Mexicana en el cual se propone la degradación del plaguicida organoclorado, aldrín (García, 1997).

En dicho estudio se realizó una investigación de contaminación por los POC en la zona denominada Comarca Lagunera evaluando un grupo de municipios localizados en esta zona. En el estudio se encontró el plaguicida organoclorado dieldrín, en contraste con un trabajo previo de la región el cual reportaba la presencia de aldrín en concentraciones considerables. El resultado obtenido propone que el aldrín se transforma a dieldrín por efecto de la luz solar, hecho por el cual no se detecta el aldrín en dicho estudio. En la Tabla 3 se presentan las cantidades de dieldrín reportadas en este trabajo.

**Tabla 3. Concentración media de dieldrín (García, 1997)**

Sitio Municipio	Profundidad (cm)	Concentración (ng/g)
Fco. I. Madero	0-68 en tres sitios	0.92, 2.17, 0.53, 0.08, 0.01
		1.35, 1.78, 0.33, 0.67, 0.76
		1.79, 0.66, 0.67, 1.30, 0.09
San Pedro	0-68 en un sitio	0.81, 0.12, 0.77, 0.24, N. D
Matamoros	0-68 en un sitio	2.46, 2.57, 0.87, 0.17, 0.07
Torreón	0-68 en un sitio	1.33, 0.59, 0.56, 1.23, 0.51
Viesca	0-68 en dos sitios	0.04, 0.15, 0.66, 0.14, 0.31
		0.09, 0.12, 0.06, 0.02, N. D

N.D: No detectable

Lo anterior indica que los plaguicidas que son susceptibles a cualquier tipo de degradación tienen menos probabilidad de permanecer en el ambiente, a que su persistencia y bioacumulación se reducen (CICOPLAFEST, 1998).

### **3.5.2 Metabolismo de los plaguicidas organoclorados**

Los estudios de metabolismo aerobio y anaerobio permiten determinar la naturaleza y disponibilidad de los plaguicidas, así como la evaluación de su persistencia.

En el metabolismo de los POC en suelo se utilizan técnicas de radioisótopos, en las cuales se incluyen condiciones aeróbicas (estériles y no estériles) y anaerobias, con el objetivo de comparar los resultados con aquellos obtenidos en estudios de metabolismo de plantas y animales. De esta manera se determina el ó los metabolitos, (o productos de degradación) característicos del plaguicida.

Los microorganismos que se encuentran en los suelos son los encargados de mantener la fertilidad de los mismos, gracias a que pueden llevar a cabo la desintoxicación de plaguicidas. Un ejemplo claro es que las *Pseudomonas* son capaces de degradar lindano a otros metabolitos al utilizarlo como fuente de carbono (Nawab *et al.*, 2003).

### **3.5.3 Movilidad de los plaguicidas organoclorados**

La movilidad de un plaguicida se puede determinar a través de estudios de adsorción, lixiviación y volatilidad, que nos indican la forma de transporte y el destino final de un plaguicida o sus productos de degradación en el ambiente (CICOPLAFEST, 1998).

El proceso de adsorción indica si un plaguicida se queda retenido en el suelo o no. Si un plaguicida tiene un coeficiente de adsorción bajo, son poco adsorbidos y por lo tanto, su lixiviación es mayor que otros con coeficientes de adsorción mayores, debido a que la lixiviación depende del movimiento del agua, la estructura del suelo y las características propias del plaguicida.

Debido a que todas las sustancias orgánicas son volátiles dependiendo de su presión de vapor, estado físico en que se encuentren y la temperatura ambiente, la volatilidad es un medio de transporte de plaguicidas desde el suelo hacia la atmósfera en forma de vapor.

Un modelo elaborado por Bidleman predice intercambios suelo-aire que indican que se liberan al aire de 200 a 600 kg de 4,4'-DDE y de 3000 a 11000 kg de toxafeno por parte de suelos agrícolas en Alabama, Estados Unidos. Es así como se demuestra que los compuestos una vez adsorbidos en los suelos pueden ser volatilizados y liberados al aire (Bidleman y Leone, 2004).

#### **3.5.4 Persistencia de los plaguicidas organoclorados**

La persistencia se define como la capacidad del plaguicida para retener sus características físicas, químicas y funcionales en el medio en el cual es transportado o distribuido, por un período limitado después de su emisión y está determinada por procesos bióticos y abióticos de degradación. Los primeros son la biodegradación y el metabolismo, en tanto que los últimos son fundamentalmente la hidrólisis, fotólisis u oxidación.

Los plaguicidas que persisten más tiempo en el ambiente tienen mayor probabilidad de interacción con los diversos elementos que conforman los ecosistemas. Si su vida media y su persistencia son mayores a la frecuencia con la que se aplican, los plaguicidas tienden a acumularse, tanto en los suelos como en la biota.

Los POC se clasifican de acuerdo a su persistencia como altamente persistentes, ya que su persistencia en suelo puede variar entre 200 a 700 semanas como se muestra en la Tabla 4. Por ejemplo, el clordano al ser insoluble en agua, se mantiene relativamente inmóvil en los suelos. Su persistencia depende en gran medida del tipo de clima y de la forma de aplicación, ya que se ha informado de la presencia de éste POC en suelos después de 7 a 14 años de su última aplicación.

**Tabla 4. Persistencia de plaguicidas  
(SEDESOL-INE (d), 1999)**

Plaguicidas	Persistencia en suelos (semanas)
<b>Organoclorados</b>	
Aldrín	530
Dieldrín	312
Endrín	624
DDT	546
Hexaclorobenceno (HCB)	208
$\gamma$ -Hexaciclohexano	728
<b>Organofosforados</b>	
Malatión	2
Paratión	8
Forato	2
<b>Carbamatos</b>	
Carbaril	2
Carbofuran	8-16
<b>Varios</b>	
Diclorvos	8
Captan	1
Cloruro de etilmercurio	permanente

### 3.5.5 Bioacumulación de los plaguicidas organoclorados

La bioacumulación es un proceso importante mediante el cual los plaguicidas pueden afectar a los organismos vivos, al ser tomados del medio y acumulados en ellos más rápido de lo que se pueden metabolizar o excretar. Para que se lleve a cabo este proceso es necesario que se absorba el compuesto, esto es, que entre al organismo por medio de respiración, ingesta o absorción por la piel. Una vez dentro del organismo el compuesto se distribuye a los diferentes órganos dependiendo de su capacidad para atravesar membranas, la cual está dada por sus características fisicoquímicas.

Las sustancias que son capaces de penetrar a través de las membranas celulares, son metabolizadas por enzimas, transportadas a diferentes sitios como el tejido adiposo o los huesos en donde quedan "secuestradas"; además, llegan a dañar moléculas o receptores celulares intrascendentes por lo cual no afectarán a los organismos o alterarán a otros que son críticos y que, por lo tanto, al ser modificados se traducirán en manifestaciones patológicas de intoxicación (SEDESOL-INE (e), 2000). Debido a su solubilidad lipídica y resistencia al metabolismo, los POC tienden a acumularse en los tejidos humanos, por ejemplo, la bioacumulación y magnificación del clordano y lindano en la cadena alimenticia, así como su alta toxicidad han provocado la prohibición de su uso en gran número de países (Cortinas, 2003).

El DDT se acumula en altas concentraciones en peces y mamíferos marinos, alcanzando niveles miles de veces más altos que los encontrados en agua (ATSDR, 2000; Ahmed *et al*, 1998), por lo que Muri y colaboradores (2003) realizaron un estudio para determinar la bioacumulación de los POC en leones marinos, peces e invertebrados en el Mar Blanco de Rusia. Su cuantificación se llevó a cabo por CG/DCE. El compuesto que predominó en este estudio fue el DDT, encontrando concentraciones de 700 a 3950 ng/g peso de lípidos, 30 a 47 ng/g peso de lípidos y 12.6 ng/g peso de lípidos, en leones marinos, peces y cangrejo, respectivamente, mientras que el clordano se encontró en menor concentración en todos los animales de estudio. Los resultados indican que, en el Mar Blanco, se lleva a cabo un proceso de bioacumulación de los POC, así como un aumento de estos compuestos a través de la cadena alimenticia.

### **3.5.6 Biomagnificación de los plaguicidas organoclorados**

Es el proceso por el cual los plaguicidas pueden aumentar su concentración de manera progresiva a lo largo de las cadenas alimenticias, de tal manera que pueda ser tóxico para los organismos intermedios o de los últimos niveles de dicha cadena. Para tal efecto, el plaguicida debe tener las siguientes características: una alta persistencia, movilidad y ser soluble en lípidos, para que tenga altas posibilidades de ser ingerido y acumularse en tejido graso. De esta manera irá acumulado en el organismo y tenderá a almacenarse en el siguiente nivel de la cadena trófica, sumándose a la carga ya acumulada de este plaguicida absorbida por una vía diferente. En la Tabla 5 se muestra la biomagnificación de diversos plaguicidas en diferentes organismos.

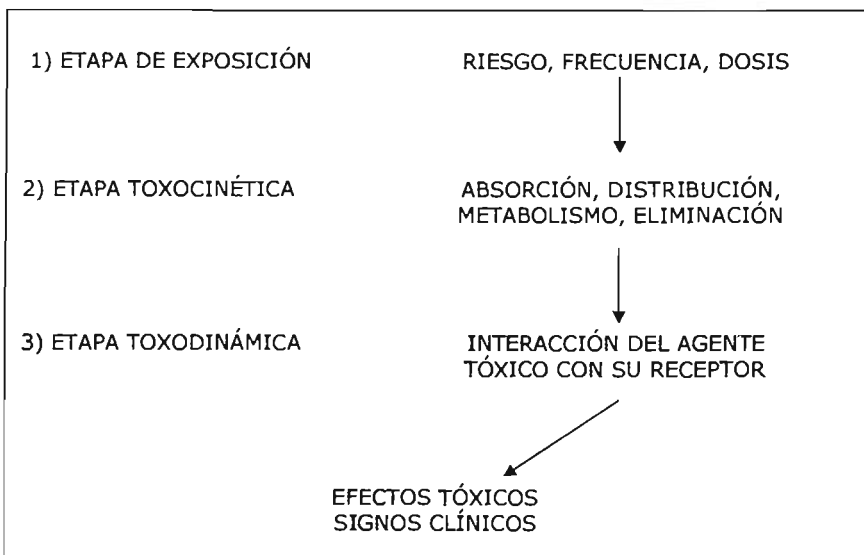
**Tabla 5. Biomagnificación de plaguicidas  
(SEDESOL-INE (d), 1999)**

Plaguicidas	Factor de biomagnificación
<b>Organoclorados</b>	
Aldrín	4 444 (en pez)
Dieldrín	3 300 (en pez)
Endrín	1 000 (en pez)
DDT	70 000 (en ostra)
Hexaclorobenceno	60 (en ostra)
$\gamma$ -Hexaciclohexano	60 (en ostra)
<b>Organofosforados</b>	
Malatión	0 (en camarón)
Paratión	9 (n.e)
Forato	0 (en pez)
<b>Carbamatos</b>	
Carbaril	0 (en ostra)
Carbofuran	0 (n.e)
<b>Varios</b>	
Diclorvos	0 (en ostra)
Cloruro de etilmercurio	3 000 (en pez)

n.e: no especificado

### 3.6 Toxicidad de los plaguicidas organoclorados en humanos

Los POC al igual que los demás plaguicidas y, en general, todas las sustancias tóxicas siguen un proceso de acción tóxica el cual se ha definido en tres etapas como lo muestra la Figura 3.3.



**Fig. 3.3 Etapas de la acción tóxica**

Siendo la etapa de exposición la principal acción tóxica es importante conocer el grado de exposición de los seres vivos a los POC, por lo que se han realizado varios estudios al respecto. Uno de ellos fue desarrollado al sur de España, región en la cual existe una actividad agrícola de gran importancia y, por tanto, una exposición a los POC. Se demostró la presencia de dichos compuestos en suero y tejido adiposo. Éste último actúa como un reservorio que continúa liberando el plaguicida en la sangre después de mucho tiempo de la exposición (Jiménez *et al.*, 2005).

En otro estudio realizado en la frontera de México y Texas se evaluó el grado de exposición a los POC en niños a través de muestras de suelo colectadas en los patios de recreo de diferentes escuelas primarias. Encontrándose aldrín, dieldrín, DDE en concentraciones de 1 a 50 ppb, lo cual nos indica que el suelo puede ser una fuente de exposición vía ingestión y contacto dérmico en los niños (Miersma *et al.*, 2003).

Tanto la etapa toxocinética como la toxodinámica depende de cada individuo, hecho que se muestra en el siguiente estudio; se administró 35mg/día DDT durante 18 meses a personas adultas y no se presentó ningún efecto adverso, sin embargo personas expuestas durante mucho tiempo a cantidades menores a 20 mg/día DDT, tienen cambios en los



niveles de enzimas del hígado en sangre (ATSDR, 2000), hecho que indica que el efecto tóxico está en función de cada individuo, además de la dosis.

### 3.6.1 Evaluación de la toxicidad de los plaguicidas

Se habla de que la exposición al agente tóxico (POC) tiene cierta duración y, en función de dicha duración se establece el tipo de toxicidad: aguda o crónica. En la Tabla 6 se presenta la categoría o tipo de toxicidad, así como la duración de exposición.

**Tabla 6. Tipos de toxicidad**

Tipo de toxicidad	Duración de la exposición
Aguda	< 24 horas
Subaguda	< 30 días
Subcrónica	30 - 90 días
Crónica	> 90 días

A principios del siglo XX se observó que la respuesta obtenida al administrar una droga a un grupo de animales de prueba no era arbitraria, sino que se presentaba conforme a un patrón de distribución normal. Se introdujo entonces el concepto de dosis letal al cincuenta por ciento ( $DL_{50}$ ), a la que se definió como la cantidad mínima de una sustancia que es capaz de matar el 50% de una población de animales de prueba. Las  $DL_{50}$  obtenidas para la sustancia dada, se extrapolan a los humanos y sirve de base para los sistemas de clasificación y toxicidad. En general, la  $DL_{50}$  evalúa la toxicidad aguda (IPCS, 2002).

La evaluación de la toxicidad potencial de los plaguicidas (Tabla 7) para los seres humanos se realiza a partir de datos generados en animales de laboratorio expuestos en condiciones controladas; por lo anterior, se tienen que hacer extrapolaciones y a partir de supuestos que no necesariamente reflejan la realidad, como es el caso de suponer que la sensibilidad a las sustancias es igual entre ellos y que la forma en que afectan las sustancias a los animales es equivalente a como afectarían a los seres humanos (SEDESOL-INE (e), 2000).

La toxicidad crónica valora la acumulación de sustancias químicas, evaluando diversos efectos, siendo los más importantes: el potencial carcinógeno y los efectos sobre el desarrollo, que se refiere a los efectos adversos sobre el organismo en el desarrollo que ocurren en cualquier etapa de la vida del organismo y que pueden sobrevenir por exposición

a agentes químicos antes de la concepción, durante el desarrollo prenatal o después del nacimiento hasta el momento de la pubertad. Otros efectos importantes son los teratogénicos, que son los efectos inducidos durante el desarrollo embrionario, entre la concepción y el nacimiento; los efectos en la reproducción, incluyéndose alteraciones sobre el aparato reproductor femenino y/o masculino por exposición a dichos agentes químicos (Klaassen *et al.*, 1986).

**Tabla 7. Pruebas de toxicidad de los plaguicidas  
(SEDESOL-INE (d), 1999)**

<b>Categoría</b>	<b>Pruebas</b>
<b>Agudas</b>	<b>Toxicidad aguda oral en ratas</b> <b>Toxicidad aguda dérmica</b> <b>Toxicidad aguda inhalatoria en rata</b> <b>Irritación primaria en ojos en conejos</b> <b>Irritación primaria dérmica</b> <b>Sensibilidad dérmica</b> <b>Neurotoxicidad aguda retardada en gallina</b>
<b>Crónicas</b>	<b>Alimentación crónica en dos especies, roedores y no roedores</b> <b>Carcinogenicidad en dos especies, rata y ratón de preferencia</b> <b>Teratogenicidad en dos especies</b> <b>Reproducción, dos generaciones</b> <b>Mutagenicidad:</b> <b>Mutaciones génicas</b> <b>Aberraciones cromosómicas</b> <b>Otros efectos genotóxicos</b>
<b>Subcrónicas</b>	<b>Alimentación por 90 días en roedores y no roedores</b>
<b>Especiales</b>	<b>Metabolismo general</b>

### **3.6.2 Toxocinética de los plaguicidas organoclorados**

Una vez que el individuo entra en contacto o se expone a los POC sobreviene la etapa toxocinética, en otras palabras, el movimiento o traslado de los POC dentro del organismo del sujeto y que comprende los procesos de absorción, metabolismo, distribución y eliminación.

### **3.6.2.1 Absorción de los plaguicidas organoclorados**

Los POC se absorben por diferentes vías tales como la piel, respiratoria y digestiva. La absorción dérmica es variable dependiendo del plaguicida; por ejemplo, es muy baja en el caso del DDT y muy alta en el dieldrín (Ferrer, 2003). El hexaclorociclohexano, incluyendo el lindano, los ciclodiénicos (aldrín, dieldrín, endrín, clordano, heptacloro) y el endosulfán son altamente absorbidos a través de la piel, mientras que la absorción cutánea del DDT, dicofol, toxafeno y mirex es considerablemente menor. El lindano tiene una tasa de absorción dérmica documentada de 9.3% y es absorbido con mayor eficiencia a través de la piel lacerada. La grasa y los disolventes de grasa aumentan la absorción gastrointestinal y probablemente dérmica de los POC. Aunque la mayoría de los POC sólidos no son altamente volátiles, los POC en aerosol o las partículas de polvo atrapadas en la mucosa respiratoria y posteriormente ingeridas, pueden conducir a una absorción gastrointestinal de importancia (ATSDR, 2000 y CICOPALFEST, 1998).

### **3.6.2.2 Distribución de los plaguicidas organoclorados**

La distribución metabólica de los POC es muy ineficiente provocando con ello la pobre detoxificación. Tal es el caso del DDT y DDE, del isómero beta del hexaclorociclohexano, del dieldrín, del epóxido de heptacloro y del mirex, cuya distribución tiende a ser lenta y debido a su intensa lipofilia, los hace muy afines a los tejidos grasos donde tienden a acumularse en proporción inversa al grado de biotransformación orgánica y de excreción. Además del tejido adiposo, se concentran en otros tejidos ricos en grasas neutras como la glándula adrenal, manifestando además un efecto estrogénico (ATSDR, 2000; Ferrer, 2003).

### **3.6.2.3 Metabolismo de los plaguicidas organoclorados**

Los procesos de biotransformación son diferentes según la familia química. Algunos se transforman en derivados tóxicos liposolubles como es el caso del DDT cuyos metabolitos DDE, DDD son muy lipofílicos y acumulables. Otros derivados del clorobenceno dan lugar a productos ácidos hidrosolubles que se eliminan por orina. Los derivados del lindano se transforman en compuestos epóxidos, más tóxicos, antes de hidroxilarse, igual que los derivados del ciclohexano (Ferrer, 2003).

En la Figura 3.4 se ilustra el metabolismo del aldrín y se observa que en los mamíferos se presentan dos rutas metabólicas principales (ATSDR, 2000).

- 1) Oxidación directa por citocromo oxidasa, resultando en 9-hidroxiieldrín
- 2) La apertura del anillo epóxido por epóxido hidratasa, resultando en 6,7-trans-dihidroxiidihidroaldrín

A su vez, el 6,7-trans-dihidroxiidihidroaldrín puede ser además oxidado a ácido aldrín dicarboxílico o conjugarse al ácido glucurónico (ATSDR, 2000).

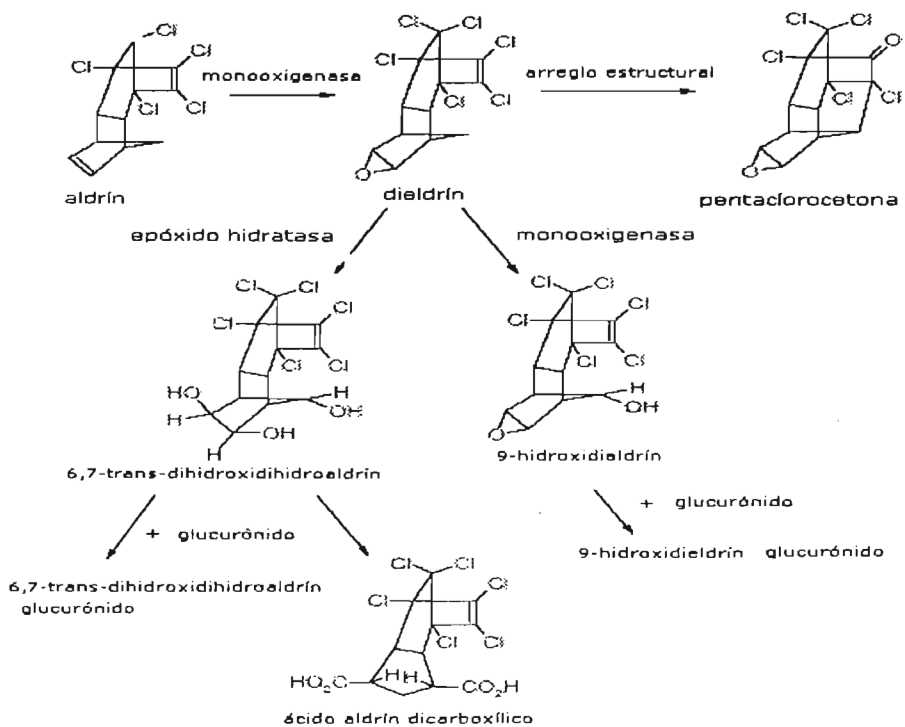


Fig. 3.4 Metabolismo del aldrín (ATSDR, 2000)

### 3.6.2.4 Eliminación de los plaguicidas organoclorados

La eliminación metabólica rápida del lindano, metoxicloro, endrín, clorobencilato, dicofol, toxafeno, pertano y endosulfán reduce la probabilidad de que estos POC sean detectados como residuos en la grasa corporal, sangre o leche. La ruta principal de excreción es la biliar, aunque casi todos los POC producen metabolitos urinarios medibles. Desafortunadamente, el intestino reabsorbe con eficiencia muchos de los POC sin metabolizar (circulación enterohepática), lo cual retarda substancialmente la excreción fecal (ATSDR, 2000).

### **3.6.3 Toxodinámica de los plaguicidas organoclorados**

Las respuestas toxicológicas provocadas por sustancias químicas en los seres vivos son iniciadas por interacciones moleculares de las mismas con las células, los tejidos u otros componentes del organismo. En otras palabras, la toxodinámica describe lo que la sustancia hace en contra del organismo. El blanco de la toxicidad de los POC es el sistema nervioso, ya que actúan cambiando las propiedades electrofisiológicas y enzimáticas de las membranas de la célula nerviosa, sobre todo a nivel axonal. Producen un cambio en la cinética del flujo de iones  $\text{Na}^+$  y  $\text{K}^+$  a través de la membrana así como alteraciones del ion  $\text{Ca}^{++}$  y de la actividad Ca-ATPasa y fosfoquinasa. El DDT y sus análogos actúan particularmente en el axón nervioso, prolongando la apertura del canal del sodio. Los ciclodienos, mirex y lindano parecen actuar en las terminales presinápticas. El lindano actúa también sobre el receptor GABA (Ferrer, 2003). Por otro lado, los POC no son inhibidores de la colinesterasa. Los niveles elevados de algunos POC, en especial DDT, DDE y ciclodienos, han demostrado inducir las enzimas microsomales hepáticas que metabolizan medicamentos. Esto tiende a acelerar la excreción de los mismos POC, pero también puede estimular la biotransformación de sustancias naturales críticas, tales como hormonas esteroideas y medicamentos, lo que ocasionalmente obliga a la reevaluación de la dosificación en personas expuestas a los POC.

### **3.6.4 Efectos tóxicos por plaguicidas organoclorados**

Los efectos en la salud provocados por la exposición a los POC van a depender de muchos factores, como la dosis, el tiempo de exposición, tipo de POC, la ruta o vía de exposición y características generales como edad, género, estilo de vida y estado de salud.

La acción tóxica principal de los POC se dirige al sistema nervioso, en donde estos compuestos inducen a un estado de sobre-excitación en el cerebro. Este efecto se manifiesta principalmente en convulsiones.

Debido a que el hígado es el órgano más sensible a la toxicidad de los POC, (ya que estos provocan una inducción enzimática ocasionando un aumento de la actividad de las enzimas del hígado como la fosfatasa alcalina, alanina y aspartato aminotransferasa, disminución de las proteínas séricas, aumento en el contenido de CYP 450, hiperplasia y áreas de necrosis en el hígado), se realizó un estudio con animales en donde la exposición crónica y aguda del lindano demostró efectos neurológicos y hepáticos. Estudios *in vitro* indican que las enzimas del CYP 450 de hígado y cerebro están involucradas en el metabolismo y acumulación del lindano. Altas concentraciones de éste en el cerebro se han relacionado a efectos neurotóxicos, independientemente de que el mecanismo de acción no se tenga bien definido, se sugiere que el receptor GABA es el principal blanco del lindano (Parmar *et al.*, 2003).

Otros estudios toxicológicos y reproductivos han revelado que la mujer embarazada y el feto son especialmente vulnerables a la acción tóxica de los POC, ya que pueden ser almacenados en el cuerpo de la madre y transferidos prenatalmente al feto en desarrollo vía placenta sin ningún problema y distribuidos por simple difusión, provocando durante el embarazo un aumento en el riesgo de aborto, parto prematuro, disminución en el crecimiento del feto y malformaciones menores o, postnatalmente, desde la leche de la madre al recién nacido. Es por ello que la exposición de la mujer es de gran interés. Dado que la placenta provee información del grado de impregnación maternal a los POC y el grado de exposición del feto. En Murcia, España, durante los años 1998 al 2000, se realizó un estudio en mujeres embarazadas expuestas al DDT y HCH, utilizándose 102 placentas que fueron analizadas por CG/DCE y su posterior confirmación por CG/EM. Como son pocos los estudios realizados en este tejido y no se pudieron hacer comparaciones, los resultados obtenidos deducen que la concentración en ng/g de los POC encontrados en placenta, sigue un patrón similar a aquellos encontrados por otros autores en otros tejidos (Falcón *et al.*, 2004).

Además, los efectos reproductivos de los POC en animales experimentales, se reflejan en una disminución de la fertilidad, provocado por una disminución en la cantidad de espermatozoides, deformación de células germinales, disminución del peso de vesículas germinales y próstata (Jiménez *et al.*, 2005; Toft *et al.*, 2004).

En Canadá se han realizado estudios que sugieren que el sistema inmune es uno de los sitios más sensibles a los POC, al dañar la inmunidad innata, humoral y celular de las marranas utilizadas en el experimento. Se observó que la exposición gestacional y lactante de una mezcla de los POC a una dosis de 100 µg/kg de peso corporal/día altera la actividad del sistema inmune en diferentes aspectos. Los resultados muestran que la exposición a POC durante el desarrollo, aumenta la actividad fagocítica de células polimorfonucleares, la respuesta proliferativa de células T a cambios mitogénicos y una disminución en la respuesta humoral (Bilrha *et al.*, 2004).

Durante las décadas pasadas numerosos estudios se han realizado en diferentes países sobre la contaminación de los POC en leche materna. Debido que China produjo grandes cantidades de HCH y DDT, que utilizó en sus campos de agricultura, se decidió en el 2002 realizar un estudio para determinar las concentraciones de los POC en leche materna para evaluar el riesgo de infantes. Utilizando la CG/EM se detectaron los POC en concentraciones de ng/g en todas las muestras de leche materna analizadas. Lo anterior indica que la abundancia de estos contaminantes en la leche materna puede afectar adversamente el sistema reproductivo de los niños chinos (Kunisue *et al.*, 2004).

El cáncer de seno es responsable de la mayoría de las muertes de mujeres en países industrializados, estimándose que cerca del 40% de todos los cánceres en mujeres son hormonalmente mediados, por lo que los niveles de estrógenos y andrógenos juegan un papel crítico en el desarrollo de cáncer de seno. Al evaluar la asociación entre la concentración en tejido adiposo de seno de diferentes xenoestrógenos organoclorados y el riesgo de cáncer de seno, se ha encontrado que mujeres con cáncer de seno tienen niveles elevados de estos plaguicidas. Debido a lo anterior, recientemente ha habido considerable interés en la interacción de los POC con receptores endocrinos, en particular los receptores de estrógeno y andrógeno. Estudios *in vitro* y experimentos con animales han apoyado el punto que sostiene que la función del sistema endocrino podría verse alterada por estas interacciones (Lemaire *et al.*, 2004). Esto a su vez podría alterar el desarrollo y éxito

reproductivo tanto de los animales como de los humanos. Además, algunos POC podrían inhibir la secreción de leche y podrían también ser tóxicos para el desarrollo (Rogan, 1996).

En la década pasada, los POC han sido identificados como xenoestrogenos, ya que tienen la capacidad de modular los procesos regulados hormonalmente e inducir cambios en factores de crecimiento que pueden ser responsables del efecto inmunotóxico, neurotóxico, teratogénico y cancerígeno. Estos contaminantes ambientales actúan imitando o inhibiendo la acción de las hormonas endógenas, modulando la producción de hormonas endógenas o alterando el receptor hormonal. Debido a la habilidad de estos compuestos químicos para interferir con el sistema endocrino, se conocen como disruptores endocrinos. Cómo es que los xenoestrógenos organoclorados participan en la carcinogénesis, no es conocido en detalle. Algunos de ellos son capaces de inducir enzimas CYP 450 y alterar la hidroxilación, que es una vía de metabolismo de estrógenos endógenos. Otros POC tienen una estructura tridimensional común a los estrógenos que facilita que se enlacen con el receptor estrógeno. Por ejemplo, el dieldrín se enlaza al receptor estrógeno y estimula cáncer en células de crecimiento (Starek, 2003).

El potencial antiandrogénico del DDT, DDE y metoxicloro ha sido evidenciado en estudios en animales, demostrando la habilidad de los POC para alterar el proceso de regulación andrógena *in vitro* (Bisson y Hontela, 2002). Ensayos *in vitro* e *in vivo* han demostrado que el DDT y sus metabolitos son capaces de inducir daño al ADN (Yáñez *et al.*, 2004). La toxicidad del endosulfán es induciendo daño oxidativo vía generación especies reactivas de oxígeno (ERO) y subsecuente inhibición respiratoria (Ho-Yong *et al.*, 2004), la neurotoxicidad y el potencial disruptor endocrino del endosulfán fue demostrado también en animales experimentales y ensayos *in vitro* (Bisson *et al.*, 2002).

### **3.7 Toxicidad de los plaguicidas organoclorados en el ambiente**

El uso de los POC de diferente naturaleza química para proteger cosechas de vegetales, frutas, maíz, etc, por todo el mundo, puede causar efectos adversos sobre las diferentes formas de vida en los ecosistemas y esto dependerá del grado de sensibilidad de los organismos en cuestión y del plaguicida.



Los POC representan la clase de compuestos que, además de sus beneficios, también presentan un gran número de efectos indeseables al medio ambiente. Estos efectos adversos se pueden clasificar como primarios o secundarios (CICOPLAFEST, 1998).

- 1) Efectos primarios: al matar o interferir con procesos biológicos de organismos no blanco de su acción, reduciendo la diversidad de especies y el tamaño de las poblaciones. Los impactos directos comprenden una variedad de efectos agudos o inmediatos, hasta efectos tóxicos subcrónicos o crónicos, que incluyen los producidos por su acumulación a través de las cadenas alimentarias.
- 2) Efectos secundarios: la biodiversidad se ve afectada, al reducirse una gran variedad de plantas, insectos y hongos, que trae como consecuencia una disminución en el número de aves y mamíferos (SEDESOL-INE (e), 2000).

### **3.7.1 Evaluación de la toxicidad ambiental de los plaguicidas organoclorados**

En el caso de las pruebas ecotoxicológicas, sus limitaciones son más grandes si se toma en cuenta la gran diversidad biológica que existe en la naturaleza y la importancia de las interrelaciones entre los distintos elementos que conforman los ecosistemas, lo cual no puede ser reproducido en el laboratorio por lo que las pruebas se realizan en algunas especies acuáticas y terrestres en condiciones limitadas de exposición, de ahí que, al igual que en el caso de la evaluación toxicológica para el humano, se requieran realizar extrapolaciones, en las que se supone que los efectos observados en los organismos estudiados ocurren también en otros, por lo que se crean incertidumbres (SEDESOL-INE (e), 2000).

Para evaluar el riesgo derivado de la utilización de los plaguicidas, no basta contar con los resultados de estudios que informan sobre sus posibles efectos y las dosis en las que estos se producen (relación dosis-efecto), sino que se necesita conocer o calcular la exposición potencial real que puede ocurrir a lo largo de su ciclo de vida en los lugares en los que se manejan (SEDESOL-INE (f), 1999). Los POC han sido sobresalientes en China a partir de 1983 ya que han sido encontrados en el ambiente de dicho país. En los últimos años, los plaguicidas organofosforados han ido sustituyendo paulatinamente a los organoclorados debido a que estos últimos tienden a ser muy persistentes en el ambiente y a acumularse a lo largo de la cadena alimenticia. Es por ello que se realizó un estudio en el

estuario del río Juliong, el segundo más largo ubicado en la provincia Fujian de China (Zulin *et al.*, 2002), que tuvo por objetivo enfocar la distribución y características de los POC (además de los organofosforados), calculando la cantidad de estos compuestos y así evaluar el riesgo para el estuario del río Juliong. Las muestras para el estudio fueron colectadas en el río tomando volúmenes de 1 litro, además de que se determinaron variables como conductividad, temperatura y profundidad de muestreo. Posteriormente, llevaron a cabo la extracción de la muestra así como la concentración de la misma para, finalmente, realizar el análisis cuantitativo a través de cromatografía de gases con detectores acoplados de fotometría de flama y de microceldas de captura de electrones.

El intervalo de plaguicidas organoclorados encontrado fue de 115.4 a 414.7 ng/L. Para los hexaclorociclohexanos (HCH) ( $HCH_T = \alpha\text{-HCH} + \beta\text{-HCH} + \delta\text{-HCH} + \gamma\text{-HCH}$ ), los DDT totales ( $DDT_T = DDT + DDD + DDE$ ) y los endosulfán (Endosulfán = Endosulfán I + Endosulfán II + Sulfato de endosulfán), los intervalos son: 31.95 a 129.8 ng/L, 19.24 a 96.64 ng/L, 7.26 a 36.92 ng/L, respectivamente, en el agua del estuario del río Juliong.

Con base a los datos anteriores, calcularon el flujo de los POC en el río obteniendo como resultado 27.8 toneladas/año; de la misma manera, calcularon la calidad del agua encontrando que ésta era satisfactoria dada la baja cantidad de contaminantes. Sin embargo, aunque las cantidades son pequeñas, no se debe pasar por alto su presencia, ya que se pone en clara evidencia la utilización de estos productos a pesar del conocimiento de su gran peligrosidad para el medio ambiente.

### **3.7.2 Efectos de los plaguicidas organoclorados sobre la vida acuática**

La vida acuática está constituida por una gran diversidad de organismos, los cuales se pueden agrupar en: fitoplancton, zooplancton y macroorganismos. El efecto tóxico más importante para estos organismos es la bioacumulación. Se ha determinado que el fitoplancton es capaz de depurar su medio a un grado tal que las concentraciones de plaguicidas en agua pueden disminuir hasta cientos de veces en un lapso de 3 horas. El zooplancton es 1000 veces más sensible que el fitoplancton, en especial las larvas de insectos y crustáceos cuyas poblaciones pueden verse seriamente afectadas. Con respecto a los macroorganismos, en especial los peces, se ha visto que los plaguicidas son capaces de causar serios daños a estas poblaciones; los mecanismos de toxicidad son muy variados,

algunos pueden causar hipoxia al disminuir la concentración de oxígeno en el agua o dañar las branquias y también son capaces de modificar el metabolismo de los peces e inclusive causar necrosis. Además, se ha determinado que los peces acumulan gran cantidad de plaguicidas en sus tejidos. El DDT es muy tóxico para peces, ya que su CL<sub>50</sub> es de 1.5 mg/L (CICOPLAFEST, 1998).

Se realizó un estudio en los estados de Tamaulipas, Veracruz, Tabasco y Campeche durante 1989 a 1990, para conocer los patrones de uso y los niveles alcanzados en el ambiente en relación con los POC. El objetivo principal fue asignar un valor relativo de riesgo ambiental (VRRRA) al lindano y otros plaguicidas basándose en sus características toxicológicas, persistencia en el medio acuático y volumen de uso (Benítez y Bárcenas, 1996). En la Tabla 8 aparece la concentración letal 50 (CL<sub>50</sub>) de lindano para una variedad de organismos de prueba, considerando que su persistencia en el ambiente o vida media es de 84 semanas.

**Tabla 8. CL<sub>50</sub> del lindano en organismos de prueba  
(Benítez y Bárcenas, 1996)**

Organismo de prueba	Concentración letal 50 (CL <sub>50</sub> )
	mg/kg
<i>Daphnia sp</i>	0.4600
<i>Oncorhynchus mykiss</i>	0.0860
<i>Pimephales proelas</i>	0.0860
<i>Ictalurus punctatus</i>	0.0490
<i>Lepomis macrochirus</i>	0.6800

En general, se ha demostrado que los POC que tengan un valor de log K<sub>ow</sub> de aproximadamente 7 y no sean biotransformados, tienen alta persistencia y una biomagnificación en peces.

En otro estudio realizado en Egipto en los años 1995 a 1996, residuos de diferentes POC fueron evaluados en agua de lluvia, sedimentos y agua subterránea (Ver Tabla 9). La concentración total de los POC en agua de lluvia fue de 4.7 y 10.6 µg/L para los años 1995 y 1996, respectivamente, en suelo se encontró 9.5 µg/kg a 5 cm, a 50cm 8 µg/kg y en las muestras colectadas a 1 metro de profundidad no se detectaron los plaguicidas y las concentraciones en agua subterránea alcanzaron 5 µg/L de los POC totales (Ahmed *et al*, 1998).

**Tabla 9. Residuos de plaguicidas organoclorados detectados en diferentes matrices\*( $\mu\text{L}^{-1}$ )**  
(Ahmed et al, 1998)

Matriz	Lindano	Heptacloro	Épóxido Heptacloro	Aldrín	Dieldrín	Endrín	DDT	Nivel total
Suelo (5 cm profundidad)	2.30	2.70	1.80	nd	0.30	1.00	1.40	9.50
Suelo (50 cm profundidad)	1.20	2.90	1.17	nd	1.70	nd	1.00	7.97
Suelo (100 cm profundidad)	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	-----
Agua subterránea	0.90	2.20	0.80	nd	nd	nd	1.10	5.00
Agua de lluvia 1995	nd	3.40	0.35	nd	0.008	0.09	0.89	4.738
Agua de lluvia 1996	nd	3.10	2.70	1.70	nd	nd	3.10	10.60

\*Promedio de tres determinaciones

nd: no detectable

### 3.7.3 Efectos de los plaguicidas organoclorados sobre aves y mamíferos

Los efectos de los POC sobre las aves son variados, se ha determinado que la exposición a los POC puede causar desde daños sistémicos hasta la mortalidad. La mayor parte de los estudios sobre los efectos de plaguicidas en aves, se ha enfocado a determinar daños reproductivos encontrando entre otros: desarrollo anormal de órganos reproductivos, disminución de la fecundidad o adelgazamiento del cascarón del huevo. También se ha reportado daño en otros órganos o sistemas, como por ejemplo: daños hormonales como el incremento en los niveles de la hormona tiroidea; también se han visto reacciones a nivel inmunológico donde se presentan reacciones autoinmunes (CICOPLAFEST, 1998).

Las corrientes oceánicas, las desembocaduras de los ríos y las ondas frías transportan a los plaguicidas organoclorados hacia las regiones árticas, por lo que, se realizó un estudio en el cual se tomó como blanco una especie animal característica del Ártico, los osos polares *Ursus maritimus*, para evaluar la presencia de los POC (Lie et al., 2003).

La presencia y concentración de los POC estará en función de la especie, así como de su edad, sexo, hábitos alimenticios y, desde luego, su capacidad para metabolizar los plaguicidas; por otro lado, mencionan que el análisis fue llevado a cabo en muestras de sangre de osos polares (hembras adultas) de las regiones de Svalbard, Franz Josef, Mar Kara, Mar del Este Siberiano y el Mar Chukchi, con el objeto de encontrar los POC:

hexaclorobenceno (HCB), oxiclordano, trans-nonacloro,  $\alpha$  y  $\beta$ -hexaclorociclohexano (HCH's) y 4,4'-DDE.

Se tomaron muestras de sangre de 90 hembras adultas, entre el periodo de marzo a mayo de 1987 a 1995. Después, a la muestra se le realizó una centrifugación y separación del plasma, un proceso de homogenización, de extracción y finalmente el análisis cuantitativo por cromatografía de gases con un detector de captura de electrones. Fue entonces que reportaron los resultados mostrados en la Tabla 10 y que corresponden a la cantidad de plaguicidas encontrados en los osos polares de cada región muestreada.

**Tabla 10. Plaguicidas organoclorados en sangre de osas polares en regiones específicas del Ártico (Lie et al., 2003)**

Región	Compuesto (ng/g) en base a grasa					
	HCB	Oxiclordano	Trans-nonacloro	$\alpha$ -HCH	$\beta$ -HCH	p,p'-DDE
Svalbard	125	1234	97	52	142	58
Franz Josef	224	2966	200	58	158	84
Mar Kara	261	2536	204	35	260	94
Mar del Este	188	2739	137	109	297	38
Siberiano						
Mar Chukchi	237	2112	109	186	393	19

De estos datos se desprende, que la variación geográfica de los niveles de los POC pudiera obedecer a las diferencias regionales de las fuentes de contaminación, así como a los diferentes hábitos de alimentación en las regiones en estudio. La cantidad de plaguicidas encontrados en los osos sugiere que en el Ártico Ruso del oeste (región que incluye todos los lugares de muestreo) existe una importante fuente de contaminación o que, por otro lado, es el destino final de estos compuestos, usados en otra zona del planeta.

### 3.7.4 Efectos adversos de los plaguicidas organoclorados en insectos

Los POC están diseñados para controlar muchos insectos nocivos para los cultivos; sin embargo, hay especies de insectos que son benéficos para el ser humano y cuyas poblaciones son afectadas debido al uso indiscriminado de plaguicidas. Un ejemplo de estos son las abejas cuyo papel como polinizadores son importantes tanto para la diversidad silvestre como para la actividad económica. Los artrópodos también son insectos benéficos.

Dentro de este grupo se destacan las arañas, las cuales juegan un papel principal como controladores naturales de las poblaciones de insectos (CICOPLAFEST, 1998).

### **3.8 Métodos analíticos para la determinación de plaguicidas organoclorados**

El propósito de este apartado es mencionar los métodos analíticos que están disponibles para detectar, medir y evaluar los POC, sus metabolitos en sangre, tejidos del cuerpo, leche materna, orina, comida, heces fecales y otros biomarcadores de exposición a estos plaguicidas.

Los niveles en tejido adiposo han sido preferentemente usados como indicador de exposición humana a los POC, así como los niveles en suero se han adoptado en estudios epidemiológicos como una alternativa más práctica y menos dañina (Jiménez *et al.*, 2005). Los métodos más utilizados para determinar los POC en aire, agua y suelo involucran la separación por cromatografía de gases con detector de captura de electrones (Golfinopoulos *et al.*, 2003; Quayle *et al.*, 1997), detector de conductividad eléctrica, acoplamiento a la espectrometría de masas (CG/EM) y al infrarrojo con transformada de Fourier (CG/FTIR); este último método es el menos confiable de todos, debido a que los plaguicidas organoclorados son débiles absorbentes de la energía infrarroja.

El uso de cromatografía de gases con detector de captura de electrones para la detección de los POC es el más común debido a su alta resolución y buena sensibilidad en el intervalo de nanogramos (Fatoki y Awofolu, 2003). Otras ventajas de este detector incluyen un costo pequeño de operación y el hecho que requiere menos habilidad técnica para obtener resultados confiables. Sin embargo, cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas es también ampliamente empleado para la determinación de los POC en matrices complejas. Éste tiene mejor resolución y podría dar mayor sensibilidad que el método de cromatografía de gases (Fatoki y Awofolu, 2003).

## **Capítulo IV**

#### **4.1 Los plaguicidas en México**

Desde tiempos ancestrales México es un país agrícola dado que se encuentra localizado en un suelo generoso que trae como resultado la cantidad de productos que produce el agro mexicano. La agricultura tiene que enfrentar problemas derivados del clima, de carácter económico y de infraestructura y a problemas de plagas, es por ello que México es un gran consumidor de plaguicidas adoptando irremediamente todos los problemas que acarrea el uso de los mismos. En suma, es necesaria la existencia de un aparato jurídico eficiente que brinde protección y respaldo a las personas para tener la facultad de tomar acción si es amenazada su integridad por parte de estos productos y de aquellos individuos que los utilicen de manera irracional y descuidada.

#### **4.2 Los plaguicidas organoclorados en México**

El uso de los POC en México, es principalmente en la agricultura; sin embargo, suelen utilizarse también para el control de enfermedades transmitidas por organismos tales como los piojos. No obstante, el uso es desmedido e irracional y, para establecer un sistema jurídico, es necesario tener bases que den testimonio de la presencia de estos contaminantes en el país. Para ello, a continuación se presenta un breve panorama de cómo estos compuestos están presentes y como es que se han evaluado.

En 1998 en el estado de San Luis Potosí, se realizó un estudio *in vitro* usando células mononucleares periféricas sanguíneas e *in vivo* en mujeres expuestas al DDT y sus metabolitos para determinar su genotoxicidad (Yáñez *et al.*, 2004).

El daño en ADN fue evaluado por un ensayo cometa y citometría de flujo. Estos ensayos demostraron que el DDT y sus metabolitos son capaces de inducir daño al ADN en células mononucleares periféricas sanguíneas *in vitro*, en una concentración de 80 y 100 µg/mL, lo que se confirmó al observarse daño en el ADN por el ensayo cometa *in vivo* en mujeres crónicamente expuestas al DDT. Los resultados obtenidos sugieren que estas sustancias pueden tener un efecto tóxico en el sistema inmune (Yáñez *et al.*, 2004).

En el estado de Veracruz, se han realizado diferentes estudios para determinar las concentraciones de los POC en tejido adiposo (Waliszewski *et al.*, 1998), leche materna (Pardío *et al.*, 2003) y sangre (Waliszewski *et al.*, 1999) en los habitantes de dicho estado. Durante los años 1988 a 1997 se determinó la concentración de plaguicidas organoclorados en tejido adiposo humano y se observó que el DDT fue el pesticida predominante y su metabolito el DDE fue el que se encontraba en mayor concentración (Waliszewski *et al.*, 1998).

Además se observó una alta concentración de los POC en leche materna, por lo que el grado de exposición de los infantes alcanza un valor de 58.582 µg/kg peso cuerpo/día que indica un riesgo en la salud de los mismos (Pardío *et al.*, 2003), pero el nivel de exposición más alto ha sido encontrado en muestras de sangre en trabajadores que rociaron el DDT en los programas de control de malaria (Yáñez *et al.*, 2004).

También otro estudio en Veracruz indica que el lindano y sus isómeros (Tabla 11) al ser absorbidos por mujeres embarazadas, atraviesan la barrera placentaria y forman un equilibrio entre el organismo materno y el feto (Waliszewski *et al.*, 2000).

**Tabla 11. Comparación de la frecuencia y mediana en muestras de tejido adiposo materno, suero sanguíneo materno y cordón umbilical en 64 habitantes de Veracruz 1997 a 1998 (Waliszewski *et al.*, 2000)**

Isómero	Frecuencia (%)	Mediana (mg/kg en base a grasa)
$\alpha$ -HCH		
Adiposo	36	0
Suero	14	0
Cordón umbilical	14	0.11
$\beta$ -HCH		
Adiposo	100	0.16
Suero	72	0.16
Cordón umbilical	61	0.01
$\gamma$ -HCH		
Adiposo	63	0
Suero	25	0
Cordón umbilical	14	0.12



Para contar con una perspectiva acerca de los niveles de  $\beta$ -HCH respecto a diferentes países, se construyó la Tabla 12 en la cual se observa que los niveles de  $\beta$ -HCH en México se encuentran entre los más bajos pero que no por ello, se debe perder cuidado.

**Tabla 12. Comparación entre países de los niveles de  $\beta$ -HCH en tejido adiposo humano (Waliszewski *et al.*, 2000)**

País	Niveles de $\beta$ -HCH en tejido adiposo humano (mg/kg en base a grasa)
Kenia (1992)	0.03
Polonia (1994)	0.23
Italia (1995)	0.21
España (1995)	1.53
Irán (1995)	0.73
Groenlandia (1999)	0.11
México (1989)	0.16

Los resultados obtenidos muestran la necesidad de implementar un seguimiento anual para los POC en estas matrices de estudio, así como prevenir el riesgo en la salud humana debido a las propiedades acumulativas de los POC en el tejido graso humano.

En recientes años, la actividad de disruptor endocrino reportada para estos plaguicidas induce a tener un mejor entendimiento de la exposición de los infantes a ellos (Botella *et al.*, 2004; Falcón *et al.*, 2004; Lemaire *et al.*, 2004).

Plaguicidas persistentes con actividad estrogénica y antiandrogénica, tales como el DDT y sus metabolitos fueron usados ampliamente en campos de vegetales en Baja California Sur, antes de que su uso fuera oficialmente prohibido durante 1970 a 1980. Y se cree que ellos aún están siendo usados para rociar los campos de cultivo, dado que la disminución de la población de pájaros esta asociada con un aumento en el uso de plaguicidas para el control de insectos en ambientes urbanos y agrícolas.

A raíz de lo anterior, en Baja California Sur, se realizó el primer estudio del estado actual de contaminación de pájaros por los POC usando dos diferentes especies (palomas y gorriones) con diferentes hábitos alimenticios. Se encontró que los niveles entre ambas especies son diferentes; en palomas, la concentración fue de 34 ng/g para DDE y 1.4 ng/g para DDT y, en gorriones el nivel de DDT fue de 0.5 ng/g y DDE fue de 3699 ng/g. Esta

diferencia en los niveles de los POC se puede entender, ya que estos pájaros pueden tener diferente metabolismo, microhábitat y alimentación. Pero los altos niveles de DDE encontrados en gorriones sugieren que el DDE está aún presente en el área de estudio en altas concentraciones (Jiménez *et al.*, 2005).

Siendo difícil asegurar los efectos del DDE en la población de especies estudiadas debido a que no hay estudios previos sobre los POC en estas especies, puede mencionarse que son necesarios más estudios para determinar el grado al cual los POC están afectando a los pájaros en áreas de agricultura de Baja California Sur (Jiménez *et al.*, 2005).

En la península de Baja California existe una gran diversidad de especies en el ecosistema marino que ahí existe. Las lagunas costeras de Baja California juegan un papel importante en la alimentación y desarrollo de tortugas marinas; un dato importante es que cinco de las siete especies que existen en el mundo de tortugas habitan este lugar: *Chelonia mydas agassizii*, *Caretta caretta*, *Lepidochelys olivacea*, *Eretmochelys imbricata* y *Dermochelys coriacea*. Antes de 1983 no se contaba con información sobre el rastreo de residuos de contaminantes organoclorados en tortugas marinas, pero sí con publicaciones que reportaban la muerte de estos animales sin causa conocida. Se realizó un estudio en la península de Baja California con el objeto de determinar la posible existencia de residuos organoclorados en tortugas marinas (Gardner *et al.*, 2003). Para ello, se tomaron muestras de tejido del hígado, páncreas, músculo adiposo y pectoral de tortugas *Chelonia mydas agassizii*, *Caretta caretta* y *Lepidochelys olivacea* y su posterior determinación por cromatografía de gases con un detector acoplado de micro captura de electrones. Donde se observó que los niveles de los POC son bajos, lo que se podría atribuir a los hábitos alimenticios de las especies tomadas para el estudio ya que éstas son herbívoras o a que la zona no es industrializada. Más sin embargo, la poca dimensión de estos resultados no debe causar olvido hacia el problema de la contaminación por plaguicidas.

Otro grupo de investigadores realizó estudios sucesivos en el estado de Veracruz, para determinar la presencia y niveles de lindano y otros POC en leche de vaca. Dicho estudio fue realizado entre mayo y diciembre del año 2000, colectando muestras duplicadas de un grupo de 240 vacas provenientes de 3 granjas lecheras ubicadas en Medellín, Paso San Juan y Tlalixcoyan en el estado de Veracruz (Pardío *et al.*, 2003). La Tabla 13 muestra los niveles de los isómeros del lindano encontrados en la leche de vaca de las tres localidades mencionadas.

**Tabla 13. Niveles de isómeros de lindano encontrados en leche de vaca en tres localidades de Veracruz entre mayo y diciembre del 2000 (mg/kg) (Pardío et al., 2003)**

Localidad	$\alpha$ -HCH	$\beta$ -HCH	$\gamma$ -HCH
Medellín	0.013 ± 0.005	0.023 ± 0.030	0.049 ± 0.035
Paso San Juan	0.013 ± 0.009	0.017 ± 0.019	0.022 ± 0.035
Tlalixcoyan	0.031 ± 0.033	0.069 ± 0.029	0.128 ± 0.043

Es así como los autores concluyen que este tipo de productos han tenido un amplio uso en la región y estiman que el consumo anual equivalió a 1740 toneladas de lindano, el cual puede ser transformado al isómero  $\beta$ -lindano que es metabólicamente más estable y susceptible de acumularse en el tejido adiposo del ganado vacuno, ya que su eliminación es más lenta que la de otros isómeros. Finalmente, los autores complementan su estudio con un estimado de la dosis de lindano en las poblaciones de las tres localidades mencionadas en función del consumo de leche diario. Estos datos son mostrados en la Tabla 14.

**Tabla 14. Dosis diaria promedio (ddp) de lindano en niños y adultos de tres localidades de Veracruz entre mayo y diciembre del 2000 ( $\mu\text{g}/\text{día}$ ) por consumo diario de leche de vaca contaminada (Pardío et al., 2003)**

Consumo de leche	Medellín (lindano)	Paso San Juan (lindano)	Tlalixcoyan (lindano)
Adulto (460 mL)	0.992	0.396	2.362
Niño (800 mL)	1.725	0.668	4.108

En los últimos años ha tenido lugar una presión internacional y dentro de los propios países, para mejorar la calidad del agua y el mantenimiento de los ambientes costeros y de los estuarios. Una de las mayores amenazas para las costas alrededor del mundo es la descarga de residuos que contienen altos niveles de contaminantes orgánicos antropogénicos, algunos de los cuales son altamente tóxicos y persistentes además de tener una fuerte tendencia para concentrarse en las cadenas alimenticias marinas.

También, se realizó otro estudio en el año 1989 para determinar los niveles de lindano en las Lagunas del Carmen, Machona y Alvarado, analizando sedimentos y ostión. Aunque los niveles detectados fueron bajos, los autores consideran que pueden estar ocasionando efectos subletales en especies de organismos acuáticos (Díaz y Rueda, 1996).

En la Tabla 15 se muestran las concentraciones promedio de los tres isómeros del lindano para las tres lagunas, en las que el plaguicida con mayor concentración fue el heptacloro (5.19, 2.30, 3.91 ng/g muestra seca, respectivamente), a pesar de que según el Catálogo Oficial de Plaguicidas de México es un plaguicida de uso restringido.

De la misma manera en la Tabla 16 se muestran las concentraciones de los tres isómeros en ostiones provenientes de las tres lagunas, sin embargo, en este caso fue el endosulfán el que alcanzó mayores niveles (14.93, 8.78 y 17.65 ng/g muestra seca, respectivamente).

**Tabla 15. Concentraciones promedio de los isómeros de lindano en sedimentos de las Lagunas del Carmen, Machona y Alvarado, en 1989 (ng/g de muestra seca)**  
(Díaz y Rueda, 1996)

Isómero	Carmen	Machona	Alvarado
$\alpha$ -HCH	0.12	0.09	0.47
$\beta$ -HCH	0.24	0.28	0.85
$\gamma$ -HCH	0.50	0.62	1.86

**Tabla 16. Concentraciones promedio de los isómeros de lindano en *Crasostrea virginica* de las Lagunas del Carmen, Machona y Alvarado, en 1989 (ng/g de muestra seca)**  
(Díaz y Rueda, 1996)

Isómero	Carmen	Machona	Alvarado
$\alpha$ -HCH	1.94	0.31	2.61
$\beta$ -HCH	1.75	1.53	2.73
$\gamma$ -HCH	0.62	0.97	2.08

En México, además de otros usos agrícolas y sanitarios del lindano, también se utiliza para combatir ectoparásitos del ganado que son transmisores de distintas enfermedades que ocasionan la pérdida de peso o afectan la producción lechera (Pardío *et al.*, 2003).

En junio de 1996 en la bahía de Chetumal miles de "Hardhead catfish" (*Arius felis*) murieron, por lo que se procedió a determinar la concentración de los POC. El sedimento de la superficie fue tomado de 17 puntos en el borde entre México y Belice, las muestras fueron analizadas por CG/DCE en donde se encontró que la concentración media total de los POC fue de 6.88ng/g (Noreña *et al.*, 1998).

Durante el lapso de julio 1995 a junio 1996, en la Bahía de Ohuira, localizada en el estado de Sinaloa, se colectó agua superficial, sedimento y camarón los cuales se analizaron por CG/DCE. La concentración de los POC encontrados en agua superficial, sedimento y camarón está dado en la Tabla 17 (Osuna y Rivas, 2002).

En tanto que en la Bahía de Petacalco, Guerrero, los sedimentos fueron colectados durante 1999 en dos diferentes temporadas del año, en las cuales se encontró que la concentración promedio de los POC fue de 1.96 ng/g durante la temporada de calor y 27.43 ng/g en la temporada de lluvia. Se atribuyó esta diferencia en la concentración de los POC a la dinámica ambiental de la región (Leyva *et al.*, 2003).

La región del Soconusco es la más importante área agrícola del estado de Chiapas. El control de plagas de cultivos de mango, café, maíz y papaya, demandan grandes cantidades de agroquímicos, más de 220,000 L y 210 toneladas de plaguicidas son usados anualmente. Los métodos de aplicación de plaguicidas son tan ineficientes que sólo una pequeña parte del producto efectivamente alcanza el blanco, mientras que el resto es llevado por aire y lluvia a contaminar otras tierras y lagos. En el Soconusco hay pocos estudios ambientales que pueden indicar el estado de sus fuentes de agua, además de su importancia ecológica, biológica y socioeconómica. Por ello se decidió evaluar la calidad del agua en el sistema lagunar, de Pozuelos-Murillo que se encuentra ubicado en la región del Soconusco. Se eligieron 10 sitios de muestreo considerando características tales como: profundidad, sitios pesqueros y zonas donde se acumulan los sedimentos. Se midieron parámetros fisicoquímicos y biológicos del agua, encontrándose una deficiencia en el oxígeno disuelto y una alta concentración de materia orgánica que reflejan procesos de eutroficación en algunas áreas del sistema, además los niveles medidos de coliformes fecales están por

encima de los límites establecidos (1000 NMP/100mL) en algunos puntos de muestreo. La cuantificación de los POC se llevó a cabo por CG/DCE y se encontró que los residuos de DDE son de 20 µg/L en agua, mientras que para sedimentos se determinaron 247 ng/g para el DDE y 814 ng/g para endosulfán I. Aunque el índice de calidad del agua encontrado en este estudio se encuentra en niveles aceptables (65-80%) (CNA-SEMARNAT, 1998), es evidente que hay problemas de contaminación en esta región (Hernández *et al.*, 2004). Los POC al ser lipofílicos y tener una degradación química y microbiológica lenta pueden ser concentrados en organismos y biomagnificados a través de la cadena alimenticia

**Tabla 17. Concentración de plaguicidas organoclorados en agua superficial, sedimento y camarón de la bahía de Ohuira (Osuna y Rivas 2002)**

AGUA SUPERFICIAL (µg/L)			
Compuesto	D/A	D (%)	Intervalo de concentración
Aldrín	2/29	6.90	ALD -0.218X10 <sup>-3</sup>
Lindano	5/29	17.94	0.020-
δHCH	5/29	17.24	ALD -0.150
DDE	3/29	10.34	ALD -0.070
DDT	5/29	17.24	0.020-3.750
Dieldrín	4/29	13.79	0.090-0.270
Endosulfán 1	8/29	27.59	0.010-1.260
Epóxido de Heptacloro	6/29	20.69	0.020-0.230
Heptacloro	3/29	10.34	0.010-1.480
SEDIMENTO (µg/g)			
δHCH	1/30	3	0.011-1.19
DDE	1/30	3	0.012-0.123
DDT	1/30	3	ALD -0.026
Endosulfán 1	8/15	53	ALD -0.045
Epóxido de Heptacloro	2/30	7	0.020-0.132
Heptacloro	6/30	20	ALD -0.057
CAMARÓN (µg/g)			
Lindano	2/10	20	ALD -0.132
δHCH	3/10	30	0.0488-0.127
DDE	2/10	20	0.019-0.029
Endosulfán 1	6/10	60	0.047-2.005
Epóxido de Heptacloro	1/10	10	ALD -0.058
Heptacloro	4/10	40	0.018-0.127

ALD: Abajo del límite detectable

A: Número de muestras analizadas

D: Número de muestras donde el plaguicida fue detectado

### 4.3 Situación jurídica interna de los plaguicidas

La Ley General de Salud, publicada el primero de julio de 1984 y reformada el 14 de junio de 1991, precisa y reglamenta el derecho a la protección de la salud y establece como materia de salubridad general, entre otras, "la prevención y el control de los efectos nocivos de los factores ambientales en la salud del hombre". Lo anterior tiene una importancia fundamental para el derecho ambiental, porque a través de las disposiciones anteriores, se eleva a un rango constitucional el derecho a un ambiente sano, puesto que no puede concebirse la protección de la salud en un ambiente deteriorado (SEDESOL-INE (g), 1992).

Es así como un grupo de instituciones, cada una dentro de su propia competencia, se han sumado al control y regulación de plaguicidas, también llamada gestión, a través de leyes y reglamentos creadas por ellas mismas dando como resultado un sistema, en el papel, sumamente eficiente. Estas instituciones están señaladas en la Tabla 18.

**Tabla 18. Instituciones de regulación y control de plaguicidas  
(SEDESOL-INE (d), 1999)**

Etapa del plaguicida	Institución responsable
Importación y exportación	SAGARPA, SSA, SEMARNAT
Registro	SSA
Proceso y uso	SSA, SAGARPA, STPS
Almacenamiento	SSA, SCT, STPS
Transporte	SSA, SCT, STPS
Comercialización	SAGARPA, STPS, SSA
Descargas de agua	SEMARNAT, SSA, SEDEMAR
Residuos peligrosos	SEMARNAT, SSA, SCT
Ambiente laboral	STPS, SSA
Salud ocupacional	STPS, SSA
Salud ambiental	SSA
Saneamiento e impacto ambiental	SEMARNAT, SAGARPA

De estas instituciones, una de las que tiene un papel relevante es la SSA dada su misión de proteger la salud de los mexicanos. Esta Secretaría a través de una de sus dependencias la Dirección General de Salud Ambiental se encarga de emisiones y autorizaciones referentes a los plaguicidas. En el mismo sentido, la Secretaría de

Agricultura, Ganadería y Desarrollo Rural se encarga de dictaminar sobre la efectividad biológica de los plaguicidas y establecer los límites máximos de sus residuos y, a través de su Comisión Nacional de Sanidad Agropecuaria, conformada por las direcciones generales de Sanidad Vegetal, Sanidad Animal e Inspección Fitosanitaria y en coordinación con otras autoridades competentes, participa en la expedición del registro de plaguicidas y fertilizantes (SEDESOL-INE (d), 1999).

Por otro lado, existe una cantidad importante de leyes y reglamentos con respecto al manejo de sustancias peligrosas y por ende de plaguicidas, por lo que se hará mención sólo de las más relevantes. Así, por citar un ejemplo, la Ley de Sanidad Fitopecuaria de los Estados Unidos Mexicanos, publicada el trece de diciembre de 1974, señala que la Secretaría de Agricultura y Recursos Hidráulicos se coordinará con la Secretaría de Salud para establecer requisitos que regulen el empleo de plaguicidas que afecten la salud humana (Artículo 35), e indica que los médicos, hospitales y clínicas que atienden casos de intoxicación por plaguicidas, deberán notificarlo a la Secretaría de Salud y a la Secretaría de Agricultura y Recursos Hidráulicos en un plazo no mayor de 24 horas (Artículo 36) y señala que las empresas que formulen, fabriquen, importen o comercien con plaguicidas y sustancias similares, están obligadas a obtener registro y autorización de funcionamientos expedidos por la Secretaría de Agricultura y Recursos Hidráulicos, así como a registrar a los profesionales responsables de su manejo (Artículo 41) (SEDESOL-INE (g), 1992).

La Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente (LGEEPA) desde un punto de vista general, señala la participación de la federación, los estados y municipios en actividades de preservación del equilibrio ecológico y se refiere a los plaguicidas en diversos artículos (SEDESOL-INE (d), 1999) como son los siguientes:

- ✓ Aplicación de instrumentos económicos: Artículo 15 y Artículo 21.
- ✓ Evaluación de impacto ambiental: Artículo 28.
- ✓ Auditorías ambientales: Artículo 38 bis.
- ✓ Contaminación del agua: Artículo 120, fracción III y V y Artículo 122, fracción I y III.
- ✓ Contaminación de suelo: Artículo 134, fracción IV y Artículo 135, fracción IV.
- ✓ Contaminación de flora y fauna: Artículo 80, fracción III y IV.
- ✓ Regulación de actividades relacionadas con plaguicidas, fertilizantes y materiales peligrosos, incluyendo la disposición final de sus residuos, envases y empaques



vacíos, así como los procedimientos para el otorgamiento de las autorizaciones correspondientes: Artículo 143.

- ✓ Emisión de Normas Oficiales Mexicanas en coordinación con SSA, SAGARPA y la Secretaría de Comercio y Fomento Industrial (SECOFI): Artículo 143.
- ✓ Establecimiento de restricciones arancelarias y no arancelarias en coordinación con SSA, SAGAR, y SECOFI: Artículo 144.
- ✓ Restricción a la importación de plaguicidas, fertilizantes y demás materiales peligrosos: Artículo 144.
- ✓ Determinación de usos del suelo para el establecimiento de industrias, comercios y servicios altamente riesgosos: Artículo 145.
- ✓ Clasificación de materiales y actividades altamente riesgosas: Artículo 146.
- ✓ Formulación de estudios de riesgo y programas para la prevención de accidentes: Artículo 147.
- ✓ Establecimiento de zonas intermedias de salvaguarda de Industrias altamente riesgosas: Artículo 148.
- ✓ Clasificación de materiales y residuos de acuerdo a su grado de peligrosidad, características y volúmenes: Artículo 150.
- ✓ Regulación del manejo de materiales y residuos: Artículo 150.
- ✓ Establecimiento de requisitos para el envasado y etiquetado de materiales y residuos peligrosos: Artículo 150.
- ✓ Realización de evaluaciones de riesgo sobre sustancias químicas, así como información sobre contingencias y accidentes: Artículo 150.
- ✓ Responsabilidad del manejo y disposición final de residuos peligrosos: Artículo 151.
- ✓ Acceso a la información: Artículo 159 bis.

La Ley General de Salud (LGS) en su reglamento en Materia de Control Sanitario de Actividades, Establecimientos, Productos y Servicios, establece los lineamientos para el control sanitario y el otorgamiento de permisos, licencias y registros sobre las actividades, establecimientos y productos que manejan plaguicidas, así como también señala las disposiciones sobre la clasificación basada en el riesgo a la salud, etiquetado y envasado además de la elaboración de Normas Oficiales Mexicanas (Anexo III) sobre cualquier fase del ciclo de vida de los plaguicidas así como relativas a las autorizaciones para el proceso e importación de los mismos. También se pueden encontrar en el cuerpo de esta Ley señalamientos sobre investigación, prevención y respuesta en caso de accidentes. Otra ley es la Federal de Sanidad Vegetal, la cual establece la regulación de las actividades

fitosanitarias haciendo especial énfasis en los llamados insumos fitosanitarios los cuales engloban a los plaguicidas. Esta ley establece indicaciones para el control de la importación, exportación, transporte, comercialización y uso de plaguicidas, así como para la determinación de la efectividad biológica de los mismos y los niveles de residualidad en los productos de consumo humano.

Sin embargo en los últimos años en México se ha identificado la necesidad de enfocar la problemática que plantean los plaguicidas y otras sustancias tóxicas desde una perspectiva intersectorial, es decir, con la participación de distintas instituciones que fortalezcan su capacidad individual a través de la cooperación, para articular esfuerzos, evitar duplicaciones e incongruencias y con ello simplificar los procesos de reglamentación y gestión, lo cual se ha visto reflejado en la creación en 1987, de la Comisión Intersecretarial para el Control del Proceso y Uso de Plaguicidas, Fertilizantes y Sustancias Tóxicas (CICOPLAFEST), conformada por la SSA, la Secretaría de Desarrollo Social (SEDESOL), la SARH y SECOFI (SEDESOL-INE (g), 1992) y, ahora, por sus equivalentes en el Poder Ejecutivo Federal. Sus principales funciones son:

- a) Resolver las solicitudes de registro y otorgamiento de autorizaciones para la elaboración, fabricación, formulación, mezclado, acondicionamiento, envasado, manipulación, transporte, distribución, aplicación, almacenamiento, comercialización, tenencia, uso y disposición final de plaguicidas, fertilizantes y sustancias tóxicas.
- b) Revisar las tarifas arancelarias.
- c) Promover la elaboración y expedición de Normas Oficiales Mexicanas NOM y normas técnicas.
- d) Promover la normalización de la información contenida en envases y empaques.
- e) Prohibir y/o restringir la elaboración y uso de plaguicidas que pueden provocar riesgos o índices no aceptables de contaminación.
- f) Adecuar las disposiciones jurídicas.
- g) Promover el establecimiento de límites máximos de residuos.
- h) Proponer el retiro o cancelación del registro.

En el propio campo de acción de la CICOPLAFEST, la SSA por medio de la Dirección General de Salud Ambiental crea y actualiza el Catálogo Oficial de Plaguicidas, documento en el cual se:

- ✓ Define y clasifica los plaguicidas
- ✓ Indica los organismos a los cuales controlan
- ✓ Describe los modos de acción
- ✓ Proporciona su composición química
- ✓ Plantea cuál puede ser su persistencia
- ✓ Refiere los usos a los que se destinan
- ✓ Señala cuáles pueden ser sus formulaciones
- ✓ Informa acerca de su movilidad y destino en el ambiente
- ✓ Menciona los riesgos para los organismos no blanco de su acción
- ✓ Proporciona información sobre las principales medidas para evitar la contaminación ambiental y la protección de la vida silvestre
- ✓ Dan, pautas para disponer de los envases vacíos y de los plaguicidas caducos
- ✓ Hace del conocimiento las medidas para el manejo y uso seguro de los plaguicidas
- ✓ Desarrollan, diversos temas relacionados con los efectos tóxicos de las diferentes modalidades de plaguicidas
- ✓ Presta particular atención al tratamiento de las intoxicaciones causadas por plaguicidas
- ✓ Enlistan, los plaguicidas prohibidos y restringidos (ver Anexo IV)

De igual manera se han creado Comités Estatales de Plaguicidas, Fertilizantes y Sustancias Tóxicas (COESPLAFEST) promovidos por la CICOPLAFEST a fin de lograr una gestión racional e integral de las sustancias peligrosas a nivel local (SEDESOL-INE (d), 1999). Dichos comités tienen como objetivos:

- a) Apoyar las acciones que en materia de vigilancia y medidas de seguridad apliquen las dependencias federales competentes, en el ámbito de la responsabilidad que a cada dependencia otorgue su respectivo marco jurídico local.
- b) Orientar a los usuarios sobre la integración documental que debe ser presentada ante la Comisión Intersecretarial para el Control del Proceso y Uso de Plaguicidas, Fertilizantes y Sustancias Tóxicas (CICOPLAFEST), para el registro de ingredientes activos y/o formulaciones de plaguicidas, así como lo relativo a las autorizaciones de importación, exportación y funcionamiento de empresas que se dediquen al proceso de los plaguicidas, los fertilizantes y las sustancias tóxicas.
- c) Integrar un inventario estatal, cuantitativo y cualitativo de los plaguicidas, los fertilizantes y las sustancias tóxicas, así como de las empresas y sectores que

intervienen en las distintas fases del ciclo de vida de estas sustancias, incluyendo su disposición final.

- d) Integrar un padrón estatal de universidades, institutos y laboratorios públicos y privados con capacidad tecnológica para ofrecer servicios con relación a dichos productos.
- e) Promover la capacitación de personal técnico en materia de manejo y uso de plaguicidas, fertilizantes y sustancias tóxicas.
- f) Promover la integración de la red de Laboratorios Oficiales de Prueba e instituciones colaboradoras.
- g) Participar en la integración de un registro nacional de intoxicaciones por plaguicidas.
- h) Programar el control y evaluación de los procesos o avances de las acciones que se realicen de conformidad con el acuerdo por el que se crean los CICLOPLAFEST.
- i) Implantar el Sistema Estatal de Información Toxicológica.

Por otro lado se han constituido otros grupos intersectoriales como los anteriormente mencionados pero que no se dedican tan exclusivamente a los plaguicidas, sino que abordan también otro tipo de residuos y sustancias peligrosas. Estos grupos son, los Consejos para el Desarrollo Sustentable Regionales, Consejos de Cuencas, Comisión Ambiental Metropolitana, Comité de Análisis y Aprobación de los Programas para la Prevención de Accidentes (COAAPA), Sistema Nacional de Protección Civil y la Red Mexicana de Manejo Ambiental de Residuos (REMEXMAR).

Sin embargo los daños se han presentado y han quedado registrados en los anales de diversas instituciones (como las antes mencionadas) dedicadas a evaluar aspectos de los plaguicidas, en aquéllas que simplemente lo hacen por estadística y en la memoria de la población que ha tenido lamentables contactos con estos productos (Tabla 19).

**Tabla 19. Intoxicaciones por plaguicidas en México 1965 a 1995**  
(SEDESOL-INE (d), 1999)

Año/Periodo	Localidad	Número de Intoxicaciones	Total de muertes	Observaciones
1964 a 1967	Cd. Mante, Tamps.	266	7	Trabajadores de campo en cultivo de algodón
1967	Tijuana, B.C.	559	16	Harina de trigo contaminada con paratión
1967 a 1968	Distrito Federal	77		De los 77 casos el 50% fueron niños
1970	Mexicali, B.C.	59	4	Trabajadores agrícolas en el cultivo de algodón y trigo con organofosforados y organoclorados
1971	IMSS-CMN (Hospital de pediatría)	35		22 casos con raticidas y 13 casos con insecticidas
1974	Comaraca Lagunera, Coah. Y Dgo.	847	4	La principal vía de intoxicación fue por inhalación, debida a falta de protección y escaso control de plaguicidas
1977	Petatlán Gro.	23	0	Inadecuado manejo de paratión en polvo
1978 a 1981	IMSS-CMN (Hospital de pediatría)	36	2	26 intoxicaciones accidentalmente por polvo raticida endrín, de los cuales 2 niños murieron con raticida a base de tallo
1976 a 1980	Apatzingan Mich.	1049		Intoxicados con paratión polvo
1980	Ejido Manuel Avila Camacho, Mpio. Tamuín, S.L.P.	4	2	Contaminación accidental con paratión etílico
1980	Banderas Mpio. Tuxpan, Ver.	14	1	Agua almacenada y contaminada por residuos de envases de plaguicidas usados
1981	San Esteban Amatlán Mpio. de Miahuatlán Oax.	7	4	Contaminación con paratión etílico, utilizado para matar pulgas, esparcido en el piso del dormitorio
1983	Sahuayo, Chih.	24	8	Paratión (contaminación por consumo de tortilla)
1995	Distrito Federal	139		Consumo de carne de res contaminada con herbicidas
1995	Coahuila	113		Intoxicación de trabajadores

N.D: No disponible

Lo anterior expone a todas luces que en México es necesaria la creación de un Programa Nacional de Gestión Integral de Plaguicidas dirigido a prevenir y reducir los riesgos en su manejo, para poder atacar el problema de raíz y evitar sus implicaciones en la salud y en el ambiente. Lo anterior es propuesto en el escrito de SEDESOL-INE (SEDESOL-INE (d), 1999) basándose en el hecho de que existen, además de los antes mencionados (CICOPLAFEST, COESPLAFEST, otros comités y grupos de trabajo): Asociaciones de las industrias productoras de agroquímicos y de aplicadores de los mismos, que trabajan activamente para proteger la salud de los trabajadores a través de cursos de capacitación y en otras actividades para reducir los riesgos en el manejo de los plaguicidas; diversas instituciones de investigación y educación superior involucradas en actividades que contribuyen a mejorar el conocimiento sobre los plaguicidas y a la formación de recursos

humanos; organizaciones no gubernamentales que desarrollan actividades de investigación, capacitación, educación y divulgación para prevenir y reducir los riesgos de los plaguicidas, experiencias en programas de combate integral de plagas mediante métodos alternativos al empleo de plaguicidas químicos.

Pero el trabajo deber ser constante y efectivo por que los problemas de los plaguicidas han existido desde tiempo atrás y su uso sigue siendo constante en la actualidad (Tabla 20).

**Tabla 20. Plaguicidas de mayor uso en México  
(SEDESOL-INE (d), 1999)**

Plaguicidas	CT <sup>1</sup>	Persistencia	Efectos ecológicos	Efectos en la salud humana
Paratión	I	Ligeramente persistente	Extremadamente peligroso para mamíferos y aves, altamente tóxico para abejas	Produce efectos en la reproducción, disminución del peso testicular. Teratogénico y potencialmente carcinogénico
Malation	IV	Poco persistente en suelo	Altamente tóxico para peces y abejas	Irritante dérmico, de mucosas y del tracto respiratorio. Potencialmente teratogénico
2,4-D	III	Poco persistente	No tóxico para peces y abejas	Irritante dérmico. Carcinogénico, teratogénico y mutagénico.
Clorotalonil	IV	Poco persistente	Tóxico para peces	Irritante ocular. El daño puede ser irreversible. Causa reacciones alérgicas.
Atrazina	IV	Medianamente persistente	Contaminación de cuerpos de agua por arrastre profundo	Irritante dérmico y ocular. Efectos de sensibilidad. Embriotóxico
Endosulfan	II	Medianamente persistente	Tóxico para peces, aves y abejas	Irritante dérmico y de mucosas. Estimulante del sistema Nervioso Central. Teratogénico, carcinogénico en humanos y animales
Paraquat	II	Poco persistente	Tóxico para peces y pájaros	Si se ingiere produce fibrosis pulmonar, irritante ocular, teratogénico y potencialmente carcinogénico en humanos
Glifosato	IV	Ligeramente persistente	No tóxico para los peces	Fuerte irritante dérmico, se bioacumula en el sistema óseo
Metomilo	II	Poco persistente	Tóxico para abejas, aves y peces	Irritante dérmico, del tracto respiratorio y digestivo. Potencialmente teratogénico
Clorpirifos Etil	III	Poco persistente	Tóxico para peces, crustáceos, aves y abejas	Irritante dérmico
Carbofuran	II	Poco persistente	Tóxico para peces, abejas y vida silvestre. Extremadamente tóxico a aves	Neurotóxico. Se ha observado degeneración testicular en perros bajo estudio de toxicidad crónica. Teratogénico y genotóxico
Captan	IV	Poco persistente	Tóxico para peces	Teratogénico y potencialmente carcinogénico en humanos
Omeotato	II	Moderadamente persistente	Tóxico para abejas	Irritante dérmico, altamente teratogénico y carcinogénico

<sup>1</sup>Clasificación Toxicológica de la Organización Mundial de la Salud

La Tabla 21 muestra la cantidad de plaguicidas formulados para cada cultivo del agro mexicano.

**Tabla 21. Plaguicidas aplicados en México en 1995 (Toneladas)  
(SEDESOL-INE (d), 1999)**

Nombre del cultivo	Insecticidas	Herbicidas	Fungicidas	Otros	Total (Toneladas)
Maiz	7831.7	5209.7	32.7	88.9	13163.1
Otras hortalizas	2181.2	754.8	1190.8	151.1	4277.9
Algodón	2370.9	473.2	313.8	264.4	3422.3
Otros	539.8	696.6	329.9	1786.1	3352.4
Papa	1529.1	137.2	1456.9	175.8	3298.9
Caña	968.4	2157.9	N.D	158.4	3284.8
Tomate	1298.9	183.1	1277.1	300.8	3059.9
Chile	1708.5	143.9	601.5	242.4	2696.3
Cucurbitáceas	813.4	376.3	894.7	239.1	2323.5
Frijol	1825.2	70.8	179.3	22.2	2097.5
Cítricos	329.1	604.0	540.1	146.5	1619.7
Sorgo	578.2	1022.9	0.9	1.9	1603.9
Melón	884.6	35.5	500.5	93.6	1514.2
Platano	338.7	460.5	560.4	114.7	1474.2
Frutas tropicales	295.6	426.6	175.4	86.0	983.5
Potreros	40.3	848.2	N.D	2.0	890.5

N.D: No disponible

Por lo anterior, se debe promover el manejo racional de plaguicidas, lo cual significa el aprovechamiento de sus beneficios que derivan de su utilización en el combate de las plagas en condiciones en las que se prevengan y reduzcan los riesgos para la salud y el ambiente (SEDESOL-INE (d), 1999).

#### **4.4 Situación jurídica externa de los plaguicidas: marco internacional**

Como siempre ha sucedido y como debía ser ante la seriedad del caso, se firmó un tratado con el vecino país del norte. Los Estados Unidos Mexicanos y los Estados Unidos de América, por su mutuo interés de atender los problemas ambientales que se presentan en la franja fronteriza que une a los dos países firmaron en 1983 un convenio de colaboración (Convenio de La Paz), que establece acuerdos específicos para la solución de dichos problemas, a través de acciones contenidas en anexos técnicos que especifican prioridades (SEDUE-U.S. EPA, 1992), siendo los que incluyen a los plaguicidas los siguientes:

- ✓ Anexo II: Autoriza el establecimiento de un equipo local de respuesta conjunta, para atender los derrames accidentales de petróleo y sustancias peligrosas.
- ✓ Anexo III: Establece los procedimientos que regulan los movimientos transfronterizos de desechos y sustancias peligrosas.

Teniendo como base el Convenio de la Paz se integró el Plan Integral Ambiental Fronterizo (1992-1994) para fortalecer la cooperación continua entre México y los Estados Unidos para el mejoramiento del ambiente en la zona fronteriza, a lo largo de 100 km de cada lado de la frontera, así como de la salud y bienestar públicos (SEDUE-U.S. EPA, 1992).

La SEDESOL y la EPA han colaborado en la investigación de diversos incidentes relativos a la importación y/o exportación ilegal de materiales y residuos peligrosos. Por ejemplo, el 28 de mayo de 1991, la cooperación de agentes aduanales mexicanos y estadounidenses y de la Oficina Federal de Investigaciones de los Estados Unidos llevó a ejercer acción penal por el transporte ilegal de materiales y residuos peligrosos hacia México. Ésta fue la primera ocasión en que una acción coordinada de aplicación transfronteriza de leyes dio lugar a un fallo penal condenatorio (SEDESOL-INE (g), 1992).

En 1987 surgió, dentro del Convenio de Viena, el Protocolo de Montreal del que México fue uno de los primeros signatarios, cuyo propósito fue sentar las bases para la reducción paulatina de la utilización de clorofluorocarburos (CFC) y el cual entró en vigor en enero de 1989. En junio de 1990, se modificó el Protocolo al añadirse nuevas sustancias químicas a ser controladas (como los plaguicidas) y establecerse un fondo multilateral destinado a la prestación de asistencia técnica y a la transferencia de tecnología a los países en desarrollo. La nueva versión entró en vigor en enero de 1992 y México la ratificó.



El Convenio de Basilea se creó para controlar los movimientos transfronterizos de los desechos peligrosos y brindar protección particular a los países en desarrollo, así como promover su disposición final adecuada. Dicho Convenio, inspirado en el Anexo III del Convenio de la Paz fue adoptado por unanimidad por 116 Estados, incluyendo a México, en marzo de 1989. El Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente (PNUMA) adoptó las Directrices de Londres en 1987 y estableció el Procedimiento de Consentimiento Fundamentado Previo (CFP) con el objeto de ayudar a los gobiernos a incrementar la seguridad en relación con los productos químicos, mediante un intercambio activo de información científica, técnica, económica y jurídica que regula el comercio de productos químicos que hayan sido prohibidos o rigurosamente restringidos.

Dicho Procedimiento ha sido adoptado también, como parte integrante del Código Internacional de Plaguicidas de la Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación (FAO). El PNUMA, a través del Registro Internacional de Productos Químicos Potencialmente Tóxicos (RIPQT), creado en 1976, es la instancia que promueve la instrumentación del CFP y el responsable de elaborar la lista de sustancias prohibidas o severamente restringidas que será la base del procedimiento de notificación; en México fueron designadas dos autoridades gubernamentales de dos de las dependencias que conforman la Cicoplafest: la SARH y la SSA, para cubrir las áreas de plaguicidas y sustancias tóxicas, respectivamente (SEDESOL-INE (g), 1992).

Las mismas preocupaciones que han movido a algunos gobiernos a establecer programas de prevención y reducción de riesgos en el manejo de los plaguicidas químicos y de otras sustancias tóxicas, ha llevado a la integración del documento conocido como Agenda 21 por las naciones que participaron en la Conferencia de las Naciones Unidas sobre Ambiente y Desarrollo, realizada en Brasil en 1992, el cual incluye el capítulo 19 sobre manejo adecuado de sustancias químicas. En el capítulo 19 de la Agenda 21, se plantea la necesidad de desarrollar acciones tendientes a ampliar el conocimiento sobre los riesgos de las sustancias químicas a través de la investigación de sustancias prioritarias, así como de reducir los riesgos de sustancias existentes.

Además se están desarrollando negociaciones relacionadas con la suscripción de instrumentos vinculantes; el primero, relacionado con el Procedimiento de Consentimiento Fundamentado Previo, el segundo, con los Compuestos Orgánicos Persistentes. En ambos casos, las sustancias que son objeto de control internacional para reducir sus riesgos,

incluyen a plaguicidas, principalmente a los que son tóxicos, persistentes y bioacumulables. Entre estos últimos se encuentran el aldrín, el clordano, el endrín, el dieldrín, DDT y el toxafeno. De los plaguicidas antes citados, sólo se sigue produciendo en México el DDT para su uso restringido en el combate al paludismo. En el Grupo de Sustancias Químicas de la Organización de Cooperación y Desarrollo Económico (OCDE), del cual forma parte México desde 1994, también se promueven acciones para la reducción de riesgos relacionados con los plaguicidas, como parte de las actividades del Foro de Plaguicidas de dicha organización, para las que sirven como modelo los programas nacionales desarrollados por los países miembros de la OCDE (SEDESOL-INE (d), 1999).

Como se mencionó al inicio de este apartado, México es un país esencialmente agrícola y, desde luego, en vías de desarrollo y como tal, al igual que muchos otros países, que suelen ser importadores de plaguicidas provenientes de los países industrializados en los que se han establecido los programas para la prevención y reducción de sus riesgos y que tienen en ellos sus principales mercados para sus productos agrícolas de exportación, requieren prever las consecuencias de la implantación de este tipo de programas. Así, por ejemplo, se ha planteado la posibilidad de que si ellos no establecen políticas al respecto, pudieran convertirse en los receptores de los productos, conteniendo residuos de plaguicidas que los países industrializados han dejado de consumir por considerar que sus riesgos son inadmisibles o porque se les retiró el registro. Al mismo tiempo, se encuentran ante la eventualidad de que sus productos agrícolas tratados con plaguicidas que han sido prohibidos o retirados del comercio en los países que son sus clientes, sean rechazados al haberse eliminado las tolerancias para dichos plaguicidas.

Es en este contexto que los organismos de la Organización de las Naciones Unidas que promueven la seguridad química, desarrollan las negociaciones para la adopción de un instrumento vinculante que obligue a los países signatarios a seguir un procedimiento que facilite la comunicación al realizar transacciones comerciales relativas a la importación de sustancias prohibidas o severamente restringidas para que éstas sólo puedan efectuarse previo consentimiento informado de los países importadores. En el mismo sentido, el instrumento vinculante que se negocia actualmente para eliminar el uso o reducir la liberación al ambiente de compuestos orgánicos persistentes, tiene como propósito lograr el mismo nivel de protección ambiental en todos los países signatarios.

Sin embargo, tales medidas no tendrán un gran impacto en cuanto a la protección ambiental, si los propios países en desarrollo no establecen sus programas nacionales de prevención y reducción de riesgos en el manejo de sustancias tóxicas, como los plaguicidas químicos. Estos programas tienen aún más sentido en estos países si se toma en consideración que en ellos son más graves los problemas de contaminación por plaguicidas o de intoxicación de trabajadores que los manejan tanto por su deficiente educación en materia de higiene y seguridad, como por las condiciones desfavorables de protección durante las actividades de fumigación (SEDESOL-INE (d), 1992).

#### **4.5 Código Internacional sobre plaguicidas (SEDESOL-INE (g), 1992)**

La Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación (FAO), en coordinación con organismos competentes de las Naciones Unidas y otras organizaciones, ha preparado un Código Internacional de Conducta para la distribución y utilización de plaguicidas. Su finalidad, es beneficiar a la comunidad internacional e incrementar la confianza internacional respecto a la disponibilidad, reglamentación, comercialización y utilización de plaguicidas, para mejorar la agricultura, la salud pública y el bienestar de las personas. El Código es de carácter voluntario y tiene como una de sus funciones fundamentales servir de punto de referencia, hasta que los países establezcan infraestructuras adecuadas para la reglamentación de los plaguicidas.

La FAO considera que el mejor modo de conseguir la regulación de las exportaciones e importaciones de plaguicidas y, mediante ello, su uso seguro es adoptando un código de conducta. Son diversos los problemas a los que se enfrentan los países en desarrollo en la regulación de los plaguicidas, entre los cuales destacan los siguientes:

- ✓ No cuentan con infraestructura para registrarlos y asegurar su uso seguro y eficaz.
- ✓ El rechazo a sus productos agrícolas que contienen residuos por no contar con procedimientos reglamentarios.
- ✓ El no reconocimiento de las necesidades locales de los países desarrollados en la lucha contra las plagas.
- ✓ La exportación de plaguicidas no registrados, prohibidos o restringidos a dichos países.

La FAO señala, que si bien es cierto, que el Código de Conducta tal vez no resuelva todos los problemas planteados, representa un gran paso hacia la definición y aclaración de las responsabilidades de las distintas partes que intervienen en la preparación, distribución y utilización de plaguicidas y, sobre todo tiene gran valor en los países que no disponen todavía de procedimientos de control. La necesidad del Código es menor cuando un determinado país dispone de un proceso de reglamentación de plaguicidas. Entre los objetivos del Código está el, de definir las responsabilidades y establecer normas de conducta de carácter voluntario en todas las actividades que intervienen o influyen en la distribución y uso de plaguicidas. Señala la necesidad de un esfuerzo de cooperación entre los gobiernos y los países exportadores e importadores para promover prácticas seguras en el uso de plaguicidas que no dañen a la salud y al ambiente. El Código aborda los siguientes aspectos:

- ✓ Manejo de plaguicidas
- ✓ Prueba de plaguicidas
- ✓ Reducción de los peligros para la salud
- ✓ Requisitos reglamentarios y técnicos (registro)
- ✓ Regulación de la disponibilidad y utilización de plaguicidas
- ✓ Distribución y comercio
- ✓ El intercambio de información y principio del Procedimiento de Consentimiento Fundamentado Previo
- ✓ El etiquetado, envasado, almacenamiento, eliminación y la publicidad
- ✓ Seguimiento de su aplicación

## Capítulo V

### 5.1 Desarrollo experimental

#### 5.1.1 Material

- ✓ Cápsulas de porcelana
- ✓ Columna cromatográfica de vidrio de 19 mm ID, 40 cm de longitud con llave de teflón
- ✓ Embudo Buchner
- ✓ Embudos de separación de 500 mL
- ✓ Espátula de cromo-níquel
- ✓ Frascos de vidrio color ámbar de 10 L
- ✓ Frascos viales color ámbar de 10 y 25 mL
- ✓ Gradilla
- ✓ Guantes de polietileno
- ✓ Matraz Kitasato
- ✓ Lana de vidrio
- ✓ Matraces volumétricos de 10 mL y 25mL
- ✓ Matraz de bola de 50 y 300 mL con boca esmerilada
- ✓ Microjeringa de 10  $\mu$ L para cromatógrafo de gases
- ✓ Micropipeta de 0 a 10  $\mu$ L
- ✓ Micropipeta de 100 a 1000  $\mu$ L
- ✓ Papel aluminio
- ✓ Papel parafilm
- ✓ Pinzas para cápsula de porcelana
- ✓ Pipeta Pasteur
- ✓ Pipetas graduadas de 1, 5, 10 y 20 mL
- ✓ Pipetas volumétricas de 1 y 5 mL
- ✓ Piseta
- ✓ Propipeta
- ✓ Puntas para micropipeta
- ✓ Vasos de precipitados de 50, 100 y 250 mL

### 5.1.2 Equipo

- ✓ Balanza analítica Chyo, Mod. JL-180; capacidad: 0.0001 g – 200.0000 g
- ✓ Colorímetro Hanna Instruments, Mod. HI 93727
- ✓ Cromatógrafo de gases Fissons, Mod. GC 8000 series, equipado con un detector de captura de electrones Fissons (níquel 63), Mod. ECD 800
- ✓ Columna cromatográfica capilar Zebron tipo DB-5 de 30m L x 0.25 mm DI x 0.25 µm de película
- ✓ Equipo de campo Corning, Mod. Checkmate II
- ✓ Estufa Gravity Convection, Mod. 16 E6; temperatura: 0°C – 250°C
- ✓ Mufla con control de temperatura Furnace, Mod. 48000; temperatura: 0°C a 1200 °C
- ✓ Refrigerador Whirlpool, Mod. EV150N\*W\*O; capacidad: 14.6 pies<sup>3</sup>
- ✓ Rotoevaporador Buchi, Mod. 461; capacidad de rotación: 0 – 230 rpm; temperatura del baño: 0°C a 100°C

### 5.1.3 Reactivos

Los reactivos utilizados en la fase experimental son:

- ✓ Acetona grado HPLC. Marca Burdick & Jakson
- ✓ Agua desionizada, grado HPLC (desionizada). Obtenida de equipo purificador marca Modulab Analytical. Research Grade UF/Polishing System. Mod. LBPUO 1002
- ✓ Estándares certificados de plaguicidas puros:
  - Mezcla de plaguicidas organoclorados Marca Chem Service. Pureza 99%. Lote: 315-3A: 4,4'-DDD, 4,4'-DDE, 4,4'-DDT, α-Endosulfán, aldrín, β-Endosulfán, cis-clordano, dieldrín, endrín, endrín aldehído, endrín cetona, epóxido de heptacloro, α-HCH, β-HCH, δ-HCH, heptacloro, γ-lindano, metoxicloro, sulfato de endosulfán y trans-clordano.
  - Aldrín: Marca Chem Service. Pureza 99%. Lote: 315-113B
  - Trans- Clordano Marca Chem Service. Pureza 99%. Lote: 311-52B
  - 4,4'-DDD Marca Chem Service. Pureza 99%. Lote: 326-28B
  - 4,4'-DDE Marca Chem Service. Pureza 99%. Lote: 312-135B
  - 4,4'-DDT Marca Chem Service. Pureza 99%. Lote: 311-27A
  - Dieldrín Marca Chem Service. Pureza 99%. Lote: 325-90A
  - Epóxido de heptacloro Marca Chem Service. Pureza 99%. Lote: 311-117A
  - Heptacloro Marca Chem Service. Pureza 99%. Lote: 303-78A

- Lindano Marca Chem Service. Pureza 99%. Lote: 322-122A
- Metoxicloro Marca Chem Service. Pureza 99%. Lote: 315-44A
- ✓ Florisil. Marca Hycel de México S.A. de C.V.
- ✓ Gas helio cromatográfico. Pureza 99.998% Marca Infra S.A. de C.V.
- ✓ Gas nitrógeno UN 1066 Marca Infra S.A. de C.V.
- ✓ Gas aire comprimido extraseco UN 1002 Marca Infra S.A. de C.V.
- ✓ Isooctano grado HPLC Marca Burdick & Jakson
- ✓ Jabón Dextrán Hyclin-Plus Marca Hycel de México S.A. de C.V.
- ✓ n-hexano grado HPLC Marca Burdick & Jakson
- ✓ Sulfato de sodio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )

#### 5.1.4 Lavado de material

El material de vidrio (matraces, vasos de precipitados, pipetas, espátulas, frascos viales, etc.) se lava como se muestra en el diagrama de flujo para el proceso de lavado de material indicado en el Diagrama 5.1. Todo el material debe enjuagarse con acetona o hexano grado HPLC antes de usarse.

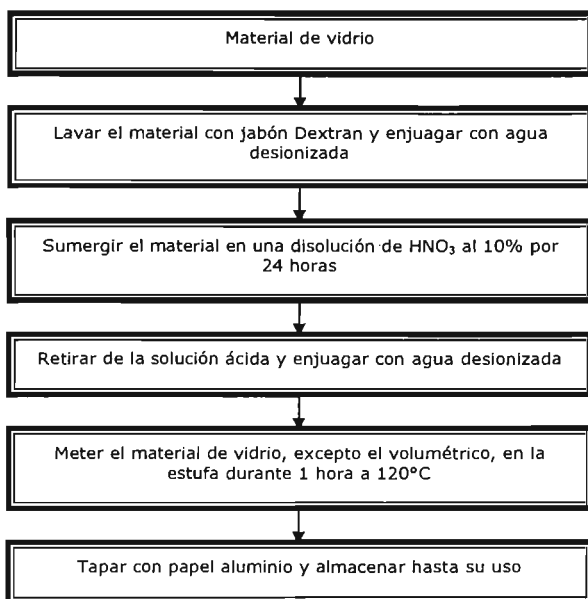


Diagrama. 5.1 Proceso de lavado de material de vidrio

### 5.1.5 Muestreo

Las muestras de agua se toman basándose en la Norma Mexicana NMX-AA-003-1980 y la Norma Oficial Mexicana NOM-014-SSA1-1993. Tal y como lo indican las normas citadas y como se indica en el Diagrama 5.2, las muestras deben ser representativas de las condiciones que existen en el punto y hora de muestreo y deben tener un volumen suficiente para efectuar las determinaciones correspondientes; con ello se espera representar lo mejor posible las características del agua que se descarga por el conducto que se muestrea.

Como se marca en las normas, para análisis físico-químicos se utilizan envases de vidrio, de aproximadamente 2 L de capacidad como mínimo, con tapones del mismo material que proporcionen cierre hermético, ambos previamente lavados como se indica en el apartado anterior. Se toma más de 1 L de muestra ya que como lo indica el Apéndice Normativo A de la NOM-014-SSA1-1993, esta cantidad es la mínima indicada para la determinación de plaguicidas. Para ello, se deja correr el agua aproximadamente por 3 minutos; el muestreo entra aquí en un momento decisivo pues debe realizarse cuidadosamente para evitar que se contaminen el tapón, boca e interior del envase, es por eso que se requiere tomar un poco del agua que se va a analizar, se cierra el envase y se agita fuertemente para enjuagar, desechando esa agua, esta operación se efectúa dos o tres veces, procediendo enseguida a tomar la muestra. Una vez tomada la muestra se deben etiquetar los frascos contenedores y se debe elaborar una hoja de registro como se muestra en el Anexo II. A esta muestra se le realizan las siguientes pruebas de campo: conductividad, pH, color, turbidez y % de O<sub>2</sub> disuelto; además de que se determinan sólidos totales y sólidos volátiles. Una vez tomada la muestra y después de realizar las pruebas de campo, debe colocarse en una hielera con bolsas refrigerantes o hielo para su transporte al laboratorio, de preferencia a una temperatura entre los 4 y 10°C, cuidando de no congelar las muestras. Una vez en el laboratorio, según la NOM-014-SSA1-1993 se almacena, para la determinación de plaguicidas, no más de 7 días si no se ha realizado el proceso de extracción y no más de 40 días si el proceso de extracción se ha hecho. En ambos casos la muestra se refrigera en oscuridad entre 4°C a 10°C.



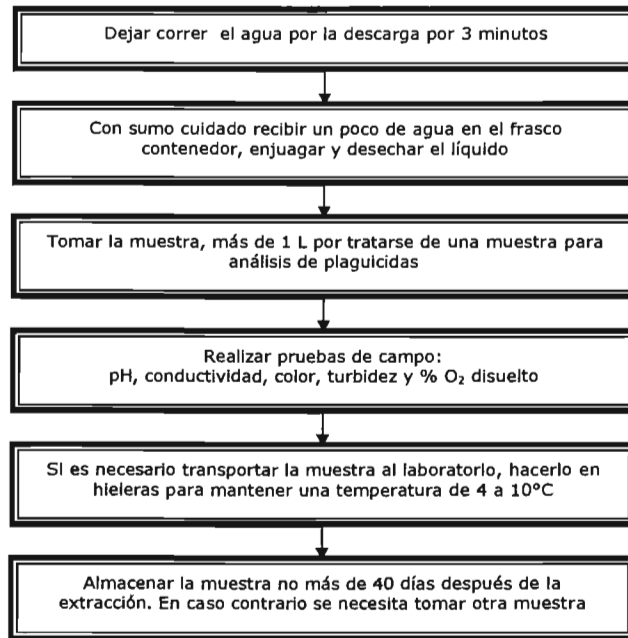


Diagrama. 5.2 Proceso de muestreo

### 5.1.6 Extracción de la muestra

El Método EPA 8081A indica que existen diferentes metodologías de extracción y sugiere a su vez la revisión del Método EPA 3500B para elegir la extracción más apropiada.

En dicho método se indica que para la matriz (agua) en la que se encuentran los analitos buscados en este trabajo (plaguicidas) se sugiere el Método EPA 3510C, el cual indica una extracción líquido-líquido en embudo de separación, la cual es ideal para compuestos orgánicos no volátiles o semivolátiles.

Es importante mencionar que la experiencia indica que un solvente poco recomendable para un análisis cromatográfico con detector de captura de electrones es el cloruro de metileno dada la gran interferencia que representa al contener en su molécula

átomos de cloro a los cuales es sumamente sensible el detector mencionado. Es por ello que para la extracción se utiliza hexano en este trabajo en lugar de cloruro de metileno.

Se verifica el pH de la muestra, valor que debe ser aproximadamente 7.0 (si es necesario se ajusta con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1:1 (v/v) o NaOH 10 N. Se mide con exactitud 250 mL de muestra y se transfiere cuantitativamente a un embudo de separación de 500 mL. Se agregan 25 mL de hexano-acetona (1:1) y se agita vigorosamente durante 3 minutos. Se dejan, separar las fases (si hay formación de emulsión, se agregan 5 mL de una solución saturada de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ). Se drena la fase acuosa y se coloca por separado. Una vez hecho esto, se pasa la fase orgánica a un matraz Erlenmeyer de 250 mL. Se transfiere nuevamente el agua separada al embudo de separación y se repite la extracción con porciones de 10 mL de hexano-acetona 1:1 dos veces.

Se reúnen los extractos obtenidos en el matraz Erlenmeyer de 250 mL para después concentrarlos lentamente en un, evaporador de laboratorio al vacío (conocido como "rotoevaporador") hasta obtener 1 ó 2 mL. Una vez concentrado el extracto total, se almacena en refrigeración y en la oscuridad por no más de 40 días.

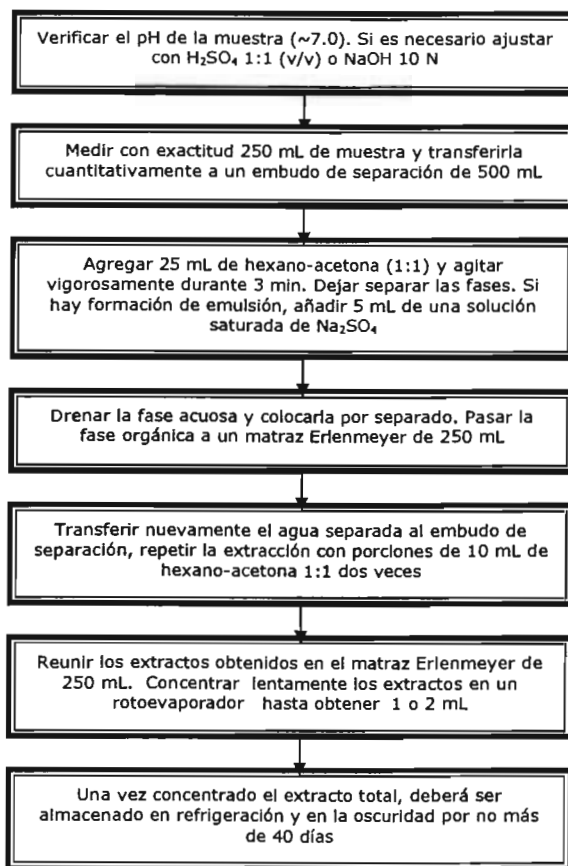


Diagrama. 5.3. Proceso de extracción de la muestra

### 5.1.7 Purificación de la muestra

La purificación se lleva a cabo según el Método EPA 8081A (que indica seguir a su vez el Método EPA 3600 como guía para elegir el método adecuado de purificación y señalando el Método EPA 3620 como el óptimo) y la Norma Mexicana NMX-AA-71-1981 utilizando florisil. Para ello es necesario activar y desactivar el florisil y pretratar sulfato de sodio para llevar a cabo la purificación.

### **5.1.7.1 Activación y desactivación del florisil**

Se pesan 500 g de florisil, se transfiere a un vaso de precipitados para después adicionar lentamente la suficiente agua desionizada para cubrirlo, se deja reposar la suspensión 5 minutos y se homogeniza con movimientos circulares y constantes. Se filtra a través de un embudo Buchner acoplado a un kitasato; se enjuaga 4 veces más con agua desionizada y, finalmente, se hace una succión del agua restante con ayuda de vacío. El florisil húmedo se transfiere a cápsulas de porcelana y se calienta durante 2 horas en una mufla a 650°C. Después se coloca en la estufa y se calienta durante 18 horas a 110°C. Finalmente, se transfiere el florisil a frascos de vidrio ámbar sellándolos con parafilm y se almacenan a temperatura ambiente. Justo antes de su utilización se desactiva el florisil como se ilustra a continuación: se determina la masa de 100 g de florisil activado en un matraz de bola de 300 mL con boca esmerilada, se adicionan 3 mL de agua desionizada gota a gota, distribuyéndola en la superficie del florisil uniformemente. Después, se homogeniza con la ayuda del rotoevaporador durante 15 minutos a temperatura y presión ambiente. Se transfiere el florisil desactivado a un frasco de vidrio ámbar y se sella con parafilm. Se debe recordar que el florisil desactivado está en condiciones de usarse durante una semana únicamente.

### **5.1.7.2 Sulfato de sodio**

Se pesan 300 g de sulfato de sodio, transfiriéndolos a cápsulas de porcelana para calentarlos a 660°C en una mufla durante 48 horas. Después se colocan en una estufa a 110°C y por último son transferidos a frascos de vidrio ámbar; se sellan con parafilm y se almacenan a temperatura ambiente hasta su utilización.

### **5.1.7.3 Columna de vidrio para cromatografía de gases**

Una vez que se tienen listos los reactivos, se prepara la columna cromatográfica de vidrio. En esta columna se coloca un tapón de lana de vidrio en el fondo y se enjuaga con acetona y hexano; se añaden 2 cm de altura (o su equivalente en peso) de sulfato de sodio pretratado golpeando ligeramente la columna para tener una superficie uniforme. Siguiendo el mismo procedimiento se agregan 15 g de florisil desactivado y en la parte superior se

colocan nuevamente 2.5 cm de altura de sulfato de sodio pretratado. Con una pipeta Pasteur se transfiere cuantitativamente el concentrado obtenido en la extracción a la columna de vidrio preparada. Una vez transferido por completo el concentrado se enjuaga el recipiente donde se encontraba con 2 mL de hexano y se transfiere a la columna. Esta operación se repite tres veces. Se debe esperar a que el disolvente baje a 1 mm de la superficie de la capa superior del sulfato entre cada enjuague. Nunca permitir que la columna se seque. Enseguida del último lavado se eluye el extracto que se encuentra en la columna con 200 mL de una mezcla benceno-hexano (1:1). Se deja escurrir el disolvente por la pared de la columna para no alterar la superficie del sulfato de sodio y se colecta el producto eluído en un matraz de bola de 300 mL con boca esmerilada. El producto eluído se concentra lentamente hasta aproximadamente 1 mL con ayuda de vacío en un rotoevaporador (ver Diagrama 5.4).

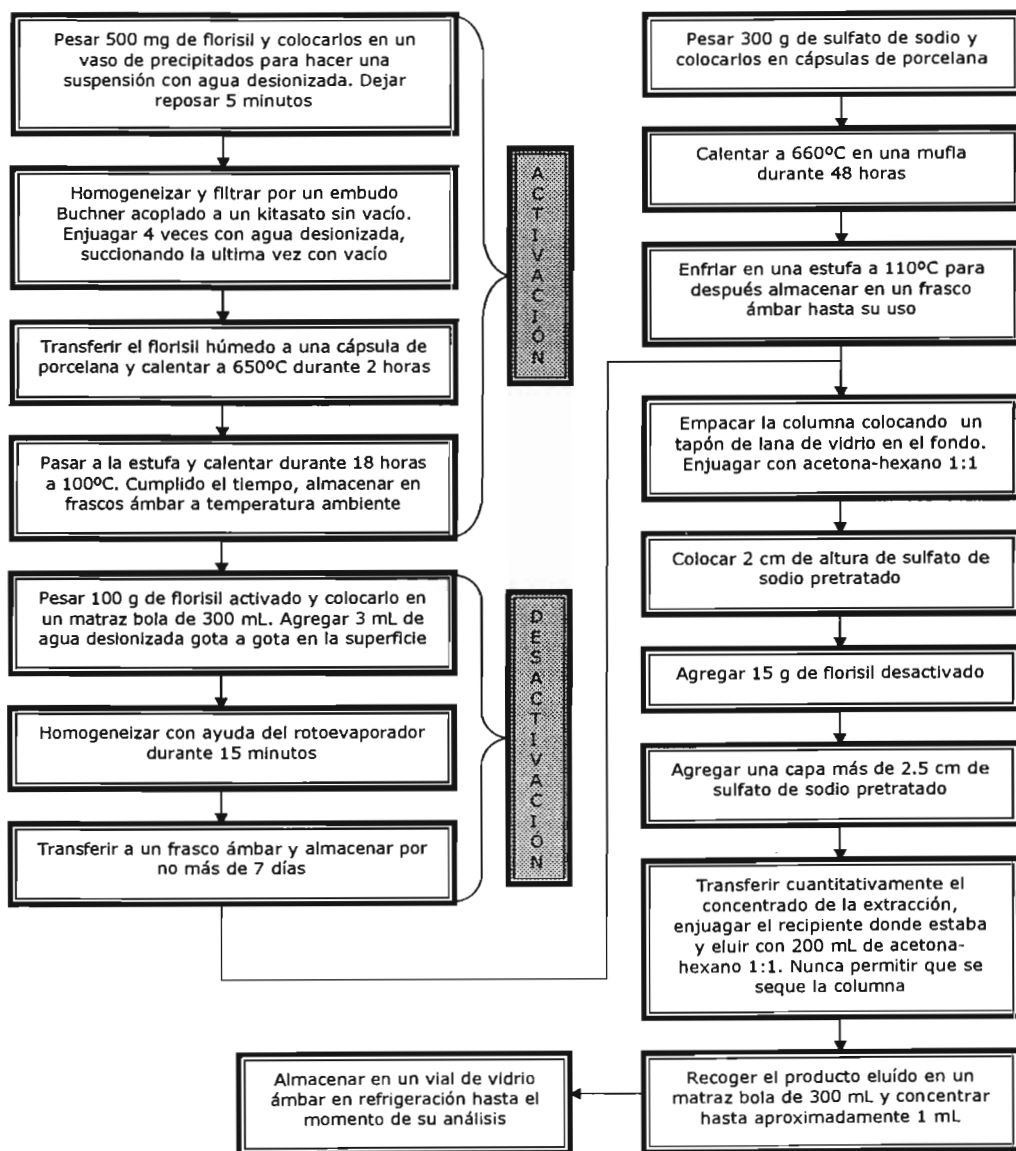


Diagrama. 5.4 Proceso de purificación de la muestra

### 5.1.8 Preparación de soluciones estándar de plaguicidas organoclorados

A partir de una solución estándar de una mezcla de 20 plaguicidas organoclorados (4,4'-DDD, 4,4'-DDE, 4,4'-DDT, a-Endosulfán, aldrín, b-Endosulfán, cis-clordano, dieldrín, endrín, endrín aldehído, endrín cetona, epóxido de heptacloro (isómero B), HCH (isómero alfa), HCH (isómero beta), HCH (isómero delta), heptacloro, lindano (isómero gamma), metoxicloro, sulfato de endosulfán y trans-clordano) a una concentración de 1000 ppm se prepara una solución madre que incluye a todos los compuestos en cuestión. Se toma cuantitativamente una alícuota de 100  $\mu$ L la cual se pasa a un matraz volumétrico de 10 mL y se lleva a volumen. Esta solución tiene una concentración de 10 ppm. A partir de la solución anterior se preparan 10 soluciones estándar de concentraciones diferentes y siguiendo un patrón de dilución. Estas concentraciones deben estar en el intervalo de 0.1 ppm a  $1.25 \times 10^{-5}$  ppm.

- 1) 0.100 ppm
- 2) 0.050 ppm
- 3) 0.025 ppm
- 4) 0.012 ppm
- 5)  $6.25 \times 10^{-3}$  ppm
- 6)  $3.12 \times 10^{-3}$  ppm
- 7)  $1.56 \times 10^{-3}$  ppm
- 8)  $3.13 \times 10^{-4}$  ppm
- 9)  $6.25 \times 10^{-5}$  ppm
- 10)  $1.25 \times 10^{-5}$  ppm

Cabe señalar que en este patrón deben estar contempladas las concentraciones indicadas por la NOM-127-SSA1-1994.

### 5.1.9 Optimización de parámetros

Se monta una técnica para la determinación de plaguicidas organoclorados por cromatografía de gases con detector de captura de electrones (CG/DCE) y para su posterior confirmación por cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas (CG/EM). En ambos equipos se deben establecer los parámetros óptimos, que aunque serán diferentes en cada uno, deben mostrar los mismos resultados.

#### **5.1.9.1 Condiciones del equipo de cromatografía de gases**

Se utiliza una columna cromatográfica capilar Zebron tipo DB-5 de 30m L x 0.25 mm DI x 0.25 µm de película; se establecen las condiciones del equipo: temperatura del inyector, temperatura del detector, presión del gas acarreador, presión de gas auxiliar y rampa de temperatura. Para ello es necesario inyectar la solución madre en el equipo cromatográfico acondicionado de manera tentativa en función de las características, de los compuestos que se van a analizar y, a partir de los resultados obtenidos, se ajustan las condiciones mencionadas hasta obtener la separación de los analitos de interés.

#### **5.1.9.2 Linealidad**

La linealidad del sistema se evalúa para cada uno de los plaguicidas y se determina por regresión lineal. Los coeficientes de correlación ( $r^2$ ) se obtienen a través de inyectar las soluciones preparadas para la curva de calibración por triplicado.

#### **5.1.9.3 Precisión**

La precisión se determina por el coeficiente de variación ([desviación estándar/promedio]\*100), inyectando diez veces un estándar de concentración conocida.

#### **5.1.9.4 Límite de detección**

El límite de detección del equipo para la mezcla estándar de los 20 POC fue determinado inyectando soluciones cada vez más diluidas de la misma hasta que el detector fuera capaz de presentar señales (picos) tres veces mayores al nivel de ruido del equipo.

#### **5.1.9.5 Porcentaje de recobro o recuperación**

Se determina preparando soluciones de concentración conocida para cada plaguicida. Para ello se agrega una alícuota de 0.010 mL de la mezcla estándar de los 20 POC a 250 mL de agua ultrapurificada por un lado y, la misma alícuota, a 250 mL de agua del suministro



de agua potable de la UNAM. Estas soluciones se manejan de la misma manera que la muestra, es decir, se les realiza extracción, purificación y análisis cromatográfico. Se calculan de la siguiente manera:

✓ Agua de la llave adicionada:

- 1) Se debe realizar una corrección en el cálculo del recobro pues es posible la presencia de los compuestos en cuestión

$$[adicionada] = [std] \times \frac{aliquota}{aforo}$$

- 2) después se obtiene la concentración interpolada de la curva de calibración para la muestra adicionada y se calcula la concentración en el volumen inicial:

$$([int\ interpolada])(F.D.) = \text{concentración de los POC en 250 mL de agua}$$

- 3) el mismo procedimiento se realiza para la muestra sin adicionar y corrigiendo:

$$(\text{Agua llave con los POC}) - (\text{Agua llave sin los POC}) = \text{los POC extraídos}$$

- 4) por lo que:

$$\text{los POC extraídos} \left( \frac{100\%}{[adicionada]} \right) = \% \text{ recobro}$$

- ✓ Si el agua ultrapurificada está libre de contaminantes, lo que es esperable, la corrección antes mencionada no es necesaria, por lo que:

$(\text{int erpolada})(F.D.) = \text{concentración en agua ultrapurificada adicionada (los POC extraídos)}$

$$\text{Los POC extraídos} \left( \frac{100\%}{[\text{adicionada}]} \right) = \% \text{ recobro}$$

### 5.1.10 Análisis cromatográfico

Las muestras a analizar se inyectan por triplicado en un equipo de cromatografía de gases con detector de captura de electrones (CG-DCE) con las condiciones óptimas encontradas y, posteriormente, en un equipo de cromatografía de gases acoplado a un espectrometro de masas (CG-EM), de acuerdo con las instrucciones de operación.

En el caso particular de este trabajo se estudiaron exclusivamente los plaguicidas organoclorados establecidos en la NOM-127-SSA1-1994 los cuales se mencionan a continuación:

- ✓ Aldrín
- ✓ Trans-Clordano
- ✓ 4,4'-DDT
- ✓ 4,4'-DDE
- ✓ 4,4'-DDD
- ✓ Dieldrín
- ✓ Heptacloro
- ✓ Epóxido de Heptacloro
- ✓ Lindano
- ✓ Metoxicloro

A excepción del hexaclorobenceno y 2,4-D que no se contemplaron en este trabajo.

## Capítulo VI

### 6.1 Resultados y discusión

#### 6.1.1 Análisis por cromatografía de gases con detector de captura de electrones y cromatografía de gases acoplado a un espectrómetro de masas

La determinación de los plaguicidas se realizó utilizando un cromatografo de gases con detector de captura de electrones (CG-DCE) y un cromatografo de gases acoplado a un espectrometro de masas (CG-EM). Por ello es necesario establecer y optimizar los parámetros de trabajo para cada uno de los equipos y de esta manera lograr la separación de todos los compuestos en estudio. El resultado del análisis de la mezcla de los 20 POC se presenta en los Figuras 6.1 y 6.2, así como los parámetros óptimos para cada equipo mientras que los tiempos de retención de cada uno de los compuestos se presentan en las Tablas 22 y 23.

**Tabla 22. Tiempos de retención ( $t_r$ ) de los plaguicidas organoclorados en cromatografía de gases con detector de captura de electrones**

	Compuesto	$t_r$
1	$\alpha$ -lindano	1.45
2	$\beta$ - lindano	2.45
3	$\gamma$ - lindano	2.70
4	$\delta$ - lindano	3.70
5	Heptacloro	5.75
6	Aldrín	7.25
7	Epóxido de heptacloro	9.15
8	trans-clordano	10.25
9	Endosulfán	10.50
10	cis-clordano	10.95
11	Dieldrín	12.10
12	4,4'-DDE	12.10
13	Endrín	13.05
14	Endosulfán I	13.55
15	4,4'-DDD	14.20
16	Endrín aldehído	14.50
17	Sulfato de endosulfán	15.75
18	4,4'-DDT	16.10
19	Endrín cetona	18.00
20	Metoxicloro	19.45

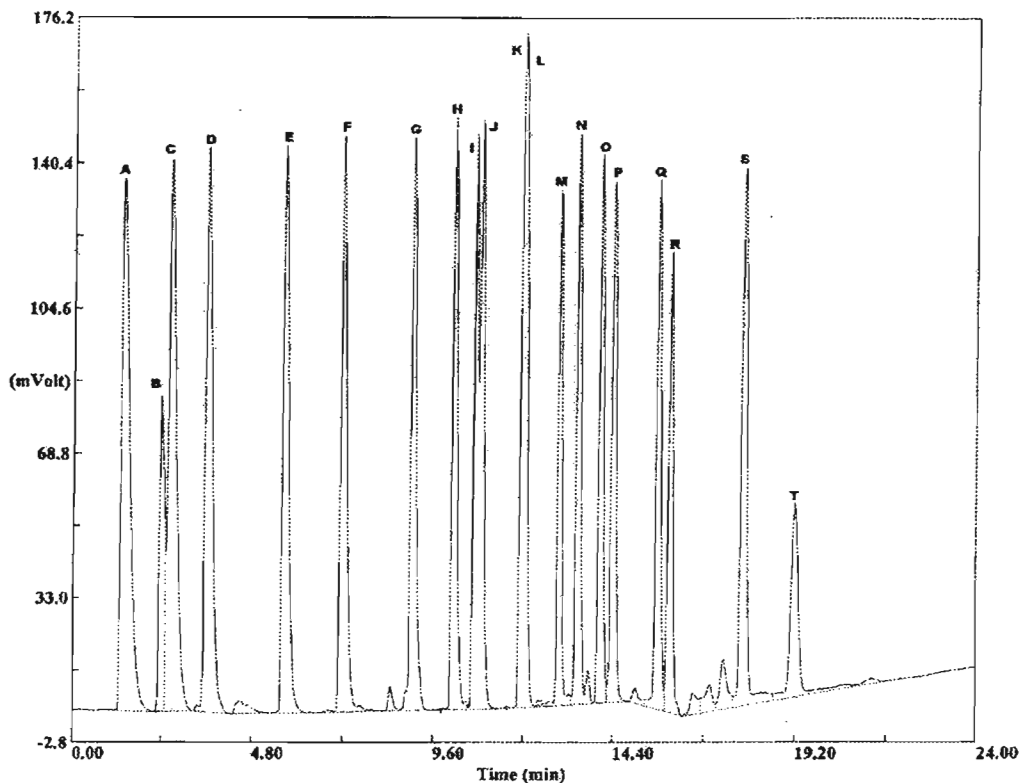


Fig. 6.1 Cromatograma obtenido en un cromatografo de gases con detector de captura de electrones de una mezcla estándar de 20 plaguicidas organoclorados (POC) (A=  $\alpha$ -lindano, B=  $\beta$ - lindano, C=  $\gamma$ -lindano, D=  $\delta$ -lindano, E= Heptacloro, F= Aldrin, G= Epóxido de heptacloro, H= trans-clordano, I= Endosulfán, J= cis-clordano, K= Dieldrin, L= 4,4'-DDE, M= Endrin, N= Endosulfán I, O= 4,4'-DDD, P= Endrin aldehído, Q= Sulfato de endosulfán, R= 4,4'-DDT, S= Endrin cetona, T= Metoxicloro). Columna DB-5 (5% fenil-metilsiloxano) de 30 m x 0.25 mm i.d; 0.25  $\mu$ m. Gas acarreador helio (He 5 mL/min); Gas auxiliar (N 26 mL/min); Temperatura del inyector: 250°C; Temperatura del detector: 300°C; Rampa de temperatura en el horno: 150°C aumenta a 275°C a una velocidad de 4°C/min. El tiempo total de la corrida es de 31 min, teniendo un tiempo muerto de 7 min

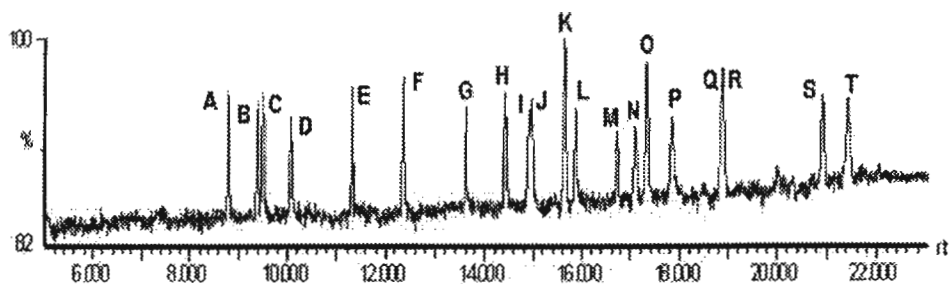


Fig. 6.2 Cromatograma obtenido en un cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masas de una mezcla estándar de 20 plaguicidas organoclorados (A=  $\alpha$ -lindano, B=  $\beta$ -lindano, C=  $\gamma$ -lindano, D=  $\delta$ -lindano, E= Heptacloro, F= Aldrín, G= Epóxido de heptacloro, H= trans-clordano, I= Endosulfán, J= cis-clordano, K= Dieldrín, L= 4,4'-DDE, M= Endrín, N= Endosulfán I, O= 4,4'-DDD, P= Endrín aldehído, Q= Sulfato de endosulfán, R= 4,4'-DDT, S= Endrín cetona, T= Metoxicloro). Columna DB-5 (5% fenil-metilsiloxano) de 30 m x 0.25 mm i.d.; 0.25  $\mu$ m. Gas acarreador helio (He 4 mL/min); Temperatura del inyector: 250°C; Temperatura del detector: 300°C; Rampa de temperatura en el horno: 100°C (1min), aumenta a una velocidad de 15°C/min a 160°C, después aumenta a una velocidad de 5°C/min hasta 270°C. El tiempo total de la corrida es de 23 min, teniendo un tiempo muerto de 5 min

Tabla 23. Datos de espectros de masas y tiempos de retención ( $t_r$ ) de los plaguicidas organoclorados

	Compuesto	PM (g/mol)	$t_r$	m/z (intensidad relativa) %
1	$\alpha$ -lindano	290.85	8.78	181(100), 219(70), 111(60)
2	$\beta$ -lindano	290.85	9.38	109(100), 181(90), 219(70)
3	$\gamma$ -lindano	290.85	9.42	181(100), 219(85), 109(80), 50(50)
4	$\delta$ -lindano	290.85	10.07	181(100), 109(90), 219(70)
5	Heptacloro	373.35	11.32	100(100), 272(60), 65(40)
6	Aldrín	364.90	12.36	66(100), 263(50), 298(20)
7	Epóxido de heptacloro	389.40	13.62	353(100), 81(30), 263(20)
8	trans-clordano	409.76	14.43	373(100), 237(60), 109(10)
9	Endosulfán	406.95	14.90	195(100), 273(70), 277(65)
10	cis-clordano	409.76	14.97	39(100), 373(30), 237(20)
11	Dieldrín	380.93	15.64	79(100), 263(30), 380(20)
12	4,4'-DDE	318.03	15.86	246(100), 318(70), 176(30)
13	Endrín	380.90	16.65	81(100), 263(40), 147(30)
14	Endosulfán I	406.95	17.15	195(100), 241(80), 277(60)
15	4,4'-DDD	320.05	17.33	235(100), 165(40), 199(10)
16	Endrín aldehído	380.90	17.86	67(100), 345(45), 250(35)
17	Sulfato de endosulfán	422.90	18.87	272(100), 229(70), 387(60)
18	4,4'-DDT	354.51	18.87	235(100), 165(40), 199(10)
19	Endrín cetona	380.90	20.92	67(100), 27(30)
20	Metoxicloro	345.65	21.22	227(100), 152(10)

PM: peso molecular

$t_r$ : tiempo de retención

Los espectros de masas de cada uno de los compuestos se presentan en el Anexo V.

### 6.1.2 Linealidad, precisión y límites de detección del sistema cromatográfico

#### Linealidad

Este parámetro se evaluó únicamente para los plaguicidas establecidos en la NOM-127-SSA1-1994 ( $\delta$ -lindano, heptacloro, aldrín, epóxido de heptacloro, trans-clordano, cis-clordano, dieldrín, 4,4'-DDE, 4,4'-DDD, 4,4'-DDT, metoxicloro, con excepción del hexaclorobenceno y 2,4-D, que no se contemplaron en este trabajo) y la línea recta que mejor ajustó a los puntos se determinó por regresión lineal; el coeficiente de correlación ( $r^2$ ), para un caso ideal debe ser igual a uno. Los coeficientes de correlación obtenidos para los plaguicidas se encuentran alrededor de 0.954-0.998 como se muestra en la Tabla 24; demostrándose así una respuesta lineal. Los resultados de la calibración de cada uno de los plaguicidas se muestran en la Tabla 24 y las gráficas de calibración se presentan en el Anexo VI.

**Tabla 24. Datos de la curva de calibración por cromatografía de gases con detector de captura de electrones**

POC	Coef. de correlación ( $r^2$ )	a	b
$\delta$ -lindano	0.976	3654.1 $\pm$ 619.11	1263088.22 $\pm$ 13135.09
Heptacloro	0.978	6281.9 $\pm$ 519.52	1119302.69 $\pm$ 11022.17
Aldrín	0.961	10933 $\pm$ 820.04	1307149.51 $\pm$ 17397.97
Epóx. de heptacloro	0.998	-838.03 $\pm$ 183.31	1407894.24 $\pm$ 3889.09
Trans-clordano	0.984	4421.40 $\pm$ 510.02	1307974.87 $\pm$ 10820.58
DDE	0.954	13973.04 $\pm$ 1106.67	1614246.25 $\pm$ 23478.98
Dieldrín	0.954	13973.04 $\pm$ 1106.67	1614246.25 $\pm$ 23478.98
DDD	0.998	1015.8 $\pm$ 94.39	102112.76 $\pm$ 2312.31
DDT	0.998	465.25 $\pm$ 65.88	915369 $\pm$ 1614.02
Metoxicloro	0.998	-496.79 $\pm$ 44.54	451122.84 $\pm$ 1020.66

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

#### Precisión

El término de precisión se refiere al grado de concordancia entre los resultados individuales, obtenidos al analizar varias alícuotas de una disolución homogénea y se expresa en términos del coeficiente de variación. En la Tabla 25 se muestran los resultados

obtenidos a partir de 10 inyecciones de 1  $\mu\text{L}$  de una disolución estándar que contiene a todos los plaguicidas a una concentración de  $6.25 \times 10^{-3}$  ppm (cantidad inyectada  $6.25 \times 10^{-6}$   $\mu\text{g}$ ).

**Tabla 25. Precisión del sistema cromatográfico**

Plaguicida	CV (%) CG/DCE
$\delta$ -lindano	0.18
Heptacloro	2.50
Aldrín	2.21
Epóx. de heptacloro	0.05
Trans-clordano	0.95
DDE	1.02
Dieldrín	1.02
DDD	0.65
DDT	1.46
Metoxicloro	0.50

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

Los coeficientes de variación obtenidos son todos menores a 3%, lo cual indica que el sistema es preciso para los compuestos en estudio.

### Límites de detección

Los límites de detección fueron considerados como la concentración que originó un pico con altura correspondiente a 3 veces el ruido de fondo y se determinaron inyectando disoluciones cada vez más diluidas de la mezcla de plaguicidas. Los límites de detección absolutos para cada uno de los plaguicidas se presentan en la Tabla 26.

**Tabla 26. Límites de detección para los plaguicidas en estudio**

Plaguicida	Límites de detección absoluto ( $\mu\text{g}$ )
$\delta$ - lindano	$1.24 \times 10^{-6}$
Heptacloro	$3.12 \times 10^{-6}$
Aldrín	$6.24 \times 10^{-6}$
Epóx. de heptacloro	$3.12 \times 10^{-6}$
Trans-clordano	$3.12 \times 10^{-6}$
DDE	$1.24 \times 10^{-6}$
Dieldrín	$6.24 \times 10^{-6}$
DDD	$3.12 \times 10^{-6}$
DDT	$1.24 \times 10^{-6}$
Metoxicloro	$3.12 \times 10^{-6}$

Límite de detección absoluto = Concentración de la solución ( $\mu\text{g}/\mu\text{L}$ ) X 20  $\mu\text{L}$

### 6.1.3 Porcentajes de recobro o recuperación

Un punto importante en todo método analítico que pretenda identificar y cuantificar compuestos inmersos en alguna matriz, es el que se refiere a la extracción del analito así como a su purificación ya que de ambos depende la eliminación de toda contaminación que pueda ocasionar interferencias o falsos resultados. La extracción líquido-líquido y la subsecuente purificación de la muestra adicionada tienen un porcentaje de recobro que va de 86.87–96.00% como se aprecia en la Tabla 27. Por lo tanto se supone que el proceso es confiable.

**Tabla 27. Porcentajes de recobro**

POC	% Recobro
$\delta$ - lindano	94.57
Heptacloro	92.12
Aldrín	89.00
Epox. de heptacloro	88.73
Trans-clordano	90.00
DDE	86.87
Dieldrín	86.87
DDD	96.00
DDT	94.00
Metoxicloro	95.00



#### 6.1.4 Análisis de muestras

Esta etapa tuvo por objeto evaluar la capacidad del método establecido para analizar plaguicidas a niveles microtrazas en dos muestras posiblemente contaminadas por los POC.

1. Muestra tomada de la red de abastecimiento de agua potable, de la UNAM en la Ciudad de México
2. Muestra comercial de agua embotellada adquirida al azar

A las muestras antes mencionadas se les determinaron sus propiedades fisicoquímicas, las cuales son ilustradas en la Tabla 28.

**Tabla 28. Propiedades fisicoquímicas de las muestras analizadas**

Muestra	Parámetro						
	pH	Conductividad ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	% O <sub>2</sub>	Color (unidades)	Turbidez (UTN)	Sólidos Totales (ppm)	Sólidos volátiles (ppm)
AL	7.3	481	70.2	0	1.04	0.921	0.125
AC	7.1	372	67.7	0	0.92	0.663	0.071

AL: Agua de la llave

AC: Agua comercial

UTN: Unidades de turbidez nefelométrica

Tal y como se esperaba, el pH (NMX-AA-008-SCFI-2000) entre las dos muestras no varía y se acerca al valor neutro y, de la misma manera, se mantiene dentro de los límites permisibles (6.5 – 8.5) por la NOM-127-SSA1-1994. Los datos de conductividad indican que tanto el agua comercial como la del suministro se encuentran dentro de lo establecido por la NMX-AA-093-SCFI-2000 (0.1 – 15 mS/cm). El porcentaje de O<sub>2</sub> disuelto es similar en las dos muestras. Ninguna muestra presenta color, así como tampoco superan las 5 unidades de turbiedad nefelométricas (UTN, NMX-AA-038-SCFI-2001) por lo que estos parámetros son aceptables según la NOM-127-SSA1-1994. La misma norma (así como la NMX-AA-034-SCFI-2001), aunque no menciona sólidos volátiles, indica que el límite para los sólidos totales es de 1 ppm, por lo que las muestras analizadas cumplen también con este lineamiento a pesar de que la muestra de la llave presentó un valor, ligeramente más alto que el de agua comercial. Lo último puede deberse a que la muestra comercial pudo ser tratada por filtración.

Debido a que se llevó a cabo el método de adiciones patrón por CG/DCE para la determinación de los plaguicidas, en las Figuras 6.3 a 6.6 se encuentran las muestras sin adicionar y las muestras adicionadas con 0.04 ppm de la mezcla de plaguicidas. En todos los cromatogramas se puede observar que presenta una línea base muy estable a pesar de la alta sensibilidad. Claramente se puede ver que las dos muestras presentaron contaminación. Los resultados referentes a cada una de ellas serán discutidos por separado a continuación.

### **Muestra del agua de la llave (AL)**

En este caso se encontraron los plaguicidas DDD, DDT y metoxicloro, que fueron determinados por el método de adiciones patrón utilizando CG/DCE en una concentración de 0.0670, 0.0621 y 0.1128  $\mu\text{g/mL}$ , respectivamente, como se muestra en la Tabla 29. En la Figura 6.3 y 6.4 se presentan los cromatogramas de la muestra AL sin adicionar y adicionada en los cuales se identifican claramente los plaguicidas en cuestión por su tiempo de retención.

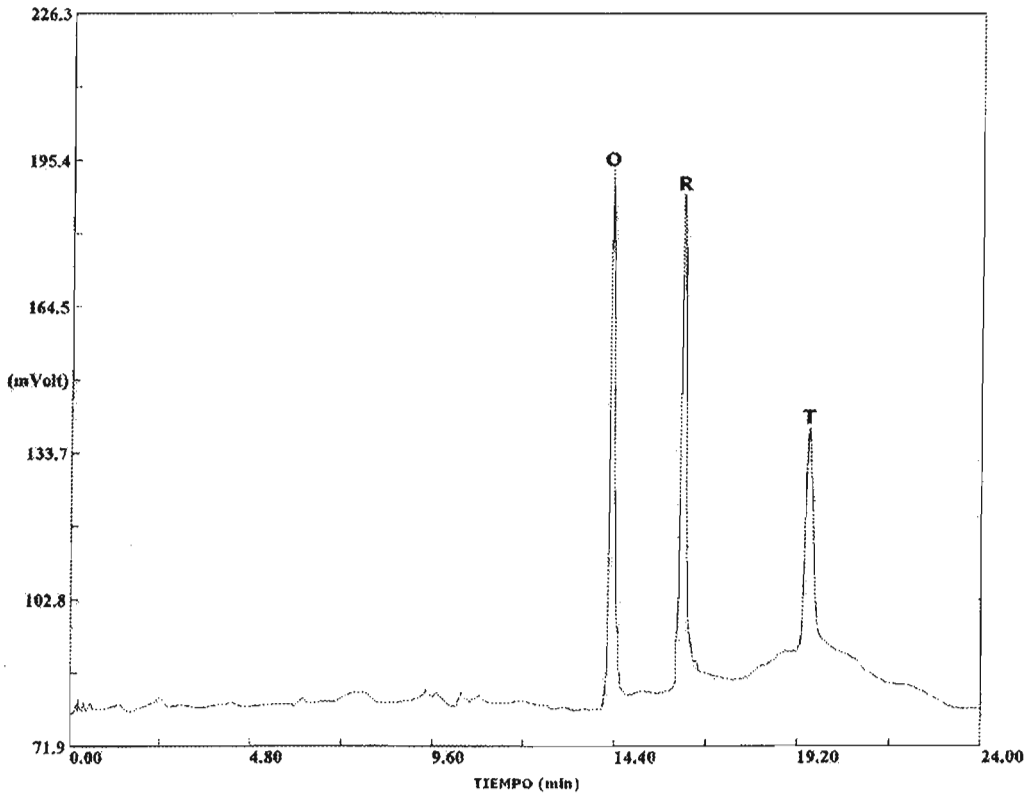
Para corroborar la presencia de estos compuestos se optó por la posterior cuantificación e identificación de los mismos por CG/EM en donde se encontró la presencia del DDD, DDT y metoxicloro en una concentración de 0.0662, 0.0638 y 0.1224  $\mu\text{g/mL}$ , respectivamente, como se ilustra en la Tabla 31. El cromatograma de la muestra AL se presenta en la Figura 6.9 y los iones moleculares característicos de cada compuesto se presentan en las Figuras 6.10 a 6.12.

### **Muestra de agua comercial (AC)**

En esta muestra se encontró el plaguicida conocido como metoxicloro a una concentración de 0.0070  $\mu\text{g/mL}$  por el método de adición patrón utilizando CG/DCE como se observa en la Tabla 29. Los cromatogramas de la muestra AC sin adicionar y adicionada se presentan en la Figura 6.5 y 6.6 en los que se identifica claramente el metoxicloro.

También en esta muestra se cuantificó y confirmó la presencia del plaguicida por CG/EM donde se obtuvo una concentración de 0.0054  $\mu\text{g/mL}$  como se muestra en la Tabla 31. El cromatograma de la muestra AC y su ion molecular característico se presentan en las Figuras 6.7 y 6.8 respectivamente.

**ESTA TESIS NO SALE  
DE LA BIBLIOTECA**



**Fig. 6.3** Cromatograma obtenido en un cromatógrafo de gases con detector de captura de electrones correspondiente a la muestra del agua de la llave sin adicionar. Columna: Columna DB-5 (5% fenil-metilsiloxano) de 30 m x 0.25 mm i.d; 0.25  $\mu$ m. Gas acarreador helio (He 5 mL/min); Gas auxiliar (N 26 mL/min); Temperatura del inyector: 250°C; Temperatura del detector: 300°C; Rampa de temperatura en el horno: 150°C aumenta a 275°C a una velocidad de 4°C/min. El tiempo total de la corrida es de 31 min, teniendo un tiempo muerto de 7 min

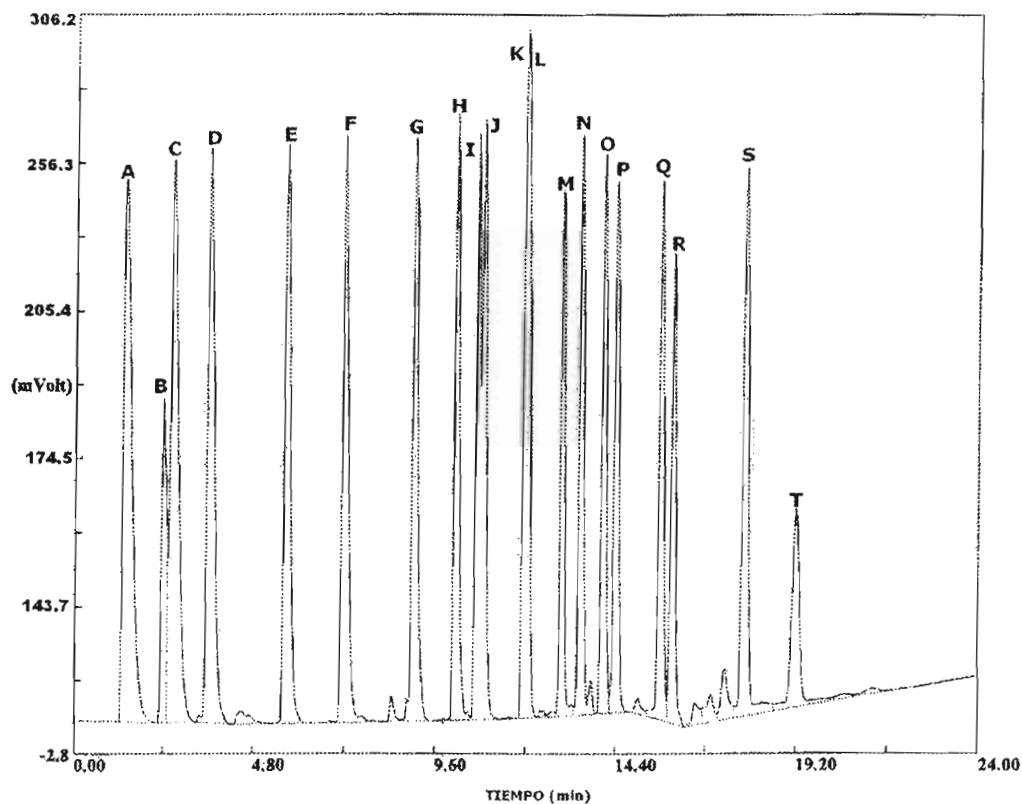
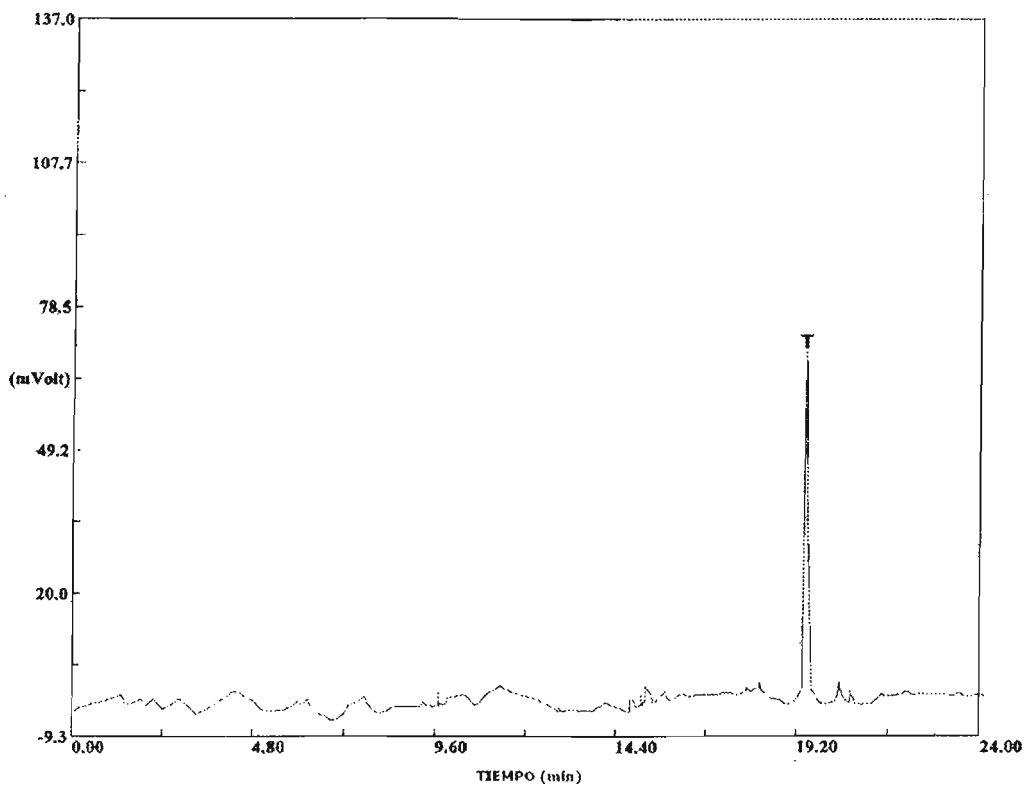


Fig. 6.4 Cromatograma obtenido en un cromatógrafo de gases con detector de captura de electrones correspondiente a la muestra del agua de la llave adicionada con estándares de los plaguicidas a una concentración de 0.04ppm. Columna: Columna DB-5 (5% fenil-metilsiloxano) de 30 m x 0.25 mm i.d; 0.25  $\mu$ m. Gas acarreador helio (He 5 mL/min); Gas auxiliar (N 26 mL/min); Temperatura del inyector: 250°C; Temperatura del detector: 300°C; Rampa de temperatura en el horno: 150°C aumenta a 275°C a una velocidad de 4°C/min. El tiempo total de la corrida es de 31 min, teniendo un tiempo muerto de 7 min



**Fig. 6.5** Cromatograma obtenido en un cromatógrafo de gases con detector de captura de electrones correspondiente a la muestra de agua comercial sin adicionar. Columna DB-5 (5% fenil-metilsiloxano) de 30 m x 0.25 mm i.d; 0.25  $\mu$ m. Gas acarreador helio (He 5 mL/min); Gas auxiliar (N 26 mL/min); Temperatura del inyector: 250°C; Temperatura del detector: 300°C; Rampa de temperatura en el horno: 150°C aumenta a 275°C a una velocidad de 4°C/min. El tiempo total de la corrida es de 31 min, teniendo un tiempo muerto de 7 min

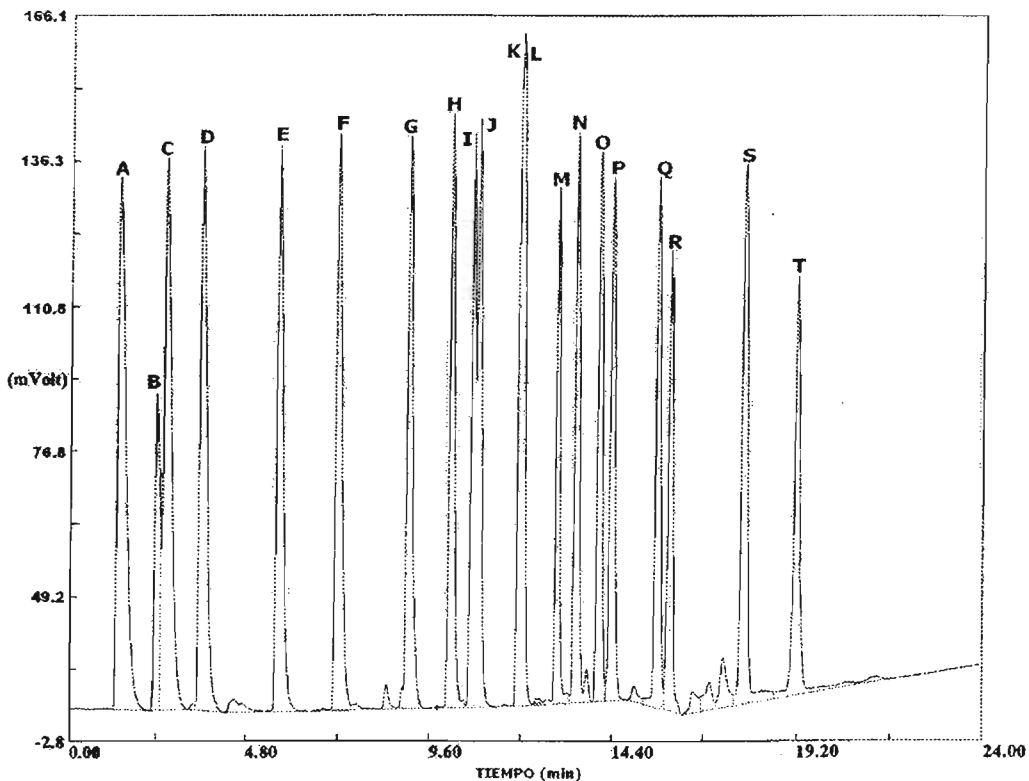


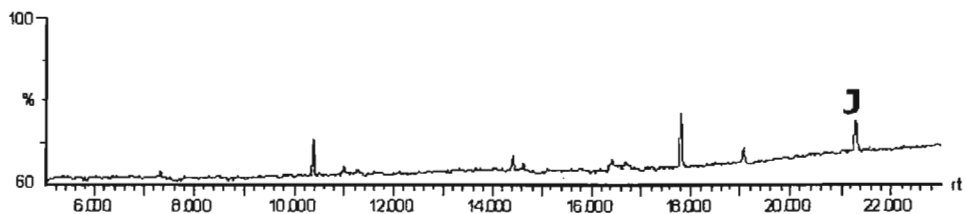
Fig. 6.6 Cromatograma obtenido en un cromatógrafo de gases con detector de captura de electrones correspondiente a la muestra de agua comercial adicionada con estándares de los plaguicidas a una concentración de 0.04ppm. Columna: DB-5 (5% fenil-metilsiloxano) de 30 m x 0.25 mm i.d; 0.25  $\mu$ m. Gas acarreador helio (He 5 mL/min); Gas auxiliar (N<sub>2</sub> 26 mL/min); Temperatura del inyector: 250°C; Temperatura del detector: 300°C; Rampa de temperatura en el horno: 150°C aumenta a 275°C a una velocidad de 4°C/min. El tiempo total de la corrida es de 31 min, teniendo un tiempo muerto de 7 min

**Tabla 29. Concentración de los analitos analizados por cromatografía de gases con detector de captura de electrones**

POC	Concentración [ $\mu\text{g/mL}$ ]	
	AL	AC
$\delta$ - lindano	N.D	N.D
Heptacloro	N.D	N.D
Aldrín	N.D	N.D
Epox. de heptacloro	N.D	N.D
Trans-clordano	N.D	N.D
DDE	N.D	N.D
Dieldrín	N.D	N.D
DDD	0.0670	N.D
DDT	0.0621	N.D
Metoxicloro	0.1128	0.0070

N.D: No detectado

Para confirmar estos resultados fue necesario correr cada una de las muestras por CG—EM utilizando los parámetros mencionados en 6.1.1, encontrando los resultados que a continuación se exponen.



**Fig. 6.7** Cromatograma obtenido en un cromatógrafo de gases acoplado a un espectrometro de masas correspondiente a la muestra de agua comercial. Columna: DB-5 (5% fenil-metilsiloxano) de 30 m x 0.25 mm i.d; 0.25  $\mu\text{m}$ . Gas acarreador helio (He 4 mL/min); Temperatura del inyector: 250°C; Temperatura del detector: 300°C; Rampa de temperatura en el horno: 100°C (1min), aumenta a una velocidad de 15°C/min a 160°C, después aumenta a una velocidad de 5°C/min hasta 270°C. El tiempo total de la corrida es de 23 min, teniendo un tiempo muerto de 5 min

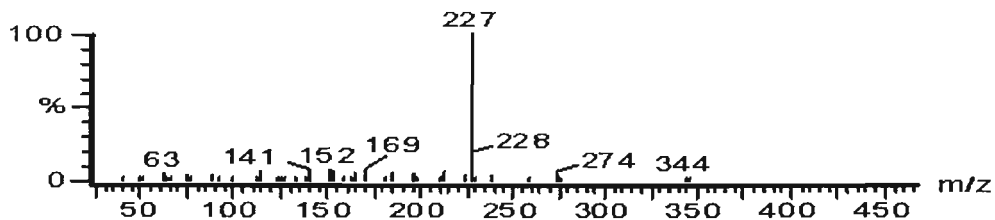


Fig. 6.8 Ion característico del metoxiciclopro

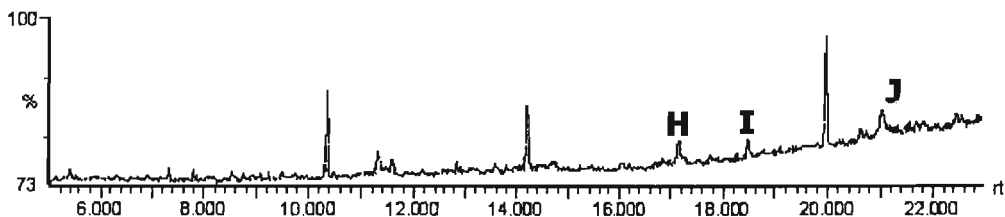


Figura. 6.9. Cromatograma obtenido en un cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masas correspondiente a la muestra del agua de la llave. Columna DB-5 (5% fenil-metilsiloxano) de 30 m x 0.25 mm i.d; 0.25  $\mu$ m. Gas acarreador helio (He 4 mL/min); Temperatura del inyector: 250°C; Temperatura del detector: 300°C; Rampa de temperatura en el horno: 100°C (1min), aumenta a una velocidad de 15°C/min a 160°C, después aumenta a una velocidad de 5°C/min hasta 270°C. El tiempo total de la corrida es de 23 min, teniendo un tiempo muerto de 5 min

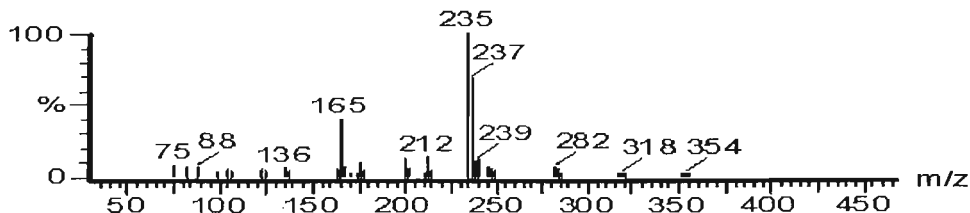


Fig. 6.10 Ion característico del DDD



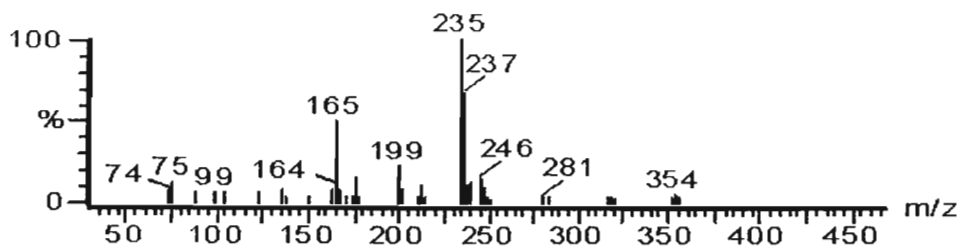


Fig. 6.11 Ion característico del DDT

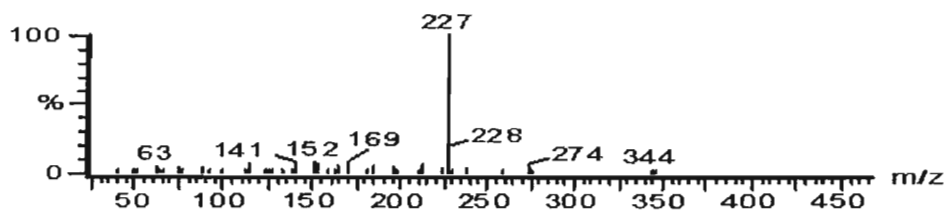


Fig. 6.12 Ion característico del metoxicloro

También se realizó una cuantificación mediante CG-EM para los analitos analizados mediante gráficas de calibración que se presentan en el Anexo VII y los resultados de la calibración se presentan en la Tabla 30. Los coeficientes de correlación obtenidos para los plaguicidas son de 0.998 como se muestra en la Tabla 30; demostrándose así una respuesta lineal. La concentración de los plaguicidas encontrados se presenta en la Tabla 31.

Tabla 30. Datos de la curva de calibración por cromatografía de gases acoplado a un espectrómetro de masas

POC	Coef. de correlación ( $r^2$ )	a	b
DDD	0.998	$1861.4 \pm 294.66$	$3000000 \pm 6752.26$
DDT	0.998	$2351.4 \pm 228.23$	$2000000 \pm 5230.17$
Metoxicloro	0.998	$3446 \pm 265.60$	$2000000 \pm 5634.95$

Ecuación de regresión  $y = bx + a$ ;

a = ordenada al origen; b = pendiente;  $r^2$  = coeficiente de correlación

**Tabla 31. Concentración de los analitos analizados por cromatografía de gases acoplado a un espectrómetro de masas**

POC	Concentración [ $\mu\text{g/mL}$ ]	
	AL	AC
$\delta$ - lindano	N.D.	N.D.
Heptacloro	N.D.	N.D.
Aldrín	N.D.	N.D.
Epo. de heptacloro	N.D.	N.D.
Trans-clordano	N.D.	N.D.
DDE	N.D.	N.D.
Dieldrín	N.D.	N.D.
DDD	0.0662	N.D.
DDT	0.0638	N.D.
Metoxicloro	0.1229	0.0054

AL: Agua de la llave

AC: Agua comercial

N.D: No detectado

## Capítulo VII

### 7.1 Conclusiones

- 1) La determinación de plaguicidas organoclorados a niveles microtraza en agua potable, tomando como ejemplo agua embotellada comercial y de la red de abastecimiento de agua potable de Ciudad Universitaria, de la Universidad Nacional Autónoma de México, se puede llevar a cabo por cromatografía de gases con captura de electrones (CG/DCE) cuyo límite de detección es del orden de  $3.12 \times 10^{-7}$   $\mu\text{g}$  de concentración absoluta
- 2) El método de extracción utilizado (EPA 8081A), demostró ser efectivo al obtener porcentajes de recobro en un intervalo de 86.87-96.00%
- 3) El análisis por cromatografía de gases con detector de captura de electrones (CG/DCE) debe ser comprobado por cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas (CG/EM), dado que en el primer método sólo es posible identificar los plaguicidas organoclorados contenidos en una muestra a través de la comparación de su tiempo de retención con un estándar. En el caso de cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas (CG/EM) se obtienen los iones moleculares de fragmentación característicos de cada compuesto y, por lo tanto, la probabilidad de identificación es mucho mayor
- 4) El protocolo aplicado resultó ser satisfactorio, sencillo y reproducible ya que se logró cumplir con la determinación de los plaguicidas organoclorados en las muestras de estudio. En el agua comercial se encontró metoxicloro a una concentración de 0.007 ppm, 65% menor al límite establecido por la NOM-127-SSA1-1994. Para el agua de la llave tomada de la red de abastecimiento de la UNAM, se encontraron concentraciones de DDD a 0.0670 ppm, de DDT a 0.0621 ppm y de metoxicloro a 0.1128 ppm, que corresponden a 6700%, 6210% y 564% respectivamente, de los valores permitidos por dicha norma. Estos niveles representan un elevado riesgo para la salud humana como se ha mencionado en el texto, ya que esta agua es de uso humano directo

5) Sin embargo, el límite de detección obtenido por cromatografía de gases con detector de captura de electrones (CG/DCE) no permitió evaluar los compuestos aldrín, dieldrín, heptacloro y epóxido de heptacloro cuyos límites establecidos en la NOM-127-SSA1-1994 (0.03 ppb en todos los casos) están por debajo del límite de detección logrado en la investigación

## BIBLIOGRAFÍA

- 1) ATSDR (2000). Toxicological Profile for 4,4'-DDT, 4,4'-DDE, 4,4'-DDD (Update). Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Department of Health and Human Services. Atlanta, GA, USA.
- 2) Ahmed, M. T.; Ismail, S. M. M.; Mabrouk, S. S. (1998). Residues of some chlorinated hydrocarbon pesticides in rain water, soil, and ground water, and their influence on some soil microorganisms. *Env. Int.* 24 (5/6): 665-670.
- 3) Benítez, J. A.; Bárcenas, C. (1996). Patrones del uso de plaguicidas en la Zona Costera del Golfo de México. Golfo de México. Contaminación e impacto ambiental: Diagnóstico y tendencias. EPOMEX. Serie Científica 5, Universidad Autónoma de Campeche, México.
- 4) Bidleman, T.; Leone, A. (2004). Soil-air exchange for organochlorine pesticides in the Southern United States. *Environmental Pollution*. 128:49-57.
- 5) Bilrha, H.; Roy, R.; Wagner, E.; Isles, M.; Bailey, J. L.; Ayotte, P. (2004). Effects of Gestational and Lactational Exposure to Organochlorine Compounds on Cellular, Humoral and Innate Immunity in Swine. *Toxicological Sciences*. 77: 41-50.
- 6) Bisson M.; Hontela A. (2002). Cytotoxic and, endocrine-disrupting potential of atrazine, diazinon, endosulfan, and mancozeb in adrenocortical steroidogenic cells of rainbow trout exposed *in vitro*. *Toxicology Applied Pharmacology*. 180: 110-117.
- 7) Botella, B.; Crespo, J.; Rivas, A.; Cerrillo, I.; Olea, M. F.; Olea, N. (2004). Exposure of women to organochlorine pesticides in Southern Spain. *Environmental Research*. 96: 34-40.
- 8) CICOPLAFEST (1998). Catálogo oficial de plaguicidas. Comisión Intersecretarial para el Control del Proceso y uso de Plaguicidas, Fertilizantes y Sustancias Tóxicas. Secretaría de Agricultura y Desarrollo Rural. México D.F.

- 9) CNA-SEMARNAT (1998). Índice de Calidad del Agua. Comisión Nacional del Agua - Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales. México D.F.
- 10) Cortinas, C. (2003). Informe sobre la situación del lindano en México. Preparatorio y base para la reunión del Grupo de Trabajo correspondiente a realizarse en Guadalajara, México, el 29 y 30 de octubre de 2003. México, D.F.
- 11) Díaz, G.; Rueda, L. (1996). Niveles de concentración de plaguicidas organoclorados en las lagunas del Carmen, Machona y Alvarado. Golfo de México, Contaminación e impacto ambiental: Diagnóstico y tendencias, EPOMEX, Serie Científica 5, Universidad Autónoma de Campeche, México.
- 12) EPA (1996, a). Method 3500B: Organic extraction and sample preparation. Environmental Protection Agency. Washington, D.C. USA.
- 13) EPA (1996, b). Method 3510C: Separatory funnel liquid-liquid extraction. Environmental Protection Agency, Washington, D.C. USA.
- 14) EPA (1996, c). Method 8081A: Organochlorine pesticides by Gas Chromatography. Environmental Protection Agency, Washington, D.C. USA.
- 15) Falcón, M.; Oliva, J.; Osuna, E.; Barba, A.; Luna, A. (2004). HCH and DDT residues in human placentas in Murcia (Spain). *Toxicology*. 195: 203-208.
- 16) Fatoki, O. S.; Awofolu, R. O., Methods for selective determination of persistent organochlorine pesticide residues in water and sediments by capillary gas chromatography and electron-capture detection. *Journal of Chromatography A*. 2003, 983: 225-236.
- 17) Ferrer, A. (2003). Intoxicación por plaguicidas. Vol. 26 suplemento 1.
- 18) García, C. M. (1997). Evaluación de la contaminación de plaguicidas organoclorados en La Comarca Lagunera. Tesis Doctoral. Colegio de Postgraduados., Chapingo, México.

- 19) Gardner, S. C.; Dawn Pier, M.; Wesselman, R.; Juárez, J. A. (2003). Organochlorine contaminants in sea turtles from the Eastern Pacific. *Marine Pollution Bulletin*. 46: 1082 -1089.
- 20) Golfopoulos, S. K.; Nikolaou, A. D.; Kostopoulou, M. N.; Xilourgidis, N. K.; Vagi, M. C.; Lekkas, D. T. (2003). Organochlorine pesticides in the surface waters of Northern Greece. *Chemosphere*. 50: 507-516.
- 21) Hernández, A. H.; Tovilla, C.; Malo, A. E.; Bello, R., Water quality and presence of pesticides in a tropical coastal wetland in southern Mexico. *Marine Pollution Bulletin*. 2004, 48: 1130-1141.
- 22) Ho-Yong, S.; Chong-Suk, K.; Gi-Seok, K.; Jung-Bok, L.; Eungbin, K., Induction of oxidative stress by endosulfan and protective effect of lipid-soluble antioxidants against endosulfan-induced oxidative damage. *Toxicology Letters*. 2004, 151: 357-365
- 23) IPCS 2002. The WHO recommended classification of pesticides by hazard 2000-2002. International Programme on Chemical Safety, Geneva, World Health Organization
- 24) Jiménez, B.; Rodríguez, R.; Merino, R.; Gómez, G.; Rivera, L.; Gonzáles, M. J.; Abad, E.; Rivera, J. (2005). Results and evaluation of the first study of organochlorine contaminants (PCDDs, PCDFs, PCBs and DDTs), heavy metals and metalloids in birds from Baja California, México. *Environmental Pollution*. 133: 139-146.
- 25) Klaassen, C. D.; Amdur, M. O.; Doull, J. (1986) Casarett and Doull's Toxicology. The basic science of poisons. Macmillan Pub. Co. 3<sup>rd</sup> ed. 355 pp. N. Y. EEUUA.
- 26) Kunisue, T.; Someya, M.; Kayama, F.; Jin, Y.; Tanabe, S., Persistent organochlorines in human breast milk collected from primiparae in Dalian and Shenyang, China. *Environmental Pollution*. 2004,131: 381-392.
- 27) Lemaire, G.; Terouanne, B.; Mauvais, P.; Michel, S.; Rahmani, R., Effect of organochlorine pesticides on human androgen receptor activation *in vitro*. *Toxicology and applied Pharmacology*. 2004, 196: 235-246.

- 28) Leyva, D. O.; Ponce, G.; Botello, A. V.; Díaz, G., Persistent Organochlorine Pesticides in Coastal Sediments from Petacalco Bay. Guerrero, México. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology. 2003, 71: 1244-1251.
- 29) Lie, E.; Bernhoft, A.; Riget, F.; Belikov, S. E.; Boltunov, A. N.; Derocher, A. E.; Garner, G. W.; Wiig, O.; Skaare, J. U., Geographical distribution of organochlorine pesticides (OCPs) in polar bears (*Ursus maritimus*) in the Norwegian and Russian Arctic. The Science of the Total Environment. 2003, 306: 159 –170.
- 30) Ley General de Salud, 2003, 372 pp, México.
- 31) Miersma, N. A.; Pepper, C. B.; Anderson, T. A., Organochlorine pesticides in elementary school yards along the Texas-Mexico border. Environmental Pollution. 2003, 126: 65-71.
- 32) Muir, D.; Savinova, T.; Savinov, V.; Alexeeva, L.; Potelov, V.; Svetochev, V., Bioaccumulation of PCBs and chlorinated pesticides in seals, fishs, and invertebrates from the White Sea, Russia. The Science of the Total Environment. 2003, 306: 111-131.
- 33) Nawab, A.; Aleem A.; Malik A., Determination of organochlorine pesticides in agricultural soil with especial reference to  $\gamma$ -HCH degradation by *Pseudomonas* strains. Bioresource Technology. 2003, 88: 41-46.
- 34) Noreña, E.; Zapata, O.; Ceja, V.; Gold, G., Hydrocarbon and Organochlorine Residue Concentrations in sediments from Bay of Chetumal, México. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology. 1998, 61: 80-87.
- 35) Norma Mexicana. NMX-AA-003-1980. "Aguaresiduales. Muestreo". 8 pp. México D.F.
- 36) Norma Mexicana. NMX-AA-008-SCFI-2000. "Análisis de agua. Determinación del pH. Método de prueba". 37 pp. México D.F.



- 37) Norma Mexicana. NMX-AA-034-SCFI-2001. "Análisis de agua. Determinación de sólidos y sales disueltas en aguas naturales, residuales y residuales tratadas. Método de prueba". 18 pp. México D.F.
- 38) Norma Mexicana. NMX-AA-038-SCFI-2001. "Análisis de agua. Determinación de turbiedad en aguas naturales, residuales y residuales tratadas. Método de prueba". 20 pp. México D.F.
- 39) Norma Mexicana. NMX-AA-071-1981. "Análisis de agua. Determinación de plaguicidas organoclorados. Método de cromatografía de gases". 12 pp. México D.F.
- 40) Norma Mexicana. NMX-AA-093-SCFI-2000. "Análisis de agua. Determinación de la conductividad electrolítica. Método de prueba". 27 pp. México D.F.
- 41) Norma Oficial Mexicana. NOM 014-SSA1-1993 "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 (1994). 8 pp. México D.F.
- 42) Norma Oficial Mexicana. NOM-127-SSA1-1994. "Salud ambiental. Agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización". (Modificación). Diario Oficial de la Federación (2000). 9 pp. México D.F.
- 43) Osuna, I.; Rivaz, M. C., Organochlorine Pesticide Residue Concentrations in Shrimps, Sediments, and Surface Water From Bay of Ohuira, Topolobampo, Sinaloa, Mexico. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*. 2002, 68: 532-539.
- 44) Pardío, V. T.; Waliszewski, K. N.; Landín, L. A.; Bautista R. G., Organochlorine pesticide residues in cow's milk from a tropical region in Mexico. *Food Additives and Contamination*. 2003, 20: 259-269.
- 45) Parmar, D.; Yadav, S.; Dayal, M.; Johri, A.; Dhawan, A.; Seth, P. K., Effect of lindane on hepatic and brain cytochrome P450s and influence of P450 modulation in lindane induced neurotoxicity. *Food and Chemical Toxicology*. 2003, 41: 1077-1087.

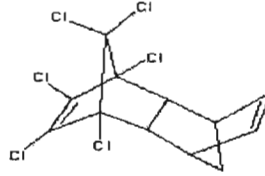
- 46) Quayle, W. C.; Jepson, I.; Fowles, I. A., Simultaneous quantitation of sixteen organochlorine pesticides in drinking water using automated solid-phase extraction, high-volume injection, high-resolution gas chromatography. *Journal of Chromatography A*. 1997, 773: 271-276.
- 47) Rogan, W.J., Pollutants in breast milk. *Arch Pediatr Adolesc Med*. 1996, 150: 981-990.
- 48) SEDESOL-INE(a). (2000). (Secretaría de Desarrollo Social - Instituto Nacional de Ecología). CLORDANO.
- 49) SEDESOL-INE(b). (1999). (Secretaría de Desarrollo Social - Instituto Nacional de Ecología). Lo que usted debe saber sobre plaguicidas. Serie de Plaguicidas No. 1. 8 pp. México D.F.
- 50) SEDESOL-INE(c). (1999). (Secretaría de Desarrollo Social- Instituto Nacional de Ecología). ¿Por qué, para qué y cómo se evalúan los riesgos para la salud y el ambiente de los plaguicidas? Serie de Plaguicidas No. 2. 12 pp. México D.F.
- 51) SEDESOL-INE(d). (1999). (Secretaría de Desarrollo Social- Instituto Nacional de Ecología). Promoción de la prevención y reducción de riesgos químicos ambientales. 222 pp. México D.F.
- 52) SEDESOL-INE(e). (2000). (Secretaría de Desarrollo Social- Instituto Nacional de Ecología). Características de peligrosidad ambiental de plaguicidas. Manual de Trabajo. 178 pp. México D.F., México.
- 53) SEDESOL-INE(f). (1999). (Secretaría de Desarrollo Social- Instituto Nacional de Ecología). Lo que usted debe saber sobre la gestión de los plaguicidas en México. Serie de Plaguicidas No. 4. 6 pp. México D.F.
- 54) SEDESOL-INE(g). (1992). Secretaría de Desarrollo Social- Instituto Nacional de Ecología). Regulación y gestión de productos químicos en México, enmarcados en el contexto internacional. 230 pp. México D.F.

- 55) SEDUE-U.S. EPA. (1992).Secretaría de Desarrollo Urbano y Ecología - United States Environmental Protection Agency). Plan Integral Fronterizo. Primera Etapa 1992/1994. México.
- 56) Starek, A., Estrogens and Organochlorine Xenoestrogens and Breast Cancer Risk. *International Journal of Occupational Medicine and Environmental Health*. 2003, 16 (2): 113-124.
- 57) Toft, G.; Hagmar, L.; Giwercman, A.; Bonde, J., Epidemiological evidence on reproductive effects of persistent organochlorines in humans. *Reproductive Toxicology*. 2004, 19: 5–26.
- 58) Waliszewski, M.; Aguirre, A. A.; Benítez, R. M.; Infanzón, M. R.; Rivera, J.; Infanzón, R., Organochlorine Pesticide Residues in Human Blood Serum of Inhabitants of Veracruz, Mexico. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*. 1999, 62: 397-402.
- 59) Waliszewski, M.; Aguirre, A. A.; Infanzón, M. R.; Rivera, J.; Infanzón, R., Time trends of organochlorine pesticide residues in human adipose tissue in Veracruz, Mexico: 1988-1997 survey. *The Science of the Total Environment*. 1998, 221: 201-204.
- 60) Waliszewski, K. N.; Aguirre, A. A.; Infanzón, R. M.; Siliceo, J., Carry-over of persistent organochlorine pesticides through placenta to fetos. *Salud Pública de México*. 2000, 42: 384-390.
- 61) Yáñez, L.; Borja, B. H.; Rojas, E.; de la Fuente, H.; Gonzáles, R.; Gómez, H.; Longitud, A. A.; Díaz, F., DDT induces DNA damage in blood cells. *Studies in vitro* and in women chronically exposed to this insecticide. *Environmental Research*. 2004, 94: 18-24.
- 62) Zulin, Z.; Huasheng, H.; Xinhong, W.; Jianqing, L.; Weiqi, C.; Li, X., Determination and load of organophosphorus and organochlorine pesticides at water from Jiulong River Estuary, China. *Marine Pollution Bulletin*. 2002, 45: 397–402.

## ANEXO I

### ESTRUCTURA Y PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS DE LOS PLAGUICIDAS ESTUDIADOS

# ALDRIN



## PROPIEDADES FÍSICAS

Nombre químico	(1R,4S,4aS,5S,8R,8aR)-1,2,3,4,10,10-hexacloro-1,4,4a,5,8,8a-hexahidro-1,4:5,8-dimetanonaftaleno
Fórmula condensada	C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>6</sub>
Peso molecular (g/mol)	364.9
Tipo de plaguicida	Insecticida organoclorado
No. CAS	309-00-2
Aspecto	Cristales incoloros
Punto de ebullición	a 0.267 kPa: 145°C
Punto de fusión	104°C
Densidad / Gravedad específica (g/mL)	1.54
Logaritmo del coeficiente de partición octanol / agua	6.5
Solubilidad en agua	0.011 mg/L
Otra solubilidad	Miscible en solventes orgánicos
Estabilidad	La sustancia se descompone al calentarla intensamente, produciendo humos y vapores tóxicos y corrosivos de cloro y ácido clorhídrico. Reacciona con ácidos, oxidantes, metales activos, fenoles y catalizadores ácidos. Puede ser corrosivo debido al lento desprendimiento de cloruro de hidrógeno cuando está almacenado

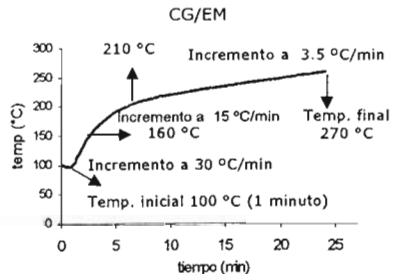
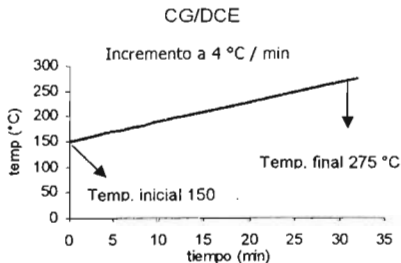
## DATOS TOXICOLÓGICOS (ORAL)

	EXPOSICIÓN AGUDA	EXPOSICIÓN CRÓNICA
DL <sub>50</sub>	15 mg / kg	5 mg / kg / día (26 semanas)

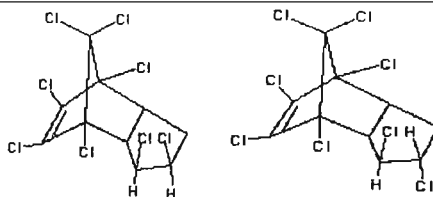
## ANÁLISIS

	CG/DCE	CG/EM
Columna	Zebron ZB-5 (eq. a DB-5) 30m L x 0.25mm ID x 0.25µm df	Zebron ZB-5 (eq. a DB-5) 30m L x 0.25mm ID x 0.25µm df
Gas portador	Helio (He)	Helio (He)
Proporción de flujo	10 - 30 mL / min	10 - 30 mL / min
Tiempo de retención	14.25	11.98
Condiciones DCE	300°C	No aplica
Temp. inyector	250°C	225°C
Gas auxiliar	Nitrógeno (N)	No aplica
Proporción de flujo de nitrógeno	20 - 40 mL / min	No aplica

### Programa de temperatura



# CLORDANO



## PROPIEDADES FÍSICAS

Nombre químico	1,2,4,5,6,7,8,8-octacloro-2,3,3a,4,7,7 <sup>a</sup> -hexahidro-4,7,-metanodieno
Fórmula condensada	C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>8</sub>
Peso molecular (g/mol)	409.76
Tipo de plaguicida	Insecticida organoclorado
No. CAS	57-74-9
Aspecto	Líquido viscoso color ámbar
Punto de ebullición	175°C a 2 atmósferas
Punto de fusión	cis-clordano 106-107°C trans-clordano 104-105°C
Densidad / Gravedad específica (g/mL)	1.59-1.63
Logaritmo del coeficiente de partición octanol / agua	cis-clordano 3.89 trans-clordano 4.64
Solubilidad en agua	0.056 mg/L a 25°C
Otra solubilidad	Soluble en disolventes orgánicos
Estabilidad	Es inestable en la presencia de bases débiles

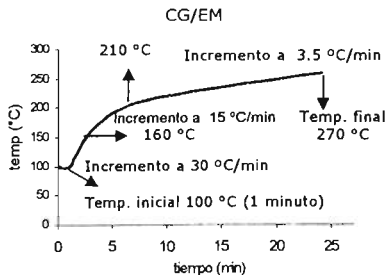
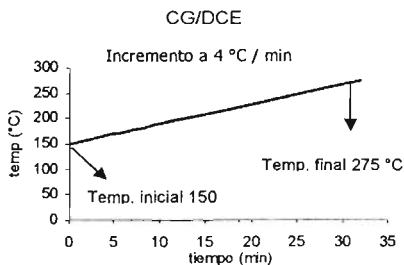
## DATOS TOXICOLÓGICOS (ORAL)

	EXPOSICIÓN AGUDA	EXPOSICIÓN CRÓNICA
DL <sub>50</sub>	600 mg/kg	100 mg/kg/día (15 días)

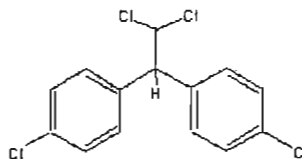
## ANÁLISIS

	CG/DCE	CG/EM
Columna	Zebtron ZB-5 (eq. a DB-5) 30m L x 0.25mm ID x 0.25µm df	Zebtron ZB-5 (eq. a DB-5) 30m L x 0.25mm ID x 0.25µm df
Gas portador	Helio (He)	Helio (He)
Proporción de flujo	10 - 30 mL / min	10 - 30 mL / min
Tiempo de retención	17.20	13.98
Condiciones DCE	300°C	No aplica
Temp. inyector	250°C	225°C
Gas auxiliar	Nitrógeno (N)	No aplica
Proporción de flujo de nitrógeno	20 - 40 mL / min	No aplica

## Programa de temperatura



## 4,4'-DDD



### PROPIEDADES FÍSICAS

Nombre químico	1,1-dicloro-2,2-bis(p-clorofenil)etano
Fórmula condensada	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> Cl <sub>4</sub>
Peso molecular (g/mol)	320.05
Tipo de plaguicida	Insecticida organoclorado
No. CAS	72-54-8
Aspecto	Polvo sólido color blanco, en algunas ocasiones son cristales
Punto de ebullición	350°C
Punto de fusión	109-110°C
Densidad / Gravedad específica (g/mL)	1.52
Logaritmo del coeficiente de partición octanol / agua	6.02
Solubilidad en agua	0.090 mg/L a 25°C
Otra solubilidad	N.D
Estabilidad	N.D.

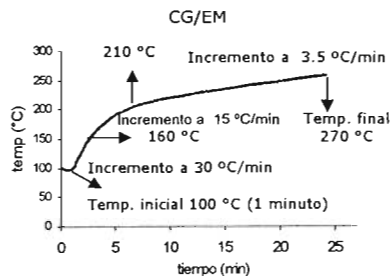
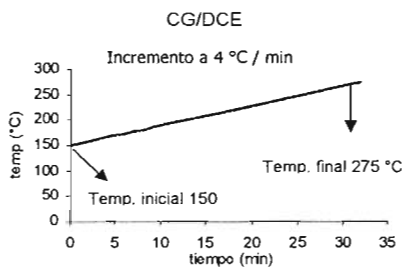
### DATOS TOXICOLÓGICOS (ORAL)

	EXPOSICIÓN AGUDA	EXPOSICIÓN CRÓNICA
DL <sub>50</sub>	500-2500 mg / kg	41 a 80 mg / kg / día (2 años)

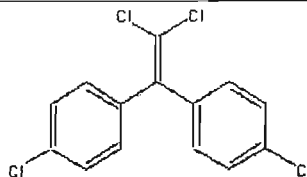
### ANÁLISIS

	CG/DCE	CG/EM
Columna	Zebbron ZB-5 (eq. a DB-5) 30m L x 0.25mm ID x 0.25µm df	Zebbron ZB-5 (eq. a DB-5) 30m L x 0.25mm ID x 0.25µm df
Gas portador	Helio (He)	Helio (He)
Proporción de flujo	10 - 30 mL / min	10 - 30 mL / min
Tiempo de retención	21.20	16.84
Condiciones DCE	300°C	No aplica
Temp. inyector	250°C	225°C
Gas auxiliar	Nitrógeno (N)	No aplica
Proporción de flujo de nitrógeno	20 - 40 mL / min	No aplica

### Programa de temperatura



## 4,4'-DDE



### PROPIEDADES FÍSICAS

Nombre químico	1,1-(2,2-dicloroetilideno)-bis-(4-clorobenceno)
Fórmula condensada	C <sub>14</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>4</sub>
Peso molecular (g/mol)	318.03
Tipo de plaguicida	Insecticida organoclorado
No. CAS	72-55-9
Aspecto	Sólido cristalino de color blanco
Punto de ebullición	336°C
Punto de fusión	89°C
Densidad / Gravedad específica (g/mL)	1.48
Logaritmo del coeficiente de partición octanol / agua	6.51
Solubilidad en agua	0.12 mg/L a 25°C
Otra solubilidad	En diferentes disolventes orgánicos
Estabilidad	

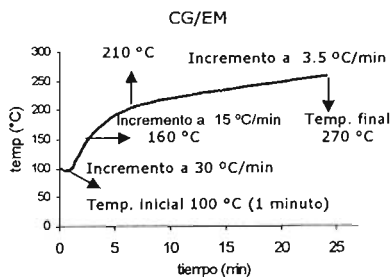
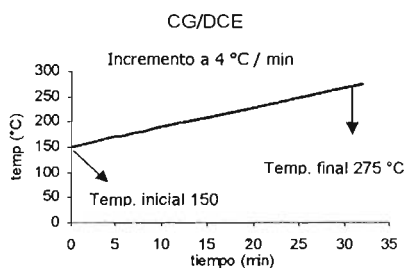
### DATOS TOXICOLÓGICOS (ORAL)

	EXPOSICIÓN AGUDA	EXPOSICIÓN CRÓNICA
DL <sub>50</sub>	500-2500 mg / kg	41 a 80 mg / kg / día (2 años)

### ANÁLISIS

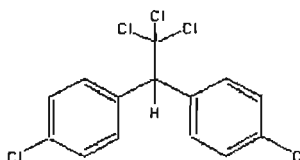
	CG/DCE	CG/EM
Columna	Zebtron ZB-5 (eq. a DB-5) 30m L x 0.25mm ID x 0.25µm df	Zebtron ZB-5 (eq. a DB-5) 30m L x 0.25mm ID x 0.25µm df
Gas portador	Helio (He)	Helio (He)
Proporción de flujo	10 - 30 mL / min	10 - 30 mL / min
Tiempo de retención	19.05	15.22
Condiciones DCE	300°C	No aplica
Temp. inyector	250°C	225°C
Gas auxiliar	Nitrógeno (N)	No aplica
Proporción de flujo de nitrógeno	20 - 40 mL / min	No aplica

### Programa de temperatura





## 4,4'-DDT



### PROPIEDADES FÍSICAS

Nombre químico	1,1,1-tricloro-2,2-bis(4-clorofenil)etano
Fórmula condensada	C <sub>14</sub> H <sub>9</sub> Cl <sub>5</sub>
Peso molecular (g/mol)	354.51
Tipo de plaguicida	Insecticida organoclorado
No. CAS	50-29-3
Aspecto	Cristales incoloros, entre inodoros y levemente aromáticos
Punto de ebullición	Descompone
Punto de fusión	109°C
Densidad / Gravedad específica (g/mL)	1.55
Logaritmo del coeficiente de partición octanol / agua	6.91
Solubilidad en agua	0.025
Otra solubilidad	Soluble en solventes aromáticos y clorados
Estabilidad	Por combustión, formación de humos tóxicos y corrosivos, incluyendo cloruros de hidrógeno. Reacciona con bases inorgánicas y orgánicas, aluminio, hierro

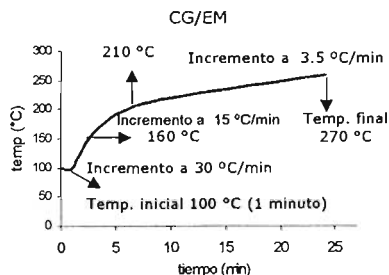
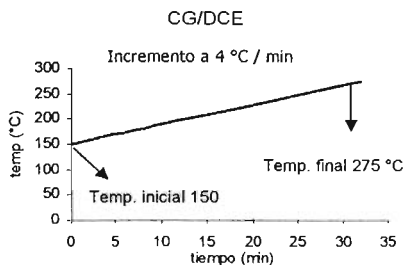
### DATOS TOXICOLÓGICOS (ORAL)

	EXPOSICIÓN AGUDA	EXPOSICIÓN CRÓNICA
DL <sub>50</sub>	500-2500 mg / kg	41 a 80 mg / kg / día (2 años)

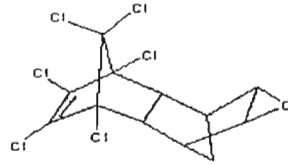
### ANÁLISIS

	CG/DCE	CG/EM
Columna	Zebtron ZB-5 (eq. a DB-5) 30m L x 0.25mm ID x 0.25µm df	Zebtron ZB-5 (eq. a DB-5) 30m L x 0.25mm ID x 0.25µm df
Gas portador	Helio (He)	Helio (He)
Proporción de flujo	10 - 30 mL / min	10 - 30 mL / min
Tiempo de retención	23.05	18.41
Condiciones DCE	300°C	No aplica
Temp. inyector	250°C	225°C
Gas auxiliar	Nitrógeno (N)	No aplica
Proporción de flujo de nitrógeno	20 - 40 mL / min	No aplica

### Programa de temperatura



# DIELDRIN



## PROPIEDADES FÍSICAS

Nombre químico	(1R,4S,4aS,5S,8R,8aR)-1,2,3,4,10,10-hexacloro-1,4,4a,5,6,7-epoxi-1,4:5,8-dimetanonaftaleno
Fórmula condensada	C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>6</sub> O
Peso molecular (g/mol)	380.93
Tipo de plaguicida	Insecticida Organoclorado
No. CAS	60-57-1
Aspecto	Sólido cristalino blanco
Punto de ebullición	Descompone
Punto de fusión	176 - 177°C
Densidad / Gravedad específica (g/mL)	1.7 (20°C)
Logaritmo del coeficiente de partición octanol / agua	6.2
Solubilidad en agua	0.110 mg/L
Otra solubilidad	Ligeramente soluble en aceites minerales, moderadamente soluble en acetona y soluble en solventes aromáticos y halogenados
Estabilidad	Alta estabilidad

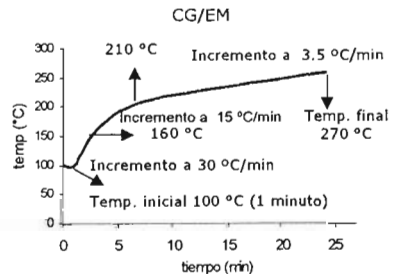
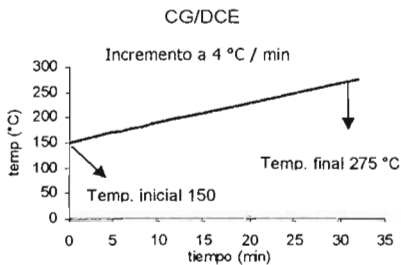
## DATOS TOXICOLÓGICOS (ORAL)

	EXPOSICIÓN AGUDA	EXPOSICIÓN CRÓNICA
DL <sub>(50)</sub>	37 mg / kg	4mg / kg / día (2 años)

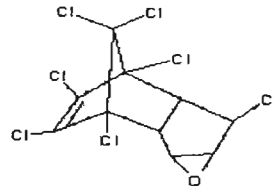
## ANÁLISIS

	CG/DCE	CG/EM
Columna	Zebtron ZB-5 (eq. a DB-5) 30m L x 0.25mm ID x 0.25µm df	Zebtron ZB-5 (eq. a DB-5) 30m L x 0.25mm ID x 0.25µm df
Gas portador	Helio (He)	Helio (He)
Proporción de flujo	10 - 30 mL / min	10 - 30 mL / min
Tiempo de retención	19.05	15.40
Condiciones DCE	300°C	No aplica
Temp. inyector	250°C	225°C
Gas auxiliar	Nitrógeno (N)	No aplica
Proporción de flujo de nitrógeno	20 - 40 mL / min	No aplica

### Programa de temperatura



## EPÓXIDO DE HEPTACLORO



### PROPIEDADES FÍSICAS

Nombre químico	1,4,5,6,7,8,8a-heptacloro-2,3-epoxi-3a,4,7,7a-tetrahidro-4,7-metanoindeno
Fórmula condensada	C <sub>10</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>7</sub> O
Peso molecular (g/mol)	389.40
Tipo de plaguicida	Insecticida organoclorado
No. CAS	1024-57-3
Aspecto	Sólido cristalino color blanco
Punto de ebullición	142-149°C
Punto de fusión	160-161.5°C
Densidad / Gravedad específica (g/mL)	1.72
Logaritmo del coeficiente de partición octanol / agua	5.40
Solubilidad en agua	0.275 mg/L
Otra solubilidad	Soluble en disolventes orgánicos
Estabilidad	Estable

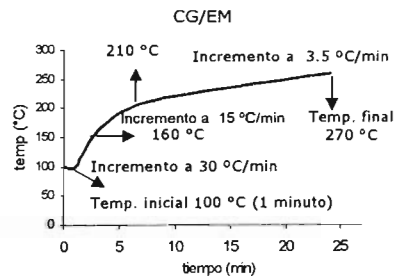
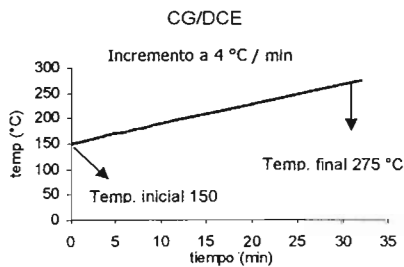
### DATOS TOXICOLÓGICOS (ORAL)

	EXPOSICIÓN AGUDA	EXPOSICIÓN CRÓNICA
DL <sub>50</sub>	100 A 200 mg / kg	0.35mg / kg / día (50 semanas)

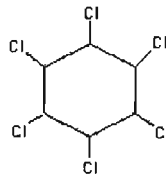
### ANÁLISIS

	CG/DCE	CG/EM
Columna	Zebron ZB-5 (eq. a DB-5) 30m L x 0.25mm ID x 0.25µm df	Zebron ZB-5 (eq. a DB-5) 30m L x 0.25mm ID x 0.25µm df
Gas portador	Helio (He)	Helio (He)
Proporción de flujo	10 - 30 mL / min	10 - 30 mL / min
Tiempo de retención	16.10	13.20
Condiciones DCE	300°C	No aplica
Temp. inyector	250°C	225°C
Gas auxiliar	Nitrógeno (N)	No aplica
Proporción de flujo de nitrógeno	20 - 40 mL / min	No aplica

### Programa de temperatura



## GAMMA-HCH (LINDANO)



### PROPIEDADES FÍSICAS

Nombre químico	$\gamma$ - 1,2,3,4,5,6 - hexaclorociclohexano.
Fórmula condensada	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>6</sub>
Peso molecular (g/mol)	290.85
Tipo de plaguicida	Insecticida, acaricida y rodenticida organoclorado
No. CAS	58-89-9
Aspecto	Compuesto cristalino incoloro
Punto de ebullición	323°C a 760 mm Hg
Punto de fusión	113°C
Densidad / Gravedad específica (g/mL)	1.64
Logaritmo del coeficiente de partición octanol / agua	3.9
Solubilidad en agua	7.3 mg / L a 25°C
Otra solubilidad	Soluble en acetona, benceno y etanol.
Estabilidad	La mezcla de isómeros es estable a la luz, el aire, calor y CO <sub>2</sub> ; es resistente a los ácidos pero es susceptible a la deshidrocloración alcalina

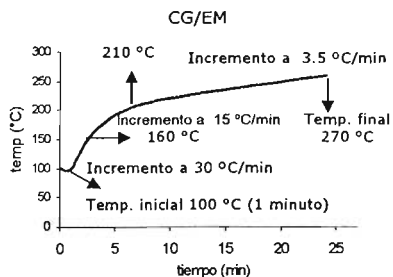
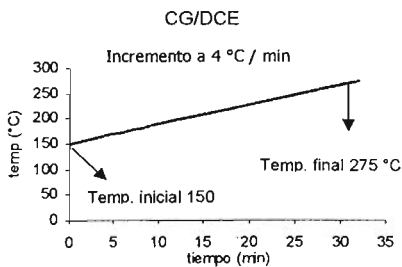
### DATOS TOXICOLÓGICOS (ORAL)

	EXPOSICIÓN AGUDA	EXPOSICIÓN CRÓNICA
DL <sub>(50)</sub>	88 a 190 mg / kg	1.25 mg / kg / día (2 años)

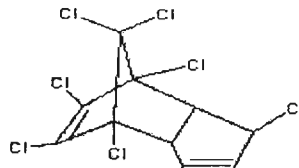
### ANÁLISIS

	CG/DCE	CG/EM
Columna	Zebron ZB-5 (eq. a DB-5) 30m L x 0.25mm ID x 0.25µm df	Zebron ZB-5 (eq. a DB-5) 30m L x 0.25mm ID x 0.25µm df
Gas portador	Helio (He)	Helio (He)
Proporción de flujo	10 - 30 mL / min	10 - 30 mL / min
Tiempo de retención	9.70	9.19
Condiciones DCE	300°C	No aplica
Temp. inyector	250°C	225°C
Gas auxiliar	Nitrógeno (N)	No aplica
Proporción de flujo de nitrógeno	20 - 40 mL / min	No aplica

### Programa de temperatura



# HEPTACLORO



## PROPIEDADES FÍSICAS

Nombre químico	1,4,5,6,7,8,8-heptacloro-3a,4,7,7a-tetrahidro-4,7-metanodieno
Fórmula condensada	C <sub>10</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>7</sub>
Peso molecular (g/mol)	373.35
Tipo de plaguicida	Insecticida organoclorado
No. CAS	76-44-8
Aspecto	Cristales blancos de ligero olor a alcanfor
Punto de ebullición	a 0.2 kPa: 135-145°C
Punto de fusión	95-96°C
Densidad / Gravedad específica (g/mL)	1.65-1.67
Logaritmo del coeficiente de partición octanol / agua	5.44 (calculada)
Solubilidad en agua	Insoluble
Otra solubilidad	En alcohol, benceno, acetona, ciclohexanona, etc.
Estabilidad	La sustancia se descompone al calentarla intensamente, produciendo humos tóxicos de cloro y cloruro de hidrógeno. Reacciona con oxidantes fuertes

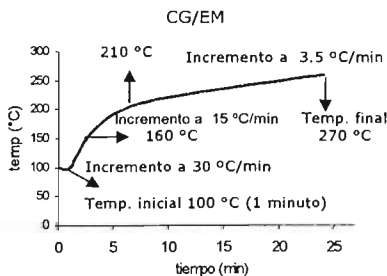
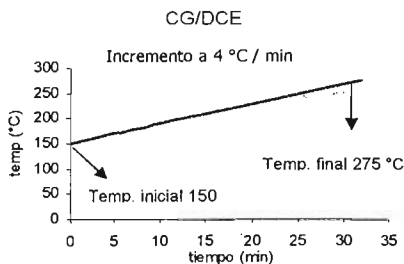
## DATOS TOXICOLÓGICOS (ORAL)

	EXPOSICIÓN AGUDA	EXPOSICIÓN CRÓNICA
DL <sub>50</sub>	100 A 200 mg / kg	0.35mg / kg / día (50 semanas)

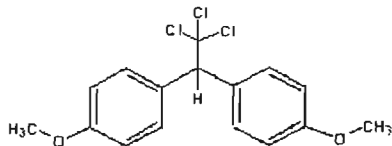
## ANÁLISIS

	CG/DCE	CG/EM
Columna	Zebtron ZB-5 (eq. a DB-5) 30m L x 0.25mm ID x 0.25µm df	Zebtron ZB-5 (eq. a DB-5) 30m L x 0.25mm ID x 0.25µm df
Gas portador	Helio (He)	Helio (He)
Proporción de flujo	10 - 30 mL / min	10 - 30 mL / min
Tiempo de retención	12.70	10.96
Condiciones DCE	300°C	No aplica
Temp. inyector	250°C	225°C
Gas auxiliar	Nitrógeno (N)	No aplica
Proporción de flujo de nitrógeno	20 - 40 mL / min	No aplica

### Programa de temperatura



# METOXICLORO



## PROPIEDADES FÍSICAS

Nombre químico	1,1,1- tricloro - 2,2 bis(4-metoxifenil)etano
Fórmula condensada	C <sub>16</sub> H <sub>15</sub> Cl <sub>3</sub> O <sub>2</sub>
Peso molecular (g/mol)	345.65
Tipo de plaguicida	Insecticida organoclorado
No. CAS	72-43-5
Aspecto	Cristales incoloros
Punto de ebullición	252°C
Punto de fusión	89°C
Densidad / Gravedad específica (g/mL)	1.41 a 25°C
Logaritmo del coeficiente de partición octanol / agua	5.22
Solubilidad en agua	Insoluble en agua
Otra solubilidad	Muy soluble en solventes aromáticos, moderadamente soluble en alcohol y aceites de petróleo
Estabilidad	Estable al calor y a la luz ultravioleta, resistente a la oxidación, es deshidroclorinado por sales y catálisis de metales pesados

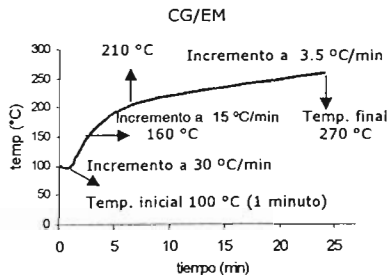
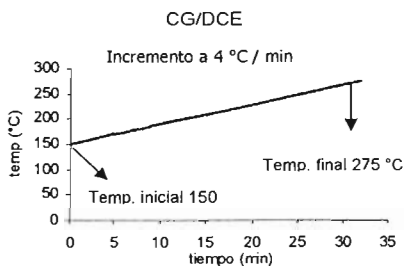
## DATOS TOXICOLÓGICOS (ORAL)

	EXPOSICIÓN AGUDA	EXPOSICIÓN CRÓNICA
DL <sub>50</sub>	5000 a 6000 mg / kg	500 mg / kg / día (2 años)

## ANÁLISIS

	CG/DCE	CG/EM
Columna	Zebron ZB-5 (eq. a DB-5) 30m L x 0.25mm ID x 0.25µm df	Zebron ZB-5 (eq. a DB-5) 30m L x 0.25mm ID x 0.25µm df
Gas portador	Helio (He)	Helio (He)
Proporción de flujo	10 - 30 mL / min	10 - 30 mL / min
Tiempo de retención	26.40	20.91
Condiciones DCE	300°C	No aplica
Temp. inyector	250°C	225°C
Gas auxiliar	Nitrógeno (N)	No aplica
Proporción de flujo de nitrógeno	20 - 40 mL / min	No aplica

### Programa de temperatura



## ANEXO II

### CADENA DE CUSTODIA DE LA MUESTRA

**HOJA DE REGISTRO DE MUESTRA**

**Identificación de la descarga** \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

**Número de muestra** \_\_\_\_\_

**Fecha y hora de muestreo** \_\_\_\_\_

**Punto de muestreo** \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

**Temperatura de la muestra** \_\_\_\_\_

**Profundidad del muestreo** \_\_\_\_\_

**Nombre y firma de quien muestreo** \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

**Pruebas de campo practicadas**

**Color** \_\_\_\_\_

**Turbiedad** \_\_\_\_\_

**pH** \_\_\_\_\_

**Conductividad** \_\_\_\_\_

**%O<sub>2</sub> disuelto** \_\_\_\_\_



**ETIQUETA PARA FRASCO DE MUESTRA**

<b>Identificación de la descarga</b> _____ _____
<b>Número de muestra</b> _____
<b>Fecha y hora de muestreo</b> _____
<b>Punto de muestreo</b> _____ _____
<b>Temperatura de la muestra</b> _____
<b>Profundidad del muestreo</b> _____
<b>Nombre y firma de quien muestreo</b> _____

## ANEXO III

### NORMAS OFICIALES MEXICANAS REFERENTES A PLAGUICIDAS

En México se cuenta con 15 Normas Oficiales Mexicanas que regulan la producción, comercialización, almacenamiento, contaminación en alimentos, transporte y la disposición final de residuos de los plaguicidas organoclorados como se muestra a continuación.

<b>Tipo de Norma</b>	<b>Norma Oficial Mexicana</b>
Toma de muestra	NOM-AA-105-1988. Plaguicida determinación de residuos en suelo. Método de toma de muestras
Ecológicas	NOM-090-ECOL-1994, que establece los requisitos para el diseño y construcción de los receptores de agroquímicos
	NOM-052-ECOL-1993, que establece las características de los residuos peligrosos, el listado de los mismos y los límites que hacen a un residuo peligroso por su toxicidad al ambiente
Sanitarias	NOM-044-SSA1-1993, que establece los requisitos para contener plaguicidas. Envase y embalaje
	NOM-045-SSA1-1993, que establece el etiquetado de plaguicidas. Productos para uso agrícola, forestal, pecuario, de jardinería, urbano e industrial
	NOM-046-SSA1-1993, que establece el etiquetado de plaguicidas. Productos para uso domestico
	Proyecto de NOM-058-SSA1-1993, por la que establecen los requisitos sanitarios para los establecimientos que fabrican y formulan plaguicidas y fertilizantes y que procesan sustancias tóxicas o peligrosas
	Proyecto de NOM-043-SSA1-1993, relativa al almacenamiento de plaguicidas
Zoosanitarias	NOM-023-ZOO-1994, que establece el análisis de residuos de plaguicidas organoclorados y bifenilos policlorados en grasa de bovinos, equinos, porcinos, ovinos y aves por cromatografía de gases
Fitosanitarias	NOM-032-FITO-1995, que establece los requisitos y especificaciones fitosanitarias para la realización de estudios de efectividad biológica de plaguicidas agrícolas y su dictamen técnico
	NOM-033-FITO-1995, que establece los requisitos y especificaciones fitosanitarias para el aviso de inicio de funcionamiento que deberán cumplir las personas físicas y morales

	<p>interesadas en comercializar plaguicidas agrícolas</p> <p>NOM-034-FITO-1995, que establece los requisitos y especificaciones fitosanitarias para el aviso de inicio de funcionamiento que deberán cumplir las personas físicas y morales interesadas en la fabricación, formulación por maquila, formulación y/o maquila e importación de plaguicidas agrícolas</p> <p>NOM-050-FITO-1995, que establece los requisitos y especificaciones fitosanitarias para efectuar ensayos en campo para el establecimiento de límites máximos de residuos de plaguicidas en productos agrícolas</p> <p>Proyecto de NOM-051-FITO-1995, que establece los requisitos y especificaciones fitosanitarias para el manejo de plaguicidas agrícolas cuya adquisición y aplicación está sujeta a la recomendación escrita de un profesional fitosanitario</p> <p>NOM-053-FITO-1995, que establece los requisitos y especificaciones fitosanitarias para realizar la difusión de la publicidad de insumos fitosanitarios</p> <p>NOM-057-FITO-1995, que establece los requisitos y especificaciones fitosanitarias para emitir el dictamen de análisis de residuos de plaguicidas</p>
Higiene y Seguridad Industrial	<p>NOM-005-STPS-1993, relativa a las condiciones de seguridad e higiene en los centros de trabajo para el almacenamiento, transporte y manejo de sustancias inflamables y combustibles</p> <p>NOM-006-STPS-1993, relativa a las condiciones de seguridad e higiene para la estiba y desestiba de los materiales en los centros de trabajo</p> <p>NOM-009-STPS-1993, relativa a las condiciones de seguridad e higiene para el almacenamiento, transporte y manejo de sustancias corrosivas, irritantes y tóxicas en los centros de trabajo</p> <p>NOM-010-STPS-1993, relativa a las condiciones de seguridad e higiene en los centros de trabajo donde se produzcan, almacenen o manejen sustancias químicas capaces de generar contaminación en el medio ambiente laboral</p>
Transporte	NOM-002-SCT2-1994. Listado de las sustancias y materiales peligrosos más usualmente transportados

	NOM-003-SCT2-1994. Características de las etiquetas de envases y embalajes destinadas al transporte de materiales y residuos peligrosos
	NOM-004-SCT2-1994. Sistema de identificación de unidades destinadas al transporte terrestre de materiales y residuos peligrosos
	NOM-005-SCT2-1994. Información de emergencia para el transporte terrestre de sustancias, materiales y residuos peligrosos
	NOM-006-SCT2-1994. Aspectos básicos para la revisión ocular diaria de la unidad destinada al autotransporte de materiales y residuos peligrosos
	NOM-007-SCT2-1994. Marcado de envases y embalajes destinados al transporte de sustancias y residuos peligrosos
	NOM-010-SCT2-1994. Disposiciones de compatibilidad y segregación para el almacenamiento y transporte de sustancias, materiales y residuos peligrosos
	NOM-011-SCT2-1994. Condiciones para el transporte de las sustancias, materiales y residuos peligrosos en cantidades limitadas
	NOM-019-SCT2-1994. Disposiciones generales para la limpieza y control de remanentes de sustancias y residuos peligrosos en las unidades que transportan materiales y residuos peligrosos
	NOM-028-SCT2-1994. Disposiciones especiales para los materiales y residuos peligrosos de la clase 3 líquidos inflamables transportados
	NOM-043-SCT2-1995. Documento de embarque de sustancias, materiales y residuos peligrosos

## ANEXO IV

### PLAGUICIDAS PROHIBIDOS Y RESTRINGIDOS EN MÉXICO

Plaguicidas prohibidos en México conforme al Diario Oficial de la Federación  
del 3 de enero de 1991

Triamifos	Erbón	DBCP
Mercurio	Formotión	Dialiafor
Ácido 2,4,5-T	Scradan	Dieldrin
Aldrin	Fumisel	Dinoseb
Cianofos	Kepone/Clordecone	Endrín
Cloranil	Mirex	Monuron
Nitrofén	HCH	EPN
Paratión etílico	Toxafeno	Sulfato de talio
Fluoroacetato de sodio (1080)	Acetato o propionato de fenilo	

Plaguicidas restringidos en México\*

1,3	Fosfuro de aluminio
Dicloropropeno	
Aldicarb	Sotiocianato de metilo
Lindano	Bromuro de metilo
Clordano	Metoxicloro
Cloropicrina	Mevinfos
Forato	Pentaclorofenol
Pentaclorofenol	Clorotalonil
Metamidofos	Aldicarb
Alaclor	Metam sodio
Paraquat	Dicofol
Clorotalonil	Quintozeno

Plaguicidas prohibidos en otros  
países y autorizados en México\*

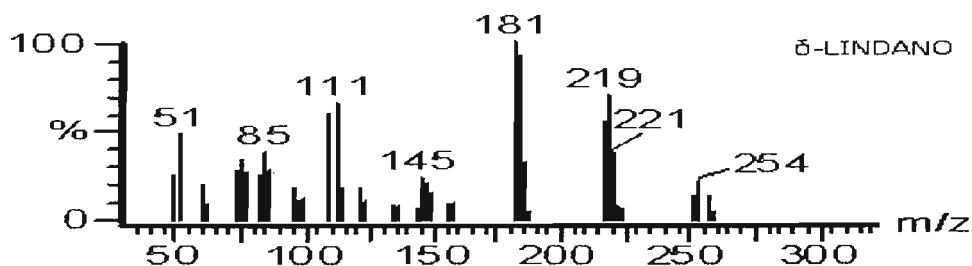
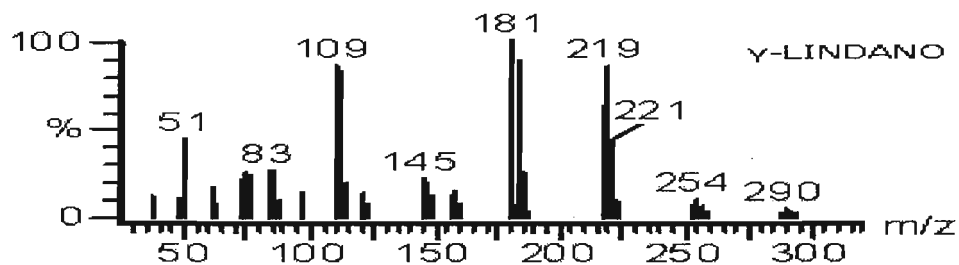
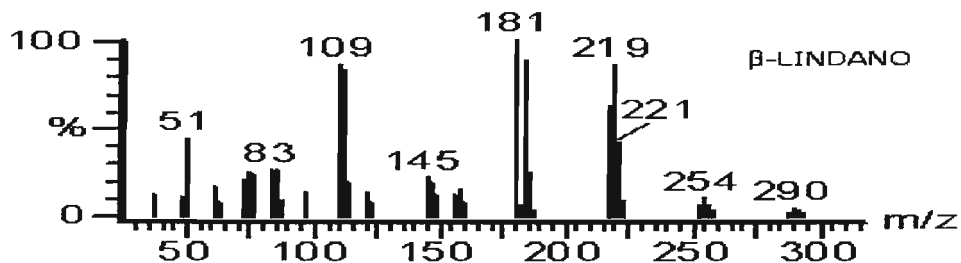
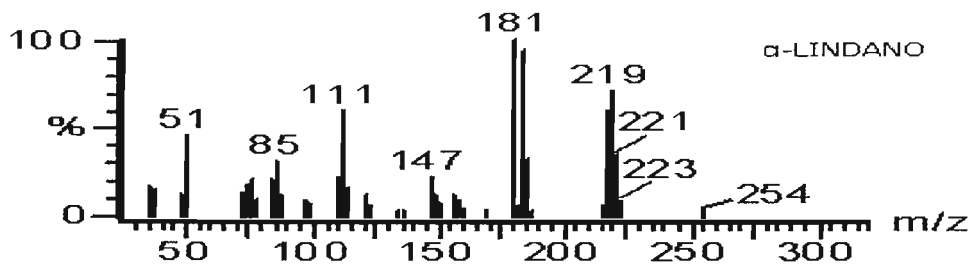
Alaclor	Metidación	Aldicarb
Metamidofos	Metoxicloro	Captafol
Azinfos Metílico	Mevinfos	Carbarilo
Monocrotofos	Ometoato	Clordano
Captan	DDT	Dicofol
Oxyfluorfen	Paraquat	Endosulfán
Paratión Metílico	Diurón	Pentaclorofenol
Quintoceno	Forato	Sulprofos
Fosfamidón	Triazofos	Kadetrina
Tridemorf	Linuron	Vamidothion
Maneb	2,4-D	

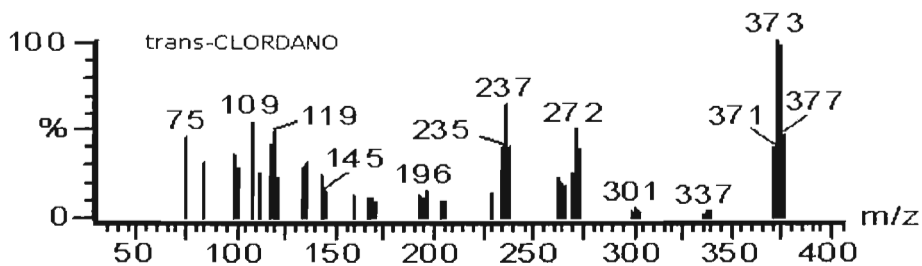
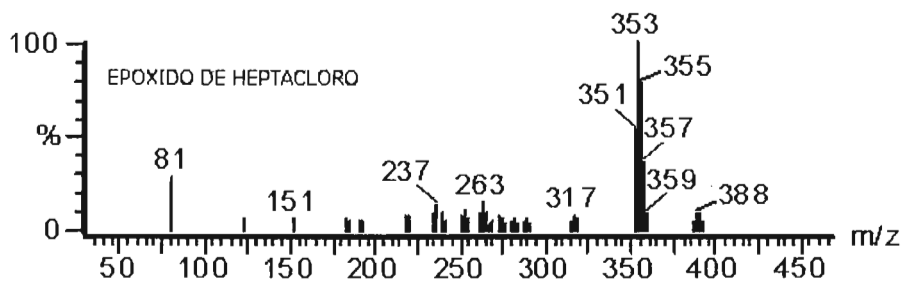
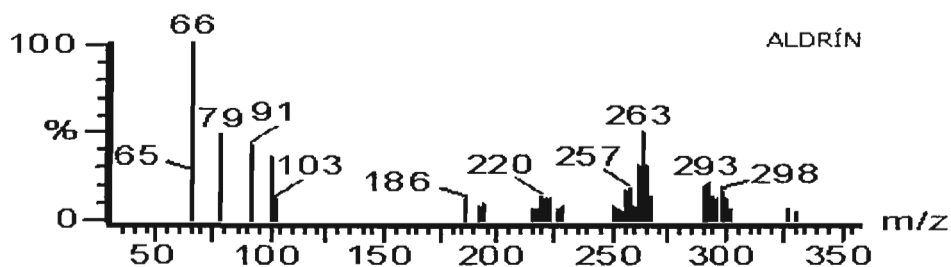
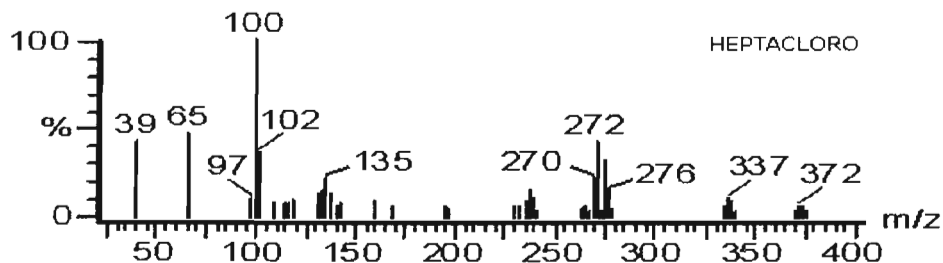
\*Tomado de Catálogo Oficial de Plaguicidas (CICOPLAFEST, 1998)

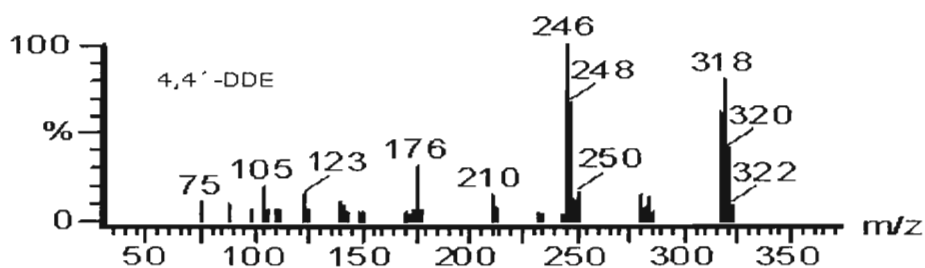
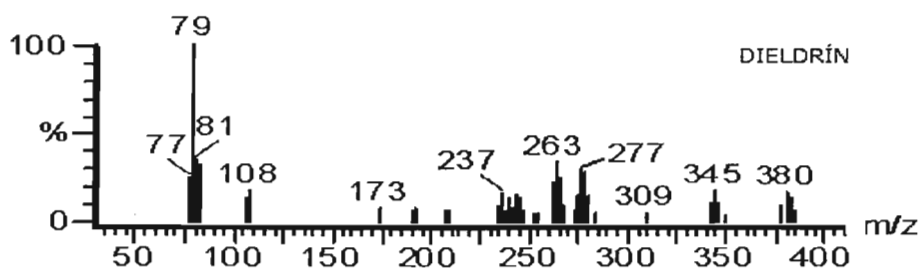
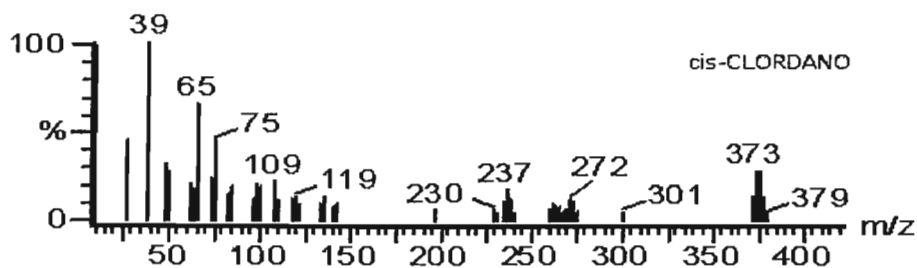
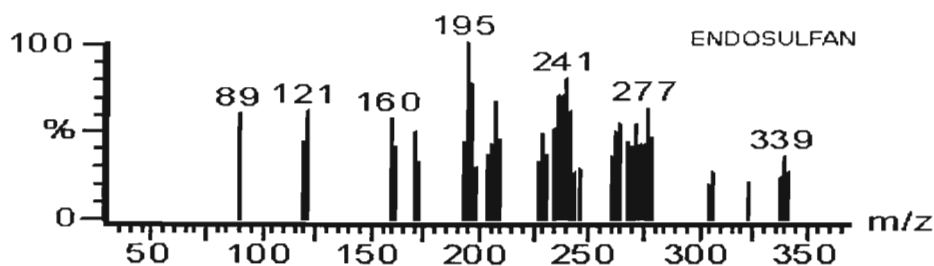
## ANEXO V

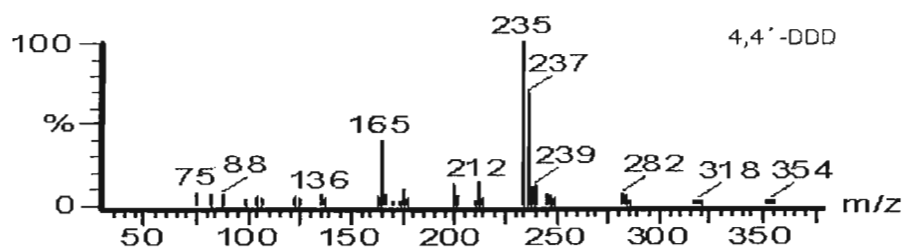
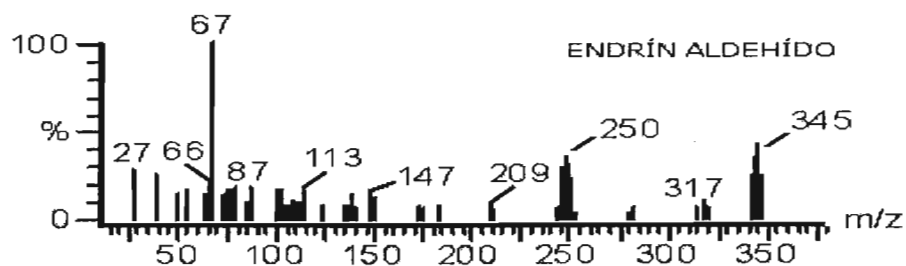
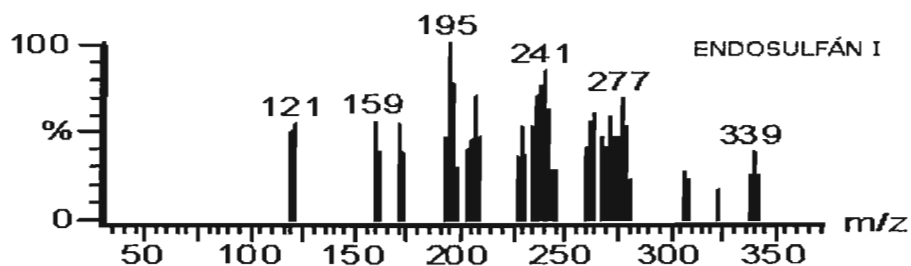
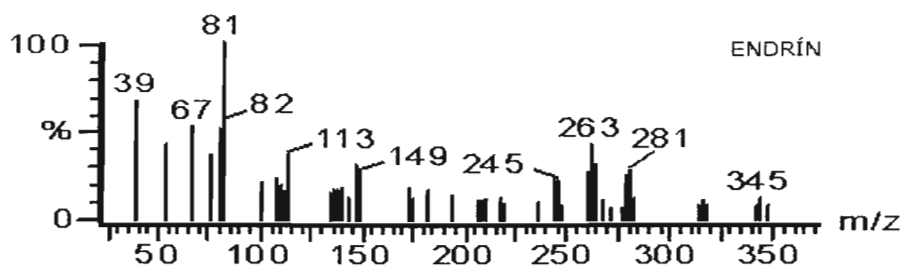
### ESPECTROS DE MASAS DE LOS PLAGUICIDAS ORGANOCLORADOS

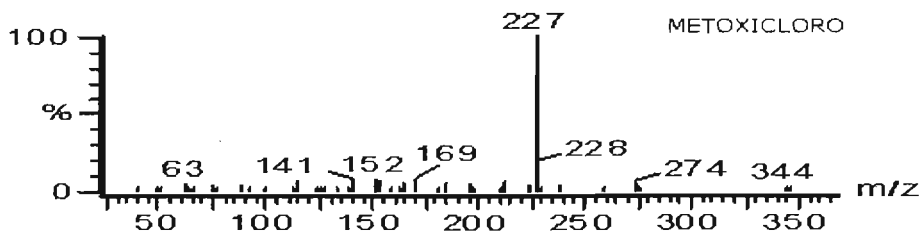
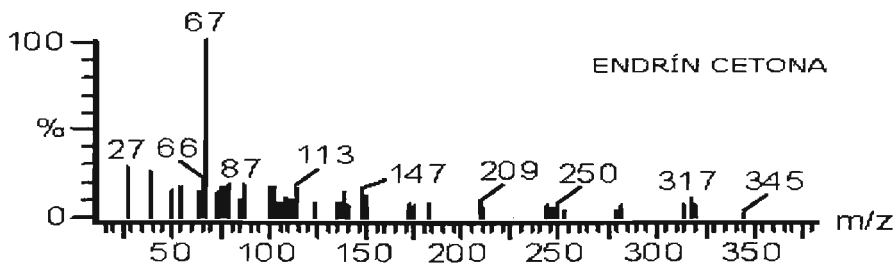
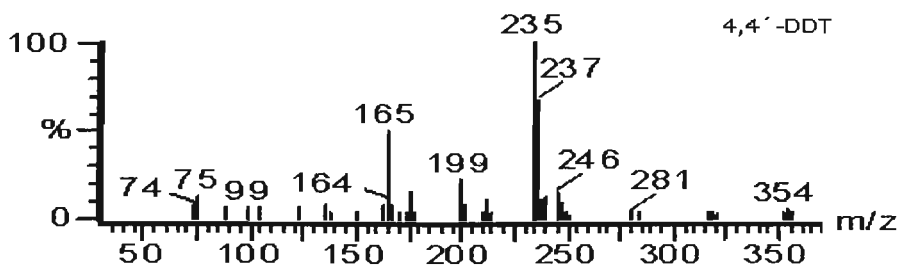
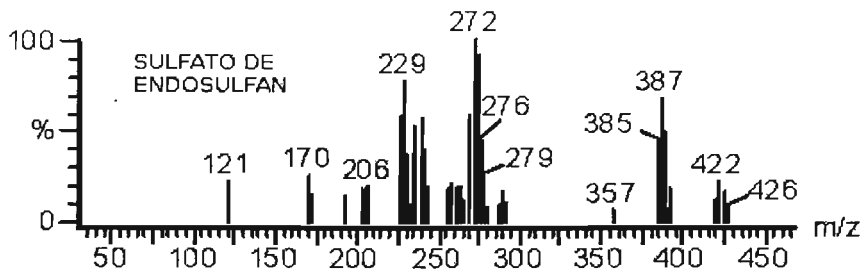






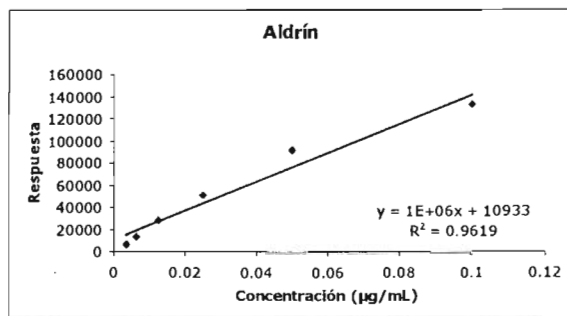
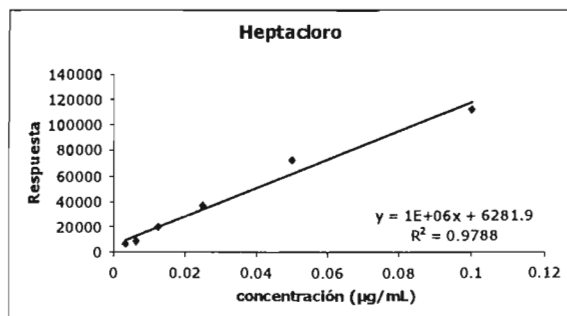
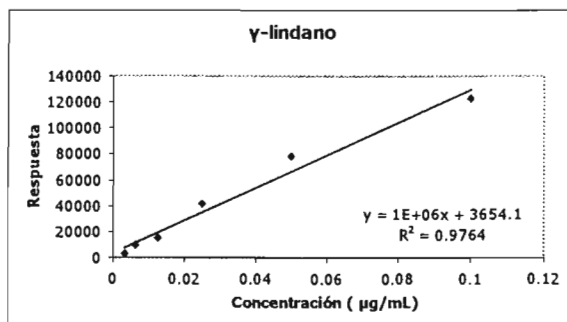


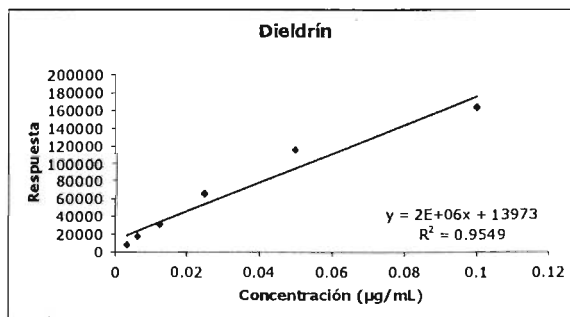
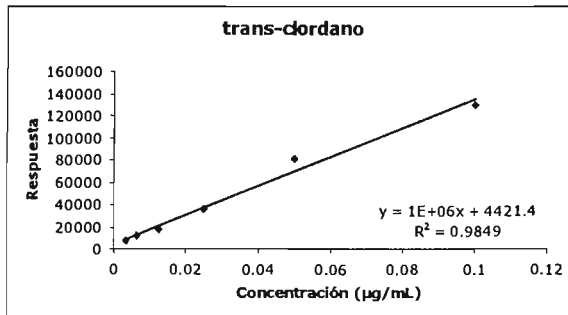
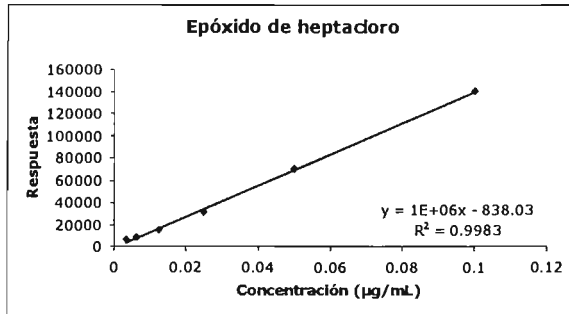




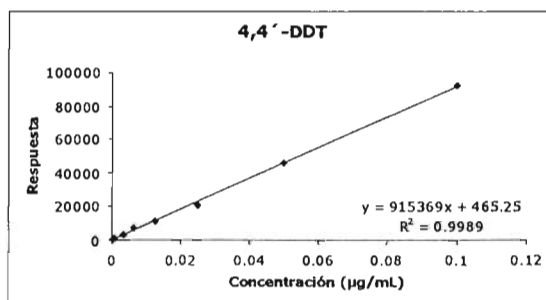
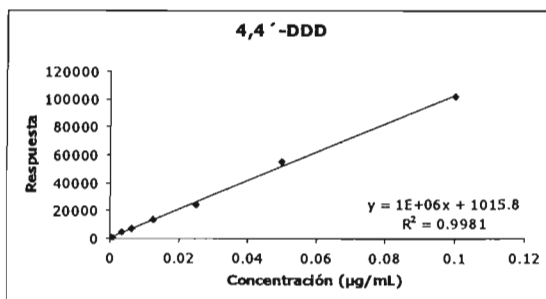
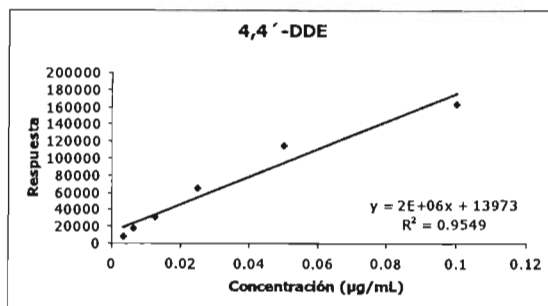
## ANEXO VI

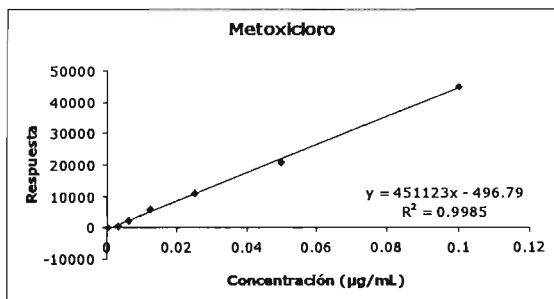
GRÁFICAS DE CALIBRACIÓN DE LOS PLAGUICIDAS  
ORGANOCORADOS OBTENIDOS POR CROMATOGRFÍA  
DE GASES CON DETECTOR DE CAPTURA DE ELECTRONES





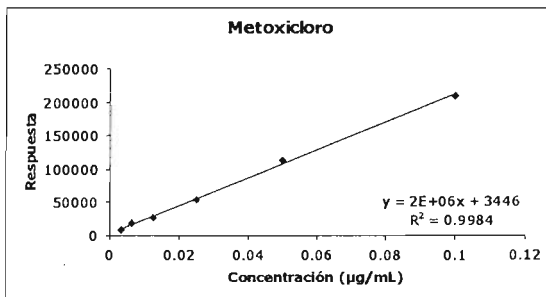
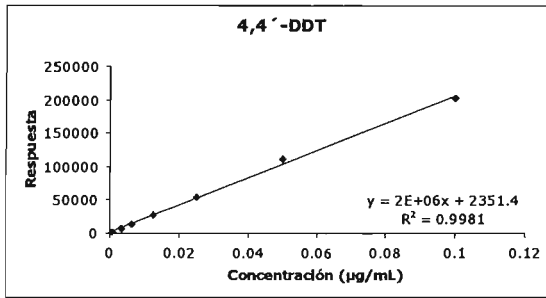
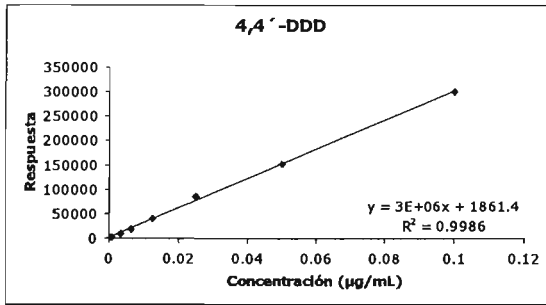






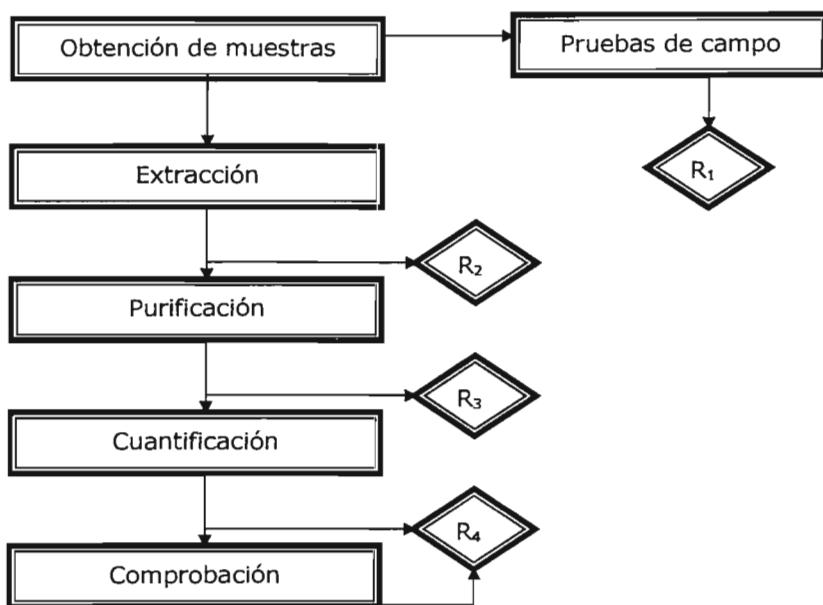
## ANEXO VII

GRÁFICAS DE CALIBRACIÓN DE LOS PLAGUICIDAS  
ORGANOCORADOS OBTENIDOS POR CROMATOGRAFÍA  
DE GASES ACOPLADO A UN ESPECTRÓMETRO DE MASAS



## ANEXO VIII

### DISPOSICIÓN DE LOS RESIDUOS PELIGROSOS GENERADOS DURANTE LA INVESTIGACIÓN REALIZADA



**DIAGRAMA A. Residuos generados durante la investigación**

R<sub>1</sub>= Corresponde a el agua comercial y de la llave, después de realizarle las pruebas de campo

R<sub>2</sub>= Corresponde a la mezcla de hexano-acetona utilizada para la extracción

R<sub>3</sub>= Corresponde a los materiales adsorbentes de la columna

R<sub>4</sub>= Corresponde a todos los plaguicidas organoclorados,, tanto estándares como los extraídos de las muestras

**Tabla A. Tratamiento de residuos**

Residuo	Tratamiento
R <sub>1</sub>	Desechar en la tarja que lleva el agua residual a la planta de tratamiento de agua residuales de Ciudad Universitaria
R <sub>2</sub>	Realizar una destilación simple
R <sub>3</sub>	Se mandan a incineración
R <sub>4</sub>	Destilación simple para el iso-octano y los plaguicidas organoclorados se guardan para su posterior incineración