



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MEXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

PESTICIDAS ORGANOCOLORADOS EN EL
AGUA DE LOS CANALES DE XOCHIMILCO

TESIS DE LICENCIATURA

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE

Q U I M I C A

P R E S E N T A

ILSA

HERNANDEZ

IBINARRIAGA



MEXICO, D.F.



EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUIMICA

2005

m343983



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).

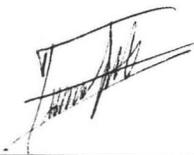
El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición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

Jurado Asignado:

Presidente	Prof. Francisco Rojo Callejas
Vocal	Prof. Adolfo García Osuna
Secretario	Prof. Elba Rojas Escudero
1er Suplente	Prof. Maria Isabel Gracia Mora
2do Suplente	Prof. Martha Patricia Garcia Camacho

Sitio en donde se desarrolló el tema:

Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Ecología Laboratorio de Ecología Química; y Facultad de Química Edificio B Posgrado Laboratorio 102



Asesor de tesis: M. en C. Francisco Rojo Callejas



Sustentante: Ilsa Hernández Ibinarriaga



QUINCO

Dedicada a mis padres con
mucho cariño a quienes
tanto agradezco y
aprecio

Si bien no hay nada nuevo bajo el sol
la capacidad de asombro es una buena
medida para disfrutar la vida.

AGRADECIMIENTOS

A mis padres, personas maravillosas, emprendedoras, cariñosas, inteligentes, alegres, luchadoras, decididas, comprensivas, tenaces, siempre haciendo lo posible por mostrarme todas las opciones. También por su apoyo incondicional y darme la oportunidad de tomar mis decisiones.

A mi madre le agradezco principalmente haberme enseñado su deseo incontrolable de conocer nuevas cosas.

A mi padre le agradezco su forma de vivir cordial y alegre generando felicidad a su alrededor.

Por dejarme compartir todo esto con ustedes estoy infinitamente agradecida, les comparto y dedico este logro, uno de mis sueños, los admiro y quiero mucho.

A mi hermana Desireé, mi compañera de vida, siempre creativa y cariñosa, alegrándome los días, persistente en lograr sus objetivos, eres mi cómplice y apoyo, eres una persona muy peculiar y especial en mi vida, tenerte a mi lado es un placer, te quiero mucho.

A mi hermano Héctor Iván, joven especial querido por muchas personas, porque con tu forma tan particular de pensar me has enseñado nuevas opciones, por tu compañía, por tu alegría, porque siempre estas al tanto de lo que sucede, eres una persona grandiosa ... te quiero mucho.

A Mónica y Citlalli por sus pláticas, risas, secretos, apoyo y compañía que ha llevado a una larga y especial amistad.

A David por tu gran sinceridad, cariño, comprensión, tu compañía incondicional, por tus pláticas, por ser una persona tan noble, por compartir tu vida conmigo y momentos especiales durante estos últimos cinco años, te quiero mucho.

Al Doctor Guillermo Espinosa por tu ayuda y guía e introducirme en este mundo maravilloso, la ciencia, al comenzar mi primer proyecto en el área de la radioquímica. A José Golzarri por enseñarme a entender el lenguaje de las radiaciones.

Al Maestro Francisco Rojo por su apoyo, paciencia y asesoría en este proyecto, por creer en mi potencial dirigiendo esta tesis, por el tiempo dedicado al aprendizaje y enseñanza, es un placer trabajar contigo.

A la Doctora Marisa Mazari por el planteamiento de realizar este proyecto y compartir el laboratorio para llevar a cabo el trabajo experimental.

A los profesores de la facultad: Hugo Torrens, Fernando León, Federico del Río, Ana Adela, Georgina Duarte, Adolfo García Osuna; quienes son excelentes maestros y me enseñaron a formar un criterio científico, aprendí mucho y disfrute sus clases.

A Elba Rojas Escudero y Adolfo García Osuna por sus comentarios y asesoría en este proyecto.

A todos los amigos y compañeros que surgieron durante estos años, por su apoyo, pláticas, compañía y por hacer de la Facultad de Química un lugar para disfrutar de incontables momentos agradables y divertidos. Por contagiarme y enseñarme cada uno de ustedes algo que los caracteriza.

Y por supuesto a la máxima casa de estudios, la UNAM, por haberme proporcionado mis estudios dentro de la Facultad de Química dándome la oportunidad de alcanzar esta meta, por llenarme de conocimientos y darme la opción de elegir diversas actividades... muchas gracias.

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN	1
--------------	---

OBJETIVOS	1
-----------	---

CAPÍTULO 1

ANTECEDENTES

1.1 Historia de los plaguicidas organoclorados y sus características	2
1.2 Historia del agua superficial y subterránea de Xochimilco	6
1.3 Concentraciones límites permitidas en agua	8
1.4 Límite de detección y cuantificación instrumental	9
1.5 Cromatografía de gases (CG)	10
1.6 Espectrometría de masas (EM)	13
1.7 Microextracción en fase sólida (SPME)	15

CAPÍTULO 2

PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Reactivos, material y equipo	19
2.2 Elección de canales y toma de muestras en los canales	20
2.3 Cromatografía de Gases y técnica SPME	22
2.4 Preparación de las disoluciones	22

CAPÍTULO 3

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Programa de temperatura	23
3.2 Análisis cualitativo de plaguicidas por cromatografía de gases	24
3.3 Tiempo de extracción y tiempo de desorción	26
3.4 Análisis cuantitativo de plaguicidas	27
3.5 Análisis cualitativo y cuantitativo de las muestras	28

CAPÍTULO 4

CONCLUSIONES

4.1 Preparación de las muestras	30
4.2 Determinación cromatográfica y evaluación del método	30
4.3 Detección de plaguicidas	31
4.4 Medio ambiente: plaguicidas en Xochimilco	31

BIBLIOGRAFÍA	33
--------------	----

APÉNDICE A Características de los estándares de los plaguicidas	36
---	----

APÉNDICE B Toxicología	47
------------------------	----

APÉNDICE C Resultados de las curvas de calibración	50
--	----

APÉNDICE D Resultados cuantitativos en las muestras	55
---	----

INTRODUCCIÓN

Los plaguicidas organoclorados (OCP's, por sus siglas en inglés) son compuestos que se originan por la actividad principalmente de la industria y la agricultura. Debido a su alta toxicidad y persistencia se han prohibido la mayoría de ellos ya que causan problemas en el ambiente y en la salud humana, razón por la cual se debe monitorear su presencia en fuentes de agua. En el caso de la zona de los canales de Xochimilco, sistema agrícola de alta productividad, donde se utiliza la chinampa como método de riego. El agua proveniente de los canales circula en los cultivos agrícolas del lugar dispersando cualquier contaminante que se deseche o introduzca en el sistema, provocando la contaminación de alimentos, del manto freático y daños en la fauna.

La técnica de microextracción en fase sólida (SPME - Solid phase microextraction, por sus siglas en inglés) es utilizada para concentrar los compuestos de interés en muestras líquidas o sólidas, es una técnica relativamente reciente y el proceso consta de dos pasos: la extracción, en la que se utiliza una fase estacionaria que absorbe los analitos, y la desorción de estos por temperatura en el cromatógrafo. Esta técnica no requiere de disolventes y se recomienda para el control de agua, debido a que es un método analítico poco costoso y contribuye a la protección del medio ambiente.

El interés de este proyecto se basa en el análisis cualitativo y cuantitativo de veinte muestras obtenidas en época de secas en la zona de los canales de Xochimilco, utilizando las técnicas de: cromatografía de gases con detector de captura de electrones y la SPME.

OBJETIVOS

- ♦ Análisis cualitativo y cuantitativo de los pesticidas organoclorados presentes en el agua de la zona de los canales de Xochimilco.
- ♦ Implementación de la técnica de microextracción de fase sólida (SPME) para el aislamiento de los pesticidas en agua.
- ♦ Separación y cuantificación de pesticidas por cromatografía de gases (CG) con un detector de captura de electrones (DCE, por sus siglas en español).
- ♦ Aprendizaje del desarrollo, operación y validación de la metodología analítica.

CAPÍTULO 1

ANTECEDENTES

1.1 Historia de los plaguicidas organoclorados y sus características

Los plaguicidas son sustancias químicas destinadas a matar, repeler, regular o interrumpir el crecimiento de plagas. Se consideran plagas, a los organismos que transmiten enfermedades, compiten por alimentos o dañan bienes económicos y culturales.

Los plaguicidas se han dividido en generaciones, los llamados de 1^{era} generación entre los que se encuentran: cenizas, azufre, compuestos de arsénico, tabaco molido, cianuro de hidrógeno, compuestos de mercurio, zinc y plomo, etc.

Los llamados plaguicidas de segunda generación que se clasifican según su estructura química:

- Organofosforados
- Carbamatos
- Organoclorados

El primer insecticida sintetizado de la 2^{da} generación, fue el DDT [2,2-bis-(p-clorofenil)-1,1,1-tricloroetano], en 1874. Pero fue hasta 1939 cuando el químico suizo Paul Müller descubrió sus propiedades como insecticida, y recibió el Premio Nobel en 1948. Así en los 50's fue presentado al mundo como la solución para todas las plagas sin efectos negativos para el hombre. (1)

Durante la segunda guerra mundial fue diseminado en cantidades enormes para erradicar la fiebre amarilla, elefantiasis, dengue, tifoidea y principalmente el paludismo y malaria. (2) Su fácil obtención, aplicación, rapidez de resultados y su costo reducido extendieron rápidamente su uso, el cual está estrechamente vinculado con los cambios introducidos en los modelos de producción y cultivo (monocultivos) que duplicaron la productividad de la agricultura respecto al resto de la economía. Los plaguicidas por sí solos son responsables de al menos el 30% de ese aumento de producción de alimentos, la llamada "revolución verde" (3) que ha permitido alimentar cada vez mejor a una población mundial que ha ido creciendo continuamente. El uso de los plaguicidas aumentó 32 veces de 1950 a 1986.

Muy cercanos, aparecieron otros compuestos orgánicos sintéticos con cloro en su fórmula, los plaguicidas organoclorados.

En 1962 una publicación de la bióloga marina Rachel Carson's (4), causó sospechas en el uso de estos plaguicidas organoclorados, y se encontró que tienen grandes efectos negativos en el ambiente debido a sus características:

- ❖ Son compuestos muy tóxicos y actúan, como casi todos los insecticidas, al nivel del sistema nervioso, generando alteraciones de la transmisión del impulso nervioso. (5)
- ❖ Tienen una alta estabilidad química (difícil degradación) por lo que permanecen muchos años en el ambiente.
- ❖ Tienen una baja solubilidad en agua y alta solubilidad en lípidos. (6)

Simultáneamente con el aumento del uso de los plaguicidas, crecieron significativamente los accidentes y enfermedades asociadas. Las características que causaron los principales problemas por el uso de plaguicidas organoclorados fueron:

- La llamada *resistencia genética* que se produce porque entre los individuos de una población de una plaga algunos poseen genes resistentes a la toxicidad, estos individuos soportan la acción del pesticida sin morir. Como en general en los organismos que conforman las plagas, las generaciones se suceden unas a otras con rapidez y el tamaño de las poblaciones aumenta, la resistencia genética se extiende en pocos años. El número de especies de plaga con resistencia a los plaguicidas se ha incrementado de unas pocas (menor a diez) hace 50 años, a más de 700 en la actualidad. (5)

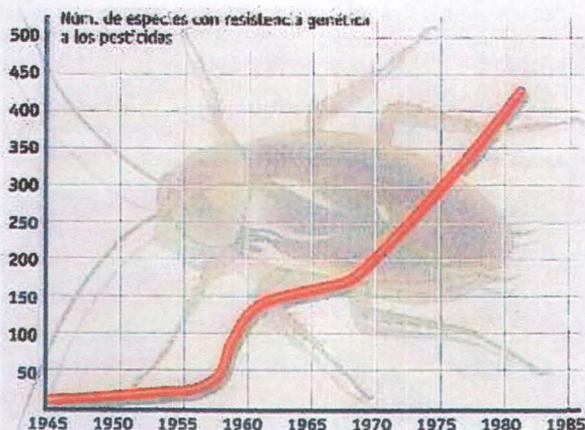


Figura 1.1.1 - Incremento en el número de especies de insectos con resistencia genética a los pesticidas

- *Alteraciones en el ecosistema*, al desaparecer la plaga pueden hacer desaparecer a los enemigos naturales de ésta o provocar que se trasladen a otros lugares y, después de un periodo, la plaga surge nuevamente en mayor cantidad al no tener enemigos naturales. También hay organismos que por desaparición de otras especies como polinizadores, degradadores, productores de nitrógeno, etc. que mantenían controlado su número, se convierten en *nuevas plagas*.
- *Acumulación en la cadena trófica*. Como ya se mencionó, los plaguicidas tardan años en descomponerse y son difíciles de eliminar ya que se acumulan en el tejido graso del animal. Esto se refiere al proceso en el cual la concentración de los plaguicidas aumenta de manera progresiva a lo largo de la cadena alimenticia, principalmente en especies depredadoras (concentraciones en decenas o cientos de veces más altas) es decir, en los tramos finales de la cadena trófica.

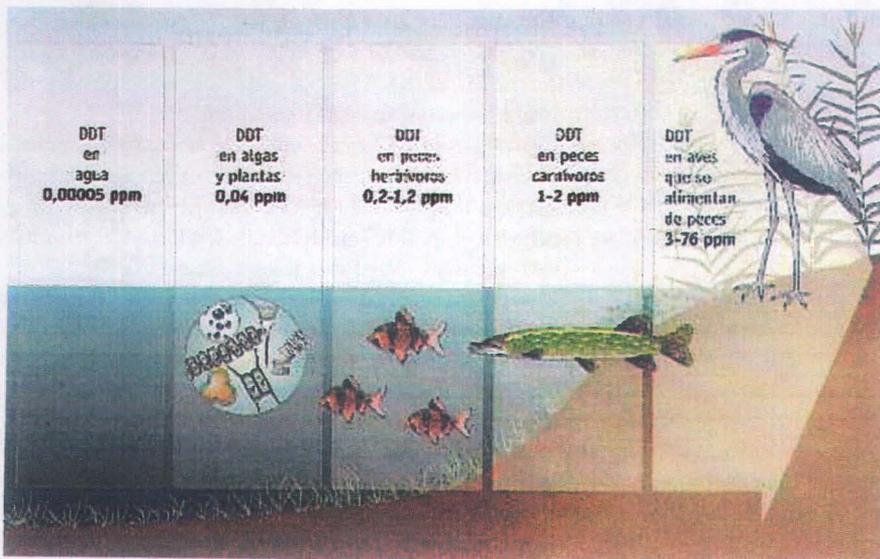


Figura 1.1.2 - Acumulación de plaguicidas en la cadena trófica

- *Movilidad en el ambiente*, ya que los plaguicidas no permanecen en el lugar en el que se han depositado sino que se esparcen a través del agua, suelo y aire, a veces a grandes distancias. (7,8) La presión de vapor de estos analitos es una de las propiedades por la cual son volátiles y tienen una disipación rápida en el ambiente.

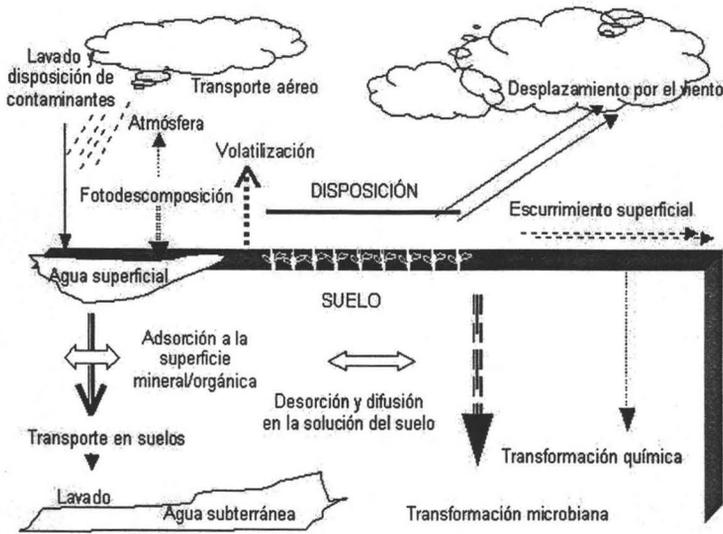


Figura 1.1.3 - Transporte de contaminantes en el ambiente

- *Riesgos para la salud humana*, si el contacto con los plaguicidas es en altas dosis pueden producir la muerte; dosis bajas con largos períodos de contacto también pueden provocar enfermedades. La absorción de estos plaguicidas es por ingestión, inhalación o por contacto con la piel. Provocan dolor de cabeza, mareo, náusea, estado de sobre excitación y convulsiones (alteraciones del sistema nervioso). Son carcinógenos y mutagénicos. (9,10)

Los OCP's son hidrocarburos con alto contenido de átomos de cloro, fueron los insecticidas más criticados por los grupos ecologistas. El DDT fue casi un símbolo de veneno químico. Aldrín, clordano, dieldrín, endrín, heptacloro, lindano (γ -BHC) y toxafeno son organoclorados integrantes de la llamada "docena sucia" que engloba aquellos plaguicidas que más problemas ambientales han generado. (11) Entre los años 1970 a 1980 se prohibió su uso y la Agencia para la Protección del Medio Ambiente de Estados Unidos (US EPA, por sus siglas en inglés) suspendió drásticamente la disponibilidad de insecticidas organoclorados en especial el DDT, aldrin, dieldrin, heptacloro, mirex y clordano. Actualmente los OCP's están prohibidos en casi todo el mundo y para casi todos los usos. Lamentablemente existe el uso clandestino de los OCP's, debido a su entrada por contrabando y a su uso agrícola con escasos controles internos. Razón por la que estos contaminantes semivolátiles orgánicos, se han detectado en fuentes de agua natural.

Según datos de la Organización Mundial de la salud (OMS, por sus siglas en español) anualmente se intoxican dos millones de personas por exposición directa o indirecta a plaguicidas. La mayoría son agricultores u otras personas que trabajan en contacto con ellos, (3) sin embargo continúan utilizándolos debido a su bajo costo y gran eficiencia. De ese total las $\frac{3}{4}$ partes de afectados pertenecen a los países subdesarrollados donde únicamente se utiliza el 25% de la producción mundial de plaguicidas. En México se utilizan actualmente 36 mil toneladas métricas de ingredientes activos en los agroquímicos por año. (12)

1.2 Historia del agua superficial y subterránea de Xochimilco

En la zona de los canales de Xochimilco existe un sistema agrícola de alta productividad, las chinampas, que consisten en plataformas de plantación levantadas y separadas por canales. Los agricultores extraen los sedimentos de los canales para preparar camas de semilla, que proporcionan un medio fértil para la germinación. Antes de cada siembra se extiende sobre la superficie del suelo el sedimento del fondo de los canales. A lo largo del tiempo, la chinampa se asienta sobre el fondo de lo que era el sistema lacustre; sus fundamentos de materia vegetal se han descompuesto y forman una base porosa y permeable. (13) Por esta razón Xochimilco es una importante área agrícola donde la zona chinampera se considera el corazón agrícola y el área más fértil de la Cuenca de México. (14)

El sistema lacustre Chalco-Tláhuac-Xochimilco abastece aproximadamente el 30% del agua subterránea que es utilizada para uso y consumo humano en la Ciudad de México, lo cual representa una porción considerable para el área urbana. (15)

El desarrollo acelerado de la zona metropolitana de la Ciudad de México incrementa el problema de suministro de agua de una calidad adecuada, lo que se asocia con el origen de diversos contaminantes. (16) Las actividades agrícolas y pecuarias propician el aporte de fertilizantes, plaguicidas, aunado a la producción de desechos animales y humanos que llegan a los canales alterando la calidad del agua.

En la Delegación Xochimilco se ha realizado una gran explotación forestal y se han incrementado los asentamientos humanos, tanto regulares como irregulares lo que ha alterado el medio ambiente, limitando la cantidad de agua que formaba los manantiales y alimentaba los canales. (17) La extracción continua de agua subterránea, el uso de los ríos y arroyos como drenajes, el entubamiento de importantes ríos, la disminución de zonas boscosas con vegetación original, así como la disminución en la precipitación pluvial han tenido fuerte influencia sobre los sistemas acuáticos que sostenían esta región. (18) En los alrededores se encuentra una zona montañosa que favorece la recarga de agua, sin embargo, el proceso de

filtración y recarga de agua es lenta e insuficiente para sustituir la cantidad que se extrae para abastecer a la ciudad. (17) Por lo tanto, parte del volumen de agua se recarga con agua residual tratada, o agua residual sin previo tratamiento causando un problema de calidad del recurso.

Debido a la disminución del nivel del agua se utilizan bombas para riego. El agua para uso y consumo humano se extrae de 60 pozos ubicados en la Delegación, mientras la zona de 189 Km de canales y chinampas se mantiene de manera artificial por aportes de agua que recibe de plantas de tratamiento(13,14,15) como la planta del Cerro de la Estrella, la de San Luis Tlaxialtemalco, y otras operadas por la Delegación de Xochimilco: la Planta de Xochimilco y la Planta de San Lorenzo Tezonco; agua de drenaje (13) y agua de lluvia (14). Estas modificaciones del sistema hidráulico en la región a lo largo del tiempo han deteriorado la calidad del actual sistema de canales.

(13,18)



Figura 1.2.1 - Áreas lacustres y pueblos principales de la Cuenca de México. (13)

En el mapa se muestra la disminución del sistema acuático en la Cuenca de México al cual pertenece Xochimilco hasta el siglo XVIII, sin embargo actualmente quedan reminiscencias de los lagos de Chalco, de Xochimilco, y el de Zumpango, que permanece como presa artificial.

Aunque a partir de 1987 la zona de chinampas ha sido declarada como Patrimonio Histórico y Cultural de la Humanidad ⁽³⁸⁾, la región no ha sido protegida adecuadamente. Cada año se invaden terrenos de zonas chinamperas en partes altas para la construcción de viviendas, las que carecen de drenaje que es insuficiente para cubrir la demanda, por lo que, las descargas de aguas residuales se han convertido en un grave problema al ser vertidas sobre los canales en forma directa.^(15,17) Esta alteración del ciclo hidrológico y de la calidad del agua tiene como consecuencia el deterioro general del sistema lacustre de la zona de Xochimilco.

1.3 Concentraciones límites permitidas en agua

La Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994 indica que los límites permisibles de calidad del agua en el contenido de constituyentes químicos, deberá ajustarse a lo establecido en la siguiente tabla.

Tabla 1.3.1 - Límites de plaguicidas permitidos por la NOM-127-SSA1-1994

Plaguicida	Límite Permissible mg/L
DDT (total de isómeros)	1.00
γ -HCH ó BHC (lindano)	2.00
Heptacloro y epóxido de heptacloro	0.03
Aldrín y dieldrín (separados o combinados) en $\mu\text{g/L}$	0.03

La siguiente información fue elaborada con base al Catálogo Oficial de Plaguicidas, editado por la Comisión Intersecretarial para el Control del Proceso y Uso de Plaguicidas, Fertilizantes y Sustancias Químicas (CICOPLAFEST), México, 1998.

Dentro de la lista de plaguicidas prohibidos en México conforme al Diario Oficial de la Federación del 3 de enero de 1991, se encuentran el aldrin, dieldrin y endrin. El DDT y el lindano son los plaguicidas autorizados pero cuyo uso ha sido restringido en el catálogo oficial de plaguicidas publicado en el Diario Oficial de la Federación el 19 de agosto de 1991.

En México se usa el 60% de los 22 plaguicidas perjudiciales para la salud y el medio ambiente, de ellos el 42% se fabrican en el país. De 90 plaguicidas que han sido cancelados o restringidos en los Estados Unidos de América, 30 se usan en México (INEGI, 1992). Dentro de los plaguicidas prohibidos en otros países y autorizados en México se encuentran el DDT, metoxicloro, lindano, clordano y el endosulfán. (SEMARNAP-INE. 1999. Serie Plaguicidas No. 1, 2 y 4 México)

1.4 Límite de detección y cuantificación instrumental

La señal base se denomina como la señal que se produce cuando pasa por el detector el gas portador sin otro componente, teóricamente debería ser constante sin embargo debido a fallas en la estabilidad del detector varía originando la señal de fondo o ruido que se delimita con dos líneas paralelas a la base. Por lo tanto una señal de altura igual al triple del ancho de la banda de fondo, define un nivel estadístico en el cual se puede comenzar a detectar un componente.

El límite de detección instrumental (LDI) aplicado a contaminantes se define como la concentración mínima detectada cualitativamente del contaminante. (19) Al aceptar las concentraciones por debajo del LDI se corre un riesgo (α) de equivocarse.

$$LDI = 2t_{\alpha} \frac{\sigma}{\sqrt{n}} = 2L_c$$

Por encima del límite de detección podemos estar seguros de la presencia del analito.

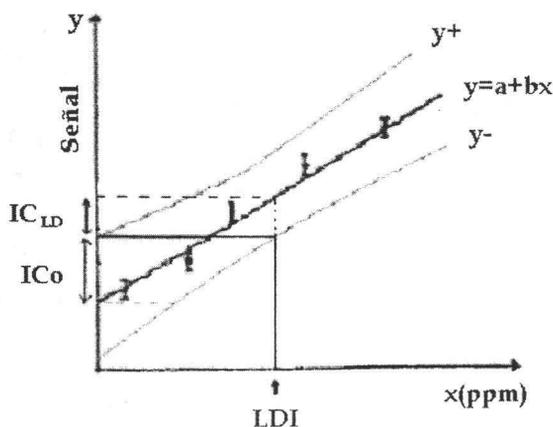


Figura 1.4.1 - Obtención del límite de detección a partir de la recta de regresión

El límite de cuantificación instrumental (L_c) es la concentración mínima que podemos reportar con determinada variación máxima.

$$L_c = \mu_c \pm IC_c$$

$$\frac{IC_c}{\mu_c} \leq \text{variación máxima aceptable (E\%)}$$

$$L_c = \frac{100}{E\%} t_{\alpha/2} \frac{\sigma}{\sqrt{n}}$$

donde:

μ_c - la media

IC_c - intervalo de confianza

n - número de datos

σ - desviación estándar

$t_{\alpha/2}$ - se obtiene de tablas t de student

1.5 Cromatografía de gases (CG)

Cada método de análisis involucra varios pasos, dentro de ellos los más importantes son: el muestreo que debe representar la zona o sistema elegido; la preparación de la muestra; concentración de los compuestos a determinar presentes en la muestra; y la determinación cualitativa y cuantitativa que dependiendo de los compuestos a analizar definirá las técnicas instrumentales.

Las técnicas cromatográficas han sido consideradas como el mejor método para la determinación de OCP's en una gran variedad de muestras. La cromatografía es un método físico de separación basado en la distribución de la muestra en dos fases. En la cromatografía de gases, el gas portador de la muestra se denomina fase móvil (en este caso hidrógeno o helio) que transporta la muestra a través de la columna, fase estacionaria, donde ocurre la separación debido al fenómeno de adsorción, que es la retención de una especie química en los sitios activos de la superficie que separa las fases de un sólido. Las ventajas de este tipo de cromatografía son: su alta resolución, velocidad, sensibilidad, sencillez y resultados cuantitativos. (20,21)

El detector es un dispositivo que mide la concentración de las sustancias eluidas de la muestra al comparar una propiedad física entre el gas portador puro y el mismo gas portador cuando lleva un componente que fue previamente separado en la columna. Genera una señal eléctrica proporcional a la concentración del componente,

que posteriormente se amplificará mediante un registrador gráfico o integrador permitiendo indicar el momento que salen de la columna los componentes.

El detector de captura de electrones (DCE) utiliza un emisor beta radioactivo (Ni^{63}) para la ionización inicial de una mezcla gaseosa que pasa a través del detector (generalmente nitrógeno o una mezcla de 5-10% metano en argón) a una presión atmosférica para aumentar la eficiencia de la radiación beta, creando un flujo de electrones en la cavidad activa del detector. Los electrones crean una corriente de fondo, se recogen por un campo eléctrico relativamente débil, al pasar por la cavidad las sustancias afines a los electrones libres causan una disminución en la corriente de fondo. Se muestrea periódicamente la población de electrones existentes en la celda al aplicar un pulso corto en el ánodo del detector. (20)

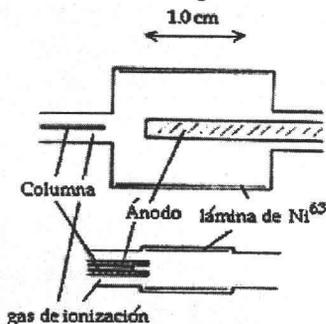
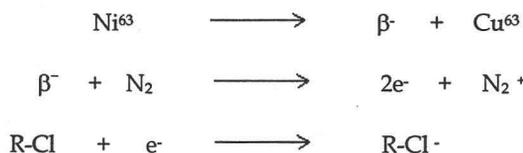


Figura 1.5.1 - Diseños del detector de captura de electrones

Así este detector se basa en la electronegatividad de las sustancias eluidas, y su habilidad para formar iones negativos. La reacción que hace posible esto se muestra a continuación:



Este detector es selectivo y provee una respuesta sensible a moléculas que contienen átomos electronegativos sin requerir una previa formación de un derivado, puede detectar niveles de nano y picogramos en muestras complejas. (22)

El registro gráfico que se obtiene de la separación de la muestra en función del tiempo, es un cromatograma. Al eluir la muestra, el perfil del pico obtenido define la concentración a través de su área; y el tiempo de retención (t_r), define el tiempo que tarda en fluir el soluto desde la inyección hasta el registro máximo del pico. Este tiempo se utiliza para identificar compuestos a través de su estándar que es reproducible en condiciones controladas.

El término que determina una buena separación entre dos picos es la resolución (R_s) y se define como la diferencia en el tiempo de retención dividido entre el promedio de los anchos de los picos. (19,21)

$$Rs = \frac{tr_2 - tr_1}{(w_2 + w_1)/2}$$

La resolución depende también de la selectividad y la eficiencia.

- La selectividad se refiere al espacio de separación entre dos picos y se define por la retención relativa (α) que relaciona el tiempo en que dos picos permanecen en la fase estacionaria. Se requieren valores mayores de 1 para α , para obtener selectividad en la separación.

$$\alpha = \frac{tr_A - t_o}{tr_B - t_o} \quad \text{A - soluto con mayor tr}$$

- La eficiencia mejora cuando se obtienen picos delgados y altos, por ejemplo si los analitos permanecen mucho tiempo en la columna, los picos serán menos altos y más anchos, tendrán una baja eficiencia. La eficiencia de la columna se expresa por el número de platos teóricos, N. Un plato teórico se define como una unidad de equilibrio entre las dos fases y se calcula como el cuadrado del tiempo de retención entre la base del pico, para picos gaussianos.

$$N = 16 (tr/w_b)^2$$

Dado que los picos no son siempre simétricos, es más común calcularlo usando el ancho a la mitad de la altura del pico cromatográfico:

$$N = 5.54 (tr/w_{1/2})^2$$

Hoy en día el uso de microprocesadores, es más común y se calcula usando el área y la altura del pico:

$$N = 2\pi [tr/(\text{área/altura})]^2$$

El factor de capacidad (k) es la diferencia de tiempo que un soluto necesita para eluir comparado con otro que no se retiene t_o , dividido entre éste último.

$$k = \frac{tr - t_o}{t_o}$$

1.6 Espectrometría de masas (EM)

Los tres componentes principales para obtener un análisis y separación de una mezcla compleja son un cromatógrafo de gases, espectrómetro de masas y un sistema de control de datos (CG-EM-CD, por sus siglas en español).

El espectrómetro de masas consiste en una cámara de ionización, el analizador de masas y el ion detector, en un sistema al alto vacío. Un complejo sistema de datos permite a través de una computadora controlar componentes, programas de temperatura, temperaturas de la fuente de ionización, detector y línea de transferencia.

Para el caso de un espectrómetro de masas con analizador de trampa iónica, una mezcla de moléculas que se transfieren del cromatógrafo de gases al espectrómetro de masas son ionizadas por electrones emitidos de un filamento de renio o tungsteno, esta técnica concede una distribución de energías en la molécula M , generando e incrementando al ion molecular M^+ , con la escasa presión empleada de la fuente de ionización se provoca una serie de colisiones entre las moléculas donde el comportamiento de estos sistemas aislados permite que la energía se absorba durante el proceso y se distribuye rápidamente con respecto al tiempo de fragmentación requerido que toma lugar con la relajación vibracional.

Los iones iniciales excitados energéticamente se descomponen en una serie de fragmentos característicos que proporcionan un espectro de masas. Los fragmentos son separados respecto a su relación masa/carga (m/z) por el analizador.

El espectrómetro de trampa iónica está formado por tres electrodos: el electrodo anular, el electrodo de entrada y el electrodo de salida, que forman una cavidad en la cual es posible almacenar y analizar iones.

Los iones formados en la fuente entran en el analizador donde se aplican diferentes voltajes y generan un campo magnético tridimensional en la cavidad de la trampa, el campo atrapa y concentra los iones dada su trayectoria. La naturaleza de la trayectoria depende del potencial y de la relación masa-carga (m/z) de los iones. Durante la detección, los potenciales de los electrodos se alteran para provocar inestabilidad en las trayectorias de los iones y expulsarlos en la dirección axial en función de su relación m/z dando lugar a un espectro de masas. (21,23)

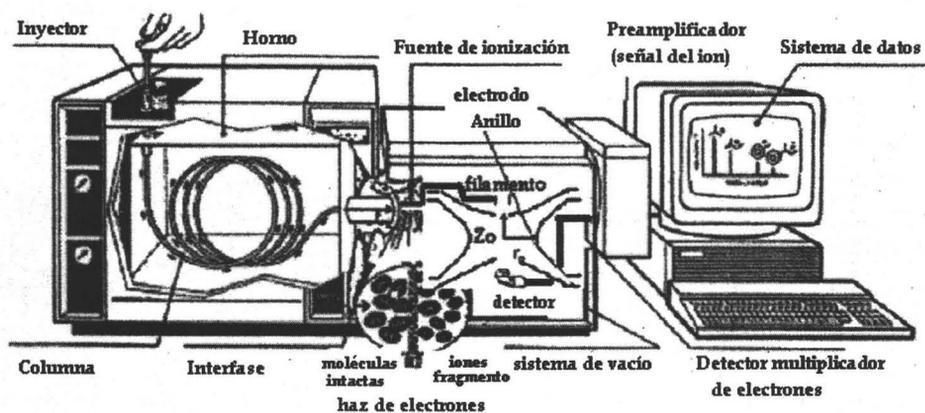


Figura 1.6.1 - Diagrama de un sistema CG-MS-DS con analizador de trampa iónica

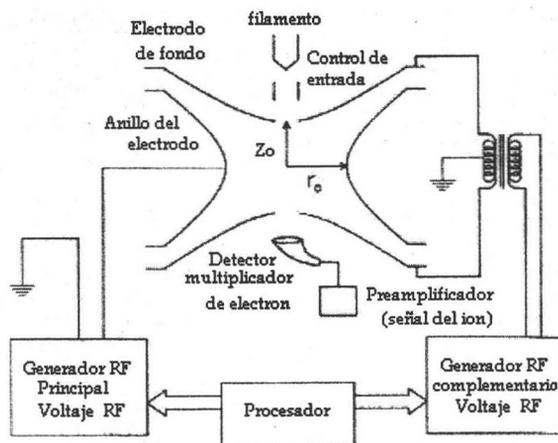


Figura 1.6.2 - Diagrama de un espectrómetro de masas de trampa iónica (23)

1.7 Microextracción en fase sólida (SPME)

El primer paso en un análisis de agua involucra la separación de los componentes de interés que contenga la muestra. Se han desarrollado varios métodos tradicionales para su extracción, entre ellos la técnica de extracción líquido-líquido (LLE, por sus siglas en inglés) y la extracción en fase sólida (SPE, por sus siglas en inglés). La técnica más popular, LLE, requiere de grandes cantidades de disolventes tóxicos, requiere de muchos pasos, consume mucho tiempo, es muy costosa y requiere una preconcentración de la muestra de análisis. (25,28,29,30,32,33,35). Sin embargo una técnica ideal de separación debe ser sencilla, libre de disolventes, de bajo costo, eficiente, selectiva y compatible con la amplia gama de métodos y aplicaciones. (24,33,35)

La técnica de microextracción en fase sólida (SPME) se patentó desde 1991 por Belardi y Pawliszyn (24,26,30,33), la cual tiene muchas aplicaciones en diferentes campos. Esta técnica tiene varias ventajas: no requiere de disolventes, es más rápida, la volatilidad de los compuestos a determinar no es un factor limitante, permite límites de detección muy bajos del orden de partes por billón (ppb) y es menos costosa. Consiste en una fibra que consta de una aguja donde se comprime una capa de sílice fundida cubierta con la fase estacionaria compuesta de un polímero, la cual es expuesta directamente a la muestra (fase líquida o gaseosa), permitiendo la extracción de los analitos acorde a la afinidad de la fibra. (28,30,35) Posteriormente la desorción de los analitos se lleva a cabo por altas temperaturas en el inyector dentro del cromatógrafo de gases con un detector de captura de electrones, donde se analiza cualitativa y cuantitativamente las sustancias de interés.

Esta técnica se enfoca principalmente a la extracción de compuestos orgánicos que se pueden encontrar en diferentes muestras, con pocos tipos de materiales absorbentes y adsorbentes se cubre la totalidad de los analitos a determinar tanto para muestras de aire, agua o suelo. Para estas aplicaciones se puede utilizar una fibra de polidimetilsiloxano (PDMS), de poliacrilato (PA), entre otras, las cuales han sido desarrolladas para que la fibra de sílice fundida sea químicamente inerte y muy estable a altas temperaturas. (26,30,34) Con su tamaño y geometría cilíndrica la fibra permite ser utilizada como una jeringa y por lo tanto de fácil uso en el cromatógrafo. (24,34) La desorción por temperatura permite la eliminación total de los disolventes orgánicos y la inyección de los analitos de interés, integrando ambos procesos en un solo paso. (24,35)

Mecanismo SPME para aplicación en CG

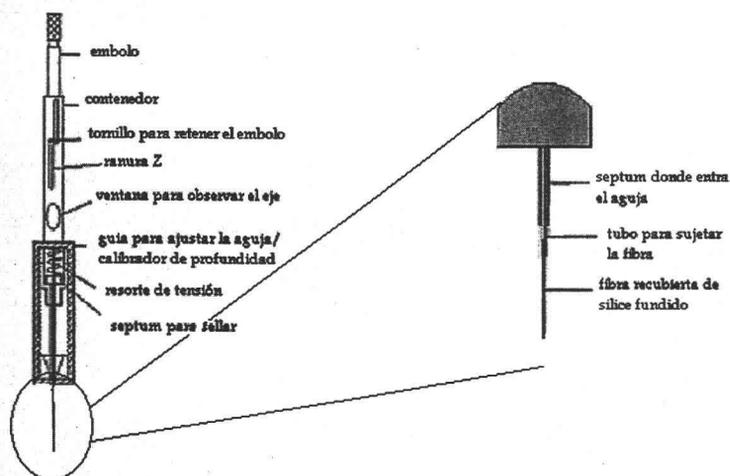


Figura 1.7.1 - Muestra el mecanismo utilizado para llevar a cabo la técnica SPME (24)

SPME se puede ejecutar manual o automáticamente. Es importante controlar perfectamente la forma de sumergir la fibra en la muestra y los tiempos de extracción y desorción. También se debe prevenir la pérdida de los analitos al transportarlos de la muestra al cromatógrafo (en caso de ser un tiempo largo se debe enfriar y sellar la jeringa usando una septa). Reduce el tiempo de análisis al combinar el muestreo, la extracción, concentración y la inyección en un solo paso del proceso. (24,34) Esta técnica se puede llevar a cabo por vía directa y vía vapor-sobrenadante (headspace, HS, por sus siglas en inglés).

Extracción vía directa técnica SPME

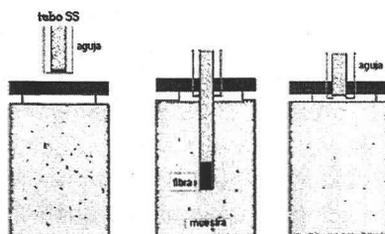


Figura 1.7.2 - Introducción de la fibra vía directa en una muestra de agua

Los resultados de reproducibilidad de una fibra a otra no son buenos y el tiempo de vida media de la fibra es impreciso. Las constantes de reparto de los analitos, en la fibra, son diferentes ya que dependen de la afinidad con la fase estacionaria, por lo que se obtienen diferentes límites de detección para cada analito.

El desarrollo del procedimiento de esta técnica normalmente requiere de la optimización de las variables involucradas en los pasos de extracción y desorción.

Para la extracción se debe considerar el tipo de fibra, el tiempo de absorción, temperatura, volumen de muestra, posición de la fibra y agitación. En el caso de la desorción se controla la temperatura, el tiempo de desorción del disolvente y de los analitos de interés. (24,26,34)

El principio de la SPME se basa en la partición de los analitos entre la muestra y el medio de extracción, lo cual inicia al entrar en contacto la muestra y la fibra. La extracción se completa cuando la concentración de analito ha alcanzado el equilibrio de distribución entre ambas fases.

El modelo matemático que explica la dinámica del proceso de absorción lo desarrolló Louch y confirma la relación lineal que existe entre la cantidad del analito absorbido por la fibra en el estado de equilibrio y su concentración en la muestra. (34,35,36) Lo que se muestra en la siguiente ecuación:

$$n = \frac{C_o V_f K_{fs} V_s}{V_f K_{fs} + V_s} \quad \text{donde: } K_{fs} = \frac{C_{\text{fase estacionaria}}}{C_{\text{muestra. agua}}}$$

donde n son los moles de analito absorbidos por la fibra, V_f y V_s son los volúmenes de fibra y de muestra respectivamente, C_o es la concentración inicial de analito en la muestra y K_{fs} es el coeficiente de partición del analito entre la fibra y la muestra, el cual es la relación de concentraciones de equilibrio de un soluto en ambos lados de la interfase. Esta ecuación asume que la matriz de la muestra es una única fase homogénea y que se realiza un proceso de absorción.

En las condiciones de trabajo de la SPME, generalmente se cumple que $V_s \gg K_{fs} V_f$ ya que en la mayoría de los casos V_f es menor que V_s por lo que la ecuación queda de la siguiente manera:

$$n = C_o V_f K_{fs}$$

Se muestra que la cantidad de analito extraída n es directamente proporcional a su concentración en la muestra e independiente del volumen de la muestra. Esta aproximación no es válida en caso de que los analitos tengan valores elevados de K_{fs} (gran afinidad por la fibra) y se utilicen volúmenes pequeños de muestra.

Para la SPME la cinética del proceso es muy importante ya que la velocidad de extracción se controla a través del transporte de masa del analito entre la fibra y la muestra, esta transferencia de masa es determinada por la difusión de los analitos en la fibra hasta obtener el equilibrio en ambas fases, lo cual se puede acelerar si la muestra se agita para disminuir el efecto estático que se forma alrededor de la fibra ayudando a compensar los bajos coeficientes de difusión en matrices líquidas.

Las constantes de reparto de cada analito dependen de la afinidad del analito a la fibra, estos coeficientes de partición dependen de la temperatura y disminuyen si la temperatura de extracción es muy alta ya que la fibra pierde su facilidad de absorber. Se ha demostrado que la SPME es un método validado para la determinación de un gran grupo de compuestos semivolátiles en concentraciones a nivel de trazas ($\mu\text{g/L}$).

(24,28,30,33,34,35)

Existen varias aplicaciones en el uso de la SPME como por ejemplo: el análisis rápido de explosivos por CG, la determinación de PAH's (hidrocarburos poliaromáticos, por sus siglas en inglés) en agua por CG o HPLC (cromatografía líquida de alta resolución, por sus siglas en inglés), compuestos semipolares en agua por CG, pesticidas clorados en aguas por CG-DCE, pesticidas nitrados en agua por CG-NPD (detector de nitrógeno-fósforo, por sus siglas en inglés), pesticidas fosforados en agua por GC-MS, impurezas orgánicas volátiles en drogas farmacéuticas por CG, combustibles y BTEX (Benceno, Tolueno, Etilbenceno, y Xilenos; por sus siglas en inglés) en agua por CG, detección rápida y exacta de anfetaminas en orina por HS-CG, identificación de variedades de tabaco por CG, monitoreo de sabores y fragancias en alimentos y bebidas por CG. (24)

Para optimizar las condiciones de extracción en la técnica de SPME se recomienda la inmersión bajo agitación magnética para lograr una buena extracción, la desorción en un intervalo de temperaturas entre 210 a 280°C desde 5 a 30 min, esto da ventaja de evitar la reducción del desgaste de la fibra aumentando su tiempo de vida media, y reduce la descomposición por temperatura de analitos como el DDT (31) y el endrin en el caso de los OCPs. (26,28)

CAPÍTULO 2

PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Reactivos, equipo y material

- Mezcla estándar No. 5 Plaguicidas clorados CHEMSERVICE PP-HC5JM 2000 µg/ml en tolueno:hexano (50:50) Lote 309-134A (1 ml) que contiene los siguientes compuestos: aldrin, α-BHC, β-BHC, lindano (γ-BHC), δ-BHC, 4,4-DDD, 4,4-DDT, 4,4-DDE, dieldrin, α-endosulfán, β-endosulfán, endosulfán sulfato, endrin, endrin aldehído, heptacloro y heptacloro epóxido
- Kit de estándares de insecticidas clorados puros, Polyscience Corporation Kit No. 51^a
- Acetona grado cromatográfico Optima Fisher No. Catálogo A9429-4
- Agua desionizada

- Soporte SPME Supelco. Parte 995-0125 No. Catálogo 5-04823
- Fibra SPME Supelco, PDMS (polidimetilsiloxano) 100 µm. Parte 57300-U No. Catálogo 391896301 Lote-P321993
- Cromatógrafo de Gases Hewlett Packard Modelo 5890 A Series II No. Serie 3310A48109
- Columna capilar Zebron (30m x 0.25 mm I.D., 0.25µm de grosor de película) 5% fenil 95% dimetilpolisiloxano. Parte 7HG-G002-11 No. Serie B63631 Código L-32
- Cromatógrafo de Gases Finnigan Modelo GCQ No. Serie GC0960574
- Espectrómetro de masas Finnigan Modelo GCQ No. Serie 100290
- Hidrógeno comprimido Praxair 5.0 Ultra Alta Pureza (03/04) CGA-350 lote 3AA2015
- Mezcla P-5 Praxair 5% metano 95% Argón (11/97) CGA-350 Gases comprimidos N.E.O.M. lote 110202
- Balanza Analítica El Crisol Modelo AP250D No. Serie 1120042842
- Jeringa cromatográfica Hamilton (10 µl) #75 NI. 2933087

- Guantes Supremo Biotecnología Química S.A. de C.V.
- Mascarilla Easi-Care Series 5000 mediana 5211 No. TC-23C
- parrilla de agitación
 - 2 pizetas
- soporte universal
 - 3 pipetas Pasteur
- pinzas con nuez
 - Pipeta volumétrica de 10 ml
- vasos de precipitados de 50 ml
 - 3 barras magnéticas

- 50 viales de vidrio de 15 ml
- 3 matraces aforados de 10 ml
- Matraz aforado de 50 ml
- Matraz aforado de 100 ml
- Teflón
- 20 frascos de vidrio color ámbar de un litro

2.2 Elección de canales y toma de muestras en los canales

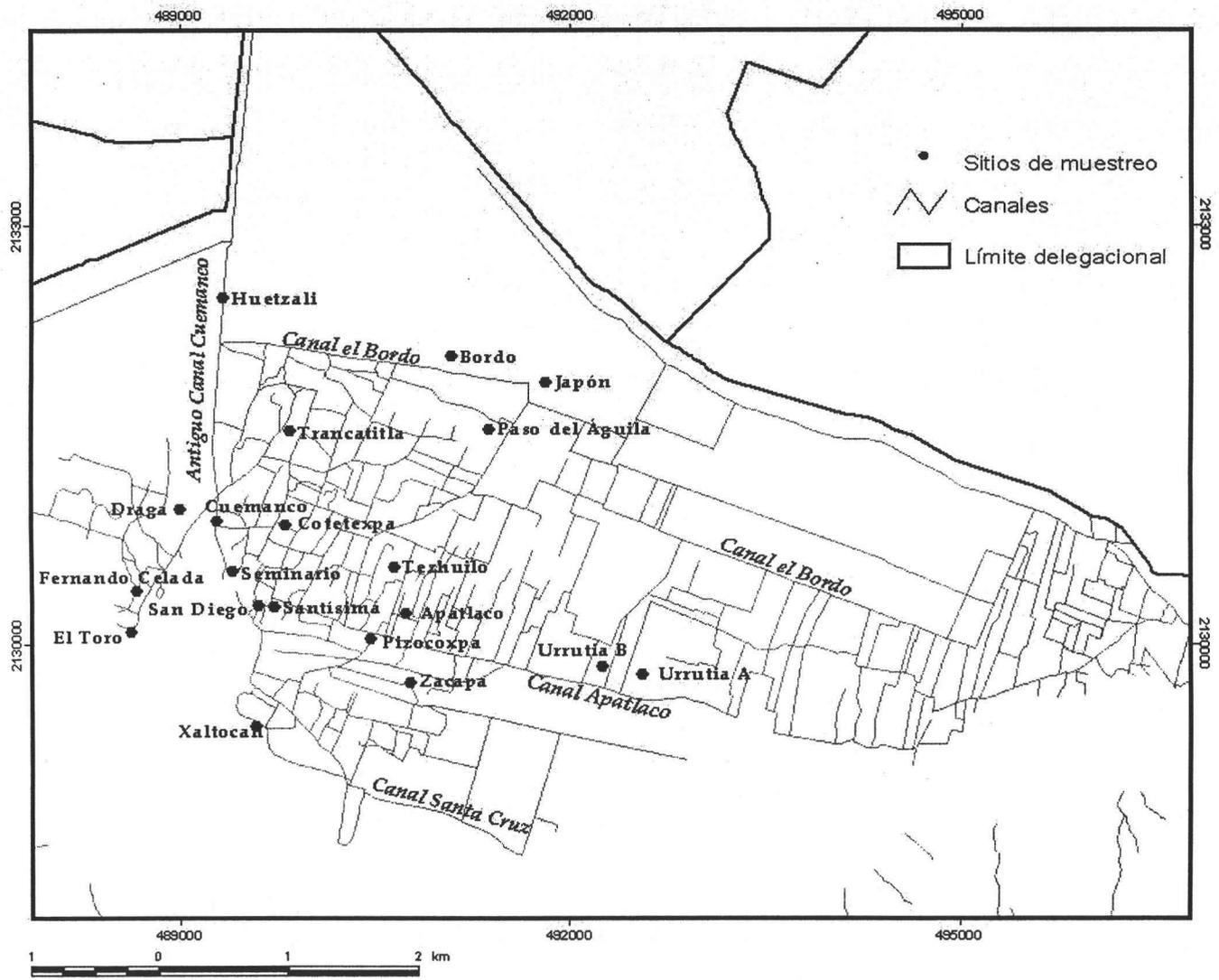
La elección de los canales para la toma de muestras se llevó a cabo trazando transectos cada 250 metros en los canales perennes y accesibles de la zona central chinampera, obteniendo 211 sitios, de los cuales se seleccionaron 30 al azar, más 5 entradas de agua de plantas de tratamiento. De estos sitios se hicieron submuestreos, y dentro de estos un muestreo de 20 puntos también elegidos al azar.

(37)

La recolección de muestras se llevó a cabo en época de secas (abril, principios de mayo). Las muestras se tomaron directamente en los canales a tres cuartas partes de su profundidad en frascos de vidrio ámbar y se transportaron en refrigeración al laboratorio, conservándose así hasta su análisis.

Se obtuvieron muestras de los siguientes canales:

- | | |
|-------------------|-------------------|
| ❖ Bordo | ❖ Zacapa |
| ❖ Huetzali | ❖ Santísima |
| ❖ Cuemanco | ❖ Xaltocan |
| ❖ Pizocoxpa | ❖ Urrutia A |
| ❖ Trancatitla | ❖ Urrutia B |
| ❖ Cotetexpan | ❖ Draga |
| ❖ Apatlaco | ❖ Fernando Celada |
| ❖ Japón | ❖ Seminario |
| ❖ Paso del Águila | ❖ San Diego |
| ❖ Tezhuilo | ❖ Toro |



2.3 Cromatografía de Gases y técnica de SPME

Para la técnica de SPME se utilizó una fibra comercial Supelco de polidimetilsiloxano (PDMS) de 100 μm , la cual fue acondicionada una hora a 260°C. La operación manual de la técnica se realiza utilizando viales de vidrio que contienen 10 ml de muestra utilizando una parrilla de agitación a temperatura ambiente (23°-26°C), se introduce la fibra PDMS directamente en la disolución durante 40 minutos, al terminar el tiempo se saca la fibra y se coloca en el cromatógrafo de gases donde se le dio un tiempo de desorción de 20 minutos.

Para llevar a cabo el análisis cualitativo y cuantitativo de la muestra se utilizó un cromatógrafo de gases Hewlett Packard con una columna Zebron, 5% fenilpolisiloxano, y un detector de captura de electrones que trabaja con el radioisotopo de Ni⁶³. Se realizó una inyección sin divisor de flujo ("splitless") manteniendo 2 min cerrada la válvula del divisor de flujo ("split"). Se utilizó hidrógeno como gas acarreador y como gas de ionización se utilizó una mezcla de gases argón/metano. La temperatura del detector se mantiene a 300°C y la del inyector a 270°C debido a que la fibra de polidimetilsiloxano que se utilizó tiene una temperatura máxima de trabajo de 290°C.

Se utilizaron estándares puros de los siguientes pesticidas: lindano, DDD, endrin, heptacloro, aldrin, DDT, endosulfán y dieldrin; con los cuales se llevó a cabo el análisis cualitativo en el cromatograma de la mezcla "stock" de pesticidas, complementando con un GCQ espectrómetro de masas Finnigan MAT con analizador de trampa iónica y detector de ionización de impacto electrónico en el que se varió el método de temperaturas iniciando de 150°C hasta 184°C a 6°C/min y posteriormente de 184°C hasta 270°C a 3 °C/min manteniendo 2 minutos esta temperatura. La determinación de los picos cromatográficos se complementó con el orden de los tiempos de retención de un cromatograma de estándares de los plaguicidas utilizados, el cual se obtuvo del manual Supelco.

2.4 Preparación de las disoluciones

La mezcla estándar de pesticidas se adquirió de una mezcla comercial Supelco que contiene los siguientes pesticidas organoclorados: aldrin, α -BHC, β -BHC, lindano (γ -BHC), δ -BHC, 4,4-DDD, 4,4-DDT, 4,4-DDE, dieldrin, α -endosulfán, β -endosulfán, endosulfán sulfato, endrin, endrin aldehído, heptacloro y heptacloro epóxido; diluidos en tolueno:hexano (50:50%), cada uno a una concentración de 2000 $\mu\text{g}/\text{ml}$,

se tomó una alícuota de 25 μl aforando en 50 ml con agua ("stock" de 1000 $\mu\text{g/L}$), y de esta mezcla se toma 1 ml aforando en 100 ml (stock de 10 $\mu\text{g/L}$). Todas las disoluciones fueron selladas con teflón y se conservaron en refrigeración.

De estas disoluciones se prepararon las siguientes diluciones:

Tabla 2.4.1 - Disoluciones preparadas para la curva de calibración

$V_{\text{mat ref.}} (\mu\text{l})$	$V_{\text{final}} (\text{ml})$	$C_{\text{mat ref.}} (\mu\text{g/L})$
20	10	0.02
30	10	0.03
40	10	0.04
50	10	0.05
60	10	0.06
70	10	0.07
80	10	0.08
90	10	0.09
100	10	0.1

$V_{\text{mat ref.}}$ - volumen agregado del "stock" de 10 $\mu\text{g/L}$ de la mezcla de la disolución estándar

V_{final} - volumen total de la muestra

$C_{\text{mat ref.}}$ - concentración final de la mezcla de cada estándar

CAPÍTULO 3

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Programa de temperatura

El programa de temperaturas a utilizar fue el siguiente: temperatura inicial de 160°C hasta 184 °C a 6°C/min, y de 184°C a 260°C a 3°C/min y se mantiene 3 minutos.

se tomó una alícuota de 25 μl aforando en 50 ml con agua ("stock" de 1000 $\mu\text{g/L}$), y de esta mezcla se toma 1 ml aforando en 100 ml (stock de 10 $\mu\text{g/L}$). Todas las disoluciones fueron selladas con teflón y se conservaron en refrigeración.

De estas disoluciones se prepararon las siguientes diluciones:

Tabla 2.4.1 - Disoluciones preparadas para la curva de calibración

$V_{\text{mat ref.}} (\mu\text{l})$	$V_{\text{final}} (\text{ml})$	$C_{\text{mat ref.}} (\mu\text{g/L})$
20	10	0.02
30	10	0.03
40	10	0.04
50	10	0.05
60	10	0.06
70	10	0.07
80	10	0.08
90	10	0.09
100	10	0.1

$V_{\text{mat ref.}}$ - volumen agregado del "stock" de 10 $\mu\text{g/L}$ de la mezcla de la disolución estándar

V_{final} - volumen total de la muestra

$C_{\text{mat ref.}}$ - concentración final de la mezcla de cada estándar

CAPÍTULO 3

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Programa de temperatura

El programa de temperaturas a utilizar fue el siguiente: temperatura inicial de 160°C hasta 184 °C a 6°C/min, y de 184°C a 260°C a 3°C/min y se mantiene 3 minutos.

3.2 Análisis cualitativo de plaguicidas por cromatografía de gases

En el análisis cromatográfico se determinaron los tiempos de retención de cada uno de los plaguicidas:

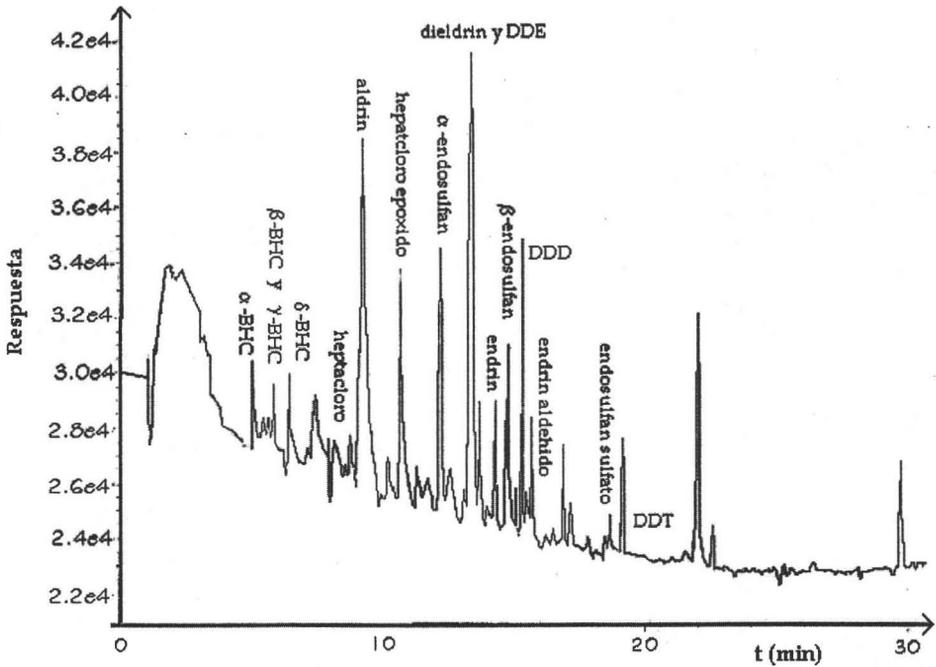
Tabla 3.2.1 - Tiempo de retención de cada plaguicida

Pesticida	Tiempo de retención (min)
α -BHC	5.08
β -BHC γ -BHC (mezcla)	5.85
δ -BHC	6.45
Heptacloro	8.17
Aldrin	9.36
Heptacloro epóxido	10.64
α -endosulfán	12.15
Dieldrin y DDE (mezcla)	13.31
Endrin	14.27
β -endosulfán	14.75
DDD	15.28
Endrin aldehído	15.67
Endosulfán sulfato	18.65
DDT	19.17

Se puede observar que hubo plaguicidas que no fue posible separar cromatográficamente, por lo que el análisis cuantitativo se llevó a cabo tomando en cuenta la mezcla de estos compuestos.

Por otro lado no fue posible determinar algunos plaguicidas en la mezcla debido a que para el análisis el uso del espectrómetro de masas no fue de utilidad porque el analizador de trampa iónica (ya mencionado en los antecedentes), no permitió la comparación contra los espectros de referencia de la biblioteca.

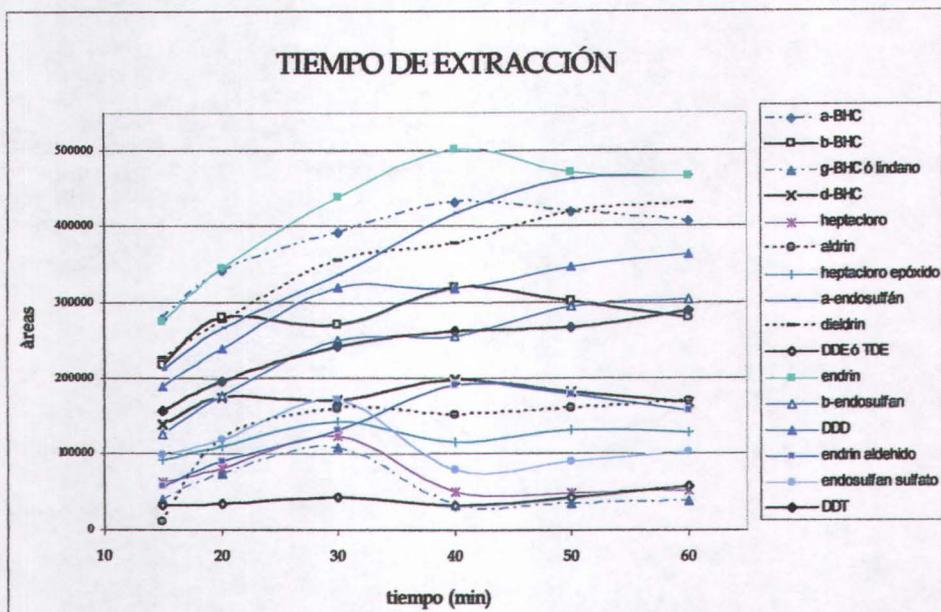
A continuación se presenta el cromatograma con los picos definidos:



Cromatograma 3.2.1 - Análisis cualitativo de los plaguicidas organoclorados con DCE

3.3 Tiempo de extracción y tiempo de desorción

El tiempo de extracción de las muestras fue optimizado utilizando la mezcla de plaguicidas la cual se absorbió en: 15, 20, 30, 40, 50 y 60 minutos. Y posteriormente se compararon las áreas de los picos.



Grafica 3.3.1 - Curvas para la determinación del tiempo de extracción

La gráfica muestra que después de 40 minutos de extracción se obtienen las áreas máximas de la mayoría de los picos de plaguicidas, por lo tanto se fijó éste como tiempo de extracción.

Para determinar el tiempo de desorción se encontró que 20 minutos son suficientes para desorber los compuestos de la fibra, corroborando con la elución de la concentración más alta de la curva patrón, para evitar una desorción parcial de los analitos. Después de la desorción se esperan 10 minutos para que se enfríe la fibra y eluir la siguiente muestra.

3.4 Análisis cuantitativo de plaguicidas

En este caso no se obtuvieron las curvas de calibración para el α -BHC y el δ -BHC debido a que su afinidad al PDMS no es tan alta como los otros plaguicidas y no se logró observar ningún pico en esta zona, sin embargo también se trabajó en un intervalo de concentraciones bajo muy cercano a los límites de detección.

Tabla 3.3.1 - Análisis cuantitativo de los estándares de plaguicidas organoclorados

Plaguicida	r	Ecuación de la recta	Límite de detección estimado ($\mu\text{g/L}$)
β -BHC γ -BHC (lindano)	0,8964	$55048,56x + 96,20$	0,08053
Heptacloro	0,5245	-	-
Aldrin	0,9312	$178667,88x - 4106,65$	0,04709
Heptacloro epóxido	0,7501	$46518,27x + 1538,17$	-
α -endosulfán	0,7406	-	-
Dieldrin, DDE	0,9515	$169041,41x - 1989,40$	0,04638
Endrin	0,9710	$344444,99x - 7866,74$	0,02897
β -endosulfán	0,9090	$123296,84x - 1361,43$	0,05501
DDD	0,8705	$58894,14x + 1948,01$	0,06585
Endrin aldehído	0,8149	-	-
Endosulfán sulfato	0,9631	$479021,67x - 8316,51$	0,03990
DDT	0,9170	$49513,70x + 1538,29$	0,05745

La tabla nos muestra que algunos resultados no son los apropiados para obtener un buen análisis cuantitativo, ya que al trabajar en un intervalo de concentraciones bajo

no se logra conseguir un coeficiente de correlación adecuado. Sin embargo se decidió calcular las concentraciones de plaguicidas detectados en las muestras de los canales.

3.5 Análisis cualitativo y cuantitativo de las muestras

El detector de captura de electrones presenta, entre otras diferencias, un intervalo cuantitativo reducido y un deficiente análisis cualitativo, es necesario eliminar las interferencias. Esto se logra con la técnica de SPME ya que la fibra absorbe los analitos de interés, la selección aumenta al pasar por el detector porque solo identifica compuestos con átomos electronegativos y finalmente el análisis cualitativo se apoya en estándares puros por identificación de tiempos de retención de los picos cromatográficos.

Tabla 3.5.1 - Análisis cualitativo y cuantitativo de plaguicidas en los canales de Xochimilco

Canal	Plaguicidas	Concentración ($\mu\text{g/L}$)
Apatlaco	endrin	0.0337
	endrin aldehído	Detectado
	DDT	Detectado
Bordo	heptacloro	Detectado
	endosulfán sulfato	0,0445
Cotetexpan	dieldrin y DDE	0,0547
Cuemanco	lindano	Detectado
	α -endosulfán	Detectado
	endosulfán sulfato	0,045
Draga	aldrin	0,1123
	dieldrin y DDE	0,1417
	endrin	0.0677
	α -endosulfán	Detectado
Huetzalin	endosulfán sulfato	0,044

Canal	Plaguicidas	Concentración (µg/L)
Fernando Celada	dieldrin y DDE	0,177
	endrin	0,052
Japón	-	-
Paso del Águila	-	-
Pizocoxpa	-	-
Santísima	-	-
Seminario	endosulfán sulfato	0,0845
	dieldrin y DDE	0,069
San Diego	dieldrin y DDE	0,1577
Tezhuilo	-	-
Trancatitla	-	-
Toro	endrin	0,0327
	endosulfán sulfato	0,0245
Urrutia A	-	-
Urrutia B	-	-
Xaltocan	endosulfán sulfato	0,026
Zacapa	dieldrin y DDE	0,154

NOTA - en negrillas se muestran las concentraciones que pasan los límites permitidos

De acuerdo a la NOM-127-SSA1-1994 (Tabla 1.3.1) detectamos que la concentración de dieldrin se encuentra por encima del límite establecido en cuatro canales: Zacapa, San Diego, Draga y Seminario. Sin embargo este resultado muestra la cuantificación de dos plaguicidas el dieldrin y el DDE, una de los puntos a discutir es que el DDE es un compuesto de descomposición del DDT, si vemos la tabla notaremos que en ninguno de estos canales se detectaron trazas de DDT, por lo que podríamos asumir que estas concentraciones podrían pertenecer únicamente al dieldrin o ser trazas de DDE, presencia de un antiguo uso del DDT, en este caso se encontrarían por debajo del límite establecido.

En cuanto al endrin y aldrin se encuentran en la lista de plaguicidas prohibidos en México conforme al Diario Oficial de la Federación del 3 de enero de 1991.

Conforme a la NOM-127-SSA1-1994, el aldrin se encuentra también por encima de los límites permitidos. Para el caso del endrin no se encontró un límite establecido, sin embargo se encontraron trazas de éste en los canales de Apatlaco, Draga, Fernando Celada y Toro

El DDT y el lindano son plaguicidas autorizados pero de uso restringido en el catálogo oficial de plaguicidas publicado en el Diario Oficial de la Federación el 19 de agosto de 1991, los cuales se detectaron en los canales de Apatlaco y Cuemanco por debajo del límite permitido en la NOM-127-SSA1-1994.

El caso del endosulfán es distinto porque está autorizado (SEMARNAP-INE. 1999), pero no se encontraron límites permisibles establecidos.

CAPÍTULO 4

CONCLUSIONES

4.1 Preparación de las muestras

- Debido a la sencillez del método de extracción utilizado (SPME) no es necesaria una preparación complicada y costosa, por lo que se recomienda esta técnica de extracción para llevar a cabo análisis rápidos.

4.2 Determinación cromatográfica y evaluación del método

- La cromatografía de gases resulta ser un método apropiado para la identificación y cuantificación de plaguicidas organoclorados siempre que se cuente con estándares de alta pureza para la calibración.
- Se obtuvieron excelentes resultados con el detector de captura de electrones debido a su alta selectividad y sensibilidad, lo cual descarta muchos compuestos presentes en las muestras de agua.
- La contaminación que se produjo en los estándares corresponde a impurezas en la fibra y en el material de vidrio.
- La gran afinidad del decaclorobifenilo a la fibra provocó que se descartara la opción de utilizarlo como estándar interno.
- Se debe tener cuidado en el manejo de la fibra para evitar romperla o quemarla.

Conforme a la NOM-127-SSA1-1994, el aldrin se encuentra también por encima de los límites permitidos. Para el caso del endrin no se encontró un límite establecido, sin embargo se encontraron trazas de éste en los canales de Apatlaco, Draga, Fernando Celada y Toro

El DDT y el lindano son plaguicidas autorizados pero de uso restringido en el catálogo oficial de plaguicidas publicado en el Diario Oficial de la Federación el 19 de agosto de 1991, los cuales se detectaron en los canales de Apatlaco y Cuemanco por debajo del límite permitido en la NOM-127-SSA1-1994.

El caso del endosulfán es distinto porque está autorizado (SEMARNAP-INE. 1999), pero no se encontraron límites permisibles establecidos.

CAPÍTULO 4

CONCLUSIONES

4.1 Preparación de las muestras

- Debido a la sencillez del método de extracción utilizado (SPME) no es necesaria una preparación complicada y costosa, por lo que se recomienda esta técnica de extracción para llevar a cabo análisis rápidos.

4.2 Determinación cromatográfica y evaluación del método

- La cromatografía de gases resulta ser un método apropiado para la identificación y cuantificación de plaguicidas organoclorados siempre que se cuente con estándares de alta pureza para la calibración.
- Se obtuvieron excelentes resultados con el detector de captura de electrones debido a su alta selectividad y sensibilidad, lo cual descarta muchos compuestos presentes en las muestras de agua.
- La contaminación que se produjo en los estándares corresponde a impurezas en la fibra y en el material de vidrio.
- La gran afinidad del decaclorobifenilo a la fibra provocó que se descartara la opción de utilizarlo como estándar interno.
- Se debe tener cuidado en el manejo de la fibra para evitar romperla o quemarla.

- A pesar de la gran sensibilidad y especificidad para la identificación de compuestos en el sistema CG-EM, no se logró obtener ningún resultado cualitativo debido a las diferencias en los espectros de masas obtenidos con analizador de trampa iónica contra los espectros de masas reportados en la biblioteca de los equipos.
- Para muestras más concentradas la repetibilidad mejora notablemente, y es posible cuantificar con un solo análisis por muestra. Esto se encuentra en función de las muestras por analizar.

4.3 Detección de plaguicidas

- Debido al bajo intervalo de concentraciones a determinar, la resolución de los picos no resultó ser la deseada, sin embargo en intervalos de 10 a 30 $\mu\text{g/L}$ se logra un buen análisis.
- Para el endrin aldehído, α -endosulfán, heptacloro y lindano no fue posible obtener curvas de calibración para su cuantificación en las muestras, pero fueron detectados en los canales de Apatlaco, Bordo, Cuemanco y Draga.
- El α -BHC y δ -BHC tienen una constante de retención baja, y no fue posible determinarlos en este intervalo de concentraciones.
- En el caso del DDE y dieldrin no fue posible separar los picos en el análisis cromatográfico por lo que el análisis cuantitativo se hizo de la mezcla. En este caso no fue posible definir cual plaguicida se encontraba en los canales de Zacapa, San Diego, Draga y Seminario, sin embargo si se considera que en caso de ser DDE las concentraciones están abajo el límite permitido; y en caso de ser dieldrin se encuentran por encima del límite permitido.

4.4 Medio ambiente: plaguicidas en Xochimilco

- Debido a la baja concentración de plaguicidas organoclorados en el sistema de agua de los canales de Xochimilco se considera que no representan un riesgo de salud ni contaminación del agua.
- En los canales de Japón, Pizocoxpa, Santísima, Paso del Aguila, Tezhuilo, Trancatitla, Urrutia A y Urrutia B no se detectaron trazas de los plaguicidas organoclorados.

- Se recomienda utilizar un método adicional de extracción debido a la poca solubilidad de los plaguicidas clorados en agua, al igual que realizar proyectos en tejido graso animal o en productos agrícolas del lugar.
- Se descubrió que actualmente se utilizan para las actividades agrícolas del lugar plaguicidas organofosforados, para los cuales se recomienda llevar a cabo un análisis cualitativo y cuantitativo en un futuro proyecto.

Recomendaciones

- Los picos que pueden aparecer en un cromatograma de un blanco y no estén caracterizados, posiblemente sean impurezas de la fibra, del material de vidrio o del septa. ⁽³²⁾
- Se recomienda determinar 20 muestras con la fibra al intervalo de concentraciones utilizado, ya que su tiempo de vida media alcanza para llevar a cabo aproximadamente 60 determinaciones porque la reproducibilidad de fibra a fibra es diferente.
- Siempre se debe verificar la presión de los gases. La disminución de la presión se corrobora al observar que los tiempos de retención aumentan y por lo tanto los analitos podrían salir hasta la siguiente elución.
- Cuando la columna pierde eficiencia se observan picos cromatográficos coleados o con bases anchas.
- Se recomienda el uso de una fibra de 30 μm ya que la extracción y desorción de los compuestos es más rápida y eficaz que en el caso de la utilizada.

BIBLIOGRAFÍA

1. Bowler, P.J. The fontana history of the environmental sciences. Londres: Harper Collins Publishers 1992
2. Heath, R.G. Spann, J.W. and Kreitzer, J.F. Marked DDE impairment of mallard reproduction in controlled studies. *Nature* (1969) 224, 47-48
3. Angus, W. The dead of Ramón González The Modern Agricultural Dilema. University of Texas Press Austin 1992
4. Carson, R. A Silent Spring. Houghton Mifflin Company 1962
5. Colborn, T. and Clement C. Chemically induced alterations in sexual and functional development: the wildlife/human connection. Pricenton, NJ:Pricenton Scientific Publishing 1992
6. Doménech, X. Química Ambiental. Ediciones Miraguano. Madrid 1993
7. Laws, E.A. Aquatic pollution, an introductory text. New York : John Wiley & Sons Limited 1993
8. Schnoor, J.L. Environmental modeling fate and transport of pollutants in water and air. New York : John Wiley & Sons Limited 1996
9. Hayes, W.J.Jr. Toxicology of pesticides. The Williams and Wilkins Company USA 1975
10. Ferrer, A. and Cabral R. Collective poisoning caused by pesticides: mechanism of production-mechanism of prevention. *Reviews of Environmental Toxicology* (1993) 5, 161-201.
11. Hayes, WJ. Chlorinated hydrocarbons insecticides. Hayes WJ, Lawes E.R. (editors) *Pesticides studied in Man*. Academic Press, San Diego (1991), 731-868.
12. Samo, W. Pesticides and agriculture: Industry perspective. In: *The International Conference on Regulatory Issues in crop protection and their implications for the Food Supply*. Shuman JM ed. Boston 1.997, 35-36
13. Rojas, Rabiela, M.T. Presente, pasado y futuro de las chinampas, CIESAS Patronato del parque ecológico de Xochimilco, México 1995
14. Bazant, J.S. Periferias Urbanas. Expansión urbana incontrolada de bajos ingresos y su impacto en el medio ambiente. Editorial Trillas, S.A. de C.V. México 2001
15. Mazari H.M. y López-Vidal (responsables del grupo). Calidad microbiológica del agua en la zona chinampera y agua subterránea en Xochimilco. UNAM grupo de calidad del agua. Reporte para UNESCO Octubre 25, 2004

16. Bugliarello, G. Technology and the city. In: *Mega-city growth and the future*. Fuchs R.J., Brennan, E., Chamie J., Lo F.Ch. and J.I. Uitto. Editors United Nations University Press, Hong Kong 1999
17. Cisneros, I.L.P. Aspectos ambientales relacionados con la calidad del agua en Xochimilco. Tesis de Licenciatura (Biología). UNAM Facultad de Ciencias, México D.F. 2005
18. Vidrio, C.M. y Ávila, J.G.F. Delegación Xochimilco en Gustavo Garza, La Ciudad de México en el fin del segundo milenio. Ed. Gobierno del Distrito Federal, México. 2000.
19. Méndez, J.M.R. Análisis de pesticidas en espinaca por cromatografía de gases/espectrometría de masas. Tesis Licenciatura. UNAM Facultad de Química. México D.F. 2004
20. Herbert, H.H. and Dennis, G.M. *Detectors for Capillary Chromatography*. Chemical Analysis Series, John Wiley and Sons. (1992) 121
21. McNair. *Cromatografía de Gases*. Secretaría General de la Organización de los Estados Americanos. Washington 1981
22. U.S. Congress, Office of Technology Assessment, *Pesticides Residues in Food: Technologies for Detection*. OTA-F-398 Washington, DC: U.S. Government Printing Office, October 1988
23. J. Throck, Watson. *Introduction to Mass Spectrometry*. 3rd edition Lippincott-Raven, EUA. 1997
24. Z. Zhang, M.J.Y. and J. Pawliszyn. Solid Phase Microextraction: A New Solvent-Free Alternative for Sample Preparation. *Anal. Chem.* (1994) 66, 844A-853A.
25. Sonia, M. Janusz, B. and Pawliszyn. Analysis of organochlorine pesticides using solid-phase microextraccion. *Journal of Chromatography A* (1996) 723, 111-122
26. J. Beltrán, F.J. López, and F. Hernández. Solid-phase microextraction in pesticide residue analysis, *Journal of Chromatography A* (2000) 885, 389-404
27. Mitsushi, S. and Taizou T. Applicability of headspace solid-phase microextraction to the determination of multi-class pesticides in waters. *Journal of Chromatography A* (2004) 1028, 63-74
28. Bruce, A.T. and Angela, R. Barnard. Determination of organochlorine pesticides in ground water using solid-phase microextraction followed by dual-column gas chromatography with electron-capture detection. *Journal of Chromatography A* (2002) 964, 21-33
29. J.P. Pérez-Trujillo, S. Frias, J.E. Conde, and M.A. Rodríguez-Delgado. Comparison of different coatings in solidphase microextraction for the

- determination of organochlorine pesticides in ground water. *Journal of Chromatography A* (2002) 963, 95-105
30. R. Boussahel, S. Bouland, K.M. Moussaoui, M. Baudu, and A. Montiel. Determination of chlorinated pesticides in water by SPME/GC. *Water Research* (2002) 36, 1909-1911
 31. Llompart, M., Lores M., Lourido M., Sánchez-Prado L. and Cela R. On fiber photodegradation after solid-phase microextraction of p,p'-DDT and two of its major photoproducts, p,p'-DDE and p,p'-DDD. *Journal of Chromatography A* (2003) 965, 175-183
 32. Goncalves, C., and Alpendurada, MF. Solid-phase micro-extraction-gas chromatography-(tandem) mass spectrometry as a tool for pesticide residue analysis in water samples at high sensitivity and selectivity with confirmation capabilities. *Journal of Chromatography A* (2004) 1026 (1-2), 239-250
 33. Li, HP; Li, GC. and Jen, JF. Determination of organochlorine pesticides in water using microwave assisted headspace solid-phase microextraction and gas chromatography. *Journal of Chromatography A* (2003) 1012 (2), 129-137
 34. C. L. Arthur, and J. Pawliszyn. Solid Phase Microextraction with Thermal Desorption Using Fused Silica Optical Fibers. *Anal. Chem.* (1990) 62, 2145-2148
 35. D. Louch, S. Motlagh, and J. Pawliszyn. Dynamics of Organic Compound Extraction from Water Using Liquid-Coated Fused Silica Fibers. *Anal. Chem.* (1992) 64, 1187-1199
 36. Alejandra, M.P.H. Aplicación de la microextracción en fase sólida el análisis medio ambiental. Tesis de doctorado. México DF. 2002
 37. Sandoval, C.J. Calidad microbiológica y fisicoquímica del agua de los canales de Xochimilco. Tesis de Licenciatura (Biología). UNAM Facultad de Ciencias. México D.F. 2003
 38. Ciro Caraballo Perichi. Patrimonio Mundial y participación ciudadana Xochimilco. Una experiencia piloto, ATP. Proyecto UNESCO-Xochimilco, Abril 2004

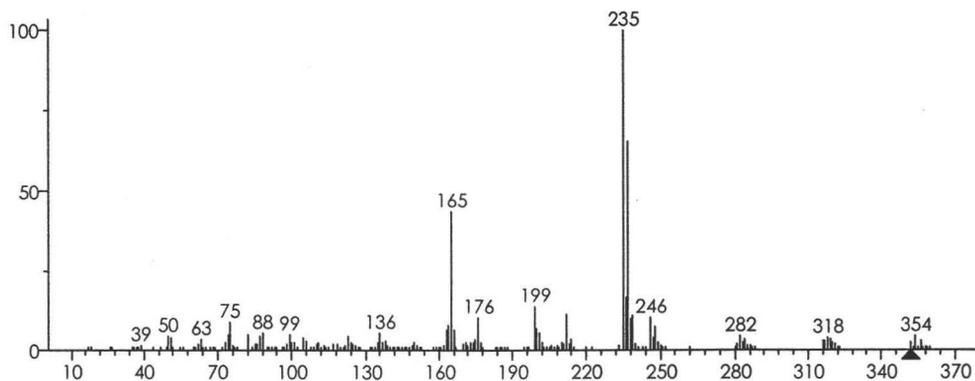
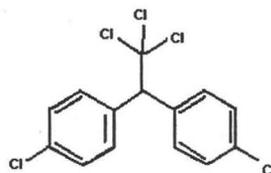
APÉNDICE A

Características de los estándares de los plaguicidas

P,P'-DDT

Sinónimos: 1,1,1-Tricloro-2,2-bis(p-clorofenil)etano; bovidermol; zaidano; didimac; p,p'-diclorodifeniltricloroetano y agritan.

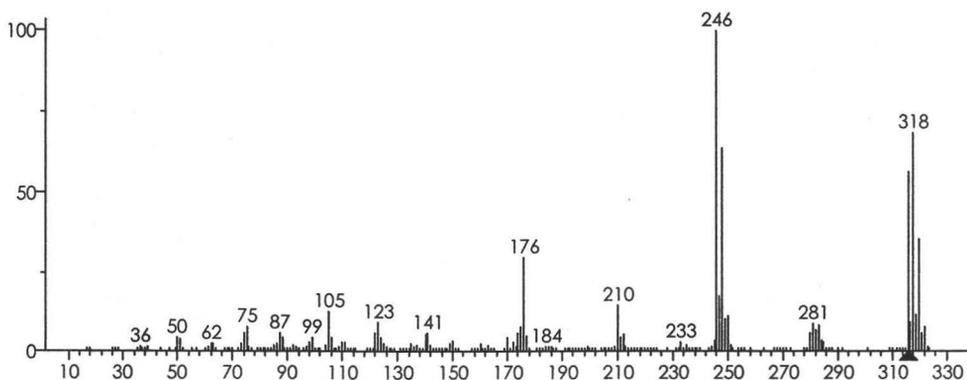
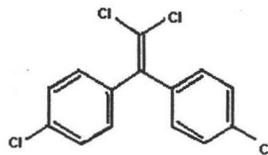
- Fórmula: $C_{14}H_9Cl_5$
- Peso molecular: 354.49 g/mol
- Punto de fusión: 108.5 °C
- Punto de ebullición: 260 °C
- Solubilidad en agua: 0.0055 mg/L 25 °C
ligeramente soluble 1.7×10^{-7} g/100 mL
- Presión de vapor: 1.6E-7 mm Hg 20 °C
- Número CAS: 000050-29-3



P,P'-DDE

Sinónimos: 1,1-dicloro-2,2-bis(p-clorofenil)etileno; y 4,4'-DDE; diclorodifenildicloro-etileno.

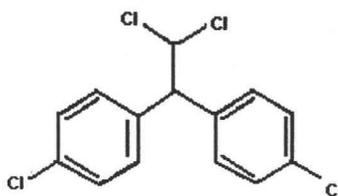
- Fórmula: $C_{14}H_8Cl_4$
- Peso molecular: 318.03 g/mol
- Punto de fusión: 89 °C
- Punto de ebullición: 336 °C
- Solubilidad en agua: 0.04 mg/L 25 °C
- Presión de vapor: 6E-6 mm Hg 25 °C
- Número CAS: 000072-55-9

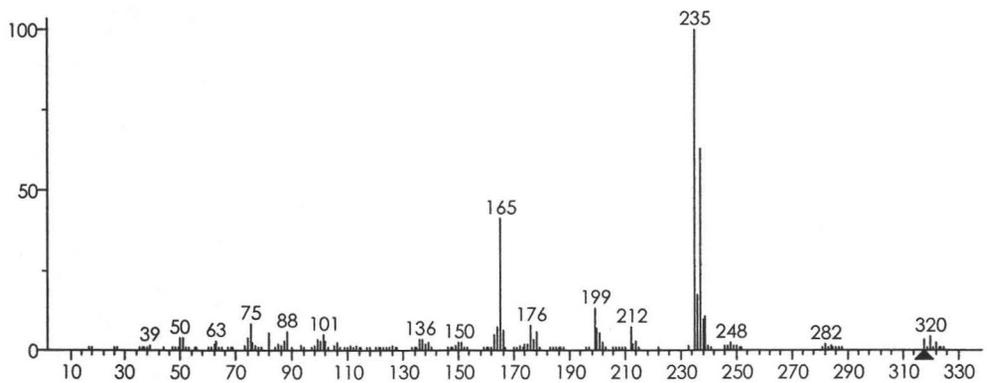


P,P'-DDD

Sinónimos: 2,2-bis-(4-clorofenil)-1,1-dicloroetan; me-1700; oms 1078; rthothane D-3; rotano; TDE; y tetraclorodifeniletano.

- Fórmula: $C_{14}H_{10}Cl_4$
- Peso molecular: 320.05 g/mol
- Punto de fusión: 109.5 °C
- Punto de ebullición: 350 °C
- Solubilidad en agua: 0.09 mg/L 25 °C
- Presión de vapor: 1.35E-6 mm Hg 25 °C
- Número CAS: 000072-54-8

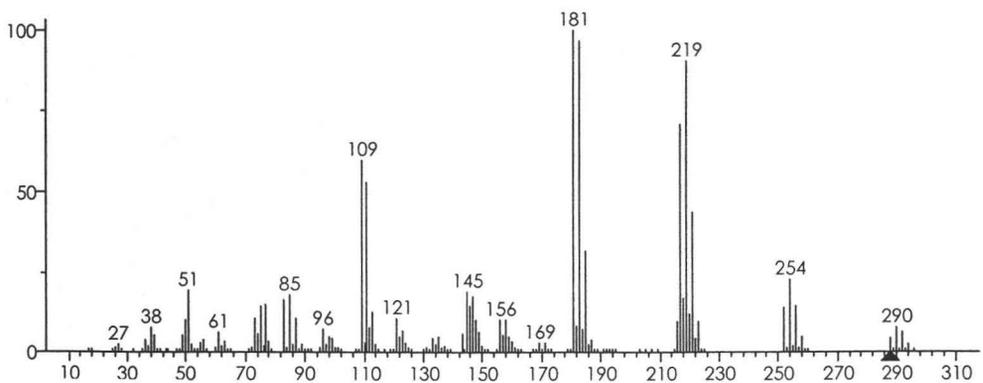
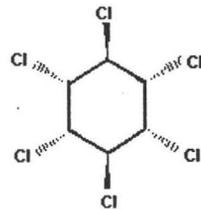




Lindano (γ-BHC)

Sinónimos: γ-hexacloran; γ-HCH; Bentox 10; BBH; devorán; y vitón.

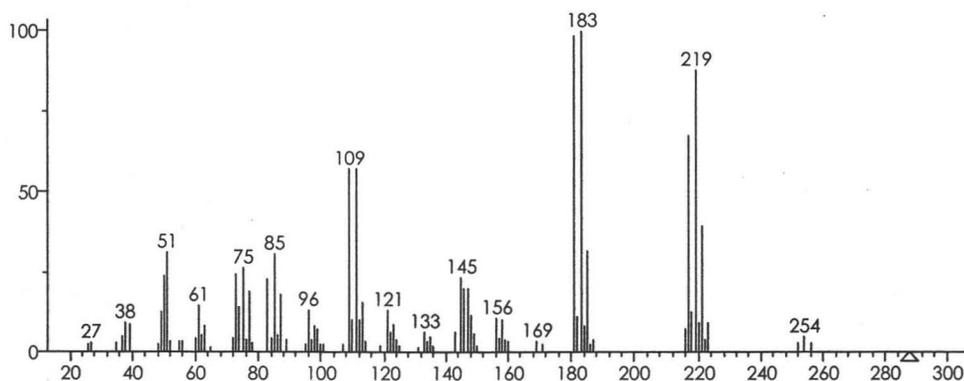
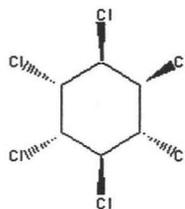
- Fórmula: $C_6H_6Cl_6$
- Peso molecular: 290.83 g/mol
- Punto de fusión: 112.5 °C
- Punto de ebullición: 323.4 °C
- Solubilidad en agua: 7.3 mg/L 25 °C
- Descompone: 0.00073 g/100 mL
- Presión de vapor: 4.2E-5 mm Hg 20 °C
- Número CAS: 000058-89-9



α -BHC

Sinónimos: α -HCH; α -Hexaclorociclohexano; y α -lindano.

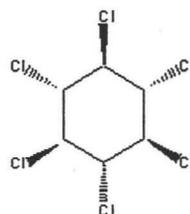
- Fórmula: $C_6H_6Cl_6$
- Peso molecular: 290.83 g/mol
- Punto de fusión: 159.5 °C
- Punto de ebullición: 288 °C
- Solubilidad en agua: 2 mg/L 25 °C
- Presión de vapor: 4.5E-5 mm Hg 25 °C
- Número CAS: 000319-84-6



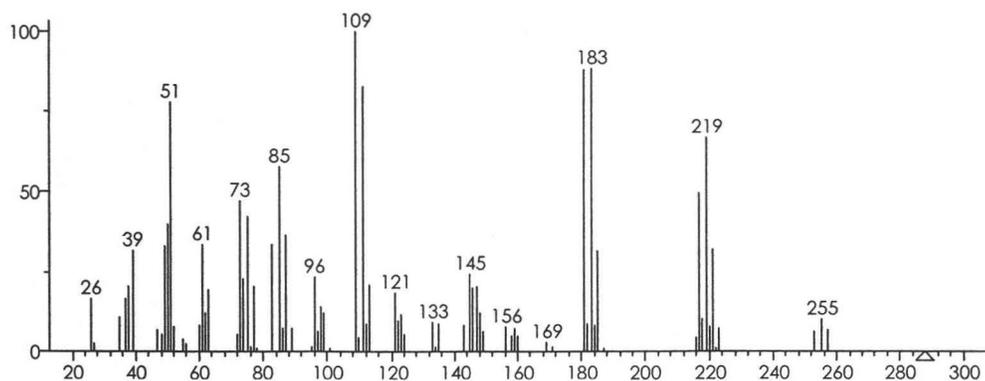
β -BHC

Sinónimos: β -HCH; Hexaclorociclohexano; y β -BHC.

- Fórmula: $C_6H_6Cl_6$
- Peso molecular: 290.83 g/mol
- Punto de fusión: 314.5 °C
- Punto de ebullición: 60 °C a 5.80E-01 mm Hg
- Solubilidad en agua: 0.24 mg/L 25 °C
- Presión de vapor: 3.6E-7 mm Hg 25 °C
- Número CAS: 000319-85-7



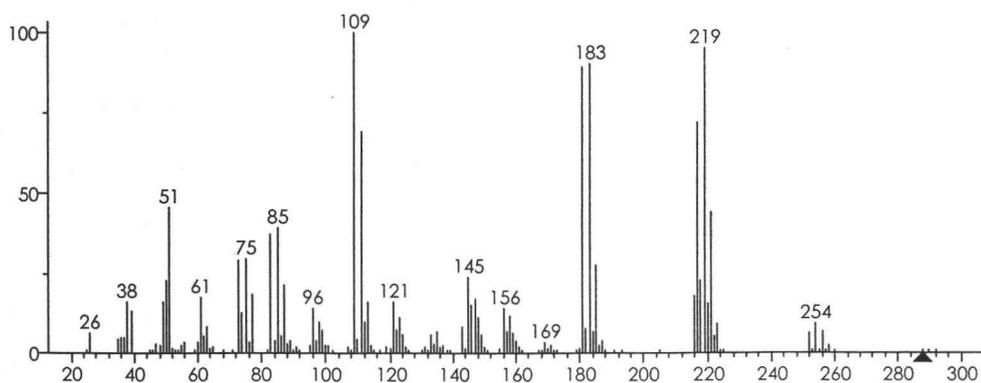
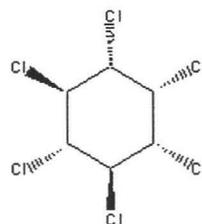
ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA



δ -BHC

Sinónimos: δ -1,2,3,4,5,6-hexaclorociclohexano; δ -HCH; y δ -lindano.

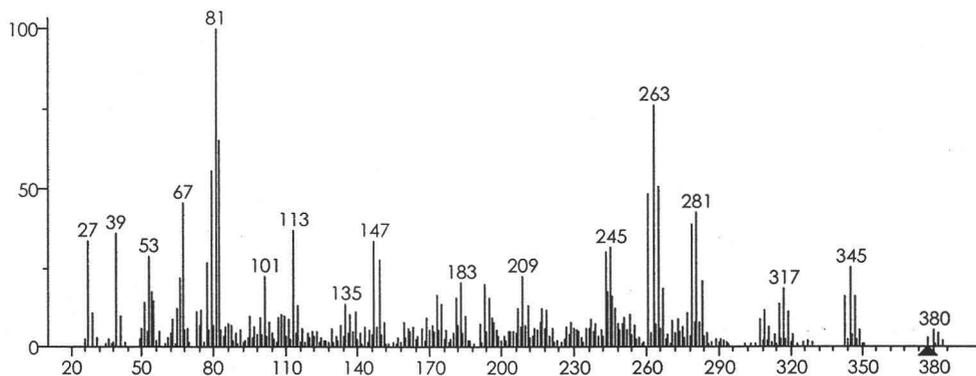
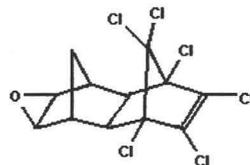
- Fórmula: $C_6H_6Cl_6$
- Peso molecular: 290.83 g/mol
- Punto de fusión: 141.5 °C
- Punto de ebullición: 60 °C a 3.40E-01 mm Hg
- Solubilidad en agua: 10 mg/L 20 °C
- Presión de vapor: 3.52E-5 mm Hg 25 °C
- Número CAS: 000319-86-8



Endrin

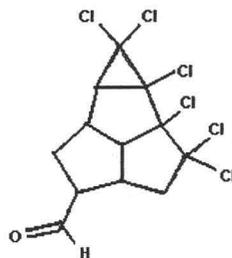
Sinónimos: Endrex; Hexadrin; Mendrin; Nendrin; y oms 197.

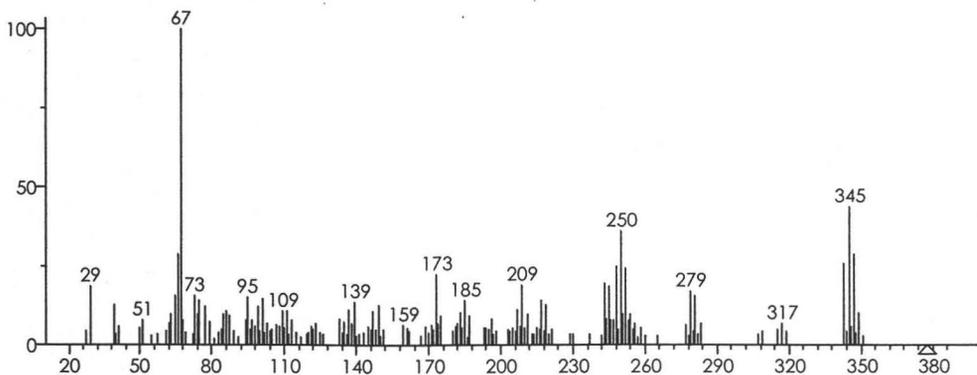
- Fórmula: $C_{12}H_8Cl_6O$
- Peso molecular: 380.91 g/mol
- Punto de fusión: 226-230 °C
- Punto de ebullición: 245 (descompone)
- Solubilidad en agua: 0.25 mg/L 25 °C
- Presión de vapor: 3E-6 mm Hg 20 °C
- Número CAS: 000072-20-8



Endrin aldehído

- Fórmula: $C_{12}H_{10}Cl_6O$
- Peso molecular: 382.9284 g/mol
- Punto de ebullición: 65°C
- Solubilidad en agua: 100%
- Número CAS: 7421-93-4

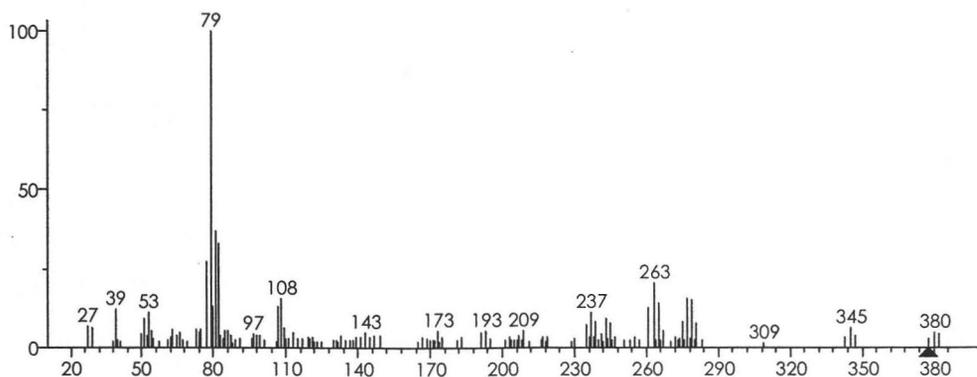
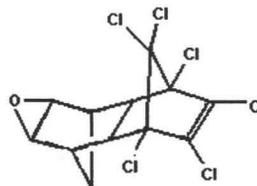




Dieldrin

Sinónimos: aldrin epóxido; Alvit; compuesto 497; Oxralox; y Quintox.

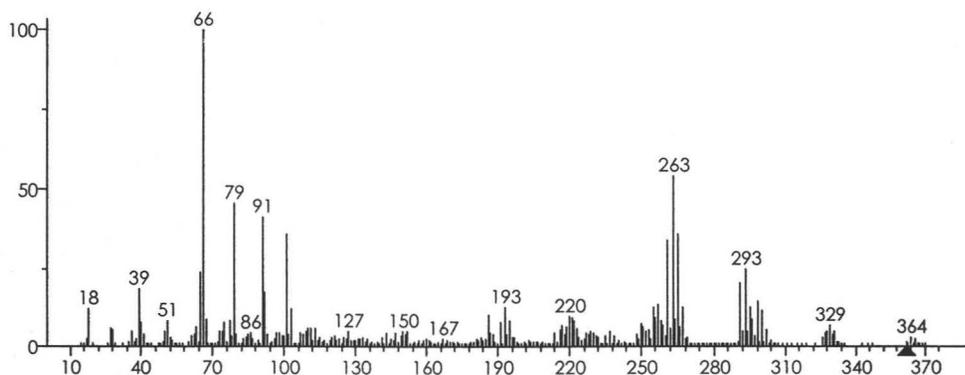
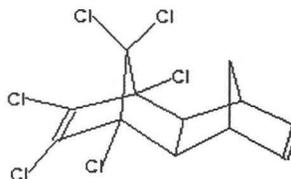
- Fórmula: $C_{12}H_8Cl_6O$
- Peso molecular: 380.91 g/mol
- Punto de fusión: 175.5 °C
- Punto de ebullición: 330 °C
- Solubilidad en agua: 0.195 mg/L 25 °C
- Presión de vapor: 5.89E-6 mm Hg 25 °C
- Número CAS: 000060-57-1



Aldrin

Sinónimos: Sedrin; Aldrin-R; Aldrite; OMS-194; y compuesto 118.

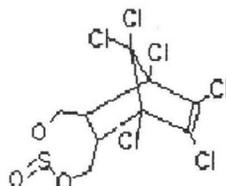
- Fórmula: $C_{12}H_8Cl_6$
- Peso molecular: 364.92 g/mol
- Punto de fusión: 104 °C
- Punto de ebullición: 145 °C a 2 mm Hg
- Solubilidad en agua: 0.017 mg/L 25 °C
- Presión de vapor: 1.2E-4 mm Hg 25 °C
- Número CAS: 000309-00-2

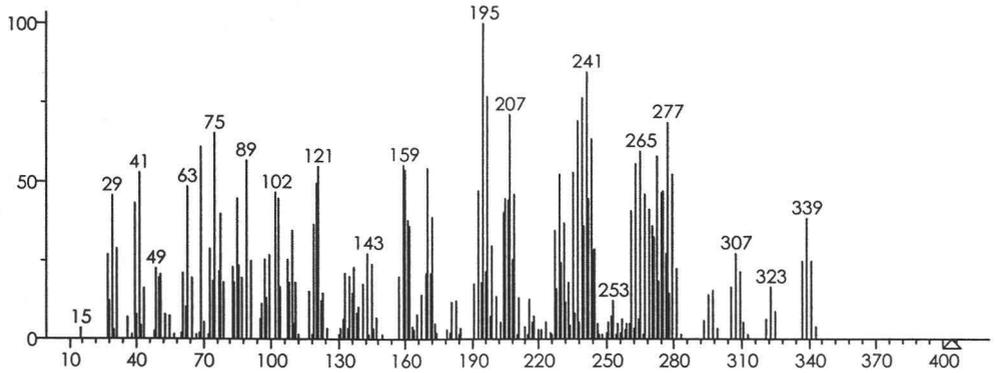


α -endosulfán

Sinónimos: Tiodan; Malix; BIO 5462; Benzoepin; ciclodán; endocel; oms 570; tionex; y tiosulfán.

- Fórmula: $C_9H_6Cl_6O_3S$
- Peso molecular: 406.93 g/mol
- Punto de fusión: 106 °C
- Solubilidad en agua: 0.325 mg/L 22 °C
- Presión de vapor: 1.73E-7 mm Hg 25 °C
- Número CAS: 000115-29-7

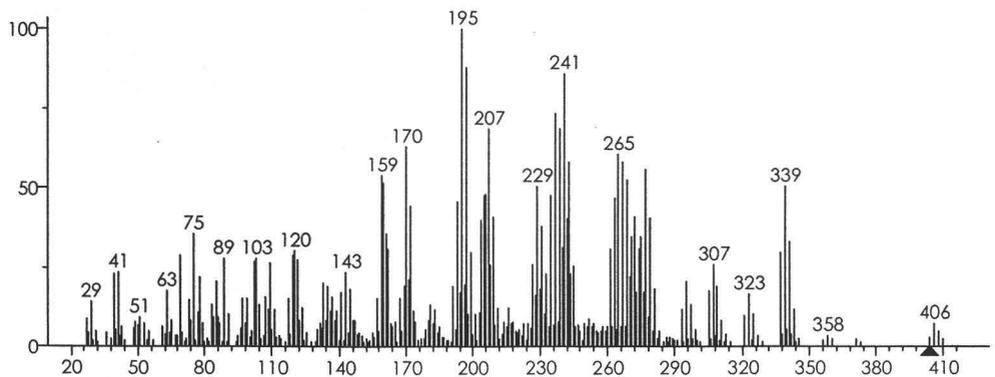
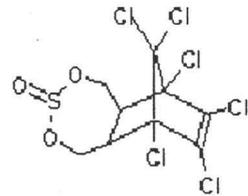




β -endosulfán

Sinónimos: endosulfán 2; sulfito cíclico; y tiodán II.

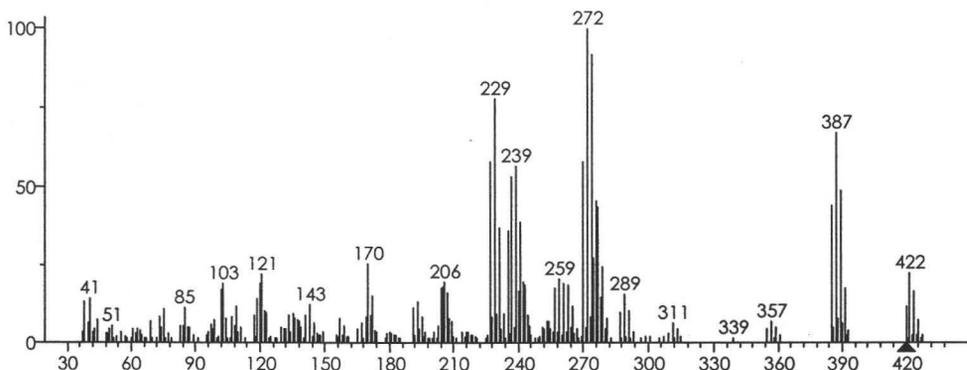
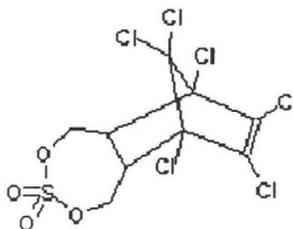
- Fórmula: $C_9H_6Cl_6O_3S$
- Peso molecular: 406.9226 g/mol
- Punto de fusión: 207 °C
- Punto de ebullición: 390 °C
- Solubilidad en agua: insoluble 2.8×10^{-5} g/100 mL
- Número CAS: 33213-65-9



Endosulfán sulfato

Sinónimos: Tiodan sulfato

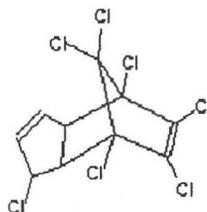
- Fórmula: $C_9H_6Cl_6O_4S$
- Peso molecular: 422.93 g/mol
- Punto de fusión: 181-182 °C
- Punto de ebullición: 200 °C
- Solubilidad en agua: 0.48 mg/L 20 °C
- Presión de vapor: 2.8E-7 mm Hg 25 °C
- Número CAS: 001031-07-8

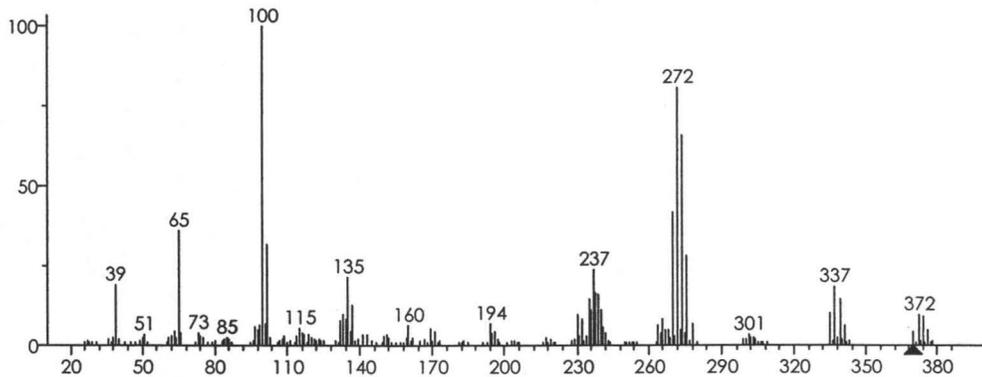


Heptacloro

Sinónimos: 3-Cloroclordano; drinox H-34; E 3314; y Heptamul.

- Fórmula: $C_{10}H_5Cl_7$
- Peso molecular: 373.32 g/mol
- Punto de fusión: 95.5 °C
- Punto de ebullición: 310 °C
- Solubilidad en agua: 0.18 mg/L 25 °C
- Presión de vapor: 4E-4 mm Hg 25 °C
- Número CAS: 000076-44-8

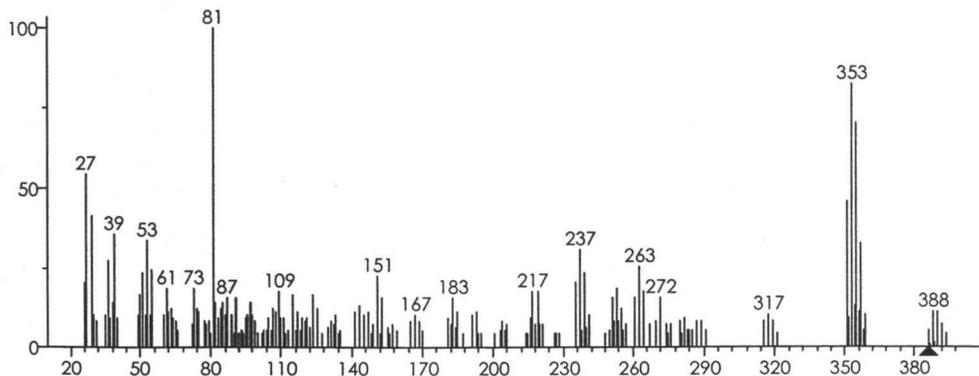
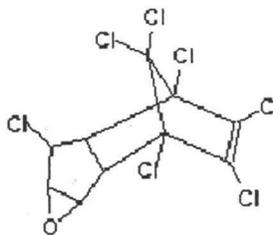




Heptachlor epóxido

Sinónimos: epoxiheptachloro; y velsicol 53-cs-17.

- Fórmula: $C_{10}H_5Cl_7O$
- Peso molecular: 389.3199 g/mol
- Punto de fusión: 160 °C
- Punto de ebullición: 200 °C
- Solubilidad en agua: 0.2 mg/L 25 °C
- Presión de vapor: 1.95E-5 mm Hg 30 °C
- Número CAS: 001024-57-3



APÉNDICE B

Toxicología

Los cloruros orgánicos se absorben en varios grados en el intestino, pulmón y piel. La eficiencia de la absorción dérmica es variable. El hexaclorociclohexano, incluyendo el lindano, los ciclodiénicos (aldrín, dieldrín, endrín, clordano, heptacloro), y el endosulfán son absorbidos eficientemente a través de la piel, mientras que la eficiencia en la absorción cutánea del DDT, dicofol, marlate, 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.

Las partículas de polvo atrapadas en la mucosa respiratoria y posteriormente ingeridas, pueden conducir a una absorción gastrointestinal de importancia.

- aldrín *
- clordano *
- clordecona *
- DDT *
- dieldrín *
- endosulfán
- endrín *
- heptacloro **
- lindano o gamma BHC *
- metoxicloro
- mirex *
- Strobano o toxafeno *

* Se ha cancelado totalmente su uso en los Estados Unidos de América.

** Registrado en los Estados Unidos solamente para uso subterráneo en líneas eléctricas contra las hormigas bravas (rojas)

Después de la exposición a algunos cloruros orgánicos, una parte importante de la dosis absorbida se almacena en el tejido graso, como el compuesto principal inalterado. Son en cierto grado, desclorados, oxidados y, después conjugados.

La ruta principal de excreción es la biliar, aunque casi todos producen metabolitos urinarios, desafortunadamente el intestino reabsorbe con eficiencia muchos de los pesticidas sin metabolizar.

La distribución metabólica del DDT y DDE (un producto de degradación del DDT), del isómero β -BHC, dieldrín, epóxido de heptacloro y mirex, tiende a ser lenta,

conduce a que se almacenen en la grasa corpórea. Los compuestos lipofílicos almacenables pueden ser excretados en la leche materna. Por otra parte, la rápida eliminación metabólica del lindano, metoxicloro, dienoclor, endrín, clorobencilato, dicofol, toxafeno, peruano y endosulfán reduce la probabilidad de que estos cloruros orgánicos sean detectados como residuos en la grasa corpórea, sangre o leche.

La acción tóxica principal de los pesticidas de cloruros orgánicos se dirige al sistema nervioso, en donde inducen a un estado de sobre excitación en el cerebro. Las convulsiones causadas por los ciclodienos que son metabolizados con más lentitud, pueden repetirse en períodos de varios días. Agentes tales como el DDT y el metoxicloro tienden a causar efectos menos severos, mientras que los ciclodienos, el mirex y el lindano están asociados con ataques más violentos y muertes.

Los niveles elevados de algunos cloruros orgánicos (en especial DDT, DDE y ciclodienos), han demostrado inducir las enzimas microsomales hepáticas que metabolizan medicamentos. Esto tiende a acelerar su excreción pero también puede estimular la biotransformación de sustancias naturales como hormonas esteroidales y medicamentos.

Muchas veces los plaguicidas ilegales son más tóxicos que los registrados— plaguicidas aceptados por la US EPA después de ser probados— para uso en el hogar.

La US EPA es regulada por el Acta Federal de Insecticidas, Fungicidas y Rotenicidas (FIFRA), la cual informa a otros gobiernos sobre los plaguicidas no registrados y de las acciones para regularlas. A continuación se muestra la lista de plaguicidas prohibidos y severamente restringidos en los Estados Unidos de América.

Plaguicida	Prohibido	Severamente Restringido
aldrin	x	
trióxido arsénico		x
asbestos (Interim)	x	
hexachloruro de benceno [BHC]	x	
binapacryl (Interim)	x	
captafol	x	
carbofuran (granular)		x
tetracloruro de carbono	x	
cloranil	x	
clordano	x	
clordecone (kepone)	x	
clordimeform	x	
clorobencilato	x	
DBCP	x	
DDT	x	
dieldrin	x	

Plaguicida	Prohibido	Severamente Restringido
etilen dicloro (EDC) (Interim)	x	
óxido de etileno (ETO) (Interim) solo uso para la agricultura		x
Endrin	x	
heptacloro		x
hexachlorobenzeno [HCB]	x	
lindano		x
compuestos de mercurio (cloruro mercurioso y cloruro mercúrico)	x	
mirex	x	
nitrofen (TOK)	x	
pentaclorofenol		x
TDE	x	
terpenos policlorinados [Strobane]	x	
toxafeno (chlorinated campeno) (Interim)	x	
compuestos de tributiltin		x
ácido 2,4,5-Triclorofenoxiacético [2,4,5-T]	x	
cloruro de vinilo	x	

<http://www.epa.gov/oppfead1/international/piclist.htm>

La US EPA utiliza pruebas en animales para determinar la toxicidad de los plaguicidas y darles una categoría.

Tabla - Toxicidad y categoría de pesticidas

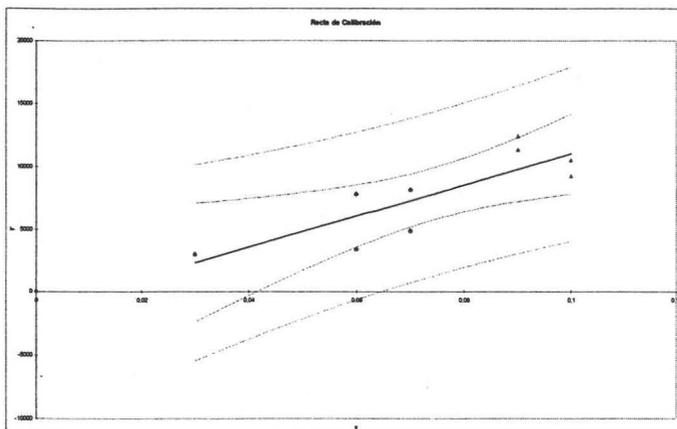
Categoría	I	II	III	IV
Oral LD50 (mg/kg)	≤ 50	50 - 500	500 - 5000	> 5000
Inhalación LC 50 (mg/L)	≤ 0.2	0.2 - 2	2.0 - 20	> de 20
Dermis LD 50 (mg/kg)	≤ 200	200 - 2000	2,000 - 20,000	> de 20,000
Efectos en el ojo (reversible 7 días después)	Corrosivo; opaca la cornea,	Opaca la cornea e irritación	Irritación	No irrita
Piel	Corrosivo	Irritación severa 72 horas	Irritación moderada 72 horas	Irritación ligera 72 horas
Alarma	Peligro	Cuidado	Precaución	Precaución

APÉNDICE C

Resultados de las curvas de calibración

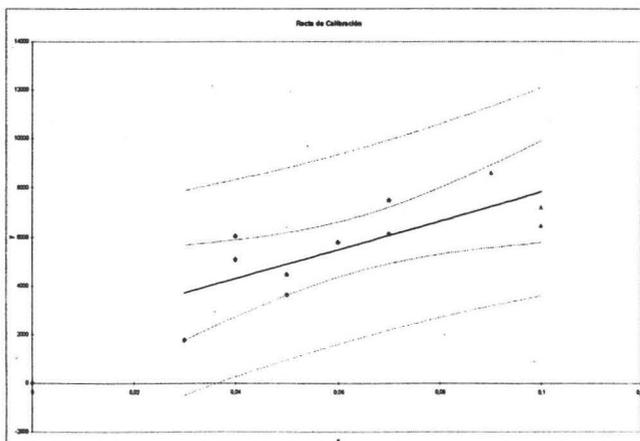
β - endosulfán

Conc. (μ /L)	Área
0,03	2981
0,06	3351
0,06	7746
0,07	8110
0,07	4835
0,09	11289
0,09	12361
0,1	10482
0,1	9201



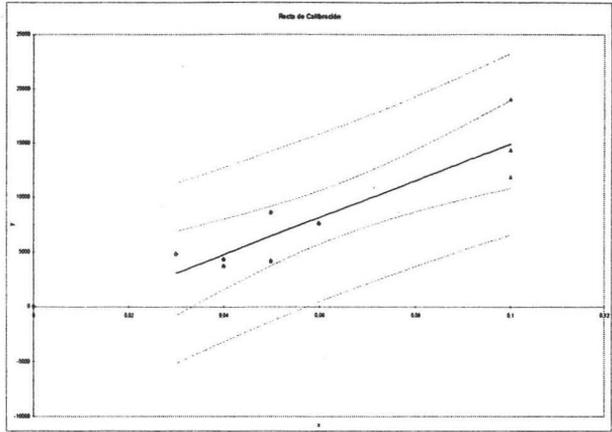
DDD

Conc. (μ /L)	Área
0,03	1769
0,04	5089
0,04	6043
0,05	3617
0,05	4460
0,06	5780
0,07	6126
0,07	7499
0,09	8620
0,1	7195
0,1	6456



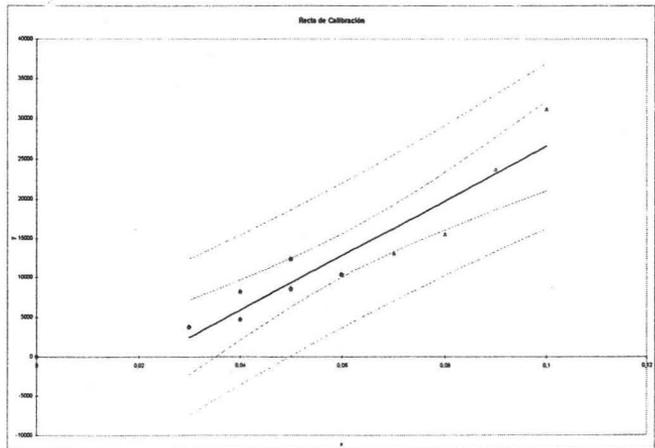
Dieldrin y DDE

Conc. (µ/L)	Área
0,03	4812
0,04	3710
0,04	4345
0,05	8584
0,05	4149
0,06	7600
0,1	14341
0,1	19065
0,1	11843



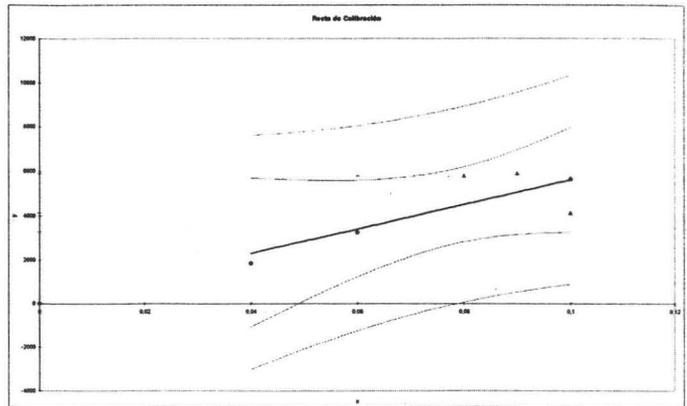
Endrin

Conc. (µ/L)	Área
0,03	3775
0,04	8212
0,04	4750
0,05	8585
0,05	12317
0,06	10394
0,07	13097
0,08	15467
0,09	23690
0,1	31157



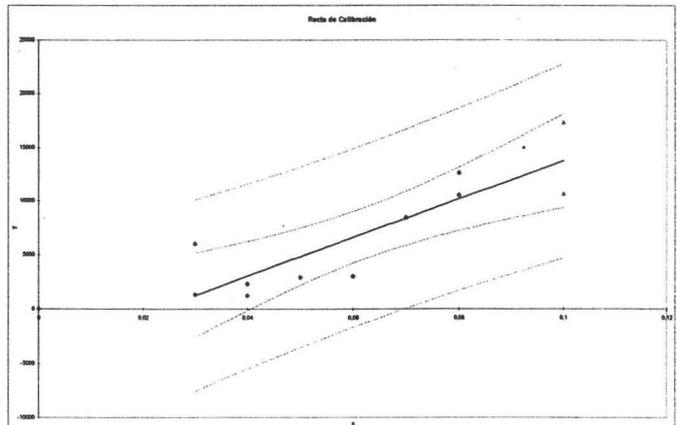
Lindano

Conc. (μ /L)	Área
0,04	1830
0,06	3260
0,08	5765
0,09	5886
0,1	5610
0,1	4099



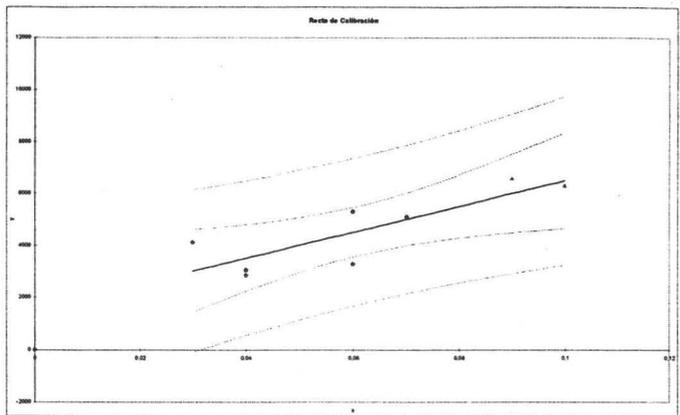
Aldrin

Conc. (μ /L)	Área
0,03	1351
0,03	5995
0,04	1215
0,04	2310
0,05	2883
0,06	2989
0,07	8450
0,08	12614
0,08	10521
0,1	17305
0,1	10688



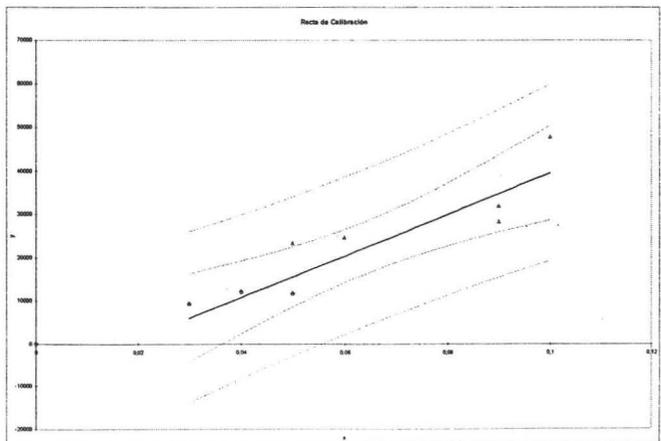
DDT

Conc. (μ/L)	Área
0,03	4117
0,04	3054
0,04	2863
0,06	5298
0,06	3279
0,07	5090
0,09	6573
0,1	6294



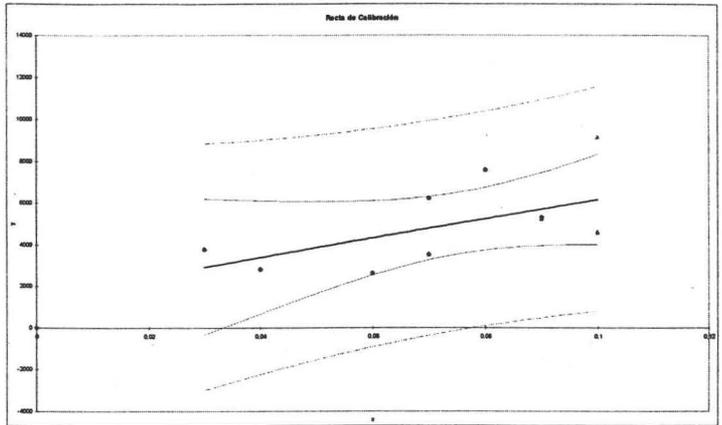
Endosulfán sulfato

Conc. (μ/L)	Área
0,03	9389
0,04	12159
0,05	11757
0,05	11757
0,06	24640
0,09	28273
0,09	32001
0,1	47793



Heptacloro epóxido

Conc. (μL)	Área
0,03	3784
0,04	2819
0,06	2626
0,07	3519
0,07	6253
0,08	7592
0,09	5329
0,09	5247
0,1	9162
0,1	4590
0,1	4609



APÉNDICE D

Resultados cuantitativos en las muestras

α -endosulfán

Lugar de la muestra	$y_{observada}$ Área
Cuemanco	7155
Cuemanco	9596
Draga	11344
Draga	5088
Draga	8037

Endrin aldehído

Lugar de la muestra	$y_{observada}$ Área
Apatlaco	6925
Apatlaco	5885
Apatlaco	2998

Heptacloro

Lugar de la muestra	$y_{observada}$ Área
nombre	Área
Bordo	925
Bordo	1070
Bordo	3405

NOTA - No se pudo cuantificar lo detectado.

Dieldrin y DDE

Lugar de la muestra	$y_{observada}$ Área	$x_{calculada}$ C ($\mu\text{g/L}$)
Cotetexpan	3605	0,03
Cotetexpan	8671	0,06
Cotetexpan	9479	0,07
Draga	23459	0,15
Draga	22101	0,14
Draga	20216	0,13
Fdo. Celada	31878	0,2
Fdo. Celada	32830	0,21
Fdo. Celada	19195	0,12
Seminario	9208	0,07
Seminario	10166	0,07
San Diego	38565	0,24
San Diego	19181	0,12
San Diego	16315	0,11
Zacapa	28177	0,18
Zacapa	15347	0,10
Zacapa	28688	0,18

Endrin

Lugar de la muestra	Yobservada Área	Xcalculada C (µg/L)
apatlaco	4184	0,40
apatlaco	4769	0,04
apatlaco	1967	0,03
draga	30720	0,11
draga	2870	0,03
draga	12866	0,06
Fdo. Celada	5385	0,04
Fdo. Celada	14805	0,07
Toro	4022	0,04
Toro	4016	0,03
Toro	1960	0,03

Aldrin

Lugar de la muestra	Yobservada Área	Xcalculada C (µg/L)
Draga	15735	0,11
Draga	11519	0,09
Draga	20647	0,14

DDT

Lugar de la muestra	Yobservada Área	Xcalculada C (µg/L)
DDT	4031	0,05
DDT	2460	0,02

Endosulfán sulfato

Lugar de la muestra	Yobservada Área	Xcalculada C (µg/L)
Bordo	23708	0,07
Bordo	2088	0,02
Cuemanco	24737	0,07
Cuemanco	1925	0,02
Huetzalin	23475	0,07
Huetzalin	2081	0,02
Seminario	63063	0,15
Seminario	1194	0,02
Toro	4324	0,03
Toro	2886	0,02
Xaltocan	6241	0,03
Xaltocan	2201	0,02

Lindano

Lugar de la muestra	Yobservada Área	Xcalculada C (µg/L)
cuemanco	56015	1
cuemanco	37469	0,68
cuemanco	56844	1