



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

Comportamiento espacio - temporal de plaguicidas
organoclorados en la atmósfera empleando
muestreadores pasivos

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

DOCTORA EN CIENCIAS

PRESENTA

M. en C. Gloria Eliana Arias Loaiza

Dra. Sandra Luz Gómez Arroyo
CENTRO DE CIENCIAS DE LA ATMÓSFERA

Ciudad de México, Noviembre de 2019



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

Comportamiento espacio - temporal de plaguicidas
organoclorados en la atmósfera empleando
muestreadores pasivos

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE
DOCTORA EN CIENCIAS

PRESENTA

M. en C. Gloria Eliana Arias Loaiza

Dra. Sandra Luz Gómez Arroyo

CENTRO DE CIENCIAS DE LA ATMÓSFERA



Ciudad de México, 2019

Jurado Asignado

Presidente Dr. Luis Gerardo Ruiz Suárez

Vocal Dra. María del Carmen Durán Domínguez

Vocal Dr. Eduardo Rodríguez de San Miguel Guerrero

Vocal Dra. Violeta Mugica Álvarez

Secretario Dr. Javier Miranda Martín del Campo

TUTOR DE TESIS:

Dra. Sandra Luz Gómez Arroyo

Firma

*Dedicado a
la Familia Loaiza Reina*

Declaratoria

Declaro conocer el Código de Ética de la Universidad Nacional Autónoma de México, plasmado en la Legislación Universitaria. Con base en las definiciones de integridad y honestidad ahí especificadas, aseguro mediante mi firma al calce que el presente trabajo es original y enteramente de mi autoría. Todas las citas de, o referencias a, la obra de otros autores aparecen debida y adecuadamente señaladas, así como acreditadas mediante los recursos editoriales convencionales.



M. en C. Gloria Eliana Arias Loaiza

Agradecimientos académicos

A la Universidad Nacional Autónoma de México y en especial, al Centro de Ciencias de la Atmósfera por brindarme las herramientas necesarias para realizar esta investigación.

A la Dra. Sandra Gómez Arroyo por su invaluable apoyo, confianza y asesoría durante estos años de trabajo en el Centro de Investigación.

Al Dr. Rafael Villalobos Pietrini (†) por su asesoría durante los primeros años del doctorado.

A la Red Universitaria de Observatorios Atmosféricos (RUOA) y sus integrantes por su colaboración y amabilidad durante el periodo de muestreo: Dr. Michel Grutter, Dra. Dara Salcedo, Dr. Martín Valencia, Dr. Rafael del Río Salas y B. Rosamond Coates.

Al Dr. Hugo Saldarriaga, Dr. Rafael Valencia, T. Adrián Pérez y B. Víctor Hugo Vega por su participación en el cambio de las muestras y acompañamiento en otros sitios anexos no pertenecientes a la RUOA que, aunque no fueron parte de esta tesis, son base de otros análisis y proyectos de suma importancia para el laboratorio.

A la Dra. Violeta Mugica Álvarez y a la Dra. Araceli Peña Álvarez, miembros del Comité Tutoral, por su constante evaluación y aportes al proceso de investigación.

A los miembros del jurado por sus valiosas sugerencias y observaciones sobre el trabajo realizado.

Al personal y estudiantes de los Laboratorios de Especiación Química de Aerosoles Orgánicos Atmosféricos y de Genotoxicología y Mutagénesis Ambientales del Centro de Ciencias de la Atmósfera por sus aportes y compañía en el proceso de investigación.

Al Dr. Omar Amador por su asesoría técnica durante todo el desarrollo de esta tesis.

Al Dr. Luis Humberto Mojica Vázquez por sus comentarios de revisión de la tesis.

Al Programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas de la Universidad Nacional Autónoma de México por concederme los espacios y las herramientas necesarias para la realización de esta tesis.

Al Conacyt por la beca otorgada para la realización de estudios y trabajo de investigación de Doctorado en Ciencias Químicas No. CVU/Becario 410659/258102.

Agradecimientos personales

A mi familia por su paciencia, apoyo incondicional y sus invaluable consejos.

A mis amigos que han sido partícipes de las vivencias y han contribuido en mi crecimiento profesional, académico y personal.

Esta tesis se desarrolló en el Laboratorio de Especiación Química del Grupo de Investigación Mutagénesis Ambiental, ubicado en el Centro de Ciencias de la Atmósfera de la Universidad Nacional Autónoma de México.

Adicionalmente, se realizaron dos estancias cortas de investigación, una en agosto de 2015 y otra en junio de 2017, en el Laboratorio de Ecotoxicología y Contaminación Ambiental del Instituto de Investigaciones Marinas y Costeras en la Universidad Nacional de Mar del Plata, Argentina.

Los resultados de esta investigación fueron presentados en los siguientes eventos:

- Poster: “Experimental factorial design for determination of organochlorine pesticides collected in passive samplers and polyurethane foam”. (2015) *11th Encuentro bienal de la Sociedad de Química y Toxicología Ambiental (SETAC)*. Buenos Aires. Argentina.
- Ponencia: “Resultados preliminares de plaguicidas organoclorados en la atmósfera de cinco sitios de la República Mexicana”. (2016) *XV Congreso Internacional y XXI Congreso Nacional de Ciencias Ambientales*. Oaxaca, Oaxaca. México.
- Poster: “Organochlorine pesticides in the atmospheric aerosol around Mexico country using passive samplers”. (2016) *International Global Atmospheric Chemistry (IGAC)*. Breckenridge, Colorado, Estados Unidos.
- Ponencia: “Presencia de plaguicidas organoclorados en el aerosol atmosférico de dos sitios de la República Mexicana”. (2017) *XVI Congreso Internacional y XXII Congreso Nacional de Ciencias Ambientales*. Chetumal, Quintana Roo. México.

Publicación: Arias-Loaiza, G. E., Beristain-Montiel, E., Gómez-Arroyo, S. y Amador-Muñoz, O. (2018). A thermocavitation method to determine organochlorine pesticides in gas and particle phases collected in polyurethane foam used in passive air samplers. *Water, Air and Soil Pollution*, 229(8):1-10 (Anexo H).

Resumen

Los plaguicidas organoclorados son contaminantes orgánicos persistentes, tienen propiedades tóxicas, carcinogénicas y mutagénicas. Este tipo de compuestos y sus productos de degradación pueden detectarse en la atmósfera mucho tiempo después de su emisión y lejos de su fuente, pudiendo ser la situación de áreas naturales protegidas. Para la evaluación de los compuestos orgánicos persistentes suelen usarse muestreadores pasivos, tal es el caso de la Red de “Monitoreo” Global (*GAPS*, por sus siglas en inglés). En este estudio se usaron muestreadores pasivos TE-200, equipados con una espuma de poliuretano (EPU) que permitieron capturar el aerosol atmosférico, en cinco sitios de la República Mexicana pertenecientes a la Red Universitaria de Observatorios Atmosféricos (RUOA) de la Universidad Nacional Autónoma de México (Hermosillo, Juriquilla, Ciudad de México, Los Tuxtlas y Alzomoni). Los muestreos fueron llevados a cabo durante 90 días en promedio, entre mayo de 2014 y abril de 2016. Para el proceso de extracción cada EPU se colocó dentro de una celda de vidrio con diclorometano y estuvo inmersa en un baño ultrasónico con temperatura, potencia y tiempo controlados. Las mejores condiciones de extracción fueron evaluadas mediante un diseño experimental factorial 2^3 centrado, obteniendo 50°C , 40%, 20 min y 50 mL de diclorometano, dos veces. Once compuestos organoclorados obtuvieron buenos resultados con recobros entre $66.9\pm 13.6\%$ (α -HCH) y $109.5\pm 7.7\%$ (endosulfán II). Cinco plaguicidas fueron excluidos del análisis debido a problemas de selectividad o variación durante la estandarización del método. El plaguicida endosulfán-I se encontró en todos los sitios, así que puede ser considerado un contaminante ubicuo. La variación temporal de los compuestos organoclorados en estudio indica que hubo mayor acumulación de mayo a julio 2014, coincidiendo con la época cálida y de agosto a diciembre de 2014 y de 2015. Otro compuesto detectado durante la mayor parte del muestreo fue 4,4'-DDE, aunque estuvo por debajo de los límites de cuantificación. Por su parte, la distribución espacial señaló mayor concentración en Alzomoni, Hermosillo y Juriquilla.

Palabras clave: Plaguicidas organoclorados, compuestos orgánicos persistentes, muestreadores pasivos de aire, aerosol atmosférico.

Abstract

Organochlorine pesticides are organic persistent pollutants and have toxic, carcinogenic, and mutagenic properties. This kind of compounds and their degradation products can be detected in the atmosphere long time after their emission and far away from their origin, as in the case of protected natural areas. Passive samplers are commonly used to evaluate the persistent organic pollutants, such as Global Air Pollution (GAP). In this study TE-200 passive samplers were used. Polyurethane foam (PUF) was employed to capture the atmospheric aerosol in five sites of the Mexican Republic part of the University Network of Atmospheric Observatories (RUOA, in Spanish) of the Universidad Nacional Autonoma de Mexico (Hermosillo, Juriquilla, Mexico City, Los Tuxtlas, and Altzomoni). Sampling period was between 2014 and 2016; 90 days were exposed. Each PUF was placed inside a homemade glass cell with dichloromethane, immersed in an ultrasonic bath with controlled temperature, power, and time for the extraction process. The best extraction conditions were evaluated by means of an experimental factorial design 2^3 -centered. The results were 50 °C, 40 %, 20 min and 50 mL of dichloromethane, applied twice. The results of eleven organochlorine pesticides showed good recoveries between $66.9\pm 13.6\%$ (α -HCH) and $109.5\pm 7.7\%$ (endosulfan II). Five pesticides were excluded from the analysis due to problems of selectivity or variation in the standardization of the method. The pesticide endosulfan I was found in all site samples, resulting in a ubiquitous pollutant. Temporal variation of studied organochlorine pesticides showed a greater accumulation of pollutants from May to July 2014, coinciding with the warm season and between August and December 2014 and 2015. Another compound detected during most of the sampling was 4,4'-DDE, although below the limits of quantification. The spatial distribution marked a higher concentration of pollutants in Altzomoni, Hermosillo, and Juriquilla.

Keywords: Organochlorine pesticides, organic persistent pollutants, air passive samplers, atmospheric aerosol.

Índice general

Resumen	VII
<i>Abstract</i>	VIII
	Página
1. Problemática	1
1.1. Introducción	1
1.2. Antecedentes	4
1.2.1. Convenio de Estocolmo	4
1.2.2. Plaguicidas organoclorados en Latinoamérica	5
1.3. Justificación	7
1.4. Objetivos	8
1.4.1. Objetivo general	8
1.4.2. Objetivos particulares	8
1.5. Alcance	8
1.6. Hipótesis	9
2. Fundamentos	10
2.1. Muestreadores pasivos de aire	10
2.1.1. Espuma de poliuretano (EPU)	13
2.2. Contaminantes orgánicos persistentes	13
2.2.1. Plaguicidas organoclorados	14
2.3. Técnicas de extracción	16
2.3.1. Extracción con Soxhlet	16
2.3.2. Extracción con fluidos presurizados	21
2.3.3. Extracción asistida por microondas	21
2.3.4. Extracción asistida por ultrasonido	21
2.4. Cromatografía de gases	22

	Página
2.5. Diseño experimental	24
2.6. Resumen de los fundamentos	26
3. Metodología	27
3.1. Reactivos y equipos	27
3.2. Muestreadores pasivos	27
3.3. Muestreo	28
3.4. Extracción con y sin celda	31
3.5. Evaluación del número de extracciones	31
3.6. Extracción en celda de vidrio asistida por ultrasonido	32
3.7. Análisis instrumental	32
3.8. Diseño experimental factorial 2^3 centrado	33
3.9. Estandarización del método	34
3.9.1. Análisis cualitativo	34
3.9.2. Análisis cuantitativo	35
3.9.3. Comparación con extracción tradicional (Soxhlet)	36
3.9.4. Extracción de espumas semirreales	36
3.10. Recolección y tratamiento de muestra	36
3.11. Materia orgánica extraíble (MOE)	37
4. Resultados y discusión	38
4.1. Extracción con celda y número de extracciones	38
4.2. Diseño experimental factorial 2^3 centrado	39
4.3. Análisis cualitativo	41
4.4. Análisis cuantitativo	42
4.5. Recuperaciones	46
4.5.1. Celda <i>vs.</i> Soxhlet	46
4.5.2. Espumas limpias <i>vs.</i> espumas muestreadas (matriz semirreal)	47
4.6. Cuantificación de plaguicidas organoclorados en las muestras 2014-2016	48
4.6.1. Análisis por periodo	49
4.6.2. Análisis por sitio	56
4.6.3. Análisis por compuesto	58
4.7. Cantidad de materia orgánica extraíble, MOE, en los extractos 2014-2016	61
4.8. Discusión final	63

	Página
5. Conclusiones	65
6. Trabajo a futuro	67
Anexos	69
A. Estudios previos de plaguicidas organoclorados en el aerosol atmosférico en otras zonas obtenidos por muestreo activo y pasivo	69
B. Resultados adicionales	72
C. Acervo fotográfico de los 5 sitios de muestreo en la República Mexicana y proceso de extracción en celda asistida por medio de ultrasonido	74
D. Fechas de muestreo por periodo	81
E. Procedimiento para colocar y retirar la espuma (EPU)	83
F. Diagramas de Pareto del diseño experimental 2^3 centrado	86
G. Resultados	89
H. Verificación de la balanza	96
I. Artículo	97
J. Prueba de limpieza de muestras con ácido sulfúrico concentrado	108
K. Volumen de aire colectado en el Súper Sitio Vallejo entre mayo y agosto de 2017 en espumas de poliuretano (EPU)	110
L. Disposición controlada de los residuos de esta investigación	114
Bibliografía	116

Índice de figuras

	Página
1.1. Comparación del tamaño del material particulado. Adaptado de U.S. Environmental Protection Agency (2018)	3
2.1. Línea de tiempo de muestreadores pasivos (adaptado de Namiésnik <i>et al.</i> , 2005)	11
2.2. Diseño de muestreador pasivo de aire, resina XAD-2 (Wania <i>et al.</i> , 2003)	12
2.3. Diseño de muestreador pasivo de aire con espuma de poliuretano (EPU) (Tuduri <i>et al.</i> , 2006)	12
2.4. Diseño factorial 2^3	25
3.1. Muestreador TE-200 PAS (Environment Canada)	28
3.2. Sitios de muestreo. Norte: Hermosillo y Querétaro son zonas urbanas. Centro: Ciudad de México, densamente poblado y Alzomoni, reserva natural de altura. Este: Los Tuxtlas, área natural protegida cercana al nivel del mar. Una descripción detallada se menciona más adelante.	28
3.3. Celda de extracción	33
3.4. Esquema de preparación de las curvas de calibración (ng mL^{-1})	35
4.1. Comparación de recuperaciones del proceso de extracción de plaguicidas organoclorados asistida por ultrasonido empleando matraz (rojo) y celda de vidrio (azul) (N=2).	38
4.2. Tres extracciones consecutivas de plaguicidas organoclorados colectadas por separado	39
4.3. Diagramas de superficie de respuesta de la función de recobro del diseño experimental 2^3 para 11 plaguicidas organoclorados: a) temperatura <i>vs.</i> potencia; b) temperatura <i>vs.</i> tiempo; c) potencia <i>vs.</i> tiempo	41
4.4. Cromatograma de 16 plaguicidas organoclorados (120 ng mL^{-1}) y estándar interno Bromo-2-nitrobenceno analizados en CG-EM (Agilent 6890/5973N) con una columna capilar DB-35MS 60 m x 0.25 mm x 0.25 μm (Agilent)	41
4.5. Espectro de masas del plaguicida organoclorado <i>alpha</i> -HCH. Scan 35 - 700 uma, modo ionización química negativa (Agilent)	43
4.6. Comparación de los sistemas de extracción por ultrasonido US (50°C , 20 min, 40 % potencia, dos veces con 50 mL de DCM c/u) y Soxhlet (300 mL DCM, 24 h) de plaguicidas organoclorados en la espuma de poliuretano, EPU (N=2)	46

	Página
4.7. Coeficiente de variación intrasitio durante el periodo de muestreo 2014-2016 (solo se reportan los datos con valores por triplicado)	48
4.8. Cromatogramas de dos compuestos en una muestra de Altzomoni del cuarto periodo de colecta (febrero-abril 2015) analizada en CG-EM-QQQ	50
4.9. Resultados del primer y segundo periodo de muestreo (mayo de 2014 - octubre de 2014) de 11 plaguicidas organoclorados en la atmósfera de cinco sitios de la República Mexicana expresados en ng EPU ⁻¹ (AL, Altzomoni; HM, Hermosillo; JQ, Juriquilla; CM, Ciudad de México; TX, Los Tuxtlas; N=3; *valor reportado para uno de los muestreadores instalados en el sitio, ya que los otros dos no dieron cantidades cuantificables	50
4.10. Resultados del tercer y cuarto periodo de muestreo (noviembre de 2014 - abril de 2015) de 11 plaguicidas organoclorados en la atmósfera de cinco sitios de la República Mexicana expresados en ng EPU ⁻¹ (AL, Altzomoni; HM, Hermosillo; JQ, Juriquilla; CM, Ciudad de México; TX, Los Tuxtlas; N=3; *valor reportado para uno de los muestreadores instalados en el sitio, ya que los otros dos no dieron cantidades cuantificables	52
4.11. Resultados del quinto y sexto periodo de muestreo (mayo de 2015 - octubre de 2015) de 11 plaguicidas organoclorados en la atmósfera de cinco sitios de la República Mexicana expresados en ng EPU ⁻¹ (AL, Altzomoni; HM, Hermosillo; JQ, Juriquilla; CM, Ciudad de México; TX, Los Tuxtlas; N=3; *valor reportado para uno de los muestreadores instalados en el sitio, ya que los otros dos no dieron cantidades cuantificables	53
4.12. Resultados del séptimo y octavo periodo de muestreo (noviembre de 2015 - abril de 2016) de 11 plaguicidas organoclorados en la atmósfera de cinco sitios de la República Mexicana expresados en ng EPU ⁻¹ (AL, Altzomoni; HM, Hermosillo; JQ, Juriquilla; CM, Ciudad de México; TX, Los Tuxtlas; N=3; *valor reportado para uno de los muestreadores instalados en el sitio, ya que los otros dos no dieron cantidades cuantificables	54
4.13. Resultados del primer año de muestreo (mayo de 2014 - abril de 2015) de 11 plaguicidas organoclorados en la atmósfera de cinco sitios de la República Mexicana expresados en pg m ⁻³ ; N=3; *valor reportado para uno de los muestreadores instalados en el sitio, ya que los otros dos (en TX el otro) no dieron cantidades cuantificables	55
4.14. Resultados del segundo año de muestreo (mayo de 2015 - abril de 2016) de 11 plaguicidas organoclorados en la atmósfera de cinco sitios de la República Mexicana expresados en pg m ⁻³ ; N=3; *valor reportado para uno de los muestreadores instalados en el sitio, ya que los otros dos no dieron cantidades cuantificables	56
4.15. Cantidad de materia orgánica extraíble, MOE ($\mu\text{g EPU}^{-1}$) por temporada de muestreo	62
4.16. Cantidad de materia orgánica extraíble, MOE ($\mu\text{g EPU}^{-1}$) por sitio de muestreo	63
B.1. Comparación de recuperaciones del proceso de extracción de 19 plaguicidas organoclorados asistida por ultrasonido. N=2	72
B.2. Tres extracciones consecutivas de 19 plaguicidas organoclorados colectadas por separado	73
C.1. Muestreadores pasivos en la estación meteorológica Altzomoni (Puebla - Estado de México)	75
C.2. Muestreadores pasivos en la estación meteorológica de la RUOA en Hermosillo (Sonora)	75

C.3.	Muestreadores pasivos en la azotea del Centro de Ciencias de la Atmósfera. Universidad Nacional Autónoma de México - Ciudad de México	76
C.4.	Muestreadores pasivos en la estación meteorológica Juriquilla (Querétaro). Unidad Multidisciplinaria de Docencia e Investigación. Facultad de Ciencias. Universidad Nacional Autónoma de México	77
C.5.	Muestreadores pasivos en la Estación de Biología de Los Tuxtlas (Veracruz)	78
E.1.	Pasos para poner y retirar la espuma	84
F.1.	Diagramas de Pareto (T) Temperatura, (P) Potencia, (t) tiempo e interacciones (TP) Temperatura-Potencia, (Pt) Potencia-tiempo, (Tt) Temperatura-tiempo y triple interacción (TPt) Temperatura-Potencia-tiempo	86
H.1.	Verificación de la balanza analítica Sartorius BP211D, 0.001g - 20.000g	96
J.1.	Cromatograma de la muestra de 16 plaguicidas organoclorados (más clordanos I y II) con la MOE antes (negro) y después (azul) del tratamiento ácido. Scan 35 - 600 uma	108
J.2.	Cromatogramas de la muestra de 16 plaguicidas organoclorados (más clordanos I y II) con la MOE antes (negro) y después (azul) del tratamiento ácido. Modo SIM. Superior: eliminación de interferentes con el tratamiento. Inferior: disminución en las recuperaciones y pérdida de analitos posterior al tratamiento	109
K.1.	Instalación de muestreadores en la azotea de la Estación Meteorológica en el Súper Sitio Vallejo (Ciudad de México)	111
L.1.	Disposición de residuos provenientes del muestreo, extracción y análisis de plaguicidas organoclorados en el Laboratorio de Especiación Química del Centro de Ciencias de la Atmósfera de la UNAM	115

Índice de tablas

	Página
1.1. Clasificación del aerosol de acuerdo con su diámetro (Colbeck, 2008)	2
1.2. Anexos del Tratado de Estocolmo (Stockholm Convention, 2008)	5
1.3. Plaguicidas organoclorados en la atmósfera Latinoamericana. Estudios previos	6
2.1. Clasificación de plaguicidas de acuerdo con el tipo de plaga que atacan (Zacharia, 2011)	14
2.2. Categorías de acuerdo con el nivel de toxicidad. (U. S. Environmental Protection Agency, 2014)	15
2.3. Características fisicoquímicas de los plaguicidas organoclorados	17
2.3. Características fisicoquímicas de los plaguicidas organoclorados	18
2.3. Características fisicoquímicas de los plaguicidas organoclorados	19
2.3. Características fisicoquímicas de los plaguicidas organoclorados	20
2.4. Matriz de diseño factorial 2^3 con notación geométrica, etiquetas y por 0 y 1 (Montgomery, 2004).	25
3.1. Condiciones diseño experimental	34
4.1. Estimación de los efectos de las variables y sus interacciones del diseño de experimentos factorial 2^3	40
4.2. Ion cuantificador y calificadores para 16 plaguicidas organoclorados y estándar interno (Br2NB)	42
4.3. Curva de calibración instrumental 1 - 120 pg	44
4.4. Curva de calibración del método sobre espumas sin matriz, 1 - 120 pg	45
4.5. Recuperaciones de 11 plaguicidas organoclorados sobre EPU limpia y EPU con matriz remanente	47
4.6. Materia orgánica extraíble, MOE, en extractos del aerosol atmosférico colectados en muestreadores pasivos de 2014 a 2016	62

	Página
A.1. Estudios previos de plaguicidas organoclorados en el aerosol atmosférico en otras zonas obtenidos por muestreo activo y pasivo	70
D.1. Fechas de muestreo por periodo y número de días de cambio de EPU	82
G.1. Concentración promedio de plaguicidas organoclorados (ng EPU ⁻¹) colectado entre mayo de 2014 y abril de 2015 en cinco sitios de la República Mexicana	89
G.2. Concentración promedio de plaguicidas organoclorados (ng EPU ⁻¹) colectado entre mayo de 2015 y abril de 2016 en cinco sitios de la República Mexicana	90
G.3. Concentración promedio de plaguicidas organoclorados (pg m ⁻³) colectado entre mayo de 2014 y abril de 2015 en cinco sitios de la República Mexicana	92
G.4. Concentración promedio de plaguicidas organoclorados (pg m ⁻³) colectado entre mayo de 2015 y abril de 2016 en cinco sitios de la República Mexicana	94
K.1. Parámetros para calcular el volumen de aire durante 34, 63 y 91 días de muestreo a partir de los compuestos de depuración marcados isotópicamente (γ -HCH y endosulfán I) con base en He y Balasubramanian (2010)	113
K.2. Periodos y promedio de la razón de concentración final e inicial de exposición de los compuestos de depuración	113

Siglas y nomenclatura

A	Difusión de remolino (Ecuación 2.2)
A_{EPU}	Superficie de la espuma (Ecuación J.4 del Anexo J)
[A]_M	Concentración molar del soluto distribuido en la fase móvil (Ecuación 2.1)
ANOVA	Siglas en inglés para análisis de varianzas
A_r	Área relativa. Calculada como el área del analito sobre el área del estándar interno, obtenidos directamente del cromatograma
[A]_S	Concentración molar del soluto distribuido en la fase estacionaria (Ecuación 2.1)
a_w	Intercepto obtenido de la regresión lineal ponderada (Ecuación 4.6)
B	Difusión molecular longitudinal (Ecuación 2.2)
Br2NB	Bromo-2-nitrobenceno. Compuesto empleado como estándar interno
b_w	Pendiente ponderada (Ecuación 4.5)
C	Transferencia de masa del soluto en la fase estacionaria o en la fase móvil (Ecuación 2.2)
C₀	Concentración inicial del compuesto de depuración (Ecuación J.3 del Anexo J)
CEG	Siglas en inglés para grupo de expertos sobre criterios relativos a los compuestos orgánicos persistentes
CEPE	Siglas para la Comisión Económica de las Naciones Unidas para Europa
CG-EM	Cromatógrafo de gases – espectrómetro de masas
CG-EM-<i>QQQ</i>	Cromatógrafo de gases – espectrómetro de masas de triple cuadrupolo (en inglés)
CLRTAP	Siglas en inglés para el Convenio sobre la Contaminación Atmosférica Transfronteriza a gran distancia (en inglés)
C_M	Transferencia de masas asociada con la fase móvil, depende del radio de la columna (Ecuación 2.3)
CO	Monóxido de carbono
COP	Compuesto(s) orgánico(s) persistente(s)
COV	Coefficiente de variación
C_r	Concentración relativa. Calculada como la concentración del analito sobre la del estándar interno
C_S	Transferencia de masa en la fase estacionaria y depende principalmente, del grosor de la fase en la columna
C_t	Concentración final del compuesto de depuración (Ecuación J.3 del Anexo J)
DCM	Diclorometano
DDD	Diclorodifenildicloroetano o 2,2-bis(p-clorofenil)etano
DDE	Diclorodifenildicloroetileno o 1,1-bis-(4-clorofenil)-2,2-dicloroetano
DDT	Diclorodifeniltricloroetano o 1,1,1-tricloro-2,2-bis(4-clorofenil)-etano
DE	Desviación estándar
d_f	Grosor de la película de la fase estacionaria (Ecuación 2.6)
DF	Siglas en inglés para función de deseabilidad
D_G	Coefficiente de difusión para el soluto en el gas acarreador. Es deseable un bajo valor de este coeficiente y se puede lograr usando gases acarreadores con masas moleculares más grandes (Ecuación 2.7)

DNPH	Dinitrofenilhidracina (en inglés)
d_P	Diámetro de las partículas empacadas
D_S	Coefficiente de difusión del soluto en la fase estacionaria (Ecuación 2.6)
EI, [EI]	Estándar interno. Br2NB, concentración del estándar interno (Ecuación 4.2)
EPA	Siglas en inglés para <i>Environmental Protection Agency</i>
EPU	Espuma de poliuretano. Medio de muestreo de los contaminantes
FAO	Siglas en inglés para la entidad <i>Food and Agriculture Organization of the United Nations</i>
F_{rr}	Factor de respuesta relativo
GAPS	Siglas para <i>Global Atmospheric Passive Sampling</i>
H	Altura de plato. Es un parámetro que expresa la eficiencia de la columna y proviene de las columnas de destilación. Actualmente corresponde a la extensión del ensanchamiento del pico de un soluto cuando pasa a través de la columna
HCH	1,2,3,4,5,6-hexaclorociclohexano
HCHO	Formaldehído
k	Factor de retención (Ecuaciones 2.6, 2.7 y 2.8)
k_A	Coefficiente de transferencia de masa (Ecuaciones J.3 y J.4 del Anexo J)
K_c	Equilibrio de partición del analito entre la fase estacionaria y la fase móvil (Ecuación 2.1)
KI	Yoduro de potasio
K_{EPU-A}	Coefficiente de partición EPU - aire (Ecuaciones J.1 y J.3 del Anexo J)
K_{OA}	Coefficiente de partición octanol - aire (Ecuaciones J.1 y J.2 del Anexo J)
L	Longitud de la columna cromatográfica
LC	Límite de cuantificación (Ecuación 4.10)
LCI	Límite de cuantificación instrumental
LCM	Límite de cuantificación del método
LD	Límite de detección (Ecuación 4.9)
ld	Por debajo del límite de detección (Tabla 1.3)
LDI	Límite de detección instrumental
LDM	Límite de detección del método
LDPE	Muestreador pasivo de polietileno de baja densidad (siglas en inglés)
Lindano	Compuesto conformado mayoritariamente por γ -HCH y cantidades traza de otros isómeros del HCH (α , β y δ)
m/z	Relación masa/carga
m_{blanco}	Masa del blanco de muestreo (Ecuación 3.2)
m_{vial}	Masa del vial vacío (Ecuación 3.2)
m_{vial+100μL extracto seco}	Masa del vial con 100 μ L de muestra secados con una corriente suave de nitrógeno (Ecuación 3.2)
MOE	Materia orgánica extraíble. Compuestos orgánicos susceptibles de ser extraídos por disolventes orgánicos.
N, n	Número de réplicas
n.a.	Problema de detección relacionado con el blanco
n.d.	No detectado
n.r.	No reportado
NO₂	Óxido nítrico/Dióxido de nitrógeno

O_3	Ozono
OCI	Organoclorado(s). Plaguicidas determinados durante el estudio
<i>OVM</i>	Monitor de vapor orgánico (siglas en inglés)
P	Presión (Ecuación 4.1)
<i>pg</i>	Picogramos (Ecuaciones 4.9 y 4.10)
<i>PM</i>	Material particulado (en inglés <i>particulate matter</i>)
PNI	Siglas para Plan Nacional de Implementación
R	Tasa de muestreo de aire
r_c	Radio de la columna
<i>RSD</i>	Desviación estandar residual (en inglés <i>Residual Standard Deviation</i>)
$S_{(y/x)w}$	Desviación estándar de la regresión lineal ponderada
SAGARPA	Siglas para Secretaría de Agricultura y Desarrollo Rural de México, actual SADER
S_i^2	Varianza
<i>SIM</i>	Siglas en inglés para “monitorización”(seguimiento) selectivo de iones
SO ₂	Dióxido de azufre
<i>SPMD</i>	Dispositivo de microextracción en fase sólida (siglas en inglés)
T	Temperatura (Ecuación 4.1)
t	Tiempo (Ecuación 4.1)
t_M	Tiempo muerto
<i>Twisselman</i>	Sistema de extracción clásico con disolvente
\bar{u}	Promedio de velocidad lineal del gas acarreador (Ecuación 2.2)
W_A	Cantidad de soluto en las fases: S, estacionaria y M, móvil (Ecuación 2.8)
w_i	Ponderador de la regresión lineal ponderada (Ecuación 4.4)
x_i	Eje x en la regresión lineal simple
$X_{i=1-7}$	Coefficientes que explican el modelo para cada compuesto
[X]	Concentración del plaguicida OCI (Ecuación 4.2)
XAD-2	Resina copolimérica adsorbente e hidrofóbica compuesta por poliestireno y divinilbenceno
\bar{x}_w	Promedio de la ordenada x ponderada (Ecuación 4.7)
y_i	Eje y en la regresión lineal simple
\bar{y}_w	Promedio de la ordenada y ponderada (Ecuación 4.8)

Símbolos griegos

α	alfa
β	beta
δ	delta
γ	gamma
λ	Factor de empaque
σ^2	Varianza

Nota: Esta tesis usa el punto decimal (DOF, 2009)

Capítulo 1

Problemática

1.1. Introducción

La atmósfera es una capa de gas de aproximadamente 10 000 km de diámetro que rodea la superficie sólida de la Tierra. Es muy delgada en comparación con ese diámetro. Se subdivide en varias subcapas: exosfera, termosfera, mesosfera, estratosfera y, la más cercana a la superficie, llamada troposfera.

Está constituida en base seca principalmente por nitrógeno (78.1 %), oxígeno (21.0 %), argón (0.9 %) y dióxido de carbono (0.03 %); adicionalmente tiene vapor de agua (1-3 %) y trazas (<0.002 %) de neón, helio, metano, kriptón, óxidos de nitrógeno, hidrógeno, xenón, dióxido de azufre, ozono, amoníaco y monóxido de carbono (Manahan, 2007).

En esta matriz se desarrollan procesos químicos de alta complejidad que aún no han sido descritos en su totalidad, debido a la gran cantidad de sustancias químicas presentes que interactúan de diversas formas conformando el aerosol atmosférico.

De acuerdo con Vincent (2007) *“Aerosol se refiere a un sistema disperso de pequeñas partículas sólidas o líquidas suspendidas en un gas, usualmente aire”*. Este concepto aplica para material tanto de origen natural y antropogénico ya sea químico o biológico. De allí que represente un amplio rango de tamaños acompañados de características físicas y químicas propias y mecanismos de transporte en el aire y depositación variable.

La clasificación del aerosol atmosférico se hace de acuerdo con el tamaño (Tabla 1.1) y ha sido posible gracias a la definición de diámetro aerodinámico (Colbeck, 2008). Vincent (2007) define el diámetro aerodinámico de una partícula como *“el diámetro de una partícula esférica de densidad 10^3 kg m^{-3} (equivalente a la del agua) que tiene la misma velocidad de caída en el aire que la partícula en cuestión”*. Esta definición involucra además del tamaño geométrico de la partícula, su densidad y su forma.

Tabla 1.1: Clasificación del aerosol de acuerdo con su diámetro (Colbeck, 2008)

Tamaño	Diámetro (μm)
Material particulado suspendido total (PST)	>35
Material particulado - PM_{10}	<10
Material particulado - $PM_{2.5}$	<2.5
Material particulado fino	<1-3
Material particulado grueso ($PM_{10} - PM_{2.5}$)	>1-3
Material particulado ultrafino	<0.1
Modo de núcleos	0.05 - 1
Modo de acumulación	0.1 - 2

Las características del aerosol dependen de la fuente de emisión y los procesos atmosféricos. Algunas clases de aerosoles, de acuerdo con Colbeck (2008), se presentan a continuación:

Aerosoles polares. Están presentes cerca del suelo Ártico y Antártico, su contribución es baja.

Aerosoles de fondo. Se mide en la troposfera libre sobre las nubes, por encima de 5 km de altura.

Aerosoles marítimos. Presente sobre los océanos, es una mezcla entre el aerosol de fondo y la sal marina, esta última predomina (por masa).

Aerosoles remotos continentales. Se miden en la superficie de lugares con escasa influencia humana.

Aerosoles de tormenta de arena desértica. Se originan en lugares como el Desierto del Sahara y pueden transportarse a escala global.

Aerosoles rurales. Son aerosoles continentales presentes en los sitios con algún grado de impacto antropogénico.

Aerosoles urbanos. Se miden en la superficie de zonas pobladas y son influenciados por una gran variedad de actividades antropogénicas.

Aerosoles biológicos. Son partículas derivadas de seres vivos presentes en la atmósfera. Pueden ser viables (vivos) o inviables (muertos), por ejemplo: polen, esporas, bacterias y fragmentos de plantas.

Estas características hacen al aerosol tan diverso como la zona de estudio donde se analice e influncian fuertemente el tamaño del material presente, conformando dos fases: una de material particulado y otra gaseosa.

El material particulado (PM , por sus siglas en inglés) se refiere a la mezcla de partículas sólidas y gotas líquidas encontradas en el aire. Algunas partículas como el polvo, el hollín o el humo pueden ser observadas a simple vista porque son grandes y oscuras. El análisis generalmente incluye PM_{10}

(partículas inhalables menores o iguales a $10\ \mu\text{m}$) y $PM_{2.5}$ (partículas finas inhalables menores o iguales a $2.5\ \mu\text{m}$) (Tabla 1.1 y Fig. 1.1).

Las implicaciones del material particulado para la salud radican en el hecho de que pueden ser inhaladas de acuerdo con su tamaño y sus diversos componentes, los cuales al presentar diferentes características pueden introducirse en los pulmones o incluso en el torrente sanguíneo (Vincent, 2007).

De igual forma, las partículas reducen la visibilidad en grandes ciudades.

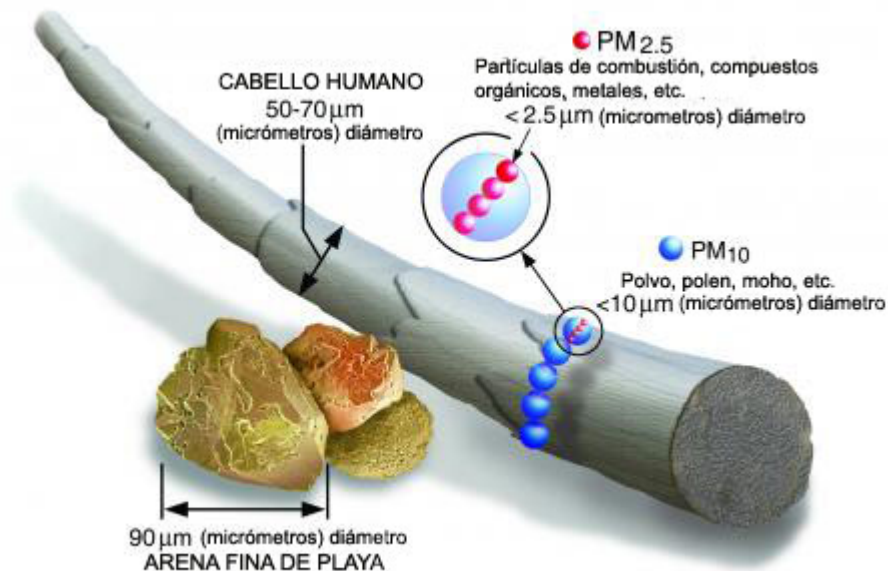


Figura 1.1: Comparación del tamaño del material particulado. Adaptado de U.S. Environmental Protection Agency (2018)

La fase gaseosa del aerosol atmosférico corresponde a la mezcla compleja de compuestos volátiles y semivolátiles presentes en la atmósfera, como es el caso de los plaguicidas organoclorados. Los muestreadores pasivos de aire han sido diseñados para coleccionar especialmente esta fase, bajo el principio del equilibrio entre la fase gaseosa en la atmósfera y el medio de muestreo, que depende directamente de la temperatura y presión (Pankow, 1989; Gioia *et al.*, 2007).

El equilibrio durante el muestreo está basado en el proceso de adsorción-desorción de los analitos entre la fase gaseosa del aerosol atmosférico y el medio de colecta, descrito en tres intervalos de tiempo: etapa de captación lineal, etapa curva y etapa de equilibrio (Bartkow *et al.*, 2005).

Esta fase adquiere especial importancia, ya que puede ser inhalada con facilidad e incide directamente sobre la salud.

La cantidad de compuestos que se emanan diariamente hacia la atmósfera son innumerables y provienen de diferentes fuentes y naturaleza química. Además, tienen diversas implicaciones para los seres vivos y el ambiente. La transferencia de contaminantes tiene lugar en todo espacio y sentido: es un proceso que ocurre a través de la cadena trófica y de esta manera la carga contaminante puede

integrarse a moléculas afines que tengan la capacidad de desplazarla hasta organismos desarrollados.

Una amplia familia de contaminantes corresponde a los compuestos orgánicos que han generado una gran preocupación a escala global. Entre ellos, los persistentes debido a su genotoxicidad y, como parte importante, se encuentran los plaguicidas organoclorados. El uso de plaguicidas organoclorados se centra en el sector agrícola, para el control de plagas en los cultivos y médico, para el control de enfermedades en las que los insectos son vectores, motivos por los cuales han sido ampliamente utilizados por la población, incluso en la actualidad de manera clandestina.

Con base en lo anterior, el interés de esta investigación es contribuir con la especiación química de los componentes del aerosol atmosférico desde la pregunta de investigación ¿cuáles plaguicidas organoclorados están presentes en el aerosol atmosférico de cinco sitios diversos de la República Mexicana? y ¿en qué cantidad?, con el fin de establecer el comportamiento espacio-temporal de este tipo de contaminantes, incluidos en los llamados compuestos orgánicos persistentes, COP.

1.2. Antecedentes

1.2.1. Convenio de Estocolmo

En mayo de 1995 se conformó una lista inicial de los 12 COP que debían incluirse por sus propiedades tóxicas para la salud y el ambiente. La información disponible sobre el riesgo de estos compuestos fue suficiente para preparar una reunión en febrero de 1997. Posteriormente, en junio de 1998, se llevó a cabo el primer encuentro del Grupo de Expertos sobre Criterios relativos a los contaminantes orgánicos persistentes (*CEG*, por sus siglas en inglés).

Hubo varias reuniones posteriores para completar las negociaciones en Nairobi, Kenia (enero 1999); Ginebra, Suiza (septiembre 1999); Bonn, Alemania (marzo 2000) y Johannesburgo, Sudáfrica (diciembre 2000). Finalmente dieron paso a la firma del Tratado de Estocolmo el 22 y 23 de mayo de 2001, cuya entrada en vigor se estableció el 17 de mayo de 2004.

La Convención de Estocolmo sobre COP es *un tratado global para proteger la salud humana y el ambiente de compuestos químicos que permanecen intactos en el ambiente por largos períodos y pueden llegar a ser extensamente distribuidos geográficamente, se acumulan en el tejido graso y en la fauna silvestre y tiene impactos perjudiciales en la salud y el ambiente*” (Stockholm Convention, 2008).

El objetivo principal del Tratado es proteger a la salud y al ambiente de los COP. Para ello se requiere de mediciones a escala global que permitan implementar estrategias para su reducción e incluso eliminación, como ocurrió con los clorofluorocarburos. En este sentido, como parte del documento se han establecido tres anexos (Tabla 1.2).

1.2.2. Plaguicidas organoclorados en Latinoamérica

La familia de endosulfanes son los compuestos con concentraciones más elevadas en comparación con otros plaguicidas organoclorados en el aerosol atmosférico en Latinoamérica, mostradas en la Tabla 1.3. Las publicaciones recientes, relacionadas en la tabla, evalúan principalmente DDT y γ HCH, puesto que han sido ampliamente utilizados en esta región y son los que generan mayor interés por parte de los autores.

Este tipo de plaguicidas organoclorados tienen gran incidencia a escala global de acuerdo con estudios llevados a cabo por varios autores (ver Tabla A.1 del Anexo A).

En México se han realizado investigaciones con muestreadores de tipo activo principalmente, acoplado una espuma de poliuretano bajo el filtro para coleccionar las dos fases del aerosol atmosférico. En cuanto a muestreadores pasivos, DDT de emisión reciente y endosulfán son los compuestos de mayor concentración en Chiapas y Monterrey.

Tabla 1.2: Anexos del Tratado de Estocolmo (Stockholm Convention, 2008)

	Anexo A	Anexo B	Anexo C
Características	Prohibir y/o eliminar producción y uso	Restringir producción, uso, exportación e importación	Reducir o eliminar residuos de producción no intencional
Compuestos	Aldrin Dieldrin Hexabromobifenil Hexaclorobenceno (HCB) beta-hexaclorociclohexano Pentaclorobenceno Naftalenos policlorados Clordecona Heptacloro Hexa- y heptabromobifenil éter Tetra- y pentabromobifenil éter Clordano Endrin Hexabromociclododecano (HBCD) Hexaclorobutadieno Lindano Pentaclorofenol, sus sales y ésteres Endosulfán técnico y sus isómeros Toxafeno alfa-hexaclorociclohexano Mirex Bifenilos policlorados (BPC)	DDT Ácido perfluorooctansulfónico, sus sales y fluoruro perfluorooctansulfónico	Hexaclorobenceno (HCB) Pentaclorobenceno Dibenzo-p-dioxinas policloradas Dibenzofuranos policlorados Bifenilos policlorados (BPC) Naftalenos policlorados

Tabla 1.3: Plaguicidas organoclorados en la atmósfera Latinoamericana. Estudios previos

Compuestos Sitios	Tipo de muestreo (pg m ³)	HCH				Heptacloro y epóxido		Referencia
		alfa	beta	gamma	delta	heptacloro	heptacloro epóxido	
Latinoamerica	Pasivo (EPU)	n.r.	n.r.	n.r.	n.r.	n.r.	n.r.	(Bogdal <i>et al.</i> , 2013)
Chiapas, México	Activo (EPU y filtros)	7-62	n.r.	35-111	n.r.	6-154	ld-29	(Alegria <i>et al.</i> , 2006)
Belice	Activo (EPU y filtros)	n.r.	n.r.	13-88	n.r.	0.2-6.8	0.2-9.3	(Alegria <i>et al.</i> , 2000)
México	Pasivo (EPU)	3.9-20	n.r.	8.2-104	n.r.	n.d.-5.0	n.d.-5.9	(Wong <i>et al.</i> , 2009)
Sur de México	Activo y pasivo (EPU)	n.r.	n.r.	12-52	n.r.	n.r.	n.r.	(Alegria <i>et al.</i> , 2008)
Brasil	Pasivo (LDPE)	<ld-3.2	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	(Ornellas-Meire <i>et al.</i> , 2016)
Chile	Pasivo (EPU)	0.1-1.5	n.r.	1-22	n.r.	n.r.	n.r.	(Pozo <i>et al.</i> , 2017)
Chile	Pasivo (EPU)	3.5-7.3	n.r.	6.1-44	n.r.	ld-50	ld-105	(Pozo <i>et al.</i> , 2004)
GAPS (mundial)	Pasivo (EPU)	ld-137	n.r.	ld-68	n.r.	1-54	n.r.	(Pozo <i>et al.</i> , 2006)
Global	Pasivo (EPU)	<1-150	n.r.	<ld-23	n.r.	n.r.	n.r.	(Harner <i>et al.</i> , 2006b)
Bolivia	Pasivo (EPU)	<ld-15.8	n.r.	<ld-30	n.r.	<ld-0.5	<ld-276	(Estellano <i>et al.</i> , 2008)

6

Compuestos Sitios	DDT y subproductos			Aldrin, endrin, dieldrin	Endosulfán			Referencia
	DDT	DDE	DDD		I	II	Sulfato	
Latinoamerica	<1, <1-5	n.r.	n.r.	n.r.	n.r.	n.r.	n.r.	(Bogdal <i>et al.</i> , 2013)
Chiapas, México	36-666	8-726	ld-42	<ld-25	73-1373	n.r.	n.r.	(Alegria <i>et al.</i> , 2006)
Belice	12-3737	14-670	5.6-122	ld-2868	n.r.	n.r.	n.r.	(Alegria <i>et al.</i> , 2000)
México	1.7-1730	1.2-1136	n.d.-54	1.6-7.8 (dieldrin), n.d. (aldrin)	29-19000	6.3-7400	n.d.-400	(Wong <i>et al.</i> , 2009)
Sur de México	239-2360	n.r.	n.r.	0.86-11 (dieldrin), n.d. (dieldrin)	92-341	n.r.	n.r.	(Alegria <i>et al.</i> , 2008)
Brasil	<ld-0.6	<ld	<ld	<ld-1.9 (endrin)	1.8-20	<ld-7.1	0.5-2.5	(Ornellas-Meire <i>et al.</i> , 2016)
Chile	$\sum=0.3-30$	n.r.	n.r.	n.r.	n.r.	n.r.	n.r.	(Pozo <i>et al.</i> , 2017)
Chile	n.d.	n.a.	n.a.	0.98-25 (dieldrin)	3.5-99	0.46-3.1	n.r.	(Pozo <i>et al.</i> , 2004)
GAPS (mundial)	n.r.	n.r.	n.r.	ld-115	n.r.	n.r.	n.r.	(Pozo <i>et al.</i> , 2006)
Global	n.r.	n.r.	n.r.	1.6-75 (dieldrin)	17-719	<ld-62	n.r.	\citeHarner2006b
Bolivia	<ld-119	n.r.	n.r.	n.r.	13-1584	<ld-86	<ld-40	(Estellano <i>et al.</i> , 2008)

n.d. No detectado

n.a. Problema del blanco

n.r. No reportado

ld Por debajo del límite de detección

1.3. Justificación

Los plaguicidas han sido utilizados por años para el control de plagas y epidemias, desde su prohibición como armas químicas. Si bien son importantes para mejorar la calidad de vida de los seres vivos a través de su utilización en agricultura, ganadería y evitar la propagación de enfermedades, es claro que su amplio uso a través del tiempo ha demostrado que pueden empeorar las condiciones de vida y contribuir con el detrimento del ambiente. Se caracterizan por ser sustancias altamente resistentes a la degradación que pueden perdurar por largos periodos de tiempo en organismos y seres abióticos sin sufrir cambios.

Por lo anterior, los plaguicidas, especialmente, la familia de los organoclorados pertenece al grupo de compuestos orgánicos persistentes cuyos efectos son nocivos a largo plazo, puesto que se trata de sustancias con propiedades carcinogénicas, mutagénicas e incluso mortales para algunos seres vivos, lo que ha sido provocado por su uso indiscriminado.

Debido a los efectos nocivos de estos productos antropogénicos, se ha centrado su interés en cuantificarlos, en estudiar sus efectos, sus fuentes de emisión, así como su control y erradicación en diferentes matrices.

Es importante conocer el estado de la atmósfera en términos de este tipo de contaminantes para apoyar leyes de regulación y control de emisiones y, a su vez, implementar medidas de seguridad relacionadas con la salud de los seres vivos y la calidad de su espacio vital.

Con este objetivo, México al igual que los otros 171 países signatarios, se comprometieron a crear un plan nacional de implementación (PNI) que incluyera medidas para reducir o eliminar los COP en todas las fases de la cadena productiva, además de prevenir su importación, producción y utilización a través de normativas (Yarto *et al.*, 2003).

Para evaluar la calidad del aire se emplean diversos tipos de muestreadores: activos, pasivos, analizadores automáticos en línea, sensores remotos y bioindicadores. En el caso del aerosol atmosférico se emplean comúnmente dos tipos de muestreadores: activos de altos volúmenes, ampliamente usados en la determinación de compuestos orgánicos en material particulado (Villalobos-Pietrini *et al.*, 2006; Mkoma *et al.*, 2014). A éstos se suman los activos de bajos volúmenes y pasivos con el fin de caracterizar la fase gaseosa del aerosol atmosférico colectada en espumas de poliuretano (EPU) por tiempos prolongados.

Cabe resaltar que el procesamiento de este tipo de muestras, en muchos casos, genera especies contaminantes y se convierte en una paradoja la determinación de concentraciones de diversas sustancias de interés en diferentes matrices sin afectar el entorno de toma de muestra y, a su vez, sin producir residuos que empeoren la condición previa. Por esto, han surgido nuevos métodos para el tratamiento de muestras de diferentes matrices empleando tecnologías de punta que permitan evitar residuos innecesarios o bien, disminuirlos para reducir el costo económico y ambiental. En esta medida, el desarrollo y aplicación de procesos ambientalmente amigables se hace imprescindible como es el caso del uso de la energía de ultrasonido para la extracción de espumas de poliuretano de muestreo atmosférico.

1.4. Objetivos

1.4.1. Objetivo general

El objetivo general de este estudio es conocer el comportamiento espacio-temporal de una familia de compuestos orgánicos persistentes, específicamente los plaguicidas organoclorados, en el aerosol atmosférico en 5 sitios de la República Mexicana empleando muestreadores pasivos.

1.4.2. Objetivos particulares

- Caracterizar los sitios rural, urbano y reservas ecológicas de interés, así como las épocas de los dos años en que se realizaron los muestreos.
- Diseñar el método analítico para la determinación de los plaguicidas organoclorados: α , β , γ , δ - HCH; endosulfán I, II y sulfato; aldrin y dieldrin; endrin y endrin aldehído; 4,4'-DDT, 4,4'-DDE y 4,4'-DDD, heptacloro y heptacloro epóxido.
- Estandarizar el método analítico diseñado.
- Identificar los compuestos persistentes presentes en las zonas de muestreo seleccionadas para este estudio: Hermosillo (Sonora), Juriquilla (Querétaro), Los Tuxtlas (Veracruz), Centro de Ciencias de la Atmósfera (Ciudad de México) y Altzomoni (Puebla-Estado de México).
- Cuantificar los compuestos identificados en los sitios de estudio mencionados anteriormente.

1.5. Alcance

El desarrollo de este proyecto permitirá establecer una base de datos de la concentración de 11 plaguicidas organoclorados en la atmósfera de cinco sitios de la República Mexicana, durante dos años consecutivos de colección (2014-2016) a través de muestreadores pasivos equipados con una espuma de poliuretano como medio de ad/absorción de contaminantes.

Es una aproximación al estado de estos compuestos en México que se puede integrar junto a los hallazgos de Wong *et al.* (2009) y Alegria *et al.* (2008) en otros sitios de la República empleando muestreadores pasivos.

Se instalaron tres muestreadores en cada sitio: Hermosillo, Sonora; Juriquilla, Querétaro; Centro de Ciencias de la Atmósfera (CCA-UNAM), Ciudad de México y Altzomoni, Puebla-Estado de México (excepto Los Tuxtlas, Veracruz) y se trataron de manera independiente para la determinación de 11 plaguicidas organoclorados prohibidos/restringidos por la EPA.

Las muestras se prepararon mediante un método reciente desarrollado en el laboratorio de Especiación Química de Aerosoles Orgánicos Atmosféricos, utilizando la energía de ultrasonido y de esta

manera, disminuir las cantidades de disolvente y el tiempo para la extracción en comparación con la técnica tradicional (Soxhlet).

1.6. Hipótesis

En los sitios muestreados de la República Mexicana se espera que zonas clasificadas como reservas naturales, como Los Tuxtlas y Alzomoni, tengan un nivel bajo o imperceptible de los compuestos en estudio en aire, mientras que las zonas con influencia agrícola presentarán un nivel cuantificable.

En términos de la distribución temporal, se esperan mayores concentraciones en épocas de siembra y fertilización, es decir, meses de primavera-verano.

Siendo compuestos de uso restringido o prohibido, se esperan concentraciones muy pequeñas.

Capítulo 2

Fundamentos

2.1. Muestreadores pasivos de aire

El muestreo pasivo está definido como *cualquier técnica de muestreo basada en el libre flujo del analito del medio de muestreo al medio de colecta, como resultado de la diferencia de potenciales químicos del analito en los dos medios* (Górecki y Namiésnik, 2002).

La ventaja de este tipo de muestreo radica en prescindir de una bomba. Es decir, los muestreadores no requieren energía para su funcionamiento y son económicos y ligeros. En la actualidad se usa ampliamente el modelo propuesto por Environment Canada (Harner *et al.*, 2004; Montone *et al.*, 2005; Pozo *et al.*, 2004; Pozo *et al.*, 2006; Pozo *et al.*, 2009).

Existen dos tipos de muestreadores pasivos como señalan Smedes *et al.* (2010):

- Por absorción o también llamado muestreador de partición, en el cual los compuestos se disuelven mejor en la fase que en la matriz en que se encuentran y requiere de un tiempo suficiente para llegar al equilibrio.
- Muestreador por adsorción, en el que los compuestos son retenidos fuertemente en la superficie del material, debido a su alta capacidad de adsorción y pueden alcanzar al equilibrio.

La Figura 2.1 muestra el inicio y desarrollo de muestreadores pasivos para la captura de contaminantes en la atmósfera. Los diseños más recientes se centran en muestreadores pasivos equipados con resina XAD-2, espumas de poliuretano o con ambas.

Los muestreadores pasivos actuales consisten en una especie sorbente soportada sobre una estructura que sirve de protección para las condiciones ambientales, cuyo diseño se ha ido modificando para mejorar el sistema de muestreo.

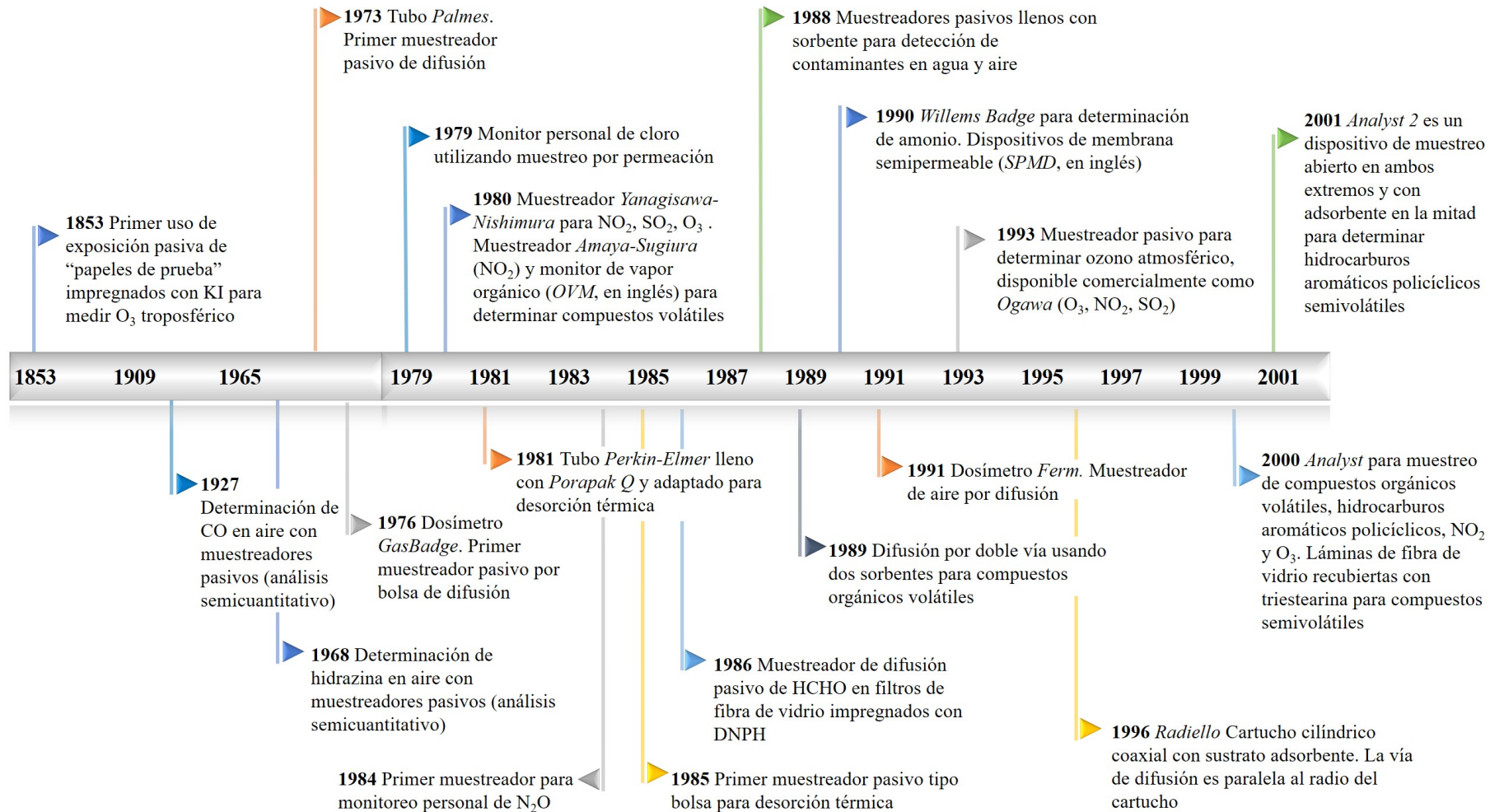


Figura 2.1: Línea de tiempo de muestreadores pasivos (adaptado de Namiésnik *et al.*, 2005)

La resina es un polímero hidrofóbico de estireno divinilbenceno, que tiene propiedades adsorbentes, denominado Amberlita XAD-2. El copolímero se deposita sobre una malla de acero inoxidable en forma de cilindro y se introduce dentro de una cubierta de acero inoxidable con apertura inferior para la circulación del aire al interior como indican las flechas (Fig. 2.2).

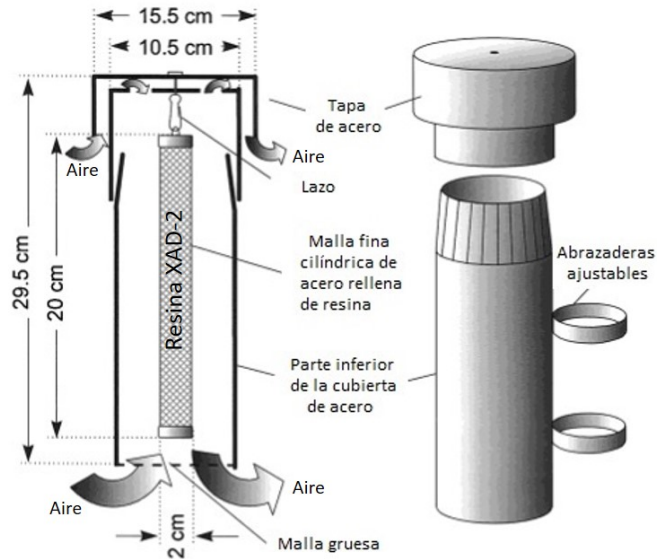


Figura 2.2: Diseño de muestreador pasivo de aire, resina XAD-2 (Wania *et al.*, 2003)

Otro muestreador pasivo ampliamente usado es conocido como *flying disk*. Consiste en una cámara de acero inoxidable que contiene una rejilla sobre la cual se coloca un disco de espuma de poliuretano. Este material sorbente retiene los compuestos orgánicos de interés mediante el libre flujo de aire al interior del muestreador. Existen algunos diseños del muestreador como puede observarse en la Figura 2.3.

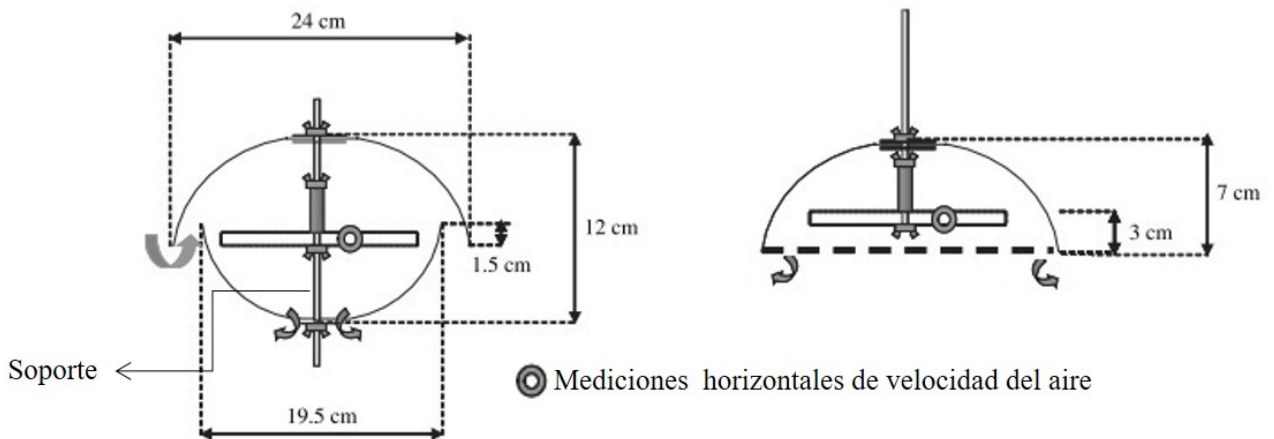


Figura 2.3: Diseño de muestreador pasivo de aire con espuma de poliuretano (EPU) (Tuduri *et al.*, 2006)

Los muestreadores pasivos representan ventajas por su fácil uso, bajo costo y su funcionamiento sin necesidad de energía eléctrica. Son útiles para crear inventarios de compuestos orgánicos persistentes (COP), gradientes de concentración, identificar fuentes y modelos de transporte/dispersión, establecer redes de seguimiento global y generar información histórica de los COP en el mundo (Harner *et al.*, 2006a).

2.1.1. Espuma de poliuretano (EPU)

Las espumas de poliuretano han sido empleadas para el muestreo activo y pasivo de aire para capturar el aerosol atmosférico, principalmente la fase gaseosa. Comúnmente se usan discos de poliuretano que tienen capacidad media de sorción. En el caso del muestreo pasivo, las espumas para la toma de las muestras son discos de poliuretano de 14 cm de diámetro; 1.35 cm de grosor; área superficial de 365 cm²; 4.40 g; 207 cm³ y densidad de 0.0213 g cm⁻³ (PacWill Environmental, Stoney Creek, ON). Estos han sido empleados por la red de *GAPS* (*Global Atmospheric Passive Sampling*) en sus programas de muestreo (Environment Canada, 2010). Las ventajas de este sistema radican en que son económicos, no requieren personal entrenado para el cambio de las muestras y pueden coleccionar aerosol por semanas o meses (Gioia *et al.*, 2007).

Estas espumas se instalan dentro de una cámara de acero inoxidable, con el fin de proteger la espuma de las condiciones ambientales (humedad, radiación solar, viento de alta velocidad) y permitir el libre flujo de aire a través del muestreador (Fig. 2.3).

La ventaja de la utilización de este medio de muestreo (EPU) frente a otros materiales empleados en diversas investigaciones, en particular las resinas (Wania *et al.*, 2003; Shen *et al.*, 2005; Liu *et al.*, 2010), radica en que las temporadas de muestreo pueden ser más cortas en el caso de las EPU, permitiendo observar variaciones temporales con mayor frecuencia que con el uso de resinas.

2.2. Contaminantes orgánicos persistentes

La Comisión Económica de las Naciones Unidas para Europa (CEPE) y el Convenio sobre la Contaminación Atmosférica Transfronteriza a gran distancia (*CLRTAP*, en inglés) define como características de un COP que tenga propiedades peligrosas, persista en el ambiente, se bioacumule en altos niveles de la cadena trófica y se transporte a grandes distancias (Gioia *et al.*, 2007).

Adicionalmente, los COP están asociados con cáncer, defectos de nacimiento, sistema inmune y reproductivo disfuncional, alteraciones del sistema nervioso (periférico y central) y transporte de largo alcance (Stockholm Convention, 2008).

La característica más relevante de este tipo de compuestos es su alta resistencia a la degradación química, biológica y fotolítica (United Nations Environment Programme, 1999).

La preocupación por el uso indiscriminado de este tipo de compuestos comenzó con varias publi-

caciones, entre ellas el libro "Primavera Silenciosa" (Carson, 2010) donde se resalta el impacto que estaban causando los plaguicidas aplicados en las diferentes esferas ambientales.

2.2.1. Plaguicidas organoclorados

Los plaguicidas organoclorados son parte de los contaminantes orgánicos persistentes y han sido usados en todo el mundo para proteger los cultivos y el control de vectores. La entidad *Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO)*, los define como mezclas de principio activo y otras sustancias con el fin de prevenir, destruir o controlar alguna plaga incluyendo vectores de enfermedades en seres humanos y animales, especies de plantas o animales indeseadas que causan peligro o interfieren durante la producción, el procesamiento, la cosecha, el almacenamiento o la comercialización de los alimentos, productos agrícolas, madera y subproductos, alimentos para animales o el control de sus plagas (Zacharia, 2011).

Se clasifican con base en:

1. La forma de actuar.
 - De contacto. También llamados no sistémicos, debido a que no penetran en los tejidos de la planta y en consecuencia no se transportan por el sistema vascular. Actúan cuando entran en contacto con la plaga.
 - Sistémicos. Penetran en los tejidos de las plantas.
2. El tipo de plaga que atacan. Ver Tabla 2.1.

Tabla 2.1: Clasificación de plaguicidas de acuerdo con el tipo de plaga que atacan (Zacharia, 2011)

Tipo de plaguicida	Organismo/plaga objetivo
Insecticida	Insectos
Herbicida	Plantas nocivas
Rodenticida	Roedores
Acaricida y miticida	Arácnidos y otros del orden Acarina (garrapatas y ácaros)
Molusquicida	Moluscos
Bactericida	Bacterias
Virucida	Virus
Alguicida	Algas
Fungicida	Hongos
Avicida	Aves

3. La composición química. De acuerdo con la naturaleza del principio activo es la clasificación más usada, porque aproxima la eficacia a las propiedades físicas y químicas del plaguicida (Zacharia, 2011).

- Organoclorados. Son compuestos que contienen 5 o más átomos de cloro y fueron los primeros usados en agricultura y en salud pública. Son de efecto residual largo y actúan como disruptores del sistema nervioso causando convulsiones y parálisis en los insectos y eventualmente, la muerte.
- Organofosforados. Son compuestos que contienen el grupo fosfato y generalmente son muy tóxicos para vertebrados e invertebrados. Su mecanismo de acción es a través de la inhibición de la colinesterasa, causando daño permanente en el neurotransmisor acetilcolina, lo cual produce parálisis y la muerte. Se descomponen en el ambiente con mayor facilidad que los organoclorados.
- Carbamatos. Son derivados del ácido carbámico con capacidad inhibidora, específica y reversible sobre la colinesterasa en mamíferos e insectos.
- Piretrinas y piretroides. Los piretroides son análogos de las piretrinas y son conocidos por su rápido efecto hacia las plagas y su baja toxicidad hacia mamíferos y fácil biodegradación. Los de origen natural actúan por contacto ahuyentando los insectos en dosis bajas e inhibiendo el cierre de los canales de sodio en las membranas celulares en concentraciones más altas.

4. El espectro de actividad. Pueden ser de amplio espectro o selectivos.

5. Modo de formulación.

- Emulsiones, concentrados emulsificables.
- Polvos humectables o suspensiones.
- Gránulos.
- Cebos.
- Polvo.
- Fumigantes.

6. El nivel de toxicidad. La clasificación se puede observar en la Tabla 2.2.

Tabla 2.2: Categorías de acuerdo con el nivel de toxicidad. (U. S. Environmental Protection Agency, 2014)

Clase	Nivel de toxicidad	Oral (mg kg ⁻¹)	Dérmica (mg kg ⁻¹)	Inhalación (mg L ⁻¹)
Categoría Ia	Extremadamente peligrosos	≥ 50	≥ 200	≥ 0.05
Categoría Ib	Altamente peligrosos			
Categoría II	Moderadamente peligrosos	50-500	200-2000	0.05-0.5
Categoría III	Ligeramente peligrosos	500-5000	2000-5000	0.5-2
Categoría IV	Productos que no representan riesgo en el uso normal	> 5000	> 5000	> 2

Pueden transportarse debido a su alta persistencia y a las condiciones meteorológicas encontrándose en zonas donde no han sido empleados (Baek *et al.*, 2011), lo cual hace más difícil su control.

En la Tabla 2.3 se describen las características principales de los plaguicidas organoclorados que formaron parte de este estudio. Este tipo de compuestos son relevantes por sus implicaciones para la salud, su persistencia y detección en diferentes lugares del mundo, bien por mecanismos de transporte o uso clandestino. Adicionalmente, fueron de los primeros compuestos empleados para el control de plagas.

2.3. Técnicas de extracción

Actualmente, las técnicas de extracción de compuestos de diferentes matrices buscan la aplicación de los principios de química verde (Manahan, 2007), que se apoyan en cuatro vertientes principales: reducir los residuos y la contaminación; efectuar una explotación eficiente de materias primas y fuentes de energía; minimizar la peligrosidad y reducir los costos (Chen, 2012).

2.3.1. Extracción con Soxhlet

Esta técnica de extracción ha sido usada como referencia para el análisis de diferentes compuestos en matrices ambientales. Consiste en un lavado continuo de la muestra contenida en un cartucho; el disolvente está en un matraz redondo inferior dispuesto sobre una plancha de calentamiento constante, el disolvente se evapora constantemente y al llegar al condensador superior gotea sobre la muestra, hasta que acumula el volumen suficiente para desalojarse por la parte lateral. Este proceso se conoce como ciclo.

En el caso de las muestras atmosféricas colectadas en espumas de poliuretano el método TO-10A de la Agencia de Protección Ambiental (*EPA*, por sus siglas en inglés) para la determinación de bifenilos policlorados y plaguicidas en aire usando muestreadores de bajos volúmenes, señala que las condiciones óptimas de extracción son mínimo 16 horas con 300 mL de una disolución 5% dietiléter en hexano y de 4-6 ciclos por hora. Posteriormente, se concentra el extracto en 5 mL con un sistema Kuderna-Danish (U. S. Environmental Protection Agency, 1999).

Tradicionalmente, la extracción de compuestos orgánicos de las espumas de poliuretano derivadas del muestreo pasivo se realiza por esta técnica empleando 400 mL - 500 mL de disolvente y más de 18 horas de tratamiento (Harner *et al.*, 2004; Estellano *et al.*, 2008; Wong *et al.*, 2009; Xu *et al.*, 2013).

Tabla 2.3: Características fisicoquímicas de los plaguicidas organoclorados

Compuesto	Usos	$\log K_{oa}$	$\log K_{ow}$	H° (Pa m^3 mol^{-1})	$\log K_{ow}$ calc	Estado en México
α -HCH	Insecticida de amplio espectro para semillas, suelos, hojas, árboles y tratamientos de madera y en contra de los ectoparásitos en animales y seres humanos. El lindano es persistente en el ambiente, se bioacumula en las redes tróficas y se bioconcentra rápidamente. Es inmunotóxico, neurotóxico, carcinógeno, relacionado con daños al hígado y al riñón. Causa efectos en el desarrollo de animales de laboratorio y organismos acuáticos. El lindano produce otros dos COP, el α -HCH y el β -HCH. El α -HCH y el β -HCH están clasificados como posibles carcinógenos humanos, afectan el sistema nervioso central y han sido relacionados con las enfermedades de Parkinson y Alzheimer.	7.61	3.81	0.872	7.26	Sin registro*
γ -HCH		7.85	3.70	0.00228	9.74	
β -HCH		8.88	3.80	0.116	8.13	
δ -HCH		8.84	4.14	0.0727	8.67	
Heptacloro	Principalmente para matar insectos en el suelo y termitas, junto con insectos del algodón, saltamontes, otras plagas de cultivos y el mosquito portador de la malaria. El heptacloro ha sido asociado con la disminución de varias poblaciones de aves silvestres. En pruebas de laboratorio se ha demostrado que en dosis altas es letal para bisontes, ratas, conejos y en más bajas provoca cambios adversos de comportamiento y un reducido éxito reproductivo. Está clasificado como un posible carcinógeno. Su producto de degradación es el heptacloro epóxido.	7.64	5.27	353.4	6.12	Sin registro*

Valores tomados de Shoeib y Harner (2002b). Fuentes de información: www.atsdr.cdc.gov, Yarto *et al.* (2003). *La ausencia de registro del compuesto en México implica que no puede ser producido, formulado, comercializado, usado e importado de manera legal en el país.

(Continúa en la página siguiente)

(Viene de la página anterior)

Tabla 2.3: Características fisicoquímicas de los plaguicidas organoclorados

Compuesto	Usos	log K _{oa}	log K _{ow}	H° (Pa m ³ mol ⁻¹)	log K _{ow} calc	Estado en México
Aldrin	Matar termitas, saltamontes, gusano de maíz, entre otros. En un incidente con arroz tratado con aldrin, se cree que mató cientos de aves costeras, acuáticas y pájaros frente al Golfo de México cuando las aves carroñeras o de rapiña comieron animales que habían consumido este arroz o ellas mismas lo ingirieron.	8.08	3.01	91.23	4.44	Prohibido
Dieldrin	Controlar las termitas, las enfermedades transmitidas por insectos que viven en los suelos agrícolas y en las plagas textiles. En el suelo y en los insectos, el aldrin puede oxidarse, lo que resulta en una rápida conversión a dieldrin. Su vida media es de aproximadamente cinco años. Es altamente tóxico para peces y otros animales acuáticos, especialmente ranas, cuyos embriones pueden desarrollar deformidades en la columna después de la exposición a niveles bajos de dieldrin. Este insecticida ha sido relacionado con la enfermedad de Parkinson, el cáncer de mama, entre otros. Está clasificado como un inmunotóxico y neurotóxico y es capaz de alterar el sistema endocrino. Fue el segundo plaguicida más común detectado en leche pasteurizada.	8.9	5.20	1.12	8.54	Prohibido

Valores tomados de Shoeib y Harner (2002b). Fuentes de información: www.atsdr.cdc.gov, Yarto *et al.* (2003). *La ausencia de registro del compuesto en México implica que no puede ser producido, formulado, comercializado, usado e importado de manera legal en el país.

(Continúa en la página siguiente)

(Viene de la página anterior)

Tabla 2.3: Características fisicoquímicas de los plaguicidas organoclorados

Compuesto	Usos	log K _{oa}	log K _{ow}	H° (Pa m ³ mol ⁻¹)	log K _{ow} calc	Estado en México
Endosulfanes	Son insecticidas empleados para controlar plagas en los cultivos de café, algodón, arroz, sorgo, soya y los ectoparásitos del ganado. Son utilizados como conservadores de la madera. El uso global y la fabricación de endosulfán han sido prohibidos bajo el marco del Convenio de Estocolmo en el 2001, aunque muchos países lo habían prohibido anteriormente o habían introducido eliminaciones graduales del producto cuando la prohibición fue anunciada. Los endosulfanes son persistentes en la atmósfera, los sedimentos y el agua. Son bioacumulables, con un potencial de transporte de largo alcance. Son tóxicos para los seres humanos y organismos terrestres y acuáticos. Están relacionado con trastornos físicos congénitos, retraso mental y la muerte.	I - 8.64	3.62	10.23	6.00	Autorizados
Endrin	Se rocía sobre las hojas de los cultivos y es usado para el control de algunos roedores. Los animales pueden metabolizar el endrín, por lo que no se acumula en el tejido adiposo; sin embargo, en los suelos, tiene una vida media mayor a doce años. El endrín es altamente tóxico en animales acuáticos y en seres humanos al actuar como una neurotoxina. La exposición humana se da principalmente a través de la comida. el subproducto de degradación de este compuesto da lugar al endrin aldehído (~0.05 %), no disponible comercialmente.	8.13	5.20	0.0331	10.10	Prohibido

Valores tomados de Shoeib y Harner (2002b). Fuentes de información: www.atsdr.cdc.gov, Yarto *et al.* (2003). *La ausencia de registro del compuesto en México implica que no puede ser producido, formulado, comercializado, usado e importado de manera legal en el país.

(Continúa en la página siguiente)

(Viene de la página anterior)

Tabla 2.3: Características fisicoquímicas de los plaguicidas organoclorados

Compuesto	Usos	log K _{oa}	log K _{ow}	H° (Pa m ³ mol ⁻¹)	log K _{ow} calc	Estado en México
4,4'-DDD	Fue usado durante la Segunda Guerra Mundial para proteger a soldados y civiles contra la malaria, tifo y otras enfermedades portadas por mosquitos. Ha sido utilizado principalmente en cultivos de algodón. Su estabilidad, amplio uso y persistencia (vida media de diez a quince años) hacen que pueda encontrarse en todas partes, incluso residual en el Ártico. El efecto más conocido es el adelgazamiento del cascarón de los huevos de las aves de rapiña. También ha sido encontrado en leche materna. Afecta el sistema nervioso periférico y central y el hígado. El DDT de calidad técnica es una mezcla de tres formas de DDT: p,p'-DDT (85 %), o,p'-DDT (15 %) y de pequeñísimas cantidades de o,o'-DDT. Todas estas formas son sólidos blancos cristalinos, sin sabor y casi sin olor. El DDT de calidad técnica también puede contener DDE (diclorodifenildicloroetileno) y DDD (diclorodifenildicloroetano) como contaminantes. El DDD también se usó para matar plagas, pero su empleo fue mucho menos extenso que el del DDT. Una forma de DDD ha sido usada en medicina para tratar el cáncer de la glándula adrenal.	10.1	5.50	0.64	9.09	Restringido
4,4'-DDT		9.82	6.19	2.36	9.21	
4,4'-DDE		9.68	5.70	7.95	8.19	

Valores tomados de Shoeib y Harner (2002b). Fuentes de información: www.atsdr.cdc.gov, Yarto *et al.* (2003). *La ausencia de registro del compuesto en México implica que no puede ser producido, formulado, comercializado, usado e importado de manera legal en el país.

2.3.2. Extracción con fluidos presurizados

Es una técnica fácil, segura y rápida para la extracción de compuestos provenientes de matrices sólidas y semisólidas. Consiste en incrementar la solubilidad del analito en el disolvente presurizado (a alta temperatura y presión) con lo cual se disminuye la viscosidad y la tensión superficial del disolvente y se produce la desorción desde la matriz. Es considerada una técnica ambientalmente amigable debido a la reducción de tiempo y residuos generados durante el proceso.

Para el caso de los compuestos semivolátiles como plaguicidas organoclorados y bifenilos policlorados (He *et al.*, 2009) se han evaluado los parámetros de extracción para realizar el proceso en óptimas condiciones. Una de las variables más importante es la temperatura, comúnmente se usa entre 60 °C y 180 °C, el tiempo de extracción óptimo fue de 20 minutos utilizando una mezcla hexano:acetona (3:1) para la extracción de compuestos organoclorados de filtros y espumas colectados en un muestreador pasivo.

He *et al.* (2009) obtuvieron recuperaciones por Soxhlet comparativamente menores que la extracción por fluidos presurizados, aún cuando en el primer caso el tiempo de extracción fue de 8 horas y se utilizó el doble de la cantidad de disolvente.

2.3.3. Extracción asistida por microondas

Wurl y Obbard (2005) realizaron por microondas la extracción de compuestos orgánicos clorados colectados en filtros y en espumas de poliuretano procedentes de muestreadores activos de altos volúmenes.

El proceso de extracción inicia a una temperatura constante de 100 °C y consiste en 6 pasos de 4 horas cada uno con una mezcla hexano:acetona (2:3 v:v) y cambio de disolvente por hora (40 mL cada una). Finalmente, se combinan los extractos en una atmósfera de nitrógeno y se reducen hasta 3 mL en un evaporador rotatorio al vacío, conocido coloquialmente como rota-evaporador. La potencia de las microondas fue ajustada a 600 W.

Se obtienen resultados similares a otras técnicas alternativas de extracción y al método Soxhlet en términos de las recuperaciones. Aunque en referencia a la cantidad de disolvente y el tiempo de operación, es un método más amigable que el tradicional.

2.3.4. Extracción asistida por ultrasonido

De acuerdo con Santos *et al.* (2009), el ultrasonido es transmitido a través de algún medio físico por ondas que comprimen y estrechan el espacio molecular del medio a través del cual pasa. Las burbujas de cavitación pueden comportarse de dos maneras:

1. Cavitación estable. Burbujas formadas a bajas intensidades de ultrasonido (1 - 3 W cm⁻²).

Oscilan en equilibrio para muchos ciclos acústicos.

2. Cavitación transitoria. Las burbujas se forman usando intensidades de sonido en exceso de 10 W cm^{-2} . Las burbujas transitorias se expanden a través de pocos ciclos acústicos de al menos dos veces su tamaño inicial, antes de colapsar violentamente por compresión. Instantáneamente se generan burbujas con alta temperatura y potencia.

La cavitación incrementa el contacto de la superficie sólida con el disolvente, de allí que represente una ventaja acelerando el proceso de extracción sólido-líquido de especies orgánicas.

Los parámetros que afectan el ultrasonido de acuerdo con Santos *et al.* (2009) son:

Frecuencia. En altas frecuencias (MHz) la producción de burbujas de cavitación es más difícil que a bajas frecuencias (kHz).

Intensidad. Es proporcional a la amplitud de vibración de la fuente de ultrasonido, entre más alta la amplitud mayor extracción del analito.

Disolvente. Es importante la viscosidad y la intensidad superficial.

Temperatura. Las altas temperaturas ayudan a romper la interacción soluto-matriz que involucra fuerzas de van der Waals, puentes de hidrógeno, dipolo-dipolo entre las moléculas del soluto y los sitios activos en la matriz. Además, las tasas de difusión más rápidas ocurren a altas temperaturas. Sin embargo, la cavitación es mejor a bajas temperaturas cuando la potencia de ultrasonido del generador es constante. Esto es debido a que el vapor llena las burbujas de cavitación y entonces colapsan menos violentamente y el efecto de sonicación es menos intenso del esperado.

Presión externa y gas burbujeado. Si se incrementa la presión externa, se necesita mayor energía ultrasónica para inducir la cavitación.

La extracción de compuestos orgánicos mediante el uso de ultrasonido tiene ventajas como: es un proceso simple que puede realizarse en un solo paso, es de bajo costo por la reducción de tiempo y cantidad de disolvente, ofrece la posibilidad de miniaturización del sistema, tiene la posibilidad de automatización y por todo lo anterior, es una técnica ambientalmente más amigable que otras.

2.4. Cromatografía de gases

Una técnica experimental sobre la cual se basa este estudio, es la cromatografía de gases. Por definición, consiste en la separación de los analitos de acuerdo con sus afinidades y presiones de vapor relativas. El proceso se puede describir a través de la constante de distribución (K_c) como una tendencia de un compuesto para ser atraído hacia la fase estacionaria y se refleja en diferentes

tasas de migración de solutos a través de la columna. De acuerdo con McNair y Miller (2008), este equilibrio de partición se representa:

$$K_c = \frac{[A]_S}{[A]_M} \quad (2.1)$$

donde $[A]$ es la concentración molar del soluto distribuido en S, fase estacionaria y M, fase móvil.

Las ventajas que representa el uso de cromatografía de gases son:

- Análisis rápido, eficiente y sensible.
- No es destructiva, por lo cual hace posible el acoplamiento.
- Pueden manejarse muestras pequeñas, del orden de μL .
- Confiable y simple.

Dentro de las desventajas se resalta:

- Es limitada a muestras volátiles.
- No se recomienda para muestras termolábiles.
- Requiere otras técnicas para la confirmación del analito.

Como resaltan McNair y Miller (2008), una de las ecuaciones básicas de la cromatografía fue propuesta por Van Deemter e identifica tres efectos que contribuyen al ensanchamiento de banda:

$$H = A + \frac{B}{\bar{u}} + C\bar{u} \quad (2.2)$$

Entre menor es el valor de H (altura de plato), más definido es el pico, que es la situación deseada; por tanto, los valores de A,B,C deben minimizarse. Estas variables se encuentran en función de \bar{u} , que corresponde a la velocidad promedio de la fase gaseosa móvil y es resultado de la razón entre la longitud de la columna (L) y el tiempo de retención de un compuesto no retenido (tiempo muerto, t_M).

Cuando se emplean columnas capilares esta expresión se traduce en la Ecuación de Golay:

$$H = \frac{B}{\bar{u}} + (C_S + C_M)\bar{u} \quad (2.3)$$

donde C_S y C_M se refieren a la transferencia de masa asociadas con la fase estacionaria y la fase móvil, respectivamente.

- Difusión de remolino (A). Las columnas capilares no contienen el término A. Para las columnas empacadas se calcula con base en el diámetro de las partículas (d_P) y el factor de empaque (λ):

$$A = 2\lambda d_P \quad (2.4)$$

- Difusión molecular longitudinal (B). Se calcula con base en el coeficiente de difusión (D_G) para el soluto en el gas acarreador, entre más bajo es mejor y esto puede lograrse utilizando gases acarreadores con alta masa molecular.

$$B = 2D_G \quad (2.5)$$

- Transferencia de masa (C). Este término depende de los valores de C_S y C_M mencionados anteriormente.

$$C_S = \frac{2kd_f^2}{3(1+k)^2D_S} \quad (2.6)$$

$$C_M = \frac{(1+6k+11k^2)r_c^2}{24(1+k)^2D_G} \quad (2.7)$$

donde d_f es el promedio del grosor de la fase estacionaria, D_S es el coeficiente de difusión del soluto en la fase estacionaria y r_c es el radio de la columna. El factor de retención, k , es la relación de la cantidad de soluto (W_A) entre la fase estacionaria ($W_A)_S$ y la fase móvil ($W_A)_M$ y está dado por la expresión:

$$k = \frac{(W_A)_S}{(W_A)_M} \quad (2.8)$$

2.5. Diseño experimental

El diseño de experimentos es el proceso de planeación con el fin de recopilar datos significativos analizables con métodos estadísticos y que desemboquen en conclusiones válidas y objetivas. A través de esta herramienta es posible lograr mejoras en el rendimiento de procesos y reducir la variabilidad, el tiempo y los costos operativos. Es necesaria la realización de réplicas, aleatorización del diseño y la formación de bloques (Montgomery, 2004).

El diseño experimental factorial parte de tres supuestos:

- Los factores pueden ser fijos, aleatorios o mixtos.
- Los diseños son completamente aleatorizados, al igual que en cualquier diseño experimental que se pretenda implementar.
- Se satisfacen los supuestos de normalidad usuales.

En esta tesis, se empleó el diseño factorial 2^3 , es decir tres factores con dos niveles (alto y bajo) y su representación geométrica es un cubo, donde se refleja el comportamiento para las ocho combinaciones posibles del diseño (Fig. 2.4). Este diseño permite estudiar el efecto conjunto de los factores sobre la respuesta de los analitos y de esta manera, encontrar las condiciones óptimas de operación del sistema para la extracción.

Las ocho corridas pueden enlistarse en forma de matriz con notaciones diferentes como se observa en la Tabla 2.4.

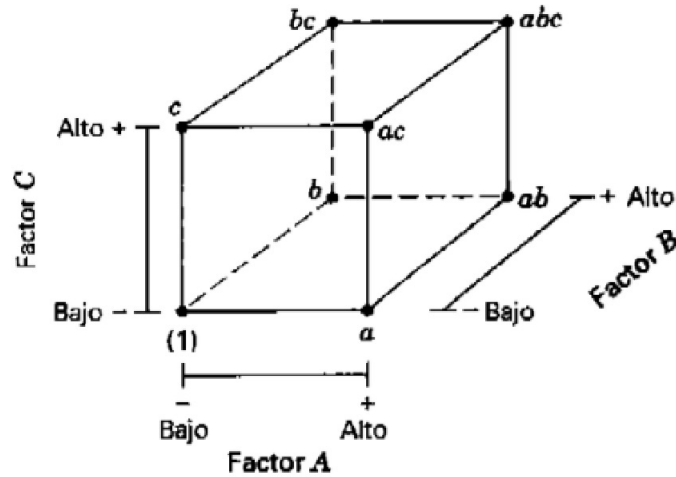


Figura 2.4: Diseño factorial 2^3

Hay siete grados de libertad en este tipo de diseño factorial; tres corresponden a los efectos de cada factor por separado y los cuatro restantes pertenecen a los efectos asociados con interacciones, por un lado, las tres combinaciones posibles de parejas de factores y uno más a la triple interacción.

Tabla 2.4: Matriz de diseño factorial 2^3 con notación geométrica, etiquetas y por 0 y 1 (Montgomery, 2004).

Corrida	A	B	C	Etiquetas	A	B	C
1	-	-	-	(1)	0	0	0
2	+	-	-	a	1	0	0
3	-	+	-	b	0	1	0
4	+	+	-	ab	1	1	0
5	-	-	+	c	0	0	1
6	+	-	+	ac	1	0	1
7	-	+	+	bc	0	1	1
8	+	+	+	abc	1	1	1

Para evaluar la significación de los efectos existen varios métodos, entre ellos se encuentra el análisis de varianza (*ANOVA*, por sus siglas en inglés) que permite probar hipótesis acerca de la igualdad de los efectos de los tratamientos.

Los datos se resumen en una tabla del análisis de varianza que incluye la suma de cuadrados, los grados de libertad y el cuadrado medio (cociente entre la suma de cuadrados y los grados de libertad) para cada variable y las interacciones correspondientes, el error y el total del modelo.

“Suponiendo que el modelo es adecuado y los términos del error tienen una distribución normal e independiente con varianza σ^2 constante, entonces los cuadrados medios se distribuirán como F ” (Montgomery, 2004), de esta manera se pueden identificar los efectos significativos.

Según Montgomery (2004), el procedimiento adecuado para llevar a cabo el análisis de un diseño factorial debe ser:

1. Estimar los efectos de los factores
2. Formar el modelo inicial
3. Realizar las pruebas estadísticas
4. Refinar el modelo
5. Analizar los residuales
6. Interpretar los resultados

2.6. Resumen de los fundamentos

La selectividad y la precisión son medidas altamente relevantes para el establecimiento de criterios de calidad analítica. En el caso de esta investigación, se descartaron algunos compuestos de la estandarización del método justamente por inconvenientes de selectividad y precisión, reduciendo los analitos finalmente a 11 plaguicidas organoclorados (ver Anexo B).

La selectividad se define como la habilidad para determinar inequívocamente un analito en presencia de otros compuestos que se espera estén en la muestra. Mientras que la precisión de un método analítico, expresa la cercanía o nivel de dispersión de los datos con respecto a la media (Miller y Miller, 2010).

En ese caso, aquellos compuestos con recobros superiores a 120 % y/o coeficiente de variación mayor a 20 % fueron excluidos del análisis.

Capítulo 3

Metodología

3.1. Reactivos y equipos

- 16 Plaguicidas organoclorados (Chem Service Inc.)
- Diclorometano grado HPLC (Honeywell)
- Ultrasonido (Wise Clean WUC-D06H)
- Evaporador rotatorio al vacío, coloquialmente rota-evaporador (Büchi R-124)
- Estándar interno bromo-2-nitrobenceno (Chem Service Inc.)
- Cromatógrafo de gases acoplado a espectrómetro de masas cuadrupolo simple (Agilent 6890/5973N)
- Helio 99.998 % (Grupo Infra)
- Columna capilar DB-35MS 60 m x 0.25 mm x 0.25 μm (Agilent)

3.2. Muestreadores pasivos

Los muestreadores empleados en este estudio corresponden a TE-200 PAS (Tisch Environment) (Fig. 3.1).

La descripción de este tipo de muestreadores fue realizada en la sección 2.1 y consiste básicamente en dos cámaras de acero inoxidable que contienen una rejilla sobre la cual se soporta la espuma de poliuretano. Estas espumas se adquirieron con características establecidas descritas en la sección 2.1.1 y no fueron evaluadas durante el periodo de muestreo en este estudio. Sin embargo, se confirmaron las dimensiones y la masa de algunas de ellas.

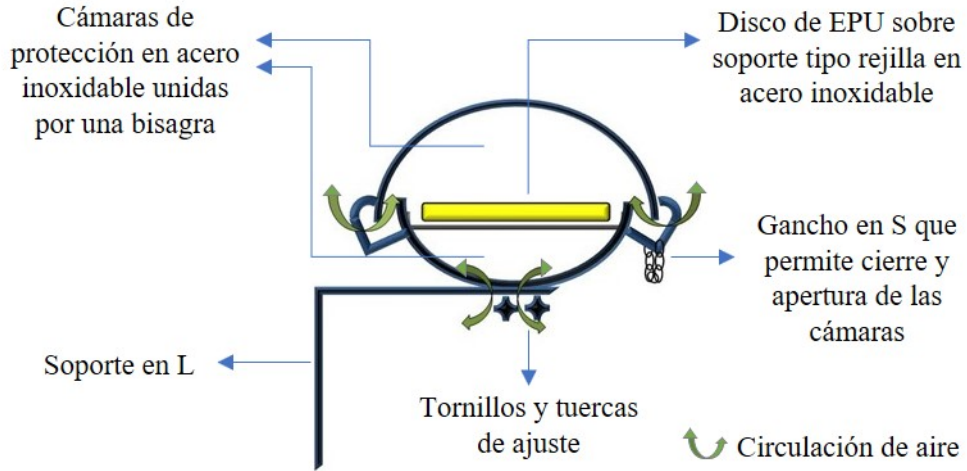


Figura 3.1: Muestreador TE-200 PAS (Environment Canada)

3.3. Muestreo

Los sitios de muestreo se fijaron de acuerdo con la Red Universitaria de Observatorios Atmosféricos (RUOA) del Centro de Ciencias de la Atmósfera de la Universidad Nacional Autónoma de México. Tales puntos e imágenes del sitio se muestran en la Figura 3.2 y en el Anexo C, respectivamente.

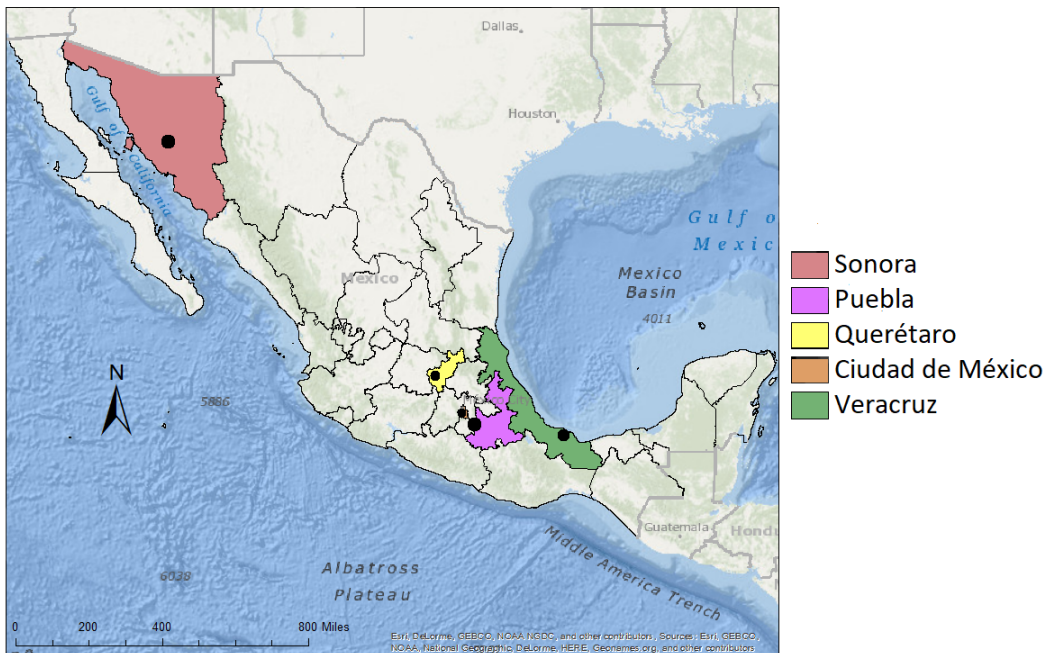


Figura 3.2: Sitios de muestreo. Norte: Hermosillo y Querétaro son zonas urbanas. Centro: Ciudad de México, densamente poblado y Altzomoni, reserva natural de altura. Este: Los Tuxtlas, área natural protegida cercana al nivel del mar. Una descripción detallada se menciona más adelante.

El muestreo se llevó a cabo durante dos años consecutivos comenzando en abril-mayo de 2014; con la finalidad de coincidir con los períodos de siembra y recolecta que, a su vez, dependen de las temporadas estacionales en México. Para esto, se realizó un análisis basado en los principales cultivos cíclicos a nivel nacional, que corresponden a maíz, sorgo, jitomate, chile verde y papa durante las temporadas otoño-invierno, primavera-verano establecidas por SAGARPA (Secretaría de Agricultura, Ganadería, Desarrollo Rural, Pesca y Alimentación) en cuya base de datos (Secretaría de Agricultura Ganadería Desarrollo Rural Pesca y Alimentación, 2013) se observa una mayor producción y siembra/cosecha en general durante el periodo de primavera-verano; el cual se asocia con el empleo de fertilizantes y plaguicidas. Se identifica como el período determinante para la instalación de los muestreadores. De esta manera, los períodos de muestreo fueron de tres meses (aproximadamente 90 días) (Gioia *et al.*, 2007; Ornellas-Meire *et al.*, 2012; Melymuk *et al.*, 2014). En el Anexo D se describen las fechas de recolección e instalación de nueva EPU por sitio.

En todos los sitios se instalaron tres muestreadores, excepto en Los Tuxtlas donde fueron solamente dos, por problemas de logística para la instalación del tercero. Igualmente, el primer período de muestreo consistió en la recolección por duplicado de Los Tuxtlas, Altzomoni y Juriquilla.

La recolección de las muestras en los sitios distantes de la Universidad, se realizó con el apoyo de personal disponible en las estaciones. En Hermosillo el cambio de las EPU se realizó con colaboración del Dr. Martín Valencia y el Dr. Rafael del Río Salas y en Los Tuxtlas se recibió el apoyo de la B. Rosamond Coates de la Estación Meteorológica y del Ing. Héctor Soto de la Red Universitaria de Observatorios Atmosféricos (RUOA) de la Universidad Nacional Autónoma de México. Para estos casos, se diseñó un manual sobre el proceso de instalación, recolección, almacenamiento y cambio de discos de EPU con muestras (Anexo E).

La información detallada sobre cada sitio de muestreo se describe a continuación:

- Los Tuxtlas, Veracruz. Coordenadas 95°0.9'O - 18°34'N.

Área natural protegida perteneciente al Instituto de Biología de la UNAM. “La Estación se localiza a 30 km al noreste del poblado de Catemaco (Veracruz) sobre la carretera Catemaco-Montepío, incluyendo un camino de terracería desde Sontecomapan (12 km). Cubre una superficie total de 644 hectáreas, localizadas al oriente del Volcán de San Martín Tuxtla con un rango altitudinal de 150 msnm a 700 msnm. La región de Los Tuxtlas, que siguiendo el contorno de la costa ocupa una extensión aproximadamente de 90 km de largo por 50 km de ancho, está casi totalmente cubierta por depósitos piroclásticos y derrames de lava, en la cual aparecen esporádicamente ventanas de sedimentos marinos del Terciario. Se localiza entre las grandes zonas aluviales formados por las cuencas de los ríos Papaloapan y Coatzacoalcos. Es una gran llanura con abundantes pantanos, sobre todo hacia la vertiente sur, donde se localiza la Laguna Ostión. Topográficamente, la región de Los Tuxtlas es notablemente accidentada. Las elevaciones originadas por las emisiones volcánicas son el Volcán de San Martín con una altura de 1700 m; la Sierra de Santa Marta con 1650 m; el Volcán de San Martín Pajapan con 1145 m; el Campanario con 1180 m; el Vigía de Santiago Tuxtla con 800 m; el cerro de Cintepec con 670 m y el Cerro del Vigía dentro de los terrenos de la Estación con una altura de 530 m” (Instituto de Biología. Universidad Nacional Autónoma de México, 2019).

“El clima en el área de la Estación es cálido-húmedo. Basado en los datos recopilados de

cinco años (1997-2001) en la Estación, el promedio de la temperatura máxima es 27.3 °C y la mínima es de 21.5 °C, con una precipitación anual de más de 4500 mm. Aún cuando llueve todo el año, hay una época de “lluvias” que va de junio a febrero y una época de “secas” de marzo a mayo. El mes más seco generalmente es el de mayo y los más lluviosos comúnmente son agosto, septiembre, octubre y noviembre. Existen variaciones anuales en la precipitación total. De septiembre a febrero el área es afectada por el desplazamiento de masas de aire frío y húmedo provenientes del norte. Los vientos húmedos resultantes de este fenómeno son conocidos localmente como “nortes”. Estos vientos aportan cerca del 15 % de la precipitación promedio anual y se desplazan a velocidades de hasta 100 km por hora, produciendo descensos graduales en la temperatura ambiental llegando hasta los 10 °C en algunos días de invierno”. (Instituto de Biología, Universidad Nacional Autónoma de México, 2019).

El poblado de Catemaco cuenta con 48,593 habitantes (Instituto Nacional de Estadística y Geografía, 2010).

- Juriquilla. Querétaro. Coordenadas 100°26'48.81"O - 20°42'11"N.

La ciudad está localizada a 1946 m de altura. Es una zona urbana ubicada al norte de la ciudad de Santiago de Querétaro en el Estado de Querétaro. La extensión territorial de la ciudad es de 690 km² y está conformado por lomas, sierras y llanuras. La Estación se encuentra en la Unidad Multidisciplinaria de Docencia e Investigación de la Facultad de Ciencias de la UNAM.

La temperatura máxima promedio anual es de 26 °C y la promedio anual es 17.6 °C. El clima es templado semiseco, con verano cálido y una precipitación promedio anual de 555 mm (RUOA, 2019).

La población en Juriquilla corresponde a 13,309 habitantes (Instituto Nacional de Estadística y Geografía, 2010).

- Hermosillo, Sonora. Coordenadas 29°4'53.0394"N - 110°58'14.16"O.

Estación Regional del Noroeste (ERNO) del Instituto de Geología de la UNAM. Ubicado en el Campus de la Universidad de Sonora. Hermosillo es una ciudad con una extensión de 14,880 km² y una altitud de la estación de 154 msnm.

El clima es desértico cálido con una temperatura anual media de 25 °C. Llueve principalmente durante el monzón, que ocurre entre julio y septiembre, mayormente en forma de chubascos que generalmente causan truenos. El invierno (entre diciembre y febrero) es agradable, con noches frescas y días tibios; no escarcha ni nieve. En los meses de enero y diciembre pueden presentarse algunas nieblas. Basado en Instituto de Geología (2016).

La población total estimada es de 784,342 habitantes (Instituto Nacional de Estadística y Geografía, 2010).

- Altzomoni, Puebla-Estado de México. Coordenadas 19°7'7.32"N - 98°39'18.7194"O.

Está localizada a 4000 m de altura. Se trata de una estación que opera sobre el cerro Altzomoni, en las faldas del volcán Iztaccíhuatl, dentro del Parque Nacional Izta-Popo, el cual es un área natural protegida que cuenta con glaciares, zonas boscosas y de pastizales (pradera); siendo predominante la primera. Esta zona de 100 km aproximadamente, separa Puebla y

el Estado de México y se localiza en la parte centro-oriental del eje Neovolcánico (Comisión Nacional de Áreas Naturales Protegidas, 2019).

El clima de la zona en general es templado subhúmedo con lluvias en verano y temperatura media entre los 10 °C y 16 °C con precipitaciones entre 500 mm y 1500 mm. Mientras que en los volcanes es polar. Tomado de Centro Nacional de Prevención de Desastres (2019) y Comisión Nacional de Áreas Naturales Protegidas (2019).

Las poblaciones más cercanas corresponden a la zona de Chalco e Ixtapaluca (Estado de México) con 310,130 y 467,361 habitantes, respectivamente y la Ciudad de México con 8,851,080 habitantes (Instituto Nacional de Estadística y Geografía, 2010).

- Centro de Ciencias de la Atmósfera, Ciudad de México. Coordenadas 19°19'60"N - 99°9'59"O.

El Centro de Ciencias de la Atmósfera es una institución vinculada con la UNAM, ubicado en la Ciudad Universitaria, Coyoacán, Ciudad de México. La estación está a una altitud de 2280 msnm. Coyoacán, un territorio mayoritariamente plano, se encuentra dentro de la subprovincia Lagos y Volcanes del Anáhuac de la provincia fisiográfica del Eje Neovolcánico. La superficie donde se localiza el Centro corresponde a la meseta basáltica. Los bosques y la variedad de coníferas que caracterizaban el paisaje de Coyoacán, han sido sustituidos paulatinamente por el avance de la mancha urbana, llevando a la deforestación y al agotamiento del suelo. Gradualmente se han cultivado bosques artificiales de eucaliptos, pirules, casuarinas, entre otros, en cerros que originalmente carecían de vegetación y en áreas naturales extintas.

La Ciudad de México posee climas que van desde el templado hasta el frío húmedo. La zona urbana presenta un clima templado lluvioso, 16.6 °C de temperatura media, con máximas superiores a 28 °C en ciertos días del final de la primavera; en algunos días del invierno las temperaturas bajan a 0 °C en el centro histórico de la ciudad, a -1 °C en la UNAM y a -5 °C en zonas periféricas. La temporada húmeda abarca de mayo a noviembre, siendo mayor la pluviosidad entre los meses de junio y agosto.

La población corresponde a 8,851,080 personas en la ciudad y en la Alcaldía Coyoacán 620,416 personas (Secretaría de Desarrollo Social, 2015).

3.4. Extracción con y sin celda

Como parte de las pruebas preliminares se llevó a cabo una extracción por ultrasonido empleando matraces bola de 250 mL y la celda de vidrio, con el fin de comparar la eficiencia en ambos casos.

3.5. Evaluación del número de extracciones

Considerando que la concentración de plaguicidas organoclorados en fase gaseosa es alrededor de 4 pg m^{-3} (Estellano *et al.*, 2008; Ornellas-Meire *et al.*, 2012; Harner *et al.*, 2013) y un volumen de aire de $5 \text{ m}^3 \text{ día}^{-1}$, se fortificaron 2 discos de espuma de poliuretano de 2.5 cm x 7 cm con una disolución

de 16 plaguicidas organoclorados a una concentración 10 veces superior al valor reportado. Es decir, 40 ng contenidos en 150 μL . De esta disolución llamada “de fortificación” se prepararon 2 mL. Los analitos estuvieron en contacto con las espumas de poliuretano (la matriz) durante 48 horas antes de que fueran extraídos.

El proceso de fortificación consistió en colocar los discos sobre un trozo de aluminio previamente horneado y limpio con diclorometano. Se tomó la cantidad de disolución con la jeringa y se adicionó gota a gota sobre el disco con precaución de impregnar todas las zonas. Posteriormente, con la ayuda de pinzas previamente lavadas con disolvente, se introdujo en la celda de vidrio completamente armada y se cubrieron la uniones con teflón. Se dejaron en refrigeración durante 24 horas y minutos antes de la extracción, se dejaron alcanzar la temperatura ambiente del laboratorio.

La extracción se llevó a cabo en un matraz de 250 mL empleando 100 mL diclorometano (por extracción) conectado a un sistema de reflujo; asistido por ultrasonido bajo las siguientes condiciones: temperatura, 60 °C; potencia, 100% y 30 minutos. Posteriormente, se redujeron en el “rota-evaporador” hasta aproximadamente 1 mL; se adicionó el estándar interno (1-bromo-2-nitrobenceno) y se aforó a 1 mL para el análisis por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (CG-EM) en ionización electrónica. Se evaluaron el número de extracciones de una a tres veces colectándolas por separado.

3.6. Extracción en celda de vidrio asistida por ultrasonido

El proceso de extracción consiste en una celda de vidrio de aproximadamente 100 mL en la que se pone la muestra, en este caso, la espuma de poliuretano completa. La celda tiene un desprendimiento inferior acoplado a un filtro y a una válvula de contención giratoria. En su exterior está recubierta por una chaqueta protectora, cuya finalidad es proteger el extracto en caso de fisura en la celda. En la parte superior la celda tiene un cuello que la conecta a un refrigerante para el reflujo del disolvente y evitar su pérdida (Fig. 3.3).

En cada extracción se usaron 50 mL de diclorometano. Dicha cantidad es la mínima necesaria para impregnar la espuma.

El extracto se colectó en matraces redondos y se redujo su volumen en un “rota-evaporador” hasta una cantidad inferior a 1 mL.

3.7. Análisis instrumental

Las condiciones por CG-EM fueron: columna capilar DB-35MS (60 m, 0.25 mm, 0.25 μm), temperatura inicial 40 °C; incremento 50 °C min^{-1} hasta 110 °C; incremento 5 °C min^{-1} hasta 303 °C; incremento 20 °C min^{-1} hasta 335 °C por 25 min. Tiempo total 65.6 min. El gas acarreador fue helio (99.9998%), 1 mL min^{-1} , Scan 35 uma - 700 uma, modo ionización química negativa.

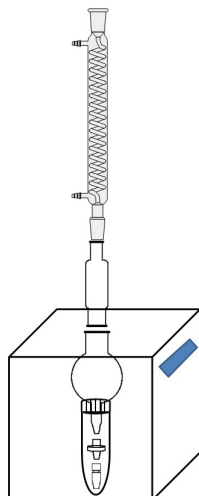


Figura 3.3: Celda de extracción

3.8. Diseño experimental factorial 2^3 centrado

Con el fin de establecer las mejores condiciones de extracción de los analitos retenidos en la espuma, se implementó un diseño factorial 2^3 centrado, que permite observar la distribución de la función de deseabilidad para cada variable y la interacción entre las mismas.

El modelo para ajustar los resultados experimentales es determinado por la función de deseabilidad (DF), definido como:

$$DF = X_1T + X_2t + X_3P + X_4Tt + X_5TP + X_6tP + X_7TtP \quad (3.1)$$

donde X_i corresponde a los coeficientes para la magnitud de cada efecto. Un valor positivo significa un incremento en la función de deseabilidad y, como resultado, un aumento de la respuesta. Es decir, da un mayor valor de los recobros para cada analito.

Las variables bajo estudio fueron: temperatura, T (50, 70 °C), tiempo, t (20, 40 min) y potencia de ultrasonido, P (40, 80 %), en condiciones altas y bajas y triplicado del punto central (60 °C, 30 min y 60 %).

En total fueron 9 experimentos por triplicado, es decir 8 por las combinaciones del diseño factorial 2^3 y uno más que corresponde al centro y se presentan en la Tabla 3.1, realizados completamente al azar.

El objetivo de adicionar el punto central fue detectar alguna posible curvatura en la distribución de la respuesta.

Tabla 3.1: Condiciones diseño experimental

Corrida	Temperatura (°C)	Potencia (%)	Tiempo (min)
1	50	40	20
2	70	40	20
3	50	80	20
4	70	80	20
5	50	40	40
6	70	40	40
7	50	80	40
8	70	80	40
9	60	60	30

El procedimiento consistió en cortar 9 discos de poliuretano en 4 secciones, se adicionaron por separado 3 partes con 40 ng de 18 compuestos organoclorados; la última sección del disco corresponde al blanco de extracción por condición. Posteriormente, se extrajeron con 50 mL de diclorometano, 2 veces, se colectaron los extractos y se redujeron en rota-evaporador. Luego, se adicionó estándar interno y se aforaron a 1 mL.

Con la información obtenida del diseño de experimentos se realizaron los diagramas de superficie de respuesta, obteniendo las mejores condiciones para la extracción de las muestras.

3.9. Estandarización del método

El procedimiento de extracción adecuado fue empleado para el ajuste del método con la preparación de las curvas de calibración instrumental y del método, aplicando un modelo de regresión ponderado debido a la heterocedasticidad de las varianzas.

3.9.1. Análisis cualitativo

La detección y determinación de plaguicidas organoclorados inició con el establecimiento del método de análisis en el cromatógrafo de gases Agilent 6890 acoplado a un espectrómetro de masas Agilent 5973N en modo ionización negativa para el análisis completo.

Se inyectó una disolución de 16 compuestos OCIs y el estándar interno en modo “*Scan*” completo (35 - 700 uma) para identificarlos por su espectro de masas y tiempo de retención relativo. Con base en esta información, se creó el método en modo “*SIM*”.

3.9.2. Análisis cuantitativo

Se construyeron dos curvas de calibración: una instrumental inyectada por triplicado y una del método preparada por triplicado, teniendo en cuenta las mejores condiciones de extracción obtenidas en la sección anterior. Las dos fueron preparadas a partir de las mismas disoluciones madre de acuerdo con la Figura 3.4.

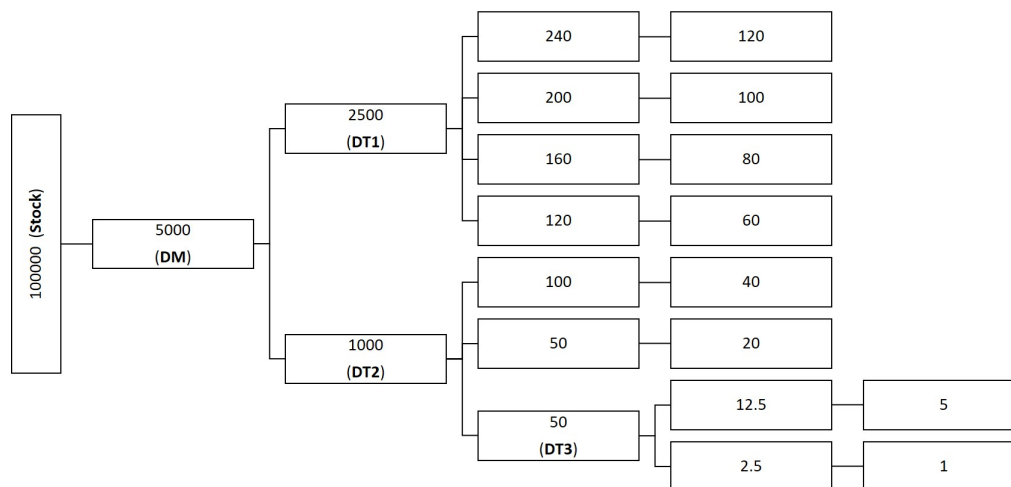


Figura 3.4: Esquema de preparación de las curvas de calibración (ng mL^{-1})

Curva de calibración instrumental

Para la preparación de la curva de calibración instrumental se tomaron las cantidades necesarias y se adicionaron $50 \mu\text{L}$ de bromo-2-nitrobenceno de una disolución de 1200 ng mL^{-1} (Br2NB, nombre dado al estándar interno) y se aforaron a 1 mL .

Curva de calibración del método

La curva de calibración del método fue preparada por triplicado en espumas sin muestrear. Para cada curva se tomó $1/4$ del tamaño estándar de la espuma de poliuretano, se adicionaron con $400 \mu\text{L}$ de cada disolución y posteriormente, se extrajeron con las mejores condiciones obtenidas del diseño experimental. Cada extracto redujo su volumen en el “rota-evaporador”, se adicionó Br2NB y se aforó a 1 mL ; $1/4$ de espuma no adicionada se tomó como blanco y se extrajo en las mismas condiciones junto con cada punto de la curva de calibración.

3.9.3. Comparación con extracción tradicional (Soxhlet)

Soxhlet es el método tradicional de extracción de muestras colectadas en espuma de poliuretano, como lo señala el Método TO-10A de la Agencia de Protección Ambiental de los EEUU (U. S. Environmental Protection Agency, 1999).

Esta metodología de extracción fue empleada para evaluar la eficiencia del método, comparando los recobros de ambos sistemas de extracción.

Se adicionaron 4 espumas con 50 ng de plaguicidas organoclorados y se extrajeron por separado, 2 por Soxhlet con 300 mL de diclorometano durante 24 horas (3-4 ciclos por hora) y las otras 2 por ultrasonido con las condiciones previamente establecidas.

3.9.4. Extracción de espumas semirreales

Debido a que no se encuentra material de referencia certificado para este tipo de muestras, se tomaron espumas muestreadas por 90 días y previamente extraídas, a las cuales se les llamó "semirreales" por contener parte de la matriz a evaluar y se adicionaron con 104 ng de plaguicidas organoclorados, este procedimiento se realizó por triplicado y una espuma adicional como blanco. Posteriormente, se extrajeron por ultrasonido con las mejores condiciones y se obtuvieron las eficiencias del proceso.

3.10. Recolección y tratamiento de muestra

Las muestras fueron colectadas tras 90 días de exposición aproximadamente, se dispusieron en frascos de vidrio recubiertos con aluminio que previamente fueron acondicionados por temperatura y lavados de disolvente. La recolección de material se acompañó con un blanco de campo y transporte que consistió en una espuma tratada en las mismas condiciones y se dejó en exposición durante la limpieza del muestreador y el cambio de las espumas en cada muestreo. Adicionalmente, se colocó al interior del muestreador durante 1 min. Se obtuvo un blanco por cada periodo y sitio de estudio. Las muestras y los blancos se dejaron en refrigeración a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ hasta el momento de la extracción.

Para la extracción se colocaron las tres espumas correspondientes al muestreo y el blanco en el sistema de extracción asistida por ultrasonido por separado y de manera simultánea. En este caso se realizó prefiltración debido al contenido de polvo en las muestras, para lo cual se utilizó un matraz Kitasato y un embudo Buchner con un filtro de $0.45\text{ }\mu\text{m}$. Luego de la reducción de volumen en el "rota-evaporador", se acopló el filtro de $0.22\text{ }\mu\text{m}$ a una jeringa de vidrio por donde se hizo pasar la muestra, se colectó en un matraz aforado de 1 mL, se adicionaron $50\text{ }\mu\text{L}$ de Br2NB y se aforó a 1 mL con diclorometano para finalmente inyectar en el equipo cada muestra.

Se calcularon los coeficientes de variación intra-sitio comparando el promedio de cada compuesto determinado por muestreador-sitio-temporada.

3.11. Materia orgánica extraíble (MOE)

La prueba gravimétrica para la determinación de materia orgánica en los extractos obtenidos por ultrasonido consiste en determinar la masa seca pesando un vial vacío y posteriormente con $100 \mu L^{-1}$ de extracto secado previamente con una corriente suave de nitrógeno. Para reportar los resultados en términos comparables, se supuso un volumen de aire de $5 m^3$ por día, de acuerdo con los promedios para México obtenidos por Alegria *et al.* (2008) y Wong *et al.* (2009).

El cálculo de la MOE se realizó de acuerdo con la ecuación:

$$MOE(\mu g m^{-3}) = \frac{m_{vial + 100 \mu L \text{ extracto seco}} - m_{vial} - m_{blanco}}{5 m^3 \text{ día}^{-1} \times \text{días muestreados}} \times 1000 \quad (3.2)$$

Capítulo 4

Resultados y discusión

4.1. Extracción con celda y número de extracciones

Los resultados preliminares mostraron que el uso de la celda de vidrio patentada por Amador-Muñoz *et al.* (2014) y modificada al tamaño de las espumas, mejora las recuperaciones de los analitos, excepto para el endrin aldehído (Fig. 4.1). Adicionalmente, la variación también se disminuye empleando la celda de vidrio en la mayoría de los casos. La Figura 4.2 evidencia que dos extracciones son suficientes para la gran mayoría de compuestos. Algunas imágenes del proceso de extracción en el laboratorio se observan en el Anexo C.

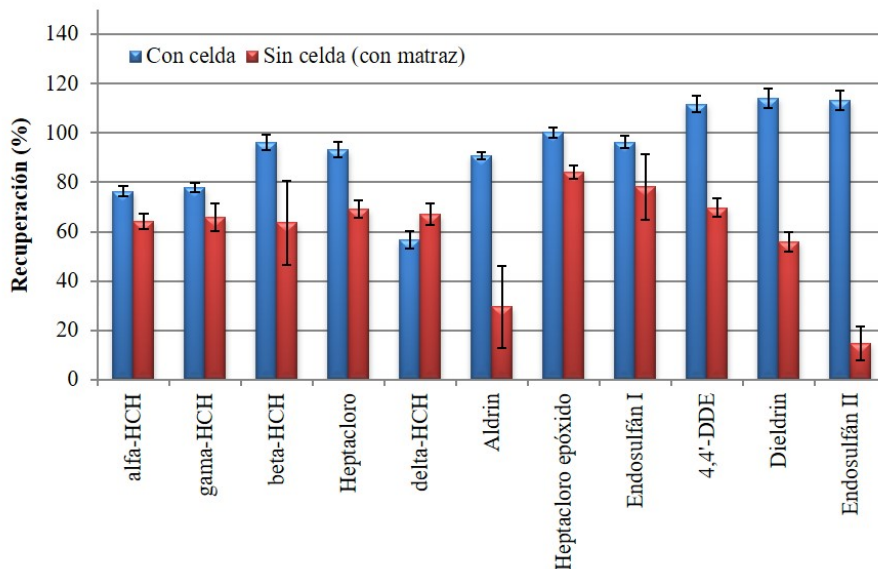


Figura 4.1: Comparación de recuperaciones del proceso de extracción de plaguicidas organoclorados asistida por ultrasonido empleando matraz (rojo) y celda de vidrio (azul) (N=2).

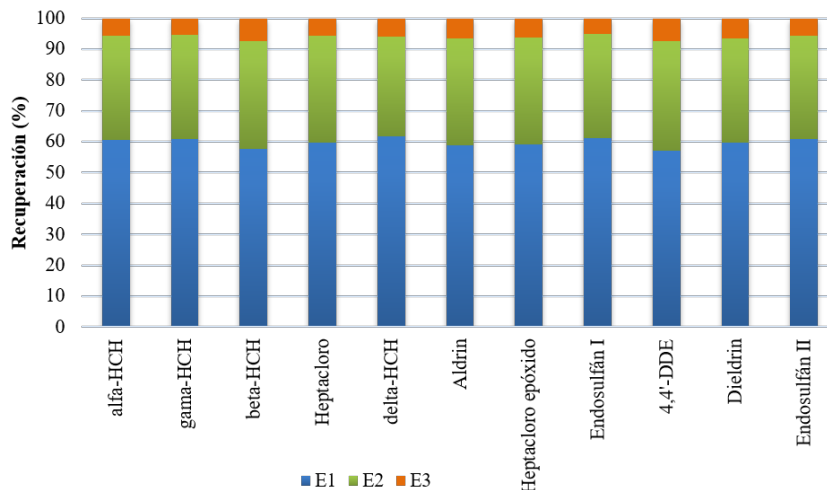


Figura 4.2: Tres extracciones consecutivas de plaguicidas organoclorados colectadas por separado

4.2. Diseño experimental factorial 2^3 centrado

De acuerdo con el diseño experimental planteado, el modelo está definido por la ecuación:

$$Recobro = Constante + X_1T + X_2t + X_3P + X_4Tt + X_5TP + X_6tP + X_7TtP \quad (4.1)$$

donde X_i corresponde a los coeficientes por compuesto que explican el modelo, con base en las estimaciones de los efectos de las variables T-Temperatura, t-tiempo, P-Potencia y el efecto de las interacciones Tt-Temperatura-tiempo; TP-Temperatura-Potencia; tP-tiempo-Potencia y la triple interacción TtP-Temperatura-tiempo-Potencia para cada uno de los analitos.

Los diagramas de Pareto (Anexo F) indican los efectos significativamente diferentes de cero con un nivel de confianza de 95 % ($p < 0.05$). Los valores de los efectos obtenidos a partir del análisis de varianzas (ANOVA, en inglés) del modelo por compuesto se observan en la Tabla 4.1, el signo que acompaña al valor tiene que ver con la influencia de la variable en los recobros de cada compuesto.

El efecto significativo de las variables sobre los recobros se señala en rojo ($p < 0.05$), como resultado del análisis de varianzas. En todos los casos, el modelo aditivo propuesto explica correctamente todas las diferencias entre las medias de las variables y sus correspondientes interacciones (*lack-of-fit*, $p < 0.01$) y los residuales tienen distribución normal (W , $p > 0.05$).

Endrin, endrin aldehído, 4,4'-DDT, 4,4'-DDD y endosulfán sulfato fueron excluidos del análisis debido a que la variabilidad entre las extracciones de una misma condición fueron mayores al 20 % o bien, carecen de selectividad (recobros superiores a 120 %), establecidos como criterios de calidad analítica. Por tanto, en adelante se estudian los 11 plaguicidas organoclorados de los que se obtuvieron resultados congruentes (DE 0.01-0.17; CV < 15 % a 40 pg). En particular, el 4,4'-DDT y 4,4'-DDD tienen un factor de respuesta menor en comparación con los demás analitos.

Tabla 4.1: Estimación de los efectos de las variables y sus interacciones del diseño de experimentos factorial 2^3

#	Compuesto	T	P	t	TP	Tt	Pt	TPt	r^2
1	alfa-HCH	-6.1	5.7	-9.2	12.2	2.4	11.5	12.6	0.77
2	gamma-HCH	-7.0	4.9	-10.7	12.3	2.8	11.7	12.4	0.78
3	beta-HCH	-7.0	5.2	-12.4	13.3	2.1	12.0	13.3	0.89
4	Heptacloro	-8.4	4.7	-11.7	13.1	4.0	10.8	12.2	0.82
5	delta-HCH	-7.5	2.1	-14.6	12.7	7.7	14.4	9.1	0.89
6	Aldrin	-5.8	6.7	-8.6	14.6	3.6	12.5	14.0	0.80
7	Heptacloro epóxido	-8.3	5.1	-12.4	15.1	3.1	12.3	13.8	0.84
8	Endosulfán I	-8.0	3.9	-13.5	16.1	4.1	13.1	12.7	0.78
9	4,4'-DDE	-3.9	6.7	-8.9	16.2	4.7	12.8	15.3	0.78
10	Dieldrin	-10.6	3.0	-16.1	16.0	2.0	11.5	13.6	0.86
11	Endosulfán II	-10.0	1.7	-18.3	17.2	3.3	12.7	12.9	0.93

T-Temperatura; P-Potencia; t-tiempo; TP-Interacción temperatura-potencia; Tt-Interacción temperatura-tiempo; Pt-Interacción potencia-tiempo; TPt-Interacción temperatura-potencia-tiempo

El ajuste del modelo se encuentra entre 68 % (alfa-HCH) y 90 % (endosulfán II) con un coeficiente de determinación (r^2) que oscila entre 0.77 (alfa-HCH) y 0.93 (endosulfán II).

Para los 11 analitos que se estudiaron, el tiempo tuvo una incidencia negativa significativa sobre los recobros, es decir, aumentar el proceso de 20 min a 40 min ocasiona reducción en la recuperación y esto puede atribuirse a la degradación de los compuestos por ultrasonido por largo tiempo de exposición (Pankow, 1989).

El incremento en la temperatura tiene un efecto negativo sobre los recobros, siendo la mayoría significativos y esto se atribuye a que el aumento de temperatura puede contribuir a la evaporación de los analitos (Cliath y Spencer, 1972).

Por su parte, la potencia de ultrasonido, por separado, no es significativa para la mayoría de los compuestos en estudio, debido probablemente a que la energía del ultrasonido supera la interacción EPU-OCP (Pankow, 1989).

Las interacciones temperatura-potencia y potencia-tiempo son las de mayor importancia en términos de los recobros.

Los diagramas de superficie (Fig. 4.3) ilustran las mejores condiciones de extracción que deben emplearse para lograr la mayor recuperación de los compuestos OCI de las EPU. Coinciden con la interpretación previa de las funciones individuales de deseabilidad. El color rojo señala la zona con los mayores recobros en términos de dos variables de estudio para la mayoría de los analitos.

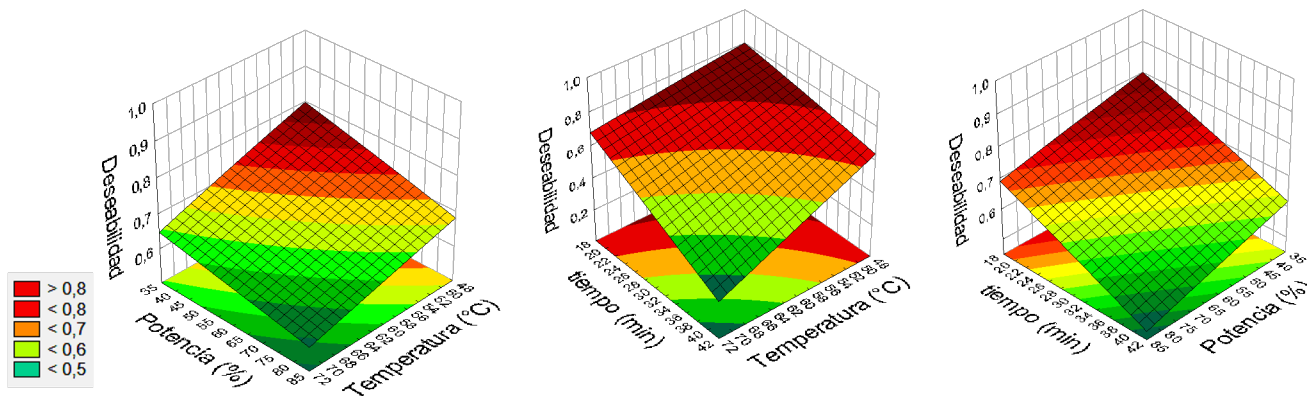


Figura 4.3: Diagramas de superficie de respuesta de la función de recobro del diseño experimental 2^3 para 11 plaguicidas organoclorados: a) temperatura *vs.* potencia; b) temperatura *vs.* tiempo; c) potencia *vs.* tiempo

Para el análisis se consideraron los recobros promedio de cada compuesto derivado de las tres variables y sus interacciones. Este resultado sugiere que las mejores condiciones de extracción son 50 °C, 20 min, 40 % potencia.

4.3. Análisis cualitativo

La Figura 4.4 muestra el cromatograma del punto más alto de la curva de calibración (120 ng mL⁻¹).

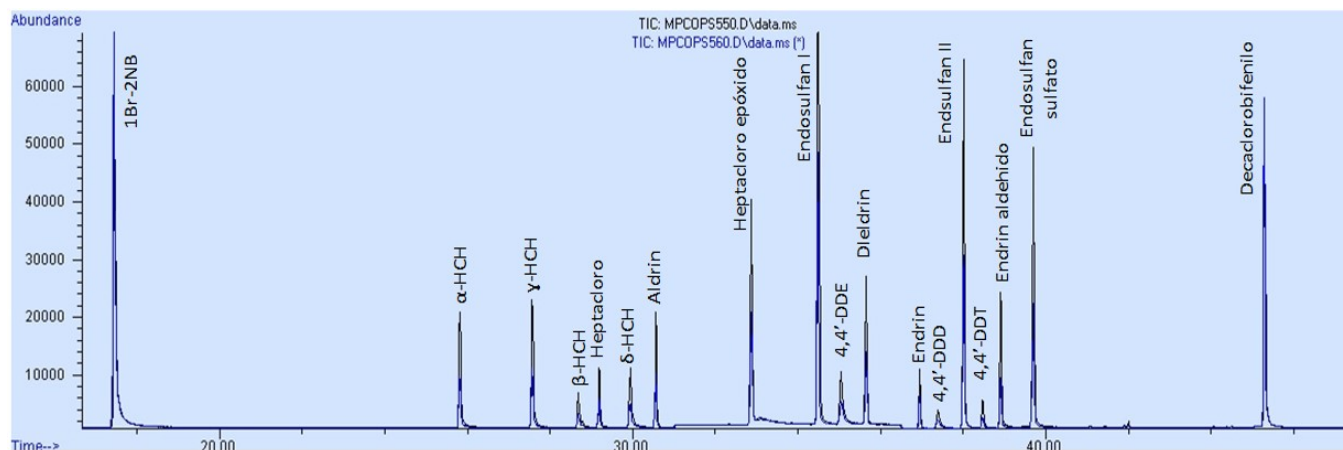


Figura 4.4: Cromatograma de 16 plaguicidas organoclorados (120 ng mL⁻¹) y estándar interno Bromo-2-nitrobenceno analizados en CG-EM (Agilent 6890/5973N) con una columna capilar DB-35MS 60 m x 0.25 mm x 0.25 μm (Agilent)

El tiempo de retención relativo al Br2NB (t_{rr}), el ión principal (más abundante) y cuantificadores (identificadores) para cada analito y del estándar interno, se relacionan en la Tabla 4.2.

Estos iones se escogen de acuerdo con el espectro de masas de cada analito, donde la relación masa/carga (m/z) y la abundancia definen la construcción del método de cuantificación en el software. La Figura 4.5 muestra un ejemplo del espectro de masas del α -HCH y sus iones más abundantes.

Tabla 4.2: Ion cuantificador y calificadores para 16 plaguicidas organoclorados y estándar interno (Br2NB)

Compuesto	Masa molecular (g mol ⁻¹)	t_{rr} (min)	Ion cuantificador ¹ (m/z)	Iones calificadores ² (m/z)
Bromo-2-nitrobenceno	202.0	0	79	81, 201, 203
alfa-HCH	290.80	1.68	71	255, 257, 253
gamma-HCH	290.80	1.82	71	255, 257, 253
beta-HCH	290.80	1.93	71	255, 257, 253
Heptacloro	373.32	1.95	35	266, 264, 298
delta-HCH	290.80	2.03	71	255, 257, 253
Aldrin	364.91	2.06	35	237, 330, 239
Heptacloro epóxido	389.32	2.26	35	318, 237, 388
Endosulfán I	406.92	2.69	406	372, 242, 408
4,4'-DDE	318.03	2.46	35	318, 320, 316
Dieldrin	380.91	2.48	35	346, 380, 237
Endrin	380.91	2.59	35	380, 346, 237
4,4'-DDD	320.04	2.66	35	71, 248, 355
Endosulfán II	406.92	2.69	406	372, 408, 370
4,4'-DDT	354.49	2.75	35	71, 281, 73
Endrin aldehído	380.89	2.77	380	272, 346, 308
Endosulfán sulfato	422.92	2.84	386	422, 97, 388

¹ m/z del ion más abundante en el espectro de masas del compuesto. ² m/z de los iones identificadores del analito

4.4. Análisis cuantitativo

La heterocedasticidad fue evaluada con la prueba F de Fisher, cuya hipótesis nula (H_0) es “las varianzas son iguales”. Para todos los compuestos bajo estudio al menos dos varianzas fueron diferentes, es decir $F_{calculada}$ fue mayor al valor crítico de F_{tablas} que es igual a 39 ($p < 0.05$, 2 g.l.); por tanto, se rechaza la hipótesis nula y se concluye que “al menos dos varianzas son diferentes”, indicando a su vez heterocedasticidad. En la prueba de Levene se obtuvieron resultados similares, excepto para cuatro compuestos (heptacloro, δ -HCH, aldrin y heptacloro epóxido). Por ello, se empleó regresión lineal ponderada.

Inicialmente, se calcularon las áreas relativas (A_r) por compuesto y nivel de concentración, en el

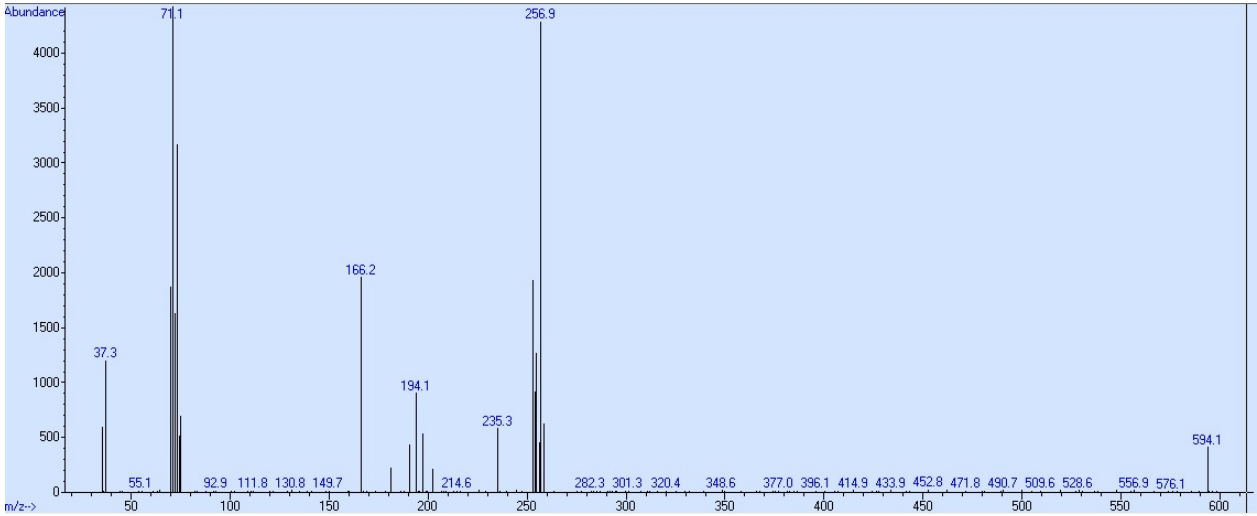


Figura 4.5: Espectro de masas del plaguicida organoclorado *alpha*-HCH. Scan 35 - 700 uma, modo ionización química negativa (Agilent)

caso de las curvas del método se restó el área relativa del no fortificado al valor obtenido del fortificado. Posteriormente, se calcularon las concentraciones relativas (C_r) (ecuación 4.2) y los factores relativos de respuesta (F_{rr}) (ecuación 4.3):

$$C_r = \frac{[X]}{[EI]} \quad (4.2)$$

donde $[X]$ se refiere a la concentración del plaguicida OCl y $[EI]$ a la del estándar interno, en este caso Br2NB.

$$F_{rr} = \frac{A_r}{C_r} \quad (4.3)$$

La regresión lineal ponderada requiere del cálculo de un ponderador (w) basado en la varianza (S_i^2) de cada nivel en la curva de calibración (Miller y Miller, 2010), de acuerdo con la ecuación:

$$w_i = \frac{S_i^{-2}}{\sum_i S_i^{-2}/n} \quad (4.4)$$

De modo que la pendiente (b_w) y el intercepto (a_w) están determinados por:

$$b_w = \frac{\sum_i w_i x_i y_i - n \bar{x}_w \bar{y}_w}{\sum_i w_i x_i^2 - n \bar{x}_w^2} \quad (4.5)$$

$$a_w = \bar{y}_w - b_w \bar{x}_w \quad (4.6)$$

En estas ecuaciones \bar{y}_w y \bar{x}_w representan las ordenadas de los centroides ponderados y se calculan:

$$\bar{x}_w = \sum_i \frac{w_i x_i}{n} \quad (4.7)$$

$$\bar{y}_w = \sum_i \frac{w_i y_i}{n} \quad (4.8)$$

En consecuencia, el cálculo de los límites de detección (LD) y cuantificación (LC) se realizó con base en las ecuaciones 4.9 y 4.10 (Miller y Miller, 2010).

$$LD(pg) = [EI] \times \frac{3S_{(y/x)w}}{b_w} \quad (4.9)$$

$$LC(pg) = [EI] \times \frac{10S_{(y/x)w}}{b_w} \quad (4.10)$$

donde $S_{(y/x)w}$, corresponde a la desviación estándar de la curva de calibración ponderada.

Para el caso de la curva de calibración del método se calcularon los límites con base en el volumen de aire de $5 \text{ m}^3 \text{ día}^{-1}$ para 90 días, es decir 450 m^3 .

La Tabla 4.3 muestra los resultados de la curva de calibración instrumental continuando con los 11 compuestos organoclorados seleccionados.

Tabla 4.3: Curva de calibración instrumental 1 - 120 pg

Compuesto	r^2	Pendiente	Intercepto	Niveles	t_{cal}	LDI (pg μL^{-1})	LCI (pg μL^{-1})
alfa-HCH	0.993	1.604	- 0.012	8	28.37	2.9	9.7
gamma-HCH	0.992	0.781	- 0.002	8	27.94	6.4	21.5
beta-HCH	0.990	0.583	- 0.007	8	24.06	1.8	6.1
Heptacloro	0.992	0.502	- 0.004	8	27.42	3.1	10.3
delta-HCH	0.993	1.058	- 0.011	8	28.78	0.6	2.0
Aldrin	0.992	0.982	- 0.005	8	26.93	3.2	10.6
Heptacloro epóxido	0.995	1.832	- 0.011	8	34.24	2.7	9.0
Endosulfán I	0.994	3.371	- 0.014	8	30.68	2.0	6.7
4,4'-DDE	0.994	1.816	- 0.015	8	31.64	4.2	14.0
Dieldrin	0.994	1.495	- 0.005	8	31.08	3.7	12.3
Endosulfán II	0.994	3.761	- 0.023	8	31.58	2.1	6.9

LDI-Límite de detección instrumental, LCI-Límite de cuantificación instrumental

Los coeficientes de determinación, $r^2 > 0.990$ (beta-HCH) indican linealidad ($p > 0.05$) para los 8 niveles de 1 a 120 pg μL^{-1} y fueron evaluados con el estadístico t ($t_{0.99}$) y análisis de varianzas ($p < 0.01$). Para todos los compuestos la regresión fue lineal.

Bajo las mismas condiciones los límites de detección instrumentales se calculan mediante la regresión lineal ponderada, se encuentran entre 0.59 y 6.44 pg y los de cuantificación entre 1.95 y 21.45 pg, para δ -HCH y γ -HCH, respectivamente.

En el caso de la curva de calibración del método (espumas sin matriz) los resultados pueden observarse en la Tabla 4.4. El nivel 3 (80 pg μL^{-1}) fue excluido del análisis para todos los compuestos y el nivel 8 (1 pg μL^{-1}) en el δ -HCH puesto que el equipo no alcanza a detectar su respuesta.

Tabla 4.4: Curva de calibración del método sobre espumas sin matriz, 1 - 120 pg

Compuesto	r^2	Pendiente	Intercepto	RSD	Niveles	t_{cal}	LDM		LCM	
							ng EPU^{-1}	pg m^{-3}	ng EPU^{-1}	pg m^{-3}
alfa-HCH	0.984	0.970	0.007	17.29	7	17.29	4.6	10.1	15.2	33.8
gamma-HCH	0.985	0.736	0.009	18.01	7	18.01	2.8	6.2	9.3	20.7
beta-HCH	0.990	0.465	0.005	21.74	7	21.74	3.0	6.7	10.0	22.2
Heptacloro	0.986	0.411	0.004	18.92	7	18.92	2.3	5.1	7.6	16.9
delta-HCH	0.989	1.186	-0.057	18.73	6	18.73	2.2	5.0	7.4	16.5
Aldrin	0.986	0.625	0.004	18.87	7	18.87	3.3	7.3	11.0	24.4
Heptacloro epóxido	0.987	1.530	0.014	19.58	7	19.58	3.3	7.4	11.1	24.6
Endosulfán I	0.987	3.044	0.004	19.59	7	19.59	1.2	2.6	3.9	8.6
4,4'-DDE	0.986	1.390	0.005	20.23	7	20.23	2.5	5.5	8.3	18.4
Dieldrin	0.980	1.325	0.000	15.53	7	15.53	2.5	5.6	8.5	18.8
Endosulfán II	0.981	3.708	-0.003	15.91	7	15.91	2.9	6.5	9.8	21.8

LDM-Límite de detección del método, LCM-Límite de cuantificación del método

La linealidad, expresada en términos del coeficiente de determinación (r^2) fueron mayores a 0.98 para los 11 compuestos en estudio. Al igual que con la curva instrumental, la prueba t ($t_{calculada} > t_{tablas;0.99}$) y el análisis de varianzas ($p < 0.01$) indican que la regresión de todos los compuestos fue lineal.

Los límites de detección del método fueron entre 2.6 pg m^{-3} (1.2 ng EPU^{-1} , endosulfán I) y 10.1 pg m^{-3} (4.6 ng EPU^{-1} , α -HCH) y los límites de cuantificación entre 8.6 pg m^{-3} (3.9 ng EPU^{-1}) y 33.8 pg m^{-3} (15.2 ng EPU^{-1}), respectivamente.

4.5. Recuperaciones

4.5.1. Celda *vs.* Soxhlet

El método de extracción comúnmente usado en este tipo de muestras es Soxhlet. En la Figura 4.6 se observa la comparación de los recobros entre Soxhlet y usando la celda asistida por ultrasonido extraídos en el laboratorio. Todos los recobros son superiores al 65 % señalado por la *EPA* (U. S. Environmental Protection Agency, 1999), usando Soxhlet se obtienen resultados comparables con los obtenidos por Wurl y Obbard (2005) y Tominaga *et al.* (2016); sin embargo, los resultados son mejores con la celda modificada y el uso de ultrasonido en términos de recuperaciones.

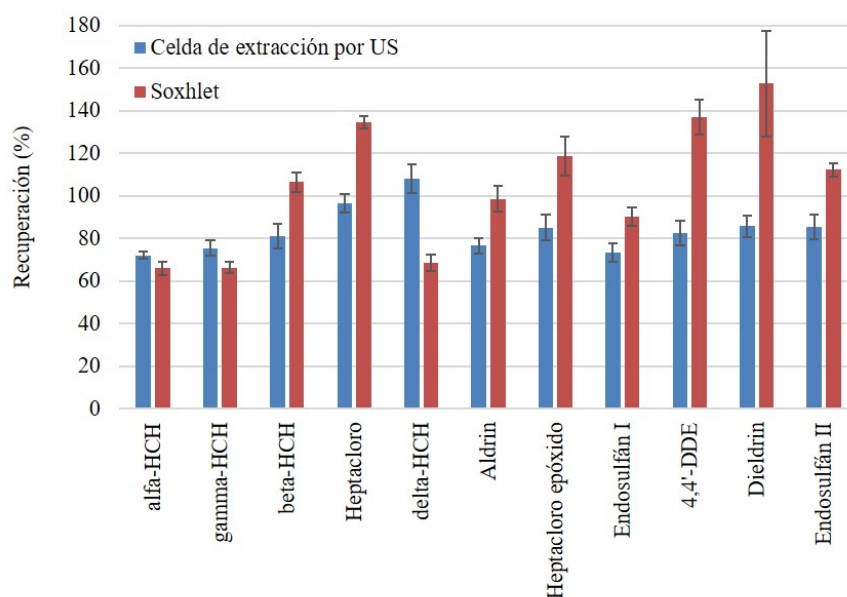


Figura 4.6: Comparación de los sistemas de extracción por ultrasonido US (50 °C, 20 min, 40 % potencia, dos veces con 50 mL de DCM c/u) y Soxhlet (300 mL DCM, 24 h) de plaguicidas organoclorados en la espuma de poliuretano, EPU (N=2)

Las ondas ultrasónicas producen la contracción y expansión del disolvente, proceso que forma pequeñas burbujas que colapsan violentamente (implosionan), produciendo incremento en la temperatura y presión del sistema favoreciendo la solubilidad y penetración del disolvente en la matriz. El Soxhlet se basa en extracciones sucesivas de la muestra con el disolvente caliente para el enriquecimiento del extracto, por lo cual el tiempo de extracción es considerablemente mayor.

Twisselman, por ejemplo, es un sistema mejorado tipo Soxhlet que se basa en el lavado constante de la muestra por goteo de disolvente caliente. Sin embargo, el tiempo de extracción sigue siendo elevado en comparación con los métodos de extracción no tradicionales y se considera un factor limitante.

4.5.2. Espumas limpias *vs.* espumas muestreadas (matriz semirreal)

La eficiencia del sistema de extracción con la celda modificada, empleando ultrasonido bajo las mejores condiciones obtenidas del diseño de experimentos (50 °C, 20 min, 40 %) fue evaluado en espumas limpias (sin muestrear) y espumas semirreales, es decir, espumas que fueron previamente expuestas durante el periodo de muestreo (90 días aproximadamente), extraídas y luego adicionadas con los analitos de interés en una concentración de 104 pg EPU⁻¹.

Los resultados de la comparación pueden observarse en la Tabla 4.5, en la cual los recobros de las espumas limpias corresponden al cálculo del promedio de los recobros de la curva del método descrita previamente en la Figura 3.4, cuyo rango de concentraciones fue 1 - 120 ng EPU⁻¹.

Tabla 4.5: Recuperaciones de 11 plaguicidas organoclorados sobre EPU limpia y EPU con matriz remanente

Plaguicidas organoclorados	EPU limpia			EPU semirreal		
	Recobro	DE	N	Recobro	DE	N
	(%)	(%)		(%)	(%)	
alfa-HCH	66.9	13.6	18	77.1	8.7	2
gamma-HCH	76.8	16.1	18	80.0	7.5	2
beta-HCH	87.1	18.5	15	82.1	8.0	2
Heptacloro	87.6	7.9	15	77.3	0.9	2
delta-HCH	99.3	17.5	15	99.1	16.1	2
Aldrin	73.9	22.8	21	65.5	9.6	2
Heptacloro epóxido	82.5	6.4	15	72.0	9.7	2
Endosulfán I	92.4	8.5	18	85.7	3.2	2
4,4'-DDE	82.4	5.5	15	76.5	4.6	2
Dieldrin	97.3	9.1	18	75.7	2.7	2
Endosulfán II	109.5	7.7	12	100.6	10.0	2

N, número de réplicas; DE, desviación estándar

Los resultados obtenidos son comparables entre los dos tipos de espumas (EPU) extraídas. Las ligeras diferencias entre los recobros de espumas limpias y espumas con matriz remanente pueden atribuirse a la interacción de otros compuestos presentes en la matriz semirreal durante el proceso de extracción por ultrasonido que cambian las condiciones de interacción entre los analitos bajo estudio y la espuma. Sin embargo, esta situación también reduce la desviación de los datos, excepto para heptacloro epóxido y endosulfán II. Se debe tener en cuenta que la variación de los resultados

obtenidos para espumas limpias corresponde a todo el rango de concentraciones evaluado (1 - 120 pg), por el contrario las recuperaciones en la espuma con matriz remanente fue evaluada en dos EPU a un nivel de concentración.

4.6. Cuantificación de plaguicidas organoclorados en las muestras 2014-2016

El periodo de muestreo comprendió desde mayo 2014 hasta abril 2016 para un total de 8 temporadas de muestreo en Juriquilla (JQ), Los Tuxtlas (TX) y Altzomoni (AL), 7 temporadas en la Ciudad de México (CM) y 6 temporadas en Hermosillo (HM) con intervalos de 75 a 110 días (Anexo D). Estas diferencias se debieron a que los tres sitios iniciales de instalación se tomaron como muestras preliminares para evaluar la presencia de compuestos OCl y posteriormente, fueron incluidas en los periodos de muestreo. En el caso de Hermosillo, las muestras del último periodo no fueron enviadas al Laboratorio por causas ajenas a la investigación.

Inicialmente, se evaluaron los coeficientes de variación (COV) de cada sitio (intra-sitio) que no deben superar el 30 %. Este valor demuestra alto grado de concordancia entre muestras pares como resalta Gouin *et al.* (2005). En la Figura 4.7, el 86.2% de los datos recopilados se encuentra por debajo del coeficiente de variación señalado, indicando una buena precisión del método durante el muestreo, la colecta, el almacenamiento, la extracción y el análisis.

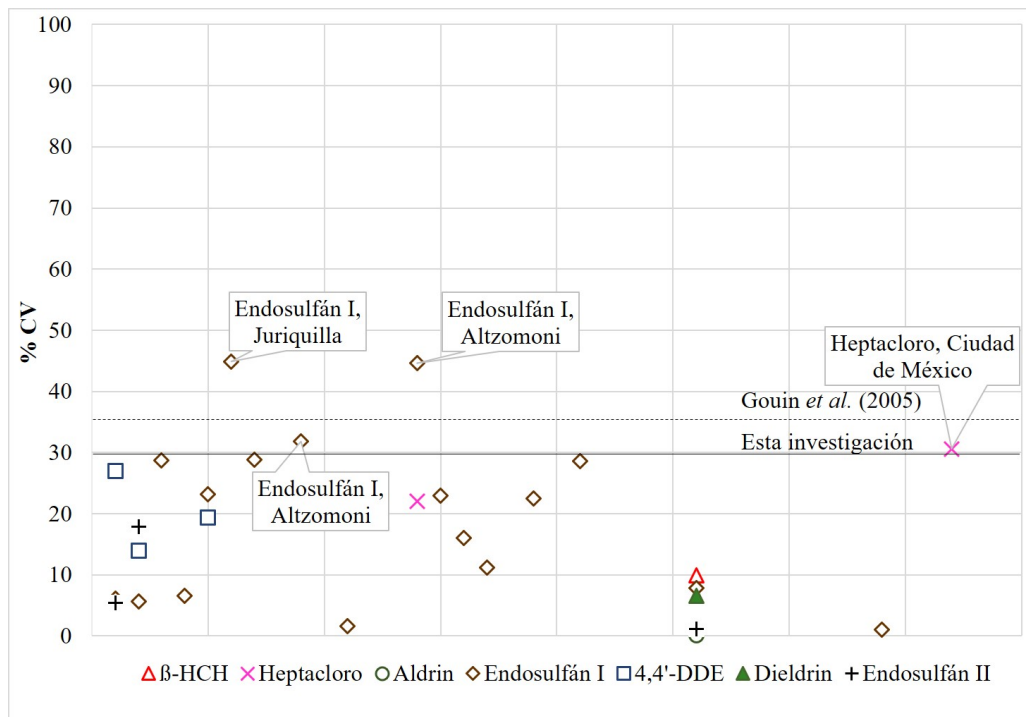


Figura 4.7: Coeficiente de variación intrasitio durante el periodo de muestreo 2014-2016 (solo se reportan los datos con valores por triplicado)

Los resultados detallados en ng por muestra (EPU) de la temporada de muestreo comprendida entre mayo de 2014 y abril de 2016 se relacionan en el Anexo G para 11 plaguicidas organoclorados y las Figuras 4.9, 4.10, 4.11, 4.12 muestran un compilado de estos resultados. Los resultados en pg m⁻³ comparables con otros estudios se presentan en las Figuras 4.13 y 4.14 y, de manera detallada, en las Tablas G.3 y G.4 del Anexo G.

Los compuestos de mayor prevalencia a lo largo de los muestreos fueron endosulfán I y 4,4'-DDE. Durante el primer periodo se encontraron las mayores concentraciones de endosulfán I de todo el muestreo. A su vez, este compuesto es detectado de manera permanente durante los dos años y, por lo general, está acompañado de endosulfán II.

En términos generales, los muestreadores reflejaron un comportamiento similar en un mismo sitio. Por mencionar algunos casos, endosulfán I en el tercer y sexto periodo en CDMX y HM, respectivamente y δ -HCH en el séptimo periodo en HM, fueron encontrados en un muestreador en cantidades por encima y muy cerca del límite de cuantificación. Los otros dos muestreadores demostraron la presencia de estos compuestos; sin embargo, se encuentran por debajo de dicho límite. De esta manera, es posible afirmar que los tres muestreadores aportan datos consistentes por sitio y temporada.

Para realizar la comparación con otros estudios a nivel global es necesario tener en cuenta el volumen de aire durante el periodo de muestreo. De acuerdo con otros estudios ese volumen es de 5 m³ día⁻¹ (Alegria *et al.*, 2008; Wong *et al.*, 2009; Adu-Kumi *et al.*, 2012) para el mismo tipo de muestreador. Para estos cálculos, teniendo en cuenta el número de días de exposición de la EPU, se supuso el mismo valor. Estos resultados se reportan en las Figuras 4.13 y 4.14.

Los extractos fueron inyectados en un cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masas de triple cuadrupolo, al que se obtuvo acceso en el Centro de Excelencia de Agilent Technologies en México y se comprobó la presencia de los contaminantes detectados en simple cuadrupolo a través de este estudio. Un ejemplo de las muestras se observa en la Figura 4.8, donde se evidencia la presencia de 4,4'-DDE en la muestra que en el análisis en simple cuadrupolo está bajo el límite de detección.

4.6.1. Análisis por periodo

Durante el período de muestreo de mayo a julio de 2014 se observó el comportamiento en tres sitios por duplicado (AL, JQ, TX) que corresponden a las muestras preliminares.

Solamente se detectaron y cuantificaron tres de los 11 compuestos evaluados, el más abundante fue endosulfán I, seguido de 4,4'-DDE y finalmente, endosulfán II. Entre los tres casos el valor más alto estuvo en AL, debido, probablemente, a su aplicación reciente.

Inicialmente, los muestreadores fueron instalados por duplicado en tres sitios de los cinco seleccionados. A partir del siguiente periodo se instaló uno más en dos sitios y los triplicados en los otros dos sitios. El primer periodo presenta las concentraciones más altas de endosulfán I (Fig. 4.9), lo cual se atribuye a la existencia de mayor número de registros vigentes para la autorización del uso de este compuesto en 2014.

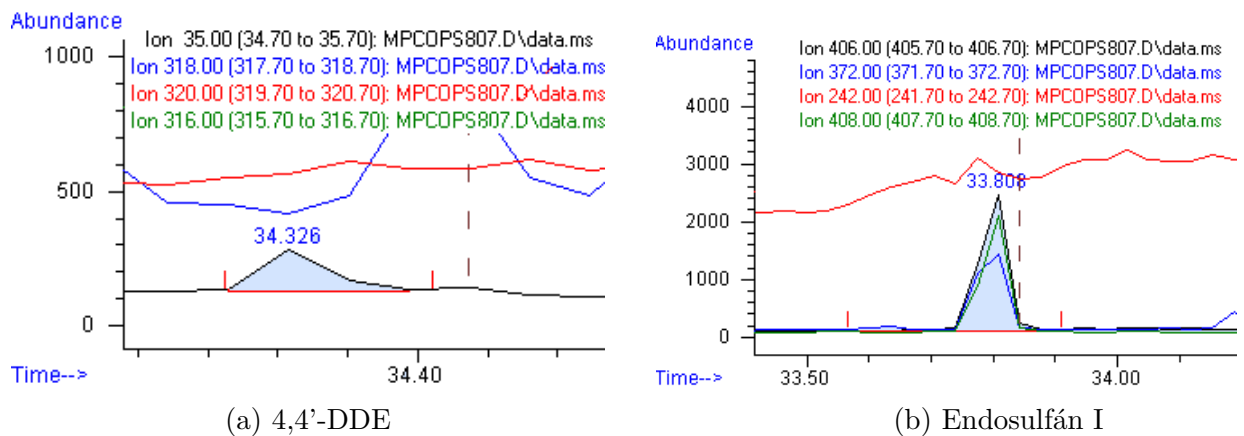


Figura 4.8: Cromatogramas de dos compuestos en una muestra de Altzomoni del cuarto periodo de colecta (febrero-abril 2015) analizada en CG-EM-QQQ

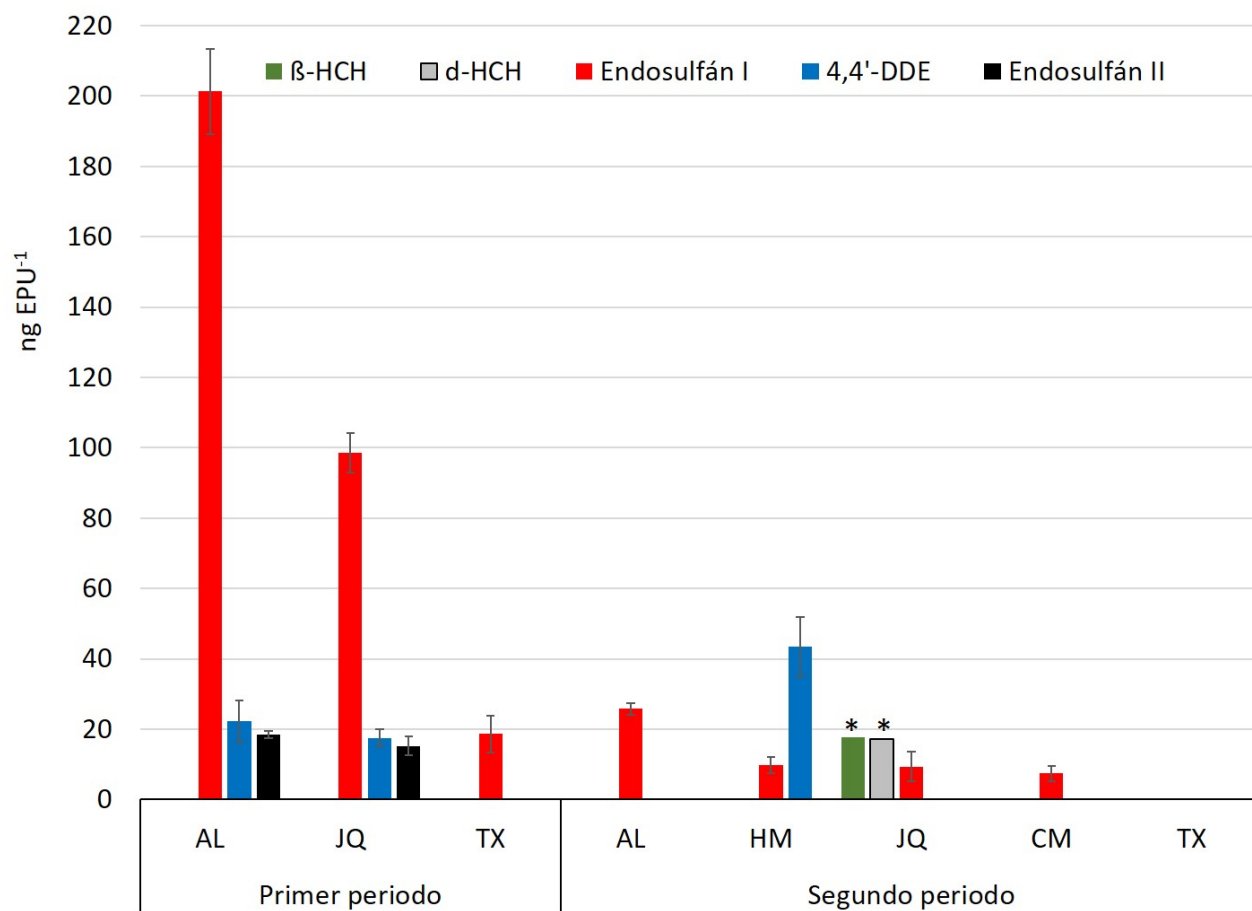


Figura 4.9: Resultados del primer y segundo periodo de muestreo (mayo de 2014 - octubre de 2014) de 11 plaguicidas organoclorados en la atmósfera de cinco sitios de la República Mexicana expresados en ng EPU⁻¹ (AL, Altzomoni; HM, Hermosillo; JQ, Juriquilla; CM, Ciudad de México; TX, Los Tuxtles; N=3; *valor reportado para uno de los muestreadores instalados en el sitio, ya que los otros dos no dieron cantidades cuantificables)

En el segundo periodo se observó la presencia de algunos plaguicidas organoclorados adicionales, aunque por debajo de los límites de detección y cuantificación. Los Tuxtlas se conservan como una zona de poca incidencia de los contaminantes organoclorados bajo estudio. En Juriquilla, los tres muestreadores captaron β -HCH y δ -HCH en concentraciones similares, mientras que los isómeros α y γ son apenas detectables (Fig. 4.9).

En el periodo entre noviembre de 2014 y enero de 2015 se destaca que hubo mayor incidencia de estos compuestos en Los Tuxtlas (Fig. 4.10), rescatándose valores por encima de los límites para heptacloro y aldrin en un muestreador. Esto puede ser resultado de las masas de aire frío provenientes del norte, que se destacan por su velocidad y el descenso gradual de la temperatura de la zona.

Durante el cuarto periodo, se detecta heptacloro en Alzomoni y Hermosillo por encima del límite de cuantificación. Igualmente, en Hermosillo hay presencia de 4,4-DDE en los tres muestreadores, de los cuales uno se encuentra por encima del límite de cuantificación (Fig. 4.10). En este sitio no se detectó 4,4'-DDD o 4,4'-DDT. Por ello, podría inferirse que su uso no es reciente.

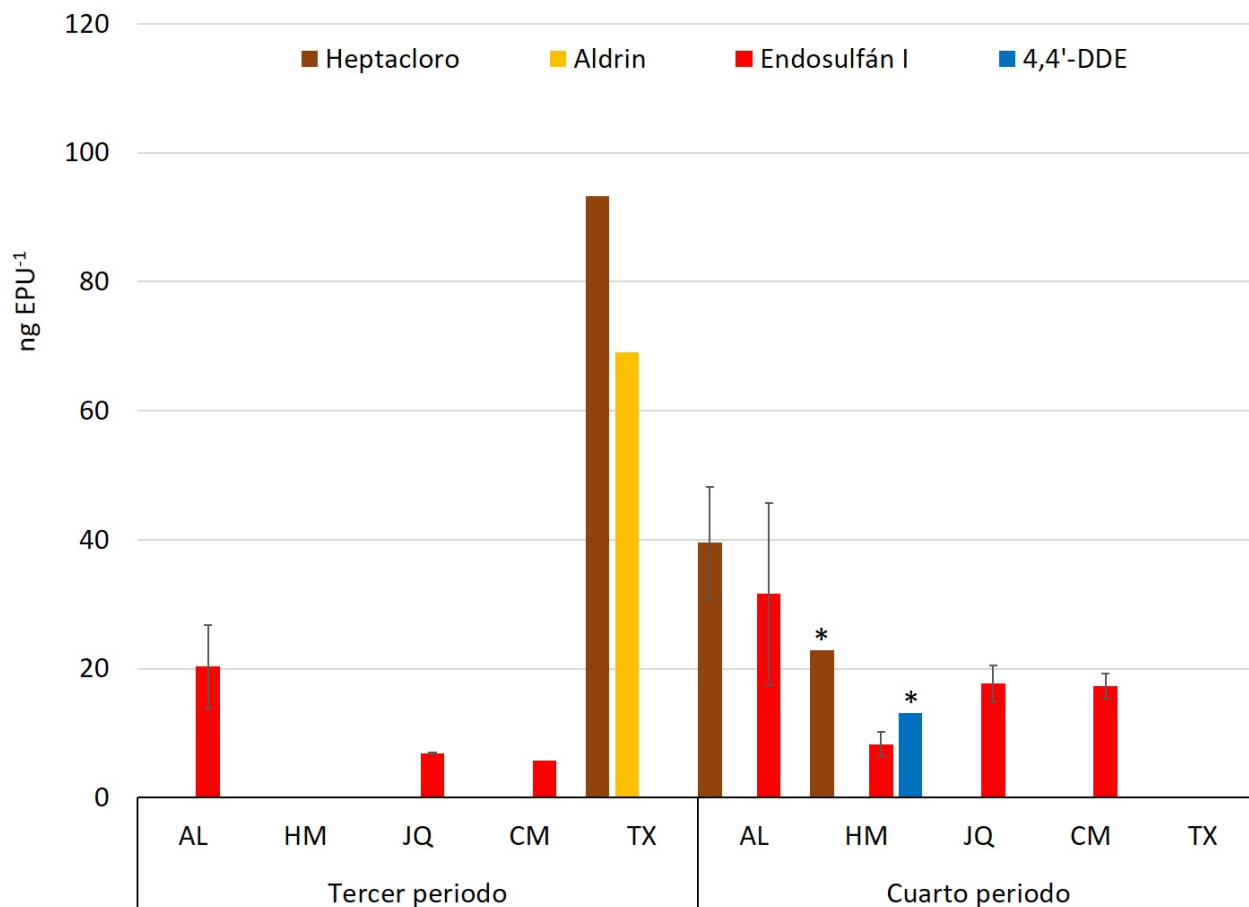


Figura 4.10: Resultados del tercer y cuarto periodo de muestreo (noviembre de 2014 - abril de 2015) de 11 plaguicidas organoclorados en la atmósfera de cinco sitios de la República Mexicana expresados en ng EPU^{-1} (AL, Altzomoni; HM, Hermosillo; JQ, Juriquilla; CM, Ciudad de México; TX, Los Tuxtla; $N=3$; *valor reportado para uno de los muestreadores instalados en el sitio, ya que los otros dos no dieron cantidades cuantificables

El periodo de mayo a julio de 2015 se caracteriza por baja carga contaminante desde el punto de vista de los plaguicidas organoclorados estudiados, se destaca la presencia de heptacloro en Juriquilla.

Durante el sexto periodo, se resalta la presencia de los isómeros α, β, γ , siendo cuantificable únicamente el β -HCH en Juriquilla. No se observa δ -HCH en ningún sitio durante esta temporada. De igual manera, Juriquilla es el lugar con mayor incidencia de plaguicidas en esta época donde al menos dos EPU tienen valores por encima del límite de detección (Fig. 4.11).

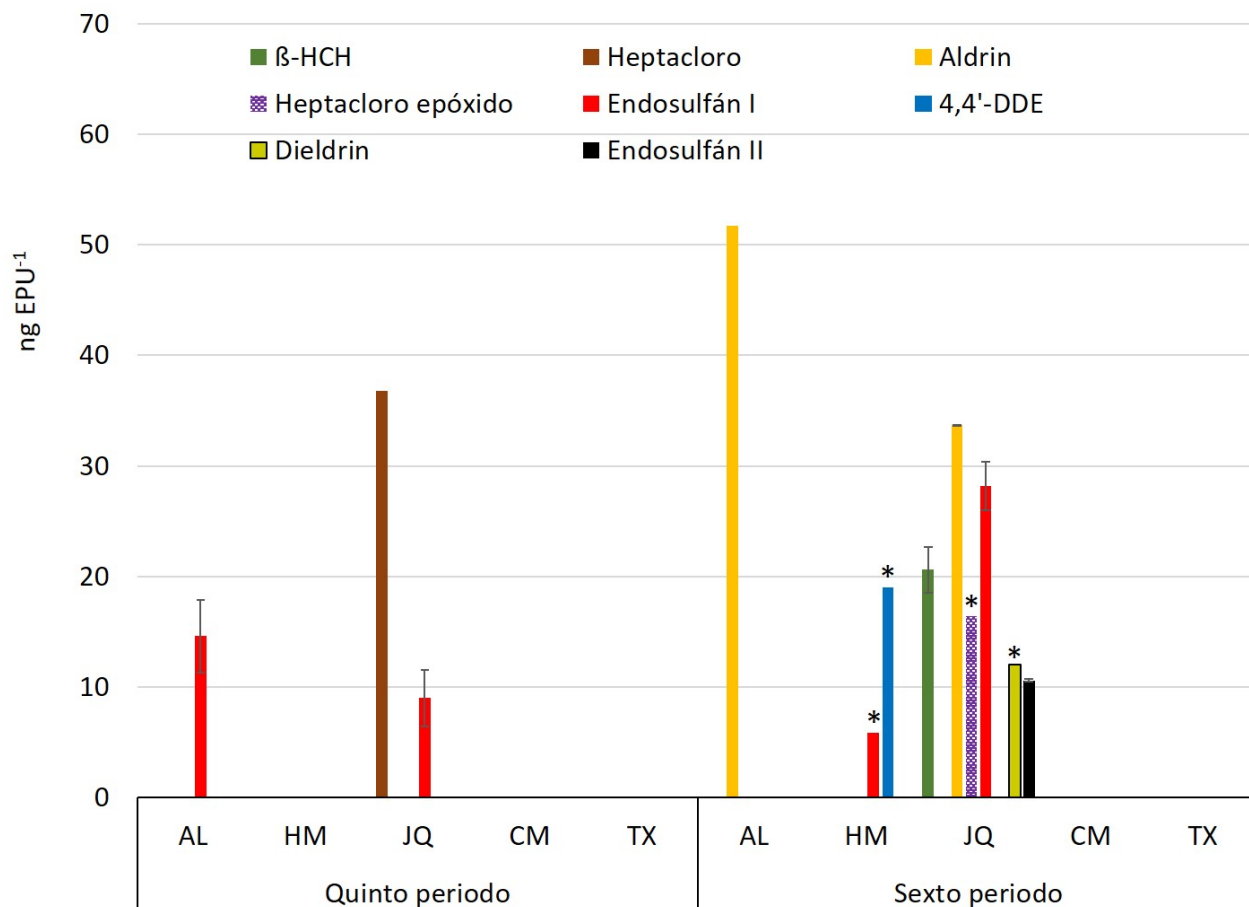


Figura 4.11: Resultados del quinto y sexto periodo de muestreo (mayo de 2015 - octubre de 2015) de 11 plaguicidas organoclorados en la atmósfera de cinco sitios de la República Mexicana expresados en ng EPU^{-1} (AL, Altzomoni; HM, Hermosillo; JQ, Juriquilla; CM, Ciudad de México; TX, Los Tuxtlas; N=3; *valor reportado para uno de los muestreadores instalados en el sitio, ya que los otros dos no dieron cantidades cuantificables

El periodo 7, en contraste con el del año anterior, no tuvo gran influencia de estos compuestos. En este caso el δ -HCH se encontró en Hermosillo y en Los Tuxtlas en uno de los muestreadores instalados. 4,4'-DDE estuvo presente en Hermosillo en los tres muestreadores, solo que por debajo de los límites de detección y en la Ciudad de México y Los Tuxtlas solo se detectó en un muestreador. Endosulfán I y II siguen siendo ubicuos por sitio y temporada (Fig. 4.12).

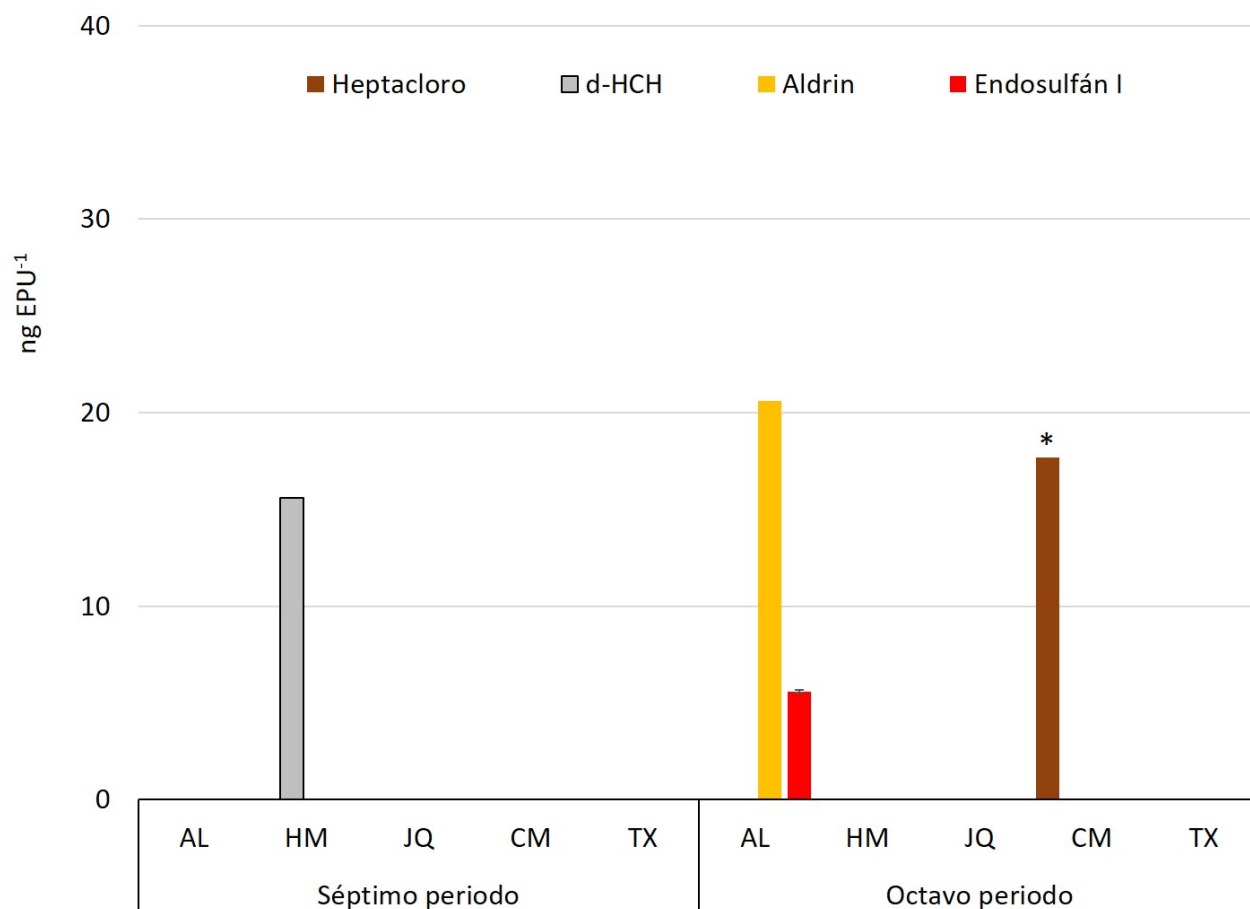


Figura 4.12: Resultados del séptimo y octavo periodo de muestreo (noviembre de 2015 - abril de 2016) de 11 plaguicidas organoclorados en la atmósfera de cinco sitios de la República Mexicana expresados en ng EPU^{-1} (AL, Altzomoni; HM, Hermosillo; JQ, Juriquilla; CM, Ciudad de México; TX, Los Tuxtlas; N=3; *valor reportado para uno de los muestreadores instalados en el sitio, ya que los otros dos no dieron cantidades cuantificables

Durante el último periodo de muestreo, comprendido entre febrero y abril de 2016 se observó que en la Ciudad de México se tuvo mayor representatividad de estos compuestos, aunque por debajo de los límites, excepto para el caso de heptacloro. Es importante resaltar que fue el lugar en que mayor número de organoclorados se detectaron y fue la primera vez que se midió este fenómeno en la Ciudad (Fig. 4.12).

La familia de isómeros del HCH son parte de los compuestos detectados en este período, debido a que existe un registro vigente para la aplicación de lindano en los cultivos ornamentales (Comisión Federal para la Protección contra Riesgos Sanitarios, 2015), es probable que su uso en los floricultivos de la Ciudad de México sea la razón de su detección en este periodo. También pueden provenir de otras zonas de este tipo de cultivos como el Estado de México, Jalisco, Michoacán, Puebla y Morelos; puesto que los vientos no reflejan un patrón particular durante los meses de muestreo, de acuerdo con los datos de la estación meteorológica (RUOA, 2019) y su gran capacidad para transportarse. Durante el año 2016 hubo incremento en la superficie cosechada en 1000 ha con respecto al año anterior

(2015), cuyos principales cultivos de este tipo corresponden a crisantemo y gladiola (Secretaría de Agricultura Ganadería Desarrollo Rural Pesca y Alimentación, 2013), lo cual coincide con su mayor presencia en el último año de muestreo.

En Altzomoni se detectó presencia de aldrin por encima del límite de cuantificación en un muestreador y en otro por debajo del límite de detección.

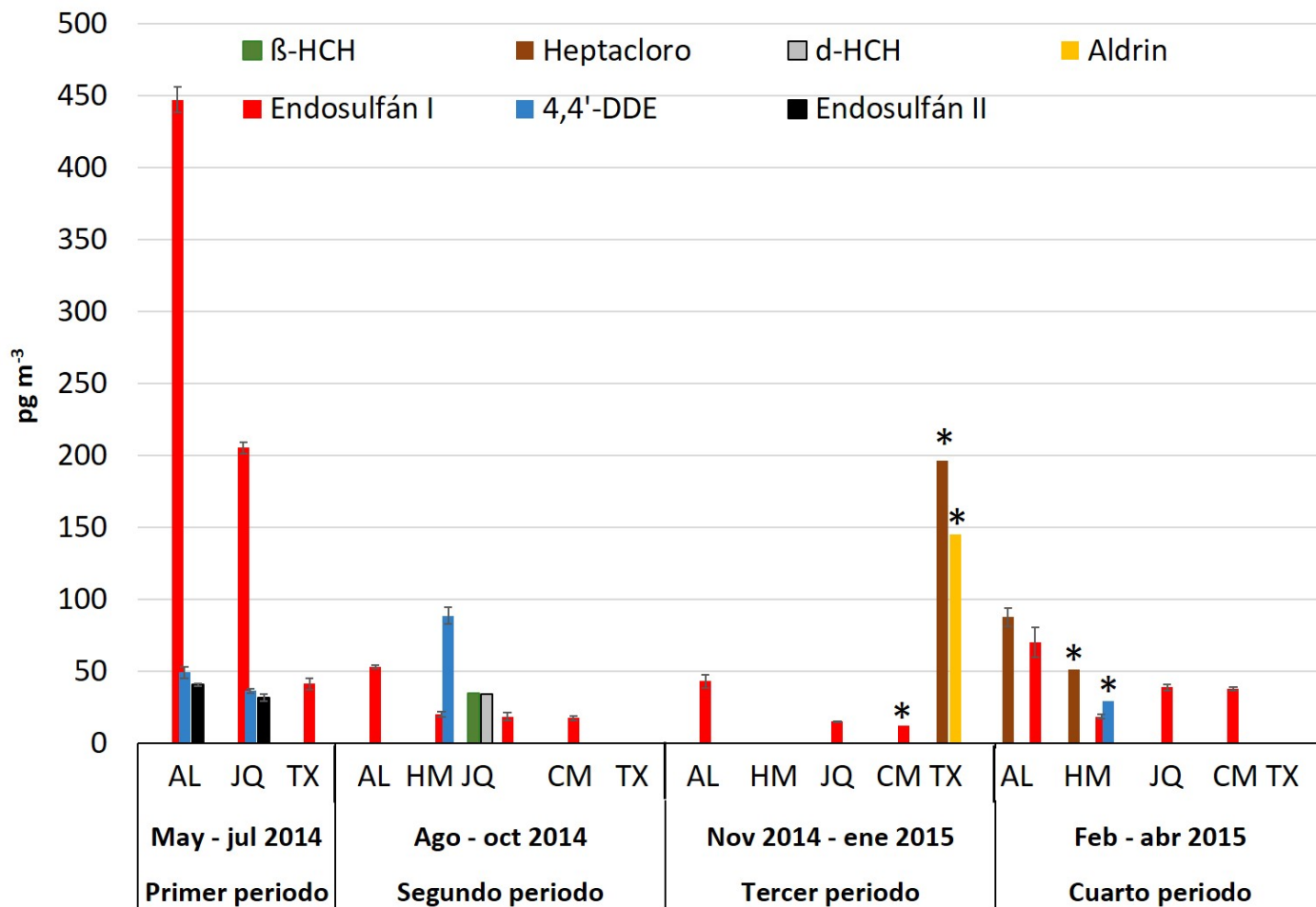


Figura 4.13: Resultados del primer año de muestreo (mayo de 2014 - abril de 2015) de 11 plaguicidas organoclorados en la atmósfera de cinco sitios de la República Mexicana expresados en pg m^{-3} ; $N=3$; *valor reportado para uno de los muestreadores instalados en el sitio, ya que los otros dos (en TX el otro) no dieron cantidades cuantificables

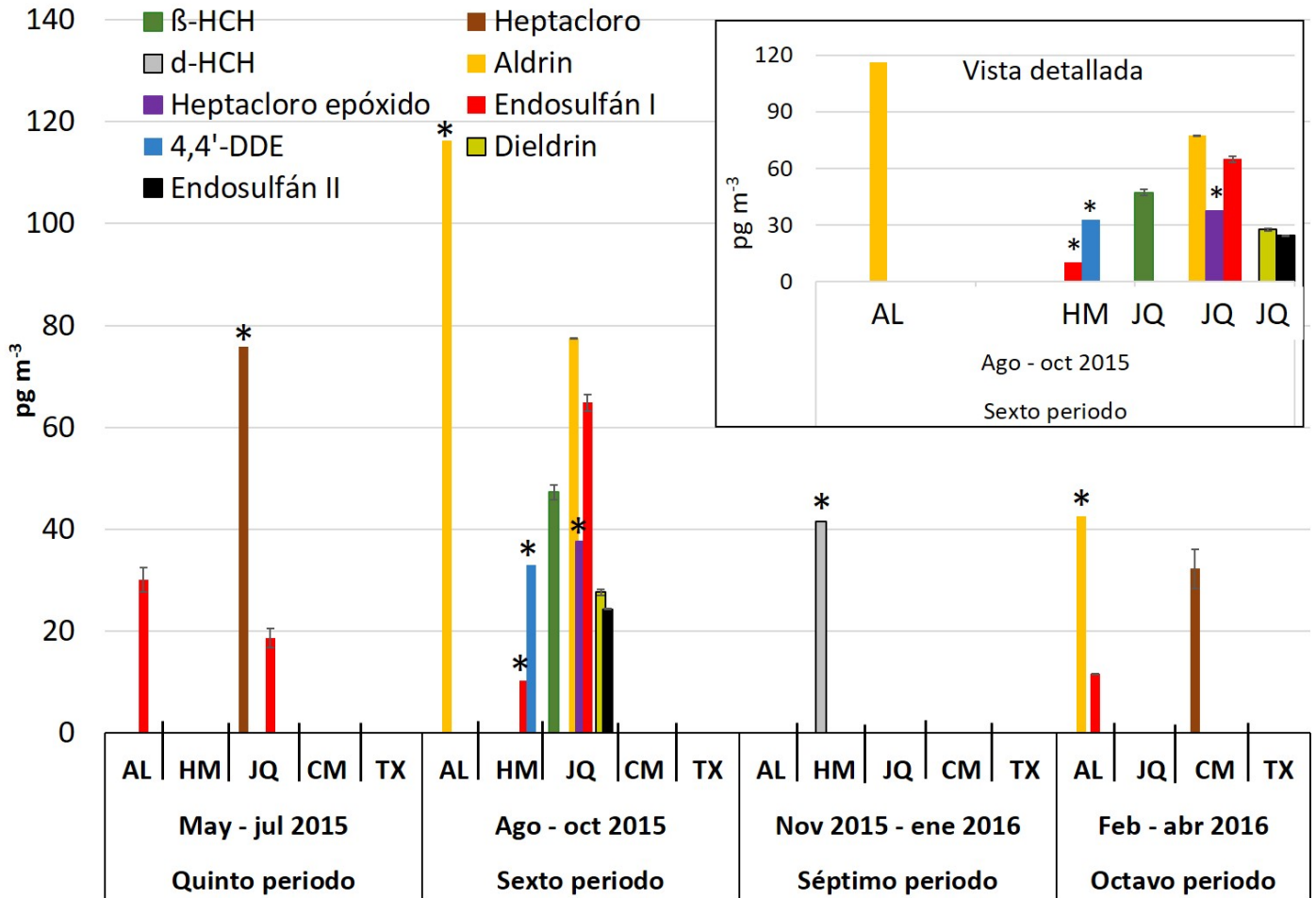


Figura 4.14: Resultados del segundo año de muestreo (mayo de 2015 - abril de 2016) de 11 plaguicidas organoclorados en la atmósfera de cinco sitios de la República Mexicana expresados en pg m^{-3} ; $N=3$; *valor reportado para uno de los muestreadores instalados en el sitio, ya que los otros dos no dieron cantidades cuantificables

4.6.2. Análisis por sitio

Altzomoni. Pese a ser un sitio de altura (4000 msnm) presenta gran incidencia de los compuestos organoclorados analizados. Entre mayo y julio de 2014 y 2015 hay menor número de compuestos detectados. Los periodos de mayor incidencia son agosto-octubre de 2014 y febrero-abril de 2015 con la presencia de isómeros del HCH, aunque por debajo de los límites.

Estos meses de detección coinciden con los periodos intermedios de siembra de maíz en México (Secretaría de Agricultura Ganadería Desarrollo Rural Pesca y Alimentación, 2013), cuyo cultivo fue observado durante los muestreos en zonas aledañas al sitio y puede provenir de la preparación del terreno para la siembra, sin perder de vista efectos de transporte de otras regiones, dado el amplio cultivo de maíz en el país.

Hermosillo. En general, es un sitio con poca incidencia de los plaguicidas organoclorados. En el

caso de los isómeros del HCH, únicamente en el último periodo se identificó δ -HCH en uno de los muestreadores, mientras en los otros dos estuvo por debajo del límite de cuantificación. Los demás periodos corresponden a no detectado (n.d.) o por debajo de los límites de detección. Heptacloro fue encontrado únicamente en un muestreador durante toda la temporada y en una concentración cuantificable y coincide con la época de invierno. 4,4'-DDE, dieldrin, endosulfán I y II son compuestos recurrentes en las temporadas de muestreo. Endrin, clordano I y II, endosulfán sulfato, 4,4'-DDD y 4,4'-DDT son compuestos que no pudieron ser cuantificados pero fueron detectados en los análisis realizados.

La presencia de estos compuestos con regularidad puede deberse a resuspensión del suelo, debido a la intensiva actividad agrícola en el Estado de Sonora a través de los años, incluso en la ciudad de Hermosillo. En muestras colectadas en el año 2012, se determinaron altas concentraciones de plaguicidas organoclorados en suelo, mayoritariamente de DDE y endrin y presencia de α y γ HCH distribuidos principalmente en la capa superficial del suelo de Hermosillo (Leal-Soto *et al.*, 2014).

Juriquilla. Es un sitio con presencia de estos plaguicidas organoclorados principalmente en los periodos entre agosto de 2014 - enero de 2015 y agosto - octubre de 2015. En estas temporadas predominan los isómeros del HCH y heptacloro epóxido, aunque en cantidades por debajo de los límites. Además, el lugar se caracteriza por cantidades cuantificables de endosulfán I y en algunos casos endosulfán II. De igual forma, dieldrin y 4,4'-DDE se identifican en varios periodos del muestreo, considerando que son productos de degradación del principio activo de la presentación comercial (en el caso del DDT, que aún está permitido con uso restringido), puede decirse que se trata de emisiones viejas. Sin embargo, en los mismos periodos se observó la presencia de 4,4'-DDT y 4,4'-DDD acompañando al 4,4'-DDE por lo cual este compuesto puede estar siendo utilizado con cierta regularidad y justamente en meses entre agosto de 2014 y enero de 2015 y agosto - octubre de 2015. Estos hallazgos dan la pauta para continuar la investigación correlacionándola con la venta de este tipo de plaguicidas y su utilización.

Ciudad de México. El único compuesto cuantificable durante agosto de 2014 y abril de 2016 fue endosulfán I. Se nota la presencia de algunos compuestos evaluados pero en cantidades menores a los límites. En el último periodo de muestreo (febrero - abril 2016), se detectan mayor número de compuestos en dos de los tres muestreadores instalados (2048 y 2049), que coincide con la temporada seca. Destacó la presencia de heptacloro pero no de su epóxido. Como se comentó anteriormente, puede deberse a la utilización de lindano en cultivos ornamentales de la Ciudad o bien, transporte desde regiones próximas donde existen floricultivos como los Estados de México, Jalisco, Michoacán y Morelos. En estudios futuros deberá realizarse una investigación con los movimientos de las masas de aire, para buscar correlaciones

Los Tuxtlas. Se caracteriza por ser un sitio de escasa carga contaminante en términos de los compuestos que formaron parte de este estudio, a diferencia de la incidencia de endosulfán I y 4,4'-DDE, que se encuentran presentes a lo largo del estudio con excepción de un periodo en cada uno de ellos. La tercera etapa (noviembre - enero de 2014) refleja mayor representación de los compuestos. Estos resultados demuestran la presencia de estos compuestos en una zona de reserva natural, donde no debiera detectarse plaguicidas organoclorados. Al igual que los resultados de los estudios de Wong *et al.* (2009) en Celestún y Tuxpan en condiciones similares de

muestreo, obteniendo concentraciones comparables a los resultados de endosulfán I del primer periodo de esta investigación.

4.6.3. Análisis por compuesto

Además del análisis por sitio se decidió hacer un análisis por compuesto dada la información encontrada y las relaciones por familia de compuestos.

Hexaclorociclohexanos (α , β , γ , δ -HCH). Se encuentran concentraciones en el rango bajo el límite de detección y 20.6 ± 1.47 ng EPU⁻¹. Las concentraciones más altas se evidencian en Juriquilla, aunque en México, de acuerdo con Harner *et al.* (2004), se suspendió su uso legal en 1993. Sin embargo, en el sistema de la Comisión Federal para la Protección contra Riesgos Sanitarios existían 4 registros vigentes en 2015. En 2019, aún existe 1 registro con vigencia indeterminada para el uso restringido de lindano en aplicación al follaje en los cultivos ornamentales (Comisión Federal para la Protección contra Riesgos Sanitarios, 2015).

El nivel del plaguicida β -HCH en Juriquilla (agosto - octubre 2015) detectado es comparable con el nivel más alto en China con resinas XAD-2 como sistema de muestreo (Baek *et al.*, 2013) y, a su vez, corresponde a la tercera parte de los niveles reportados en la atmósfera de la India (Zhang *et al.*, 2008), mientras que en Latinoamérica no existen reportes de este compuesto en el aire.

Los niveles de δ -HCH encontrados en un muestreador del triplicado (34.6 pg m⁻³ (JQ) - 41.5 pg m⁻³ (HM)) son más altos que los reportados por Baek *et al.* (2013) y He *et al.* (2009) en China y Singapur, respectivamente.

Los isómeros beta y delta se consideran productos de degradación de los otros dos isómeros del HCH, el contraste entre estos compuestos y el principal componente del plaguicida comercial establece aproximaciones acerca de la temporalidad de introducción en el ambiente (Pozo *et al.*, 2004). Estos resultados parecerían mostrar que se trata de emisión vieja, principalmente en Juriquilla, debido a la ausencia o baja concentración del isómero gamma en la atmósfera, componente principal del producto comercial lindano (>99% γ -HCH como ingrediente activo) y del isómero α , como componente mayoritario del HCH grado técnico.

Heptacloro y epóxido. La concentración de heptacloro en la atmósfera de estos cinco sitios estudiados es comparable con los resultados obtenidos en Chiapas, México, por Alegria *et al.* (2006) mediante muestreadores activos en EPU y filtros, mientras que más altos que los reportados para otros sitios en México y Latinoamérica con muestreo pasivo como se observa en la Tabla 1.3. Esto resulta preocupante, ya que se trata del mismo sistema de muestreo con tiempos de exposición mas prolongados que los de tipo activo que reportan el resultado de 24 horas de toma de muestra. En comparación con algunos estudios de otros países presentados en la Tabla A.1 del Anexo A, los resultados de las zonas bajo estudio son más altos. En el caso del epóxido de heptacloro, solo fue evidente en Juriquilla (JQ) entre agosto y octubre de 2015 (37.7 pg m⁻³) valor que está ligeramente por encima de otros estudios en Chiapas (Alegria *et al.*, 2006) y dentro del rango detectado en Bolivia (Estellano *et al.*, 2008) y Chile (Pozo *et al.*, 2004). Esto evidencia

que, pese a haber transcurrido 10 años entre los estudios, las concentraciones se mantienen en el mismo valor. Por tanto, sería importante que COFEPRIS realice una investigación sobre la distribución de plaguicidas en el país y las fórmulas comerciales que se preparan.

Aldrin y dieldrin. Concentraciones cuantificables de dieldrin fueron encontradas en el periodo entre agosto y octubre de 2015 en Juriquilla en los tres muestreadores instalados (promedio 27.7 ± 1.8 pg m^{-3}). El dieldrin se produce por revolatilización y/o degradación del aldrin, que se usaba para el control de las termitas y en cultivos de maíz y árboles cítricos (Harner *et al.*, 2004).

La concentración de dieldrin es comparable con la concentración reportada en la ciudad de Concepción en Chile (Pozo *et al.*, 2004) y en Chiapas en muestreos activos entre agosto y diciembre de 2000 (Alegria *et al.*, 2006).

Contrario a otros estudios (Tabla 1.3), la presencia de aldrin tuvo mayor incidencia y su concentración fue más alta que dieldrin. Fue identificado en Altzomoni, Juriquilla e, incluso en un periodo, en Los Tuxtlas. Como referencia, el rango de concentraciones de aldrin obtenidas son similares a las concentraciones en la zona costera de Belice (Alegria *et al.*, 2000).

Debido a su prohibición en México, los posibles orígenes de estos compuestos son por fenómenos de transporte de otras regiones o bien, revolatilización de suelos tratados con este tipo de plaguicidas. Aunque, también debería considerarse el comercio clandestino de este compuesto o bien, de alguna formulación comercial que lo contenga debido a la reincidencia en Altzomoni y su concentración. Esto genera una nueva línea de investigación a futuro.

Endosulfán (I y II). Estos compuestos están presentes durante casi todos los muestreos, excepto en algunas temporadas en Los Tuxtlas y prevalecen las concentraciones de endosulfán I sobre II. El rango es amplio en los estudios realizados. Los niveles detectados de endosulfán I son similares a los resultados obtenidos en las Cuencas de Canadá (Gouin *et al.*, 2005) y el sur de México (Alegria *et al.*, 2008). Endosulfán II coincide con otros estudios en niveles más bajos en proporción a endosulfán I. Estos resultados concuerdan con el estudio global de reportado por Harner *et al.* (2006b), debido a que endosulfán II con frecuencia es más susceptible a la degradación.

La tasa de F_{ENDO} , calculada como $ENDO\ I / (ENDO\ I + ENDO\ II)$ indica la edad del compuesto (Wong *et al.*, 2009). Para el producto comercial $F_{ENDO} = 0.76$, en el caso de las tres muestras en que se pudo calcular esta razón, los valores fueron 0.73 (JQ6), 0.87 (JQ1) y 0.92 (AL1), lo cual sugiere aplicación reciente en estos sitios durante esas temporadas. En México, este compuesto cuenta con 17 registros vigentes a partir de 2015 ante la Comisión Federal para la Protección contra Riesgos Sanitarios (Comisión Federal para la Protección contra Riesgos Sanitarios, 2015), cuya importación más reciente fue en 2013. Con el fin de corroborar que la emisión es reciente, sería necesario realizar una inspección de los plaguicidas de uso actual en las zonas de influencia; aunque como primera aproximación se denota la disminución notable en los resultados a partir del 2015 que coincide con la cancelación de 17 registros de este plaguicida en México (Comisión Federal para la Protección contra Riesgos Sanitarios, 2015).

4,4'-DDE. El insecticida de uso comercial contiene principalmente DDT y ha sido empleado para el control de la malaria. 4,4'-DDD y 4,4'-DDE corresponden a los productos de degradación. 4,4'-DDE fue cuantificado en muestras de Hermosillo de tres temporadas y en una en Juriquilla

y Altzomoni, aunque fue detectado en casi todas las temporadas y sitios en cantidades menores a los límites.

El nivel de DDE determinado en este estudio es similar a las concentraciones en Canadá (Yao *et al.*, 2006) (10 años antes de este estudio) y se encuentra dentro de los rangos de otras investigaciones (ver Tabla 1.3 y Tabla A.1 del Anexo A). Por tanto, las autoridades deben buscar reducir alternativas para el control de la malaria y de esta forma, reducir el uso del plaguicida. Además, es importante sensibilizar a los productores agrícolas sobre los riesgos para la salud y el ambiente que generan este tipo de sustancias.

En México durante los años 2014 y 2015 se estima que fueron comercializadas alrededor de 45000 toneladas de plaguicidas para uso agrícola según la FAO (Food and Agriculture Organization of the United Nations, 2019), aunque, no se encuentran registros de los ingredientes activos utilizados. Con base en algunas investigaciones existentes de los sitios muestreados, puede inferirse el origen y algunas aproximaciones acerca de los contaminantes detectados en este estudio. Esta información se presenta a continuación.

Los suelos de Sonora (Hermosillo, es su ciudad capital) son principalmente agrícolas y por tanto, susceptibles a la acumulación de plaguicidas organoclorados. La presencia de endosulfán, heptacloro y DDT y derivados en el aerosol medido en Hermosillo podría ser evidencia de la revolatilización derivada de su uso en dosis altas en suelos de acuerdo con el estudio de Leal-Soto *et al.* (2014) y su consecuente detección en el aerosol atmosférico en este estudio.

El DDE es un compuesto que no tiene uso comercial, pero generalmente contamina la formulación de DDT o bien, su presencia indica degradación de DDT. Estos compuestos se adhieren firmemente al suelo y por ello, su degradación puede durar de 2 a 15 años dependiendo del tipo de suelo. La detección de DDE en el aerosol de Altzomoni puede ser resultado de su presencia en suelos agrícolas de Puebla y el Estado de México (Waliszewski *et al.*, 2008), también se ha detectado DDE, siendo además el compuesto con mayor concentración en tejido adiposo en una muestra de 150 personas de la población del estado de Puebla (Waliszewski *et al.*, 2013).

Los niveles de DDE presentes en Los Tuxtlas pueden ser resultado de las acciones sanitarias en la zona de Veracruz, ya que el sitio de muestreo forma parte de una reserva natural.

La presencia de DDE durante todo el muestreo en los cinco sitios, aún bajo los límites de cuantificación denota uso local y/o transporte regional de DDT. Ciertas áreas están bajo volatilización, ya que aún hace falta tiempo para alcanzar el equilibrio suelo-aire (Wong *et al.*, 2010).

Para los sitios en la Ciudad de México y en Juriquilla (Querétaro) no se encuentran reportes de suelos contaminados con plaguicidas organoclorados. Sin embargo, son zonas que se resaltan de especial interés, puesto que tienen alta incidencia de este tipo de compuestos en el aerosol atmosférico como lo demuestran Beristain-Montiel *et al.* (2016) para material particulado y este estudio para la fase gaseosa. Habrá que realizar estudios para conocer el origen de estos plaguicidas y correlacionar su presencia con los patrones de dispersión.

4.7. Cantidad de materia orgánica extraíble, MOE, en los extractos 2014-2016

Las muestras colectadas del aerosol atmosférico en los cinco sitios de la República Mexicana de 2014 a 2016 (Tabla 4.6) contienen altas cantidades de materia orgánica extraíble (MOE) desde $27.9 \pm 5.5 \mu\text{g m}^{-3}$, con el contenido más bajo en Los Tuxtlas en la mayoría de los periodos muestreados, como era de esperarse, por tratarse de un zona prístina.

La distribución de la MOE puede observarse en las Figuras 4.15 y 4.16. Las muestras preliminares no fueron incluidas debido a que contenían el estándar interno disuelto y esto afecta la determinación de la MOE. Por ello, aparecen solamente 7 de los 8 muestreos realizados. De manera general, el sitio con menor cantidad de la MOE es el de Los Tuxtlas (Veracruz) y los de mayor concentración son Hermosillo (Sonora), Juriquilla (Querétaro) y la Ciudad de México debido a la incidencia urbana. Probablemente, esto coincide con la distribución de compuestos organoclorados por sitio.

La cantidad de la MOE obtenida de las EPU es mayor que en los estudios de material particulado colectado en filtros y analizados en el Laboratorio de Especiación Química de Aerosoles Orgánicos Atmosféricos del Centro de Ciencias de la Atmósfera. Es decir, la fase gaseosa del aerosol atmosférico contiene mayor carga de material orgánico.

Como ejemplo, uno de los periodos con las concentraciones más altas de plaguicidas organoclorados fue agosto a octubre de 2015, para el caso de Juriquilla: β -HCH ($20.6 \pm 1.47 \text{ ng EPU}^{-1}$), aldrin ($33.7 \pm 0.03 \text{ ng EPU}^{-1}$), heptacloro epóxido (16.4 ng EPU^{-1}), endosulfán I ($28.2 \pm 1.57 \text{ ng EPU}^{-1}$), dieldrin ($12.0 \pm 0.63 \text{ ng EPU}^{-1}$) y endosulfán II ($10.6 \pm 0.12 \text{ ng EPU}^{-1}$). En contraste con la cantidad de la MOE determinada ($35.64 \pm 12.97 \text{ mg EPU}^{-1}$), esta proporción de OCl corresponde a menos del 0.001 % de la masa total de materia orgánica colectada. Como resultado, hace falta determinar un sinnúmero de compuestos orgánicos que conforman el aerosol atmosférico.

Algunos compuestos orgánicos que han sido estudiados y detectados en el aerosol atmosférico, por ende en la MOE son: hidrocarburos aromáticos policíclicos, sus oxo- y nitro- derivados; polibromodifenil éteres; bifenilos policlorados; ftalatos; dioxinas y furanos; otros compuestos organoclorados.

La verificación de la balanza empleada puede observarse en el Anexo H.

Tabla 4.6: Materia orgánica extraíble, MOE, en extractos del aerosol atmosférico colectados en muestreadores pasivos de 2014 a 2016

MOE $\mu\text{g m}^{-3}$	AL		HM		JQ		CCA		TX	
	Prom	DE	Prom	DE	Prom	DE	Prom	DE	Prom	DE
Agosto - octubre 14	76.44	16.69	82.40	28.86	60.47	5.41	67.14	0.51	37.64	10.49
Noviembre - enero 15	89.87	14.86	62.16	8.51	103.14	7.90	70.19	43.31	55.95	2.31
Febrero-abril 15	71.81	28.08	65.49	27.63	81.74	16.59	82.58	6.01	57.31	20.87
Mayo - julio 15	62.16	18.68	97.93	16.01	64.42	29.71	69.38	3.39	8.16	23.24
Agosto - octubre 15	46.57	2.43	72.29	19.80	81.93	29.82	52.32	10.11	30.53	0.00
Noviembre - enero 16	31.03	25.20	95.02	7.85	51.25	15.95	27.93	5.48	54.06	7.74
Febrero - abril 16	74.57	6.29	n.a.	n.a.	115.71	25.83	50.94	63.93	62.53	12.95

AL- Altzomoni, HM- Hermosillo, JQ- Juriquilla, CCA- Ciudad de México, TX- Los Tuxtlas
 Prom- Promedio, DE- Desviación estándar, n.a.-muestra no analizada

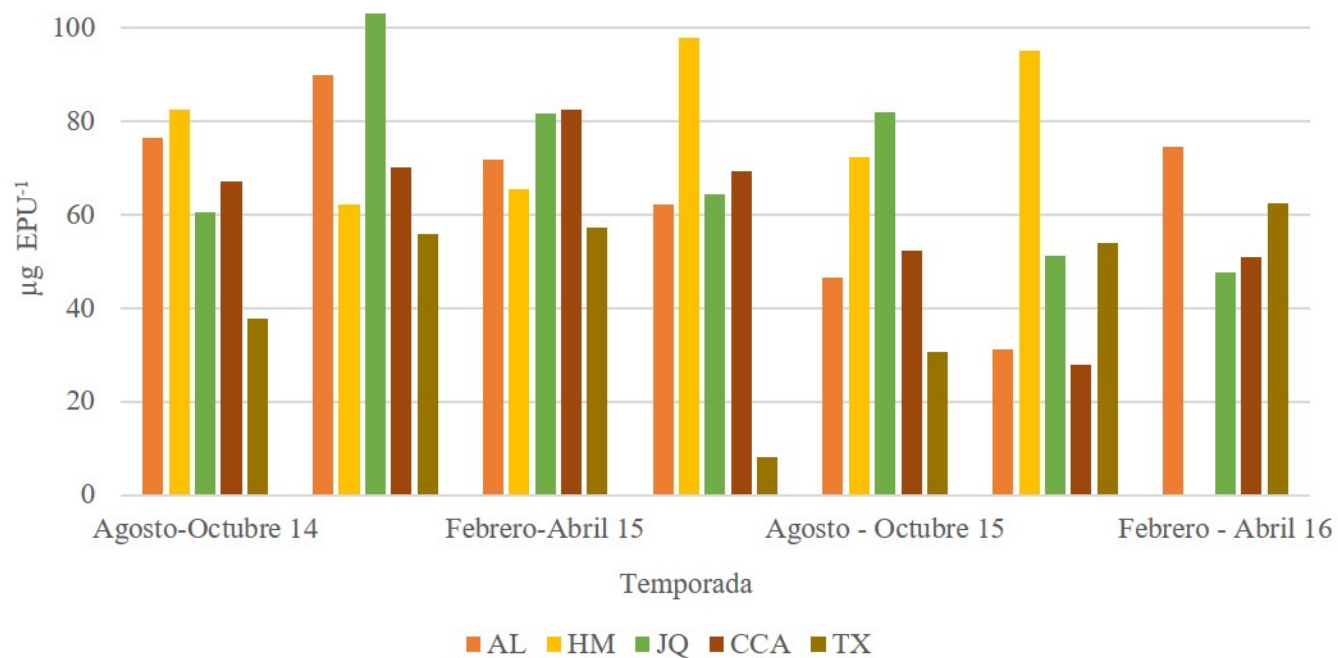


Figura 4.15: Cantidad de materia orgánica extraíble, MOE ($\mu\text{g EPU}^{-1}$) por temporada de muestreo

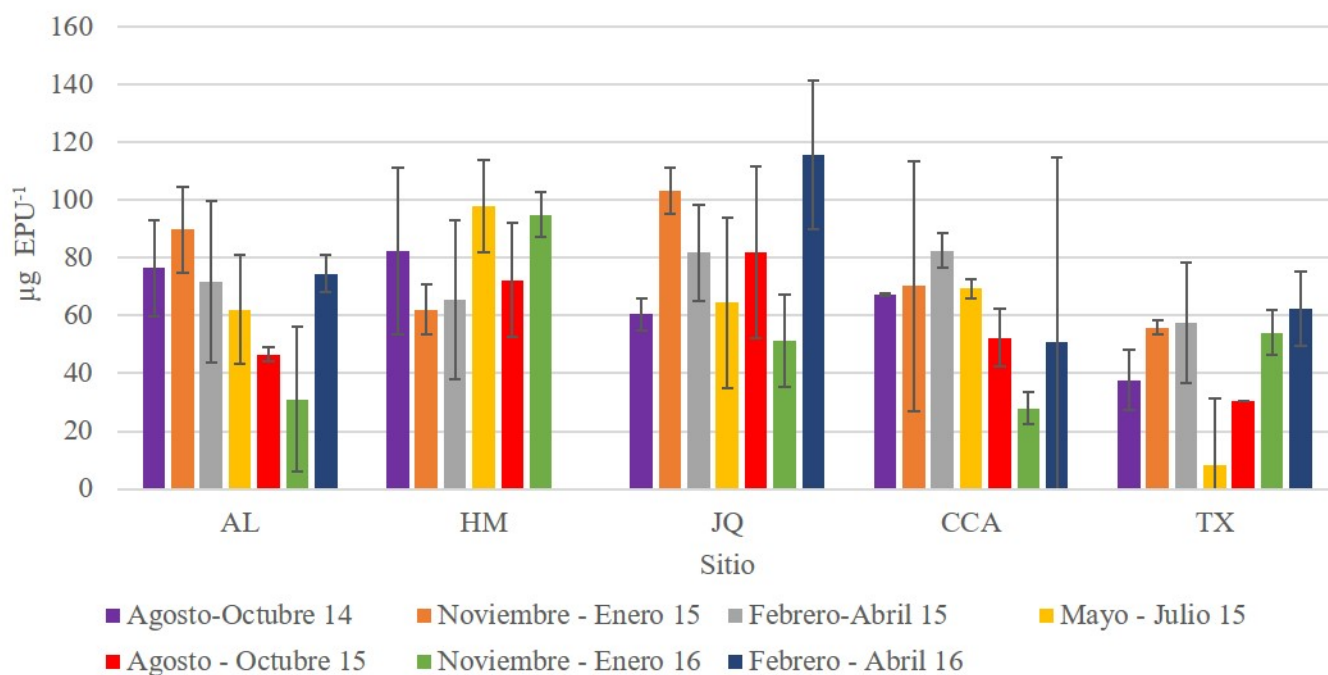


Figura 4.16: Cantidad de materia orgánica extraíble, MOE ($\mu\text{g EPU}^{-1}$) por sitio de muestreo

4.8. Discusión final

Los resultados obtenidos demuestran que pese a ser compuestos prohibidos o restringidos, aún son detectados en las esferas ambientales, en este caso en la atmósfera. Estos hallazgos deben ser motivo de preocupación de las autoridades sanitarias de México, quienes deben incentivar la modificación de hábitos agrícolas y la búsqueda de alternativas autosuficientes. De esta manera, se evitaría el sistema de cultivo tradicional con el consecuente uso de agroquímicos que pongan en riesgo la salud de la población expuesta.

El 4,4'-DDE es un contaminante detectado a lo largo del estudio entre 2014 y 2016, aunque en varias ocasiones con concentraciones por debajo de los límites. Su detección podría deberse a la presencia de la malaria en México y campañas sanitarias para erradicarla a través de la aplicación de 4,4'-DDT. Las zonas de brotes persistentes son los estados de Chiapas, Veracruz, Oaxaca sur, Chihuahua, Sinaloa, Sonora y Durango y el límite entre Durango - Nayarit (World Health Organization, 2017). Por tanto, su detección involucra fenómenos de transporte y degradación del 4,4'-DDT, compuesto que no pudo ser cuantificado.

Endosulfán I se estableció como un contaminante ubicuo, resultado de su detección en todo el estudio, debido a su abundancia y recurrencia en concentraciones de $<8.6 \text{ pg m}^{-3}$ a 447.3 pg m^{-3} . Este plaguicida de amplio espectro es transportado grandes distancias, por ello su detección incluso en el ártico (Montone *et al.*, 2005). Se usó principalmente para el control de ectoparásitos en el ganado y como preservador de madera, también en cultivos de café, algodón, arroz, sorgo y soya.

Adicionalmente, 17 registros fueron cancelados en 2015 para el uso de este ingrediente activo y coincide con la disminución de las concentraciones detectadas a lo largo del estudio. Los resultados se asocian con aplicación reciente en cultivos de maíz.

Se observó la presencia de compuestos organoclorados en áreas naturales protegidas como Altzomoni, incluso en concentraciones mayores que en las otras zonas de estudio y en Los Tuxtlas en pocos casos y bajo los límites de cuantificación y/o detección. Los cuales se asocian principalmente con fenómenos de transporte.

En cuanto al método, las recuperaciones de la extracción de las espumas limpias en comparación con las espumas con matriz remanente (semirreales) son consistentes. En caso de las espumas limpias, los analitos se encontraron entre $66.9 \pm 13.6\%$ (α -HCH) y $109.5 \pm 7.7\%$ (endosulfán II) y cumplen con el intervalo sugerido por la EPA (U. S. Environmental Protection Agency, 1999).

Es importante resaltar que aunque se han realizado investigaciones sobre los aerosoles en México, con éste y otros sistemas de seguimiento atmosférico, los análisis se han llevado a cabo fuera del país, principalmente en Canadá. Esto aumenta los costos. Con este trabajo se demuestra la capacidad analítica de los laboratorios mexicanos y la posibilidad de completar las investigaciones, en especial la sección experimental, con los recursos disponibles en México y, en este caso particular, suministrados por la UNAM y el CONACyT.

Capítulo 5

Conclusiones

De acuerdo con el objetivo general de esta investigación, que era: Conocer el comportamiento espacio-temporal de una familia de compuestos orgánicos persistentes, específicamente los plaguicidas organoclorados, en el aerosol atmosférico en 5 sitios de la República Mexicana empleando muestreadores pasivos, a continuación se presentan las conclusiones derivadas de la experimentación.

La caracterización de acuerdo con los periodos de siembra y cosecha de los principales cultivos en México estableció los meses de abril y mayo como época adecuada para iniciar los periodos de toma de muestra. Todos los sitios muestreados tienen presencia de los plaguicidas organoclorados obsoletos, pese a ser reservas naturales o zonas principalmente urbanas.

Se diseñó un método de extracción por ultrasonido de plaguicidas organoclorados colectados en espumas de poliuretano (EPU) que permitió la determinación de once de los dieciséis compuestos seleccionados inicialmente. Demostró ser eficiente, consistente, sencillo, rápido y ambientalmente amigable. Aunque, tratándose de estos niveles de concentración es necesario mejorar los niveles de detección y cuantificación.

Se estandarizó el método analítico y fue aplicado a la campaña de muestreo de abril 2014 a agosto 2016, con 104 muestras (incluyendo triplicados) en Hermosillo, Juriquilla, Ciudad de México y Altzomoni y 37 blancos y por duplicado en Los Tuxtlas. En total suman 8 periodos de muestreo, correspondientes a dos años de temporadas secas frías, secas cálidas y lluvias.

Los sistemas de muestreo pasivo son útiles para detectar *'hotspots'* de compuestos orgánicos persistentes, además de un barrido de un sinnúmero de compuestos presentes. No obstante, están limitados por el tiempo que deben estar expuestos y los cálculos del flujo de aire en el caso de los de tipo atmosférico; aportando un dato puntual para un gran espacio de tiempo de seguimiento.

Los plaguicidas organoclorados bajo este estudio corresponden a compuestos obsoletos. Aquellos de uso restringido como Endosulfán, probablemente sigue siendo empleado en floricultivos. Mientras que para los prohibidos, su detección en el estudio pudiera ser consecuencia de la revolatilización del suelo y de los mecanismos de transporte, aunado a su persistencia en las esferas ambientales.

Los resultados demuestran que este tipo de compuestos se encuentran en diferentes sitios, a pesar de ser zonas catalogadas como reservas naturales o con escasa presencia de agricultura, lo cual implica transporte a grandes distancias y procesos de degradación y revolatilización provenientes de otras matrices ambientales contaminadas. Por ende, Los plaguicidas organoclorados se encuentran ampliamente distribuidos.

El estudio temporal indicó que los periodos de mayor detección de contaminantes, tanto por la concentración como por el número de compuestos presentes en la atmósfera fueron mayo-julio 2014, agosto-octubre y noviembre-enero de 2014 y de 2015.

Finalmente, las concentraciones de los plaguicidas organoclorados en los sitios de muestreo son muy bajas, debido probablemente a que se trata de compuestos de uso restringido o prohibido. Endosulfán es un compuesto presente en todas las muestras y 4,4'-DDE y dieldrin en la mayoría de ellas, indicando que se trata de contaminantes ubicuos.

Fue publicado un artículo derivado de la investigación (Anexo I) y otro está en proceso de publicación.

Capítulo 6

Trabajo a futuro

El método no fue selectivo para 5 de los 16 plaguicidas organoclorados evaluados. Como parte de la optimización del método es necesario evaluar técnicas de limpieza de las muestras para poder cuantificar con éxito este tipo de compuestos; una de las pruebas realizadas se puede encontrar en el Anexo J. y para resolver las concentraciones por debajo de los límites de cuantificación y detección se recomienda implementar un mecanismo de inyección por PTV en modo Split con el fin de concentrar las muestras.

Durante el análisis se observó la presencia de clordanos en la mayoría de las muestras colectadas entre 2014 y 2016. Por ello, sería adecuado estandarizar el método para estos compuestos y así, incluirlos en la cuantificación de muestras posteriores.

Pese a que varios autores han establecido promedios del flujo de aire en los muestreadores pasivos, sería adecuado realizar la determinación del volumen de aire que pasa a través de la espuma en algunos sitios en México simultáneamente con el muestreo para reportar con certeza los resultados en concentraciones comparables con otros estudios (pg m^{-3}). Para evitar confusiones, los resultados de este estudio también se reportaron en nanogramos por muestra. En este sentido, se utilizaron dos compuestos de depuración en un sitio en la Ciudad de México posterior al periodo de muestreo con el fin de evaluar dicho volumen de aire. Algunas aproximaciones se presentan en el anexo K. Sin embargo, en esta investigación se utilizó el promedio del volumen de aire reportado en otros estudios ($5 \text{ m}^3 \text{ dia}^{-1}$, Wong *et al.*, 2009) como una primera aproximación.

En esta investigación se probó el uso de tres estándares internos, pero uno de ellos fue descartado por fuerte retención en la columna cromatográfica y otro, debido a que su respuesta fue mayor en comparación con la de los analitos. Br2NB resultó ser un estándar interno adecuado, excepto por su tiempo de retención. Por ende, se recomienda considerar la utilización de otro estándar interno o bien, plaguicidas organoclorados con marcaje isotópico.

Anexos

Anexo A

Estudios previos de plaguicidas organoclorados en el aerosol atmosférico en otras zonas obtenidos por muestreo activo y pasivo

Tabla A.1: Estudios previos de plaguicidas organoclorados en el aerosol atmosférico en otras zonas obtenidos por muestreo activo y pasivo

Sitios	Compuestos	Tipo de muestreo	HCH				Referencia
			alfa	beta	gamma	delta	
Africa (varios países)		Pasivo (EPU) ng EPU ⁻¹	0.04- 12	<0.06-<3.5	<0-03-32	n.r.	(Leslie <i>et al.</i> , 2013)
Canadá (Cuencas)		Pasivo (EPU) pg m ⁻³	15-73	n.r.	13-100	n.r.	(Gouin <i>et al.</i> , 2005)
Canadá (dif. alturas)		Activo (EPU y XAD-2)	27.2-45.7	n.r.	10.4-932	n.r.	(Yao <i>et al.</i> , 2006)
China		Pasivo (XAD-2)	42.0-406	1.47-49.3	10.3-200	0.39-20.7	(Baek <i>et al.</i> , 2013)
China Central		Pasivo (EPU) pg día ⁻¹ EPU ⁻¹	$\Sigma=21.5-155$				(Qu <i>et al.</i> , 2015)
India		Pasivo (EPU) pg m ⁻³	22-1691	0-149	135-3562	8-214	(Zhang <i>et al.</i> , 2008)
Océano Antártico y suroeste del Atlántico		Activo (EPU) pg m ⁻³	2.4-14.2	n.r.	<2.7-18.4	n.r.	(Montone <i>et al.</i> , 2005)
Singapur (promedio)		Activo (EPU y filtros) pg m ⁻³	102.81	22.50	84.3	25.93	(He <i>et al.</i> , 2009)
Sur de Ghana		Pasivo (EPU) pg m ⁻³	1.25-67.80	1.25-17.70	10.50-40.70	1.25	(Adu-Kumi <i>et al.</i> , 2012)

n.r. No reportado

Continuación Tabla A.1

Sitios	Compuestos	Heptacloro y epóxido		DDT y subproductos			Referencia
		heptacloro	heptacloro epóxido	DDT	DDE	DDD	
Africa (varios países)		<0.03-3.3	n.r.	<0.14-580	>0.06-400	<0.08-27	(Leslie <i>et al.</i> , 2013)
Canadá (Cuencas)		n.r.	n.r.	n.r.	n.r.	n.r.	(Gouin <i>et al.</i> , 2005)
Canadá (dif. alturas)		n.r.	n.r.	3.8-93.0	0.7-66.6	n.r.	(Yao <i>et al.</i> , 2006)
China		0.13-1.22	0.52-1.85	1.13-27.3	0.36-64.7	0.15-2.28	(Baek <i>et al.</i> , 2013)
China Central		n.r.	n.r.	2-800	5-1000	1-90	(Qu <i>et al.</i> , 2015)
India		n.r.	n.r.	2-620	26-2061	2-56	(Zhang <i>et al.</i> , 2008)
Océano Antártico y suroeste del Atlántico		n.r.	n.r.	<2.7-19.4	<2.0-53.8	<2.7-29.4	(Montone <i>et al.</i> , 2005)
Singapur (promedio)		n.r.	n.r.	5.01	0.51	1.70	(He <i>et al.</i> , 2009)
Sur de Ghana		0.67-2.50	0.3-8.3	1.25-32.50	1.10-34.10	1.00-13.70	(Adu-Kumi <i>et al.</i> , 2012)

n.r. No reportado

Continuación Tabla A.1

Sitios	Compuestos	Endosulfán			Referencia
	Aldrin, endrin, dieldrin	I	II	Sulfato	
Africa (varios países)	<0.03-430	n.r.	n.r.	n.r.	(Leslie <i>et al.</i> , 2013)
Canadá (Cuencas)	15-165 (dieldrin)	33-430	n.r.	n.r.	(Gouin <i>et al.</i> , 2005)
Canadá (dif. alturas)	7.2-71.6 (dieldrin)	221-5710	39.6-1960	n.r.	(Yao <i>et al.</i> , 2006)
China	0.083-2.15	7.50-209	0.66-124	n.r.	(Baek <i>et al.</i> , 2013)
China Central	n.r.	$\Sigma=13.3-1638.0$			(Qu <i>et al.</i> , 2015)
India	n.r.	3-680	19-143	n.r.	(Zhang <i>et al.</i> , 2008)
Océano Antártico y suroeste del Atlántico	n.r.	n.r.	n.r.	n.r.	(Montone <i>et al.</i> , 2005)
Singapur (promedio)	n.r.	n.r.	n.r.	n.r.	(He <i>et al.</i> , 2009)
Sur de Ghana	0.75-19.2	1.33-750.00	1.75-320.00	1.67-12.2	(Adu-Kumi <i>et al.</i> , 2012)

n.r. No reportado

Anexo B

Resultados adicionales

Inicialmente, los experimentos preliminares de extracción en la celda incluían 19 plaguicidas organoclorados, como puede observarse en las figuras B.1 y B.2. Sin embargo, durante el diseño experimental los recobros de Clordano I y II presentaron coeficientes de variación entre el 40 y 70 % y se realizó el cambio en la ampollita que derivó en la disponibilidad de 17 plaguicidas organoclorados en los subsecuentes análisis, excuyendo los clordanos I y II.

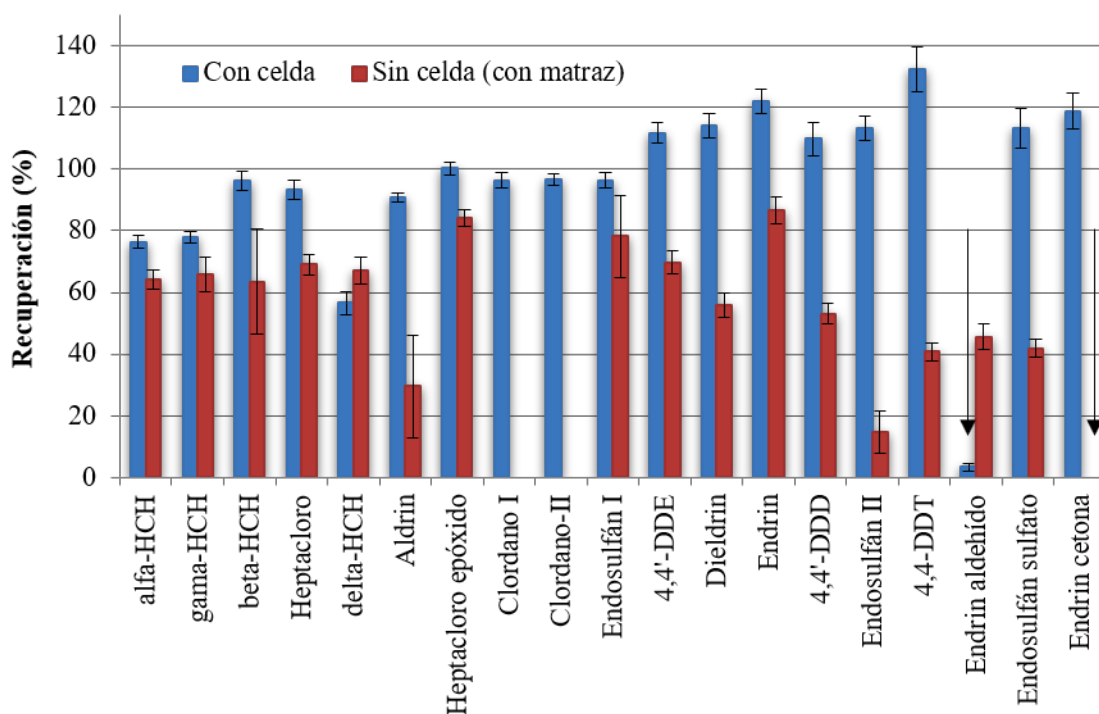


Figura B.1: Comparación de recuperaciones del proceso de extracción de 19 plaguicidas organoclorados asistida por ultrasonido. N=2

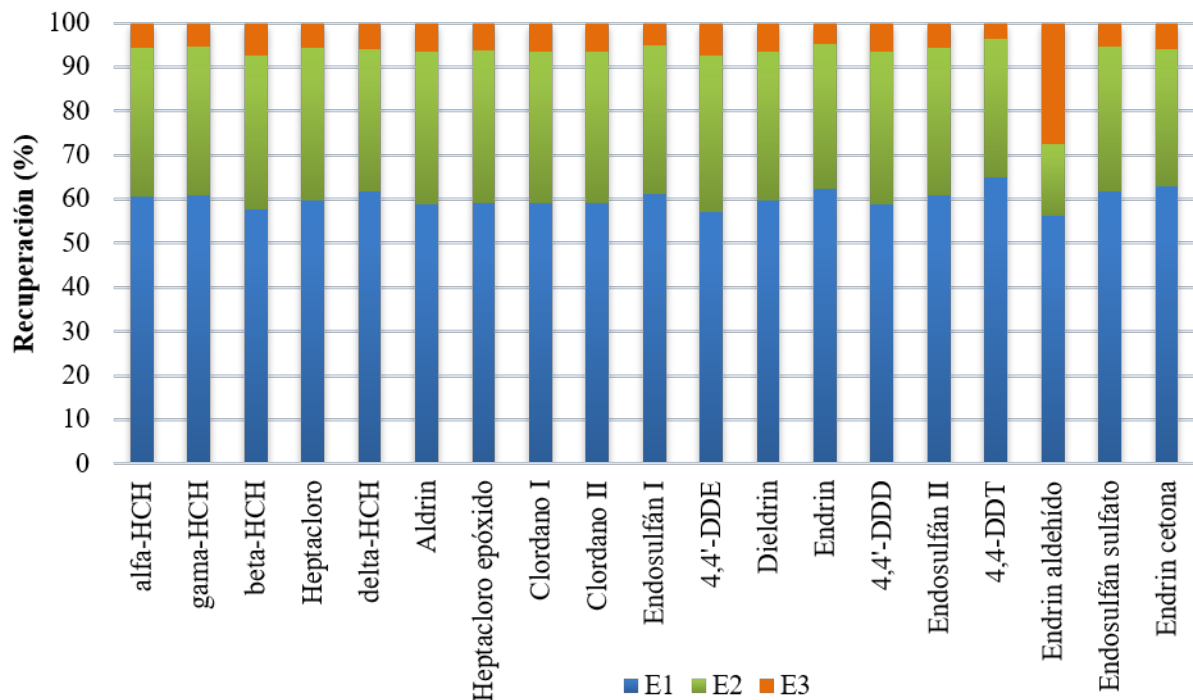


Figura B.2: Tres extracciones consecutivas de 19 plaguicidas organoclorados colectadas por separado

Posteriormente, se presentaron inconvenientes para determinar endrin cetona, debido a que presenta alta variabilidad en los resultados ($CV > 50\%$) en cada condición por separado del diseño de experimentos.

En este mismo experimento, se descartó el 4,4'-DDT debido a los altos valores del coeficiente de variación, hasta del 60%. Situación que coincide con problemas de selectividad para este compuesto a niveles bajos de concentración. Este inconveniente se disminuye en el rango de concentraciones de 60 a 120 pg, no obstante, es muy alto para este tipo de determinaciones al nivel de trazas.

Continuando con el análisis, se realizó la estandarización del método con el descarte de endrin, 4,4'-DDD y endosulfán sulfato por falta de selectividad (recobros superiores a 120%), establecido como criterio de calidad analítica. Por su parte endrin aldehído tiene un recobro muy bajo (hasta de 38%) apoyado en una alta variabilidad ($CV 20\%$).

Como resultado, el análisis se realizó con 11 plaguicidas organoclorados. Para estudios posteriores de este tipo de compuestos se recomienda realizar una limpieza exhaustiva de las espumas y de las muestras una vez extraídas ("*clean-up*") para evitar inconvenientes de selectividad y de la misma manera reducir la variabilidad del método para estos casos. Otra manera para superar los problemas de selectividad y aumentar la sensibilidad sería emplear un detector tipo espectrómetro de masas de triple cuadrupolo.

Anexo C

Acervo fotográfico de los 5 sitios de muestreo en la República Mexicana y proceso de extracción en celda asistida por medio de ultrasonido

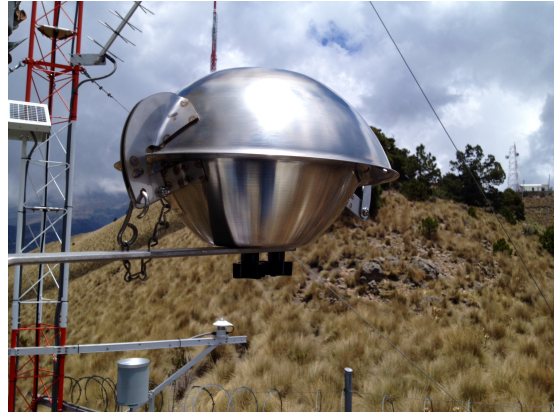


Figura C.1: Muestreadores pasivos en la estación meteorológica Altzomoni (Puebla - Estado de México)



Figura C.2: Muestreadores pasivos en la estación meteorológica de la RUOA en Hermosillo (Sonora)



Figura C.3: Muestreadores pasivos en la azotea del Centro de Ciencias de la Atmósfera. Universidad Nacional Autónoma de México - Ciudad de México



Figura C.4: Muestreadores pasivos en la estación meteorológica Juriquilla (Querétaro). Unidad Multidisciplinaria de Docencia e Investigación. Facultad de Ciencias. Universidad Nacional Autónoma de México



Figura C.5: Muestreadores pasivos en la Estación de Biología de Los Tuxtlas (Veracruz)



(a) Colecta y empaque de EPU reales



(b) Sistema de extracción asistido por ultrasonido con celda de vidrio y “rota-evaporador” para reducción del volumen de muestra



(c) Colecta de extracto posterior al proceso de sonicación



(d) Extractos obtenidos de muestras de Hermosillo y Altzomoni y Blancos de cada sitio



(e) Filtros con material particulado resultado del proceso de pre-filtración de los extractos obtenidos. Izq: Los Tuxtlas, Der: Centro de Ciencias de la Atmósfera



(f) Cromatógrafo de gases acoplado a espectrómetro de masas para el análisis de los extractos (Agilent 6890/5973N)

Anexo D

Fechas de muestreo por periodo

Tabla D.1: Fechas de muestreo por periodo y número de días de cambio de EPU

Ubicación	Juriquilla, Querétaro	Altzomoni, Edo. México	Los Tuxtlas, Veracruz	CCA, Ciudad de México	Hermosillo, Sonora
Fecha instalación	24-Apr-14	1-May-14	7-May-14	13-Aug-14	6-Aug-14
Fecha	29-Jul-14	30-Jul-14	5-Aug-14	n.c.	n.c.
Periodo 1	Núm días	96	90	n.c.	n.c.
Periodo 2	Fecha	6-Nov-14	4-Nov-14	5-Nov-14	12-Nov-14
	Núm días	100	97	84	98
Periodo 3	Fecha	4-Feb-15	6-Feb-15	8-Feb-15	7-Feb-15
	Núm días	90	94	95	87
Periodo 4	Fecha	6-May-15	7-May-15	11-May-15	7-May-15
	Núm días	91	90	92	89
Periodo 5	Fecha	11-Aug-15	7-Aug-15	17-Aug-15	15-Aug-15
	Núm días	97	92	102	100
Periodo 6	Fecha	6-Nov-15	4-Nov-15	19-Nov-15	8-Dec-15
	Núm días	87	89	94	115
Periodo 7	Fecha	05-feb-16	04-feb-16	12-feb-16	21-feb-16
	Núm días	91	92	85	75
Periodo 8	Fecha	13-may-16	11-may-16	20-may-16	n.r.
	Núm días	98	97	98	n.r.
Agradecimientos responsable	Dra. Dara Salcedo	Dr. Wolfgang Stremme	B. Rosamond Coates	Dr. Michel Grutter	Dr. Martín Valencia

n.c.- muestra no colectada entre las preliminares, n.r.- muestra no enviada al laboratorio por el responsable

Anexo E

Procedimiento para colocar y retirar la espuma (EPU)

<p>1. Libere el muestreador de la base, soltando los tornillos que se encuentran en la parte inferior.</p> 	<p>2. Con los guantes puestos, quite el seguro del muestreador</p> 	<p>3. Antes de abrir el muestreador, asegúrese de tener cerca el frasco destapado y luego retire la espuma del muestreador con pinzas (nunca se debe tocar la espuma con las manos, incluso con los guantes puestos). Guarde la espuma en el frasco, ponga el recubrimiento de aluminio (la parte opaca del aluminio debe ir hacia abajo y la brillante hacia la tapa) y cierre el frasco. Importante: la tapa no debe estar en contacto directo con la muestra.</p> 														
<p>3. Recubra con cinta teflón el borde del frasco una vez tapado.</p> 	<p>4. Rotule la etiqueta enviada con datos legibles y cúbrala con cinta transparente gruesa para protegerla. En la sección de observaciones colocar el número de inventario del muestreador instalado del cual fue retirada la espuma.</p> <table border="1" data-bbox="762 1068 1289 1343"> <thead> <tr> <th colspan="2">Período de muestreo</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>inicia</td> <td>termina</td> </tr> <tr> <td>dd / mm / aaaa</td> <td>dd / mm / aaaa</td> </tr> <tr> <td colspan="2">Nombre _____</td> </tr> <tr> <td colspan="2">Ubicación _____</td> </tr> <tr> <td>Tipo de muestra</td> <td>Blanco Muestra</td> </tr> <tr> <td colspan="2">Observaciones _____</td> </tr> </tbody> </table>	Período de muestreo		inicia	termina	dd / mm / aaaa	dd / mm / aaaa	Nombre _____		Ubicación _____		Tipo de muestra	Blanco Muestra	Observaciones _____		<p>5. Ponga en refrigeración las muestras hasta el momento del envío. Para enviar las muestras al Centro de Ciencias de la Atmósfera coloque los frascos dentro de la hielera junto con los geles congelados, tape la hielera de manera hermética y envíela poniendo la guía que le será suministrada por la empresa de paquetería contratada.</p> 
Período de muestreo																
inicia	termina															
dd / mm / aaaa	dd / mm / aaaa															
Nombre _____																
Ubicación _____																
Tipo de muestra	Blanco Muestra															
Observaciones _____																

Figura E.1: Pasos para poner y retirar la espuma

6. Antes de poner la nueva espuma: Humedezca la toalla de papel desechable, coloquialmente "sanita" con el metanol proporcionado. Limpie la parte inferior interna, superior interna y los bordes del muestreador. Procure que el tubo de ensayo no toque la sanita.



7. Para el blanco de campo: Retire la espuma del frasco y colóquela en el muestreador, tápelo y asegúrelo. Deje aproximadamente 1 minuto la espuma en el interior del muestreador, transcurrido este tiempo retire la espuma y póngala de nuevo en el frasco sin tapar.



8. Para el período de muestreo: Retire una nueva espuma de otro frasco, colóquela en el muestreador, cierre y ajuste el seguro. Posteriormente, coloque el muestreador en la base y asegúrelo. Al finalizar tape el frasco del blanco. Complete los datos de la etiqueta, coloque cinta transparente encima, selle el frasco con cinta teflón y refrigérelo hasta el envío.



Precauciones importantes:

- En caso que el muestreador se caiga por favor repórtelo al Centro y anótelos en las observaciones de la muestra.
- Las fechas de inicio y finalización del período de muestreo para el blanco de campo puede ser la misma o bien puede dejarse en blanco el espacio para finalización.
- La limpieza del muestreador es parte importante del proceso antes del siguiente muestreo, por esta razón debe ser cuidadoso.

Datos de contacto

M. en C. Gloria Eliana Arias Loaiza
Estudiante de Doctorado
Centro de Ciencias de la Atmósfera
elianaupn@gmail.com
5622 4800
5622 4240
Ext 81808
Laboratorio de Especiación Química
UNAM – CU

Rótulo de muestras

Fecha de inicio y fecha de finalización (dd/mm/aaaa)
Nombre del operador
Zona de muestreo
Blanco de campo / Muestra (Duplicado)
Observaciones: No. de inventario del muestreador y anomalías presentadas durante el periodo de muestreo.

Anexo F

Diagramas de Pareto del diseño experimental 2^3 centrado

A continuación se muestran los diagramas de Pareto de los efectos estandarizados para los 11 analitos incluidos en el análisis del diseño experimental, obtenidos a través de Statistica v.10.

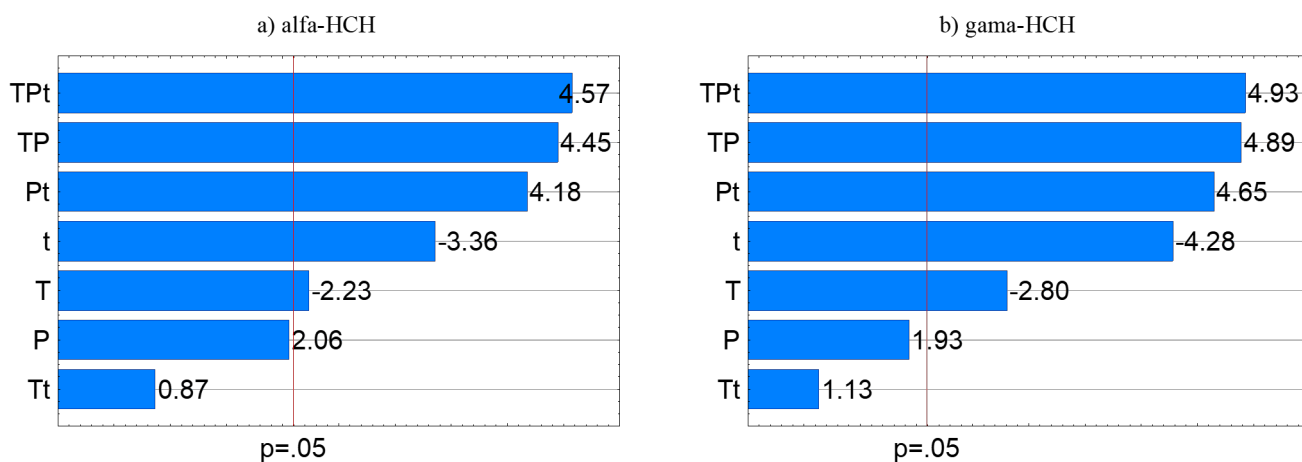
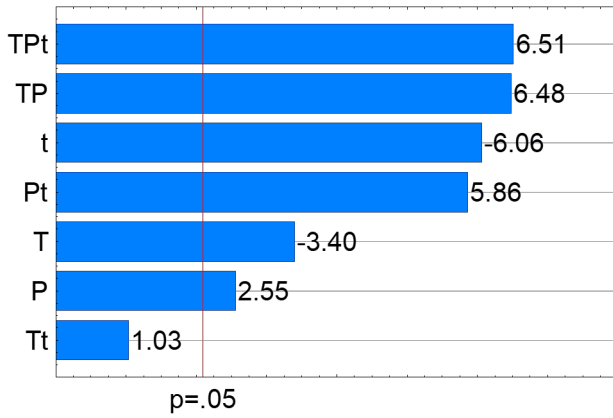
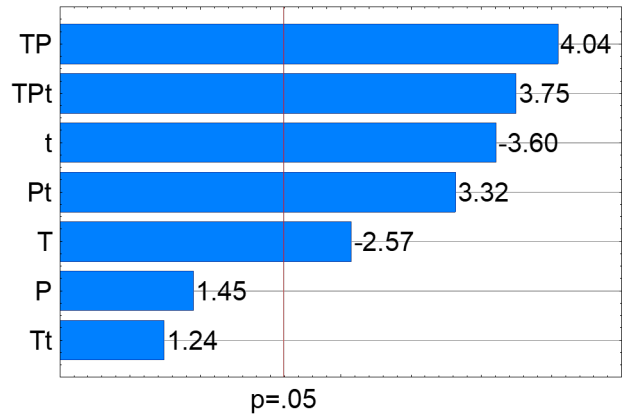


Figura F.1: Diagramas de Pareto (T) Temperatura, (P) Potencia, (t) tiempo e interacciones (TP) Temperatura-Potencia, (Pt) Potencia-tiempo, (Tt) Temperatura-tiempo y triple interacción (TPt) Temperatura-Potencia-tiempo

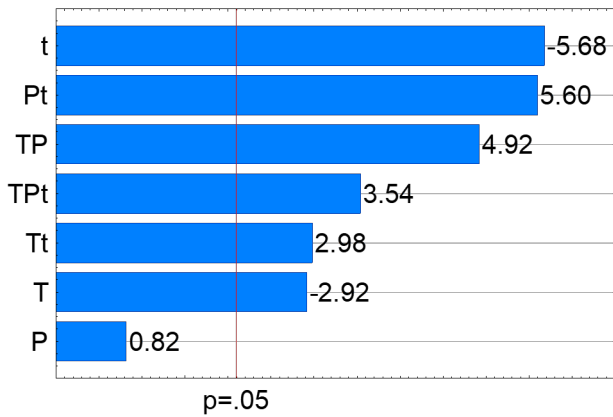
c) beta-HCH



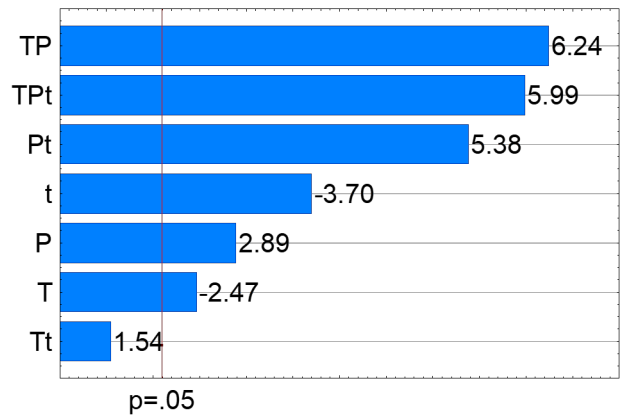
d) heptacloro



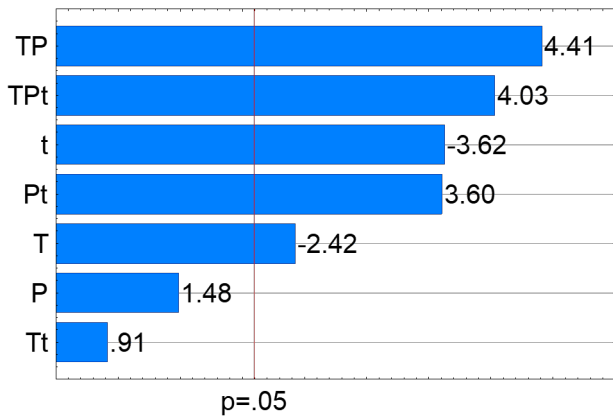
e) delta-HCH



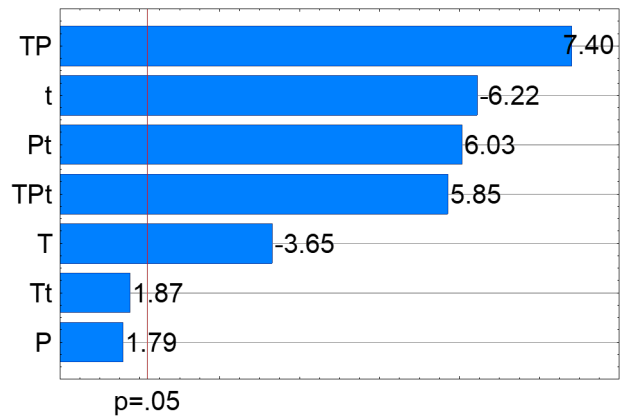
f) Aldrin



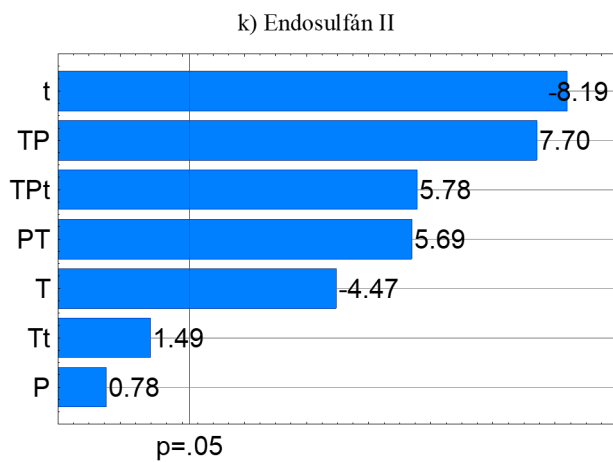
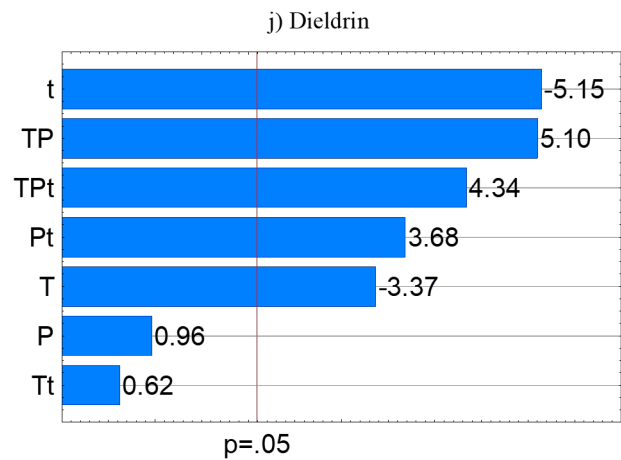
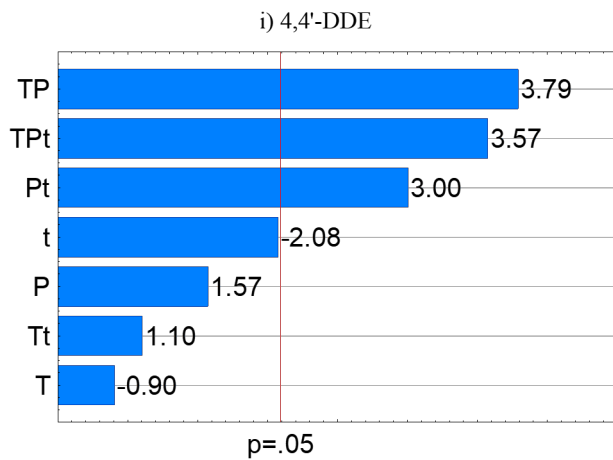
g) Heptacloro epóxido



h) Endosulfán I



Continuación diagramas de Pareto (T) Temperatura, (P) Potencia, (t) tiempo e interacciones (TP) Temperatura-Potencia, (Pt) Potencia-tiempo, (Tt) Temperatura-tiempo y triple interacción (TPt) Temperatura-Potencia-tiempo



Continuación diagramas de Pareto (T) Temperatura, (P) Potencia, (t) tiempo e interacciones (TP) Temperatura-Potencia, (Pt) Potencia-tiempo, (Tt) Temperatura-tiempo y triple interacción (TPt) Temperatura-Potencia-tiempo

Anexo G

Resultados

Tabla G.1: Concentración promedio de plaguicidas organoclorados (ng EPU⁻¹) colectado entre mayo de 2014 y abril de 2015 en cinco sitios de la República Mexicana

ng EPU ⁻¹	Primer periodo			Segundo periodo				
	Mayo - julio 2014			Agosto - octubre 2014				
Temporada								
Sitio	AL	JQ	TX	AL	HM	JQ	CM	TX
α -HCH	n.d.	n.d.	n.d.	<l.d. (1)	<l.d.	<l.d. (2), l.c. (1)	<l.d. (1)	n.d.
γ -HCH	n.d.	n.d.	n.d.	<l.d. (1)	<l.d.	<l.d. (2), l.c. (1)	<l.c. (1), l.d. (2)	n.d.
β -HCH	n.d.	n.d.	n.d.	<l.d. (1)	n.d.	17.6	n.d.	n.d.
Heptacloro	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
δ -HCH	n.d.	n.d.	n.d.	<l.c. (1)	n.d.	17.3	n.d.	n.d.
Aldrin	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Heptacloro epóxido	<l.c.	n.d.	n.d.	<l.d. (1)	<l.d.	<l.d. (2), l.c. (1)	<l.d.	n.d.
Endosulfán I	201.3±12.2	98.6±5.6	18.6±5.3	25.8±1.7	9.9±2.3	9.4±4.2	7.4±2.1	n.d.
4,4'-DDE	22.2±6.0	17.5±2.4	<l.c.	<l.d. (2), l.c.	43.4±8.4	<l.d. (1), l.c. (2)	<l.d.	<l.d. (1)
Dieldrin	n.d.	n.d.	n.d.	<l.d. (1)	<l.c.	<l.d. (1), l.c. (1)	<l.d.	<l.d. (1)
Endosulfán II	18.4±1.0	15.2±2.7	<l.c.	<l.d. (2), l.c.	<l.d. (2)	<l.c. (1)	n.d.	n.d.

n.d.-No detectado; <l.d.-menor al límite de detección; <l.c.-menor al límite de cuantificación; (1) y **texto rojo**-Resultado de un muestreador; (2) Resultado de dos muestreadores. Sitios: AL-Altzomoni; HM-Hermosillo; JQ-Juriquilla; CM-Ciudad de México; TX-Los Tuxtlas

Continuación Tabla G.1

ng EPU ⁻¹	Tercer periodo					Cuarto periodo				
Temporada	Noviembre 2014 - enero 2015					Febrero - abril 2015				
Sitio	AL	HM	JQ	CM	TX	AL	HM	JQ	CM	TX
α -HCH	n.d.	n.d.	<l.d. (2)	<l.d.	<l.d. (1)	<l.d.	n.d.	<l.d. (2)	n.d.	n.d.
γ -HCH	n.d.	<l.d. (1)	<l.d. (2)	<l.c. (2), l.d.	<l.d. (1)	<l.d. (1)	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
β -HCH	n.d.	n.d.	<l.d. (2)	<l.d. (1)	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Heptacloro	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	93.2	39.5 ± 8.7	22.9	n.d.	n.d.	n.d.
δ -HCH	<l.c. (1)	<l.c. (2)	<l.c. (2)	n.d.	n.d.	n.d.	<l.c. (1)	n.d.	n.d.	n.d.
Aldrin	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	69.0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Heptacloro epóxido	n.d.	n.d.	<l.d. (2)	<l.d.	n.d.	n.d.	<l.d.	n.d.	<l.d. (1)	n.d.
Endosulfán I	20.3±6.5	<l.c.	6.9±0.1	5.7	<l.c. (1), l.d.	31.6±14.1	8.3±1.9	17.7±2.8	17.3±1.9	<l.c.
4,4'-DDE	<l.d. (1)	<l.c.	<l.d.	<l.d.	<l.d. (1)	<l.d. (1)	13.1	n.d.	n.d.	<l.d. (1)
Dieldrin	n.d.	<l.d. (2)	<l.d. (2)	<l.d.	<l.d. (1)	n.d.	<l.d.	n.d.	<l.d. (1)	<l.d. (1)
Endosulfán II	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	<l.d.	<l.c. (1) l.d. (2)	<l.d.	<l.d.

n.d.-No detectado; <l.d.-menor al límite de detección; <l.c.-menor al límite de cuantificación; (1) y **texto rojo**-Resultado de un muestreador; (2) Resultado de dos muestreadores. Sitios: AL-Altzomoni; HM-Hermosillo; JQ-Juriquilla; CM-Ciudad de México; TX-Los Tuxtlas

Tabla G.2: Concentración promedio de plaguicidas organoclorados (ng EPU⁻¹) colectado entre mayo de 2015 y abril de 2016 en cinco sitios de la República Mexicana

ng EPU ⁻¹	Quinto periodo					Sexto periodo				
Temporada	Mayo - julio 2015					Agosto - octubre 2015				
Sitio	AL	HM	JQ	CM	TX	AL	HM	JQ	CM	TX
α -HCH	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	<l.d. (1)	n.d.	<l.c. (2)	<l.d. (2)	n.d.
γ -HCH	n.d.	n.d.	n.d.	<l.d. (1), l.c. (2)	n.d.	n.d.	n.d.	<l.c. (2)	<l.d.	n.d.
β -HCH	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	20.6±2.1	n.d.	n.d.
Heptacloro	n.d.	n.d.	36.8	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	<l.c. (1)	n.d.	n.d.
δ -HCH	n.d.	n.d.	<l.c. (1)	n.d.	<l.c.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Aldrin	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	51.7	n.d.	33.7±0.04	n.d.	n.d.
Heptacloro epóxido	n.d.	n.d.	n.d.	<l.d.	n.d.	n.d.	n.d.	16.4	<l.d. (1)	n.d.
Endosulfán I	14.6±3.29	<l.c. (1), l.d. (2)	9.0±2.58	<l.c. (2)	<l.d.	<l.c.	5.9	28.2±2.2	<l.c.	<l.d.
4,4'-DDE	n.d.	<l.c.	<l.c. (1), l.d. (2)	n.d.	n.d.	<l.d. (1)	19.0	<l.c. (1), l.d. (2)	<l.d. (2)	<l.d. (1)
Dieldrin	<l.d. (1)	<l.d.	<l.d. (1)	n.d.	n.d.	n.d.	<l.d. (1), l.c. (1)	12.0±0.8	n.d.	n.d.
Endosulfán II	<l.d.	<l.d.	<l.d.	n.d.	n.d.	<l.d.	<l.d.	10.6±0.13	<l.d.	<l.d. (1)

n.d.-No detectado; <l.d.-menor al límite de detección; <l.c.-menor al límite de cuantificación; (1) y **texto rojo**-Resultado de un muestreador; (2) y **texto azul**- Resultado de dos muestreadores. Sitios: AL-Altzomoni; HM-Hermosillo; JQ-Juriquilla; CM-Ciudad de México; TX-Los Tuxtlas

Continuación...

ng EPU ⁻¹	Séptimo periodo					Octavo periodo			
Temporada	Noviembre 2015 - enero 2016					Febrero - abril 2016			
Sitio	AL	HM	JQ	CM	TX	AL	JQ	CM	TX
α -HCH	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	<l.d. (2)	n.d.
γ -HCH	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	<l.d. (2)	n.d.
β -HCH	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Heptacloro	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	17.7±5.4	n.d.
δ -HCH	n.d.	15.6	n.d.	n.d.	<l.c. (1)	n.d.	n.d.	<l.c.	<l.c. (1)
Aldrin	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	20.6	n.d.	n.d.	n.d.
Heptacloro epóxido	n.d.	n.d.	n.d.	<l.d. (1)	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Endosulfán I	<l.c.	<l.d.	<l.c.	<l.d.	<l.d.	5.6±0.06	<l.d. (1), l.c. (2)	<l.c.	<l.d.
4,4'-DDE	n.d.	<l.d.	n.d.	<l.d. (1)	<l.d. (1)	<l.d.	<l.d. (1)	<l.d.	<l.d. (1)
Dieldrin	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	<l.d. (1)	<l.d. (2)	n.d.
Endosulfán II	<l.d.	<l.d. (2)	<l.d.	<l.d.	n.d.	<l.d.	<l.d. (1)	<l.d. (1)	n.d.

n.d.-No detectado; <l.d.-menor al límite de detección; <l.c.-menor al límite de cuantificación; (1) y **texto rojo**-Resultado de un muestreador; (2) y **texto azul**- Resultado de dos muestreadores. Sitios: AL-Altzomoni; HM-Hermosillo; JQ-Juriquilla; CM-Ciudad de México; TX-Los Tuxtlas

Tabla G.3: Concentración promedio de plaguicidas organoclorados (pg m^{-3}) colectado entre mayo de 2014 y abril de 2015 en cinco sitios de la República Mexicana

pg m^{-3}	Primer periodo			Segundo periodo				
Temporada	May - jul 2014			Ago - oct 2014				
Sitio	AL	JQ	TX	AL	HM	JQ	CM	TX
Días de muestreo	90	96	90	97	98	100	84	92
a-HCH	n.d.	n.d.	n.d.	<l.d. (1)	<l.d.	<l.d. (2), l.c. (1)	<l.d. (1)	n.d.
G-HCH	n.d.	n.d.	n.d.	<l.d. (1)	<l.d.	<l.d. (2), l.c. (1)	<l.c. (1), l.d. (2)	n.d.
β-HCH	n.d.	n.d.	n.d.	<l.d. (1)	n.d.	35.2	n.d.	n.d.
Heptacloro	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
d-HCH	n.d.	n.d.	n.d.	<l.c. (1)	n.d.	34.6	n.d.	n.d.
Aldrin	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Heptacloro epóxido	<l.c.	n.d.	n.d.	<l.d. (1)	<l.d.	<l.d. (2), l.c. (1)	<l.d.	n.d.
Endosulfán I	447.3 \pm 27.1	205.4 \pm 11.6	41.4 \pm 11.9	53.2 \pm 3.5	20.3 \pm 4.7	18.8 \pm 8.4	17.6 \pm 5.1	n.d.
4,4'-DDE	49.3 \pm 13.3	36.5 \pm 5.1	<l.c.	<l.d. (2), l.c.	88.6 \pm 17.2	<l.d. (1), l.c. (2)	<l.d.	<l.d. (1)
Dieldrin	n.d.	n.d.	n.d.	<l.d. (1)	<l.c.	<l.d. (1), l.c. (1)	<l.d.	<l.d. (1)
Endosulfán II	41.0 \pm 2.2	31.7 \pm 5.7	<l.c.	<l.d. (2), l.c.	<l.d. (2)	<l.c. (1)	n.d.	n.d.

n.d.-No detectado; <l.d.-menor al límite de detección; <l.c.-menor al límite de cuantificación; (1) y **texto rojo**-Resultado de un muestreador; (2) Resultado de dos muestreadores. Sitios: AL-Altzomoni; HM-Hermosillo; JQ-Juriquilla; CM-Ciudad de México; TX-Los Tuxtlas

Continuación Tabla G.3

pg m ⁻³	Tercer periodo					Cuarto periodo				
Temporada	Nov 2014 - ene 2015					Feb - abr 2015				
Sitio	AL	HM	JQ	CM	TX	AL	HM	JQ	CM	TX
Días de muestreo	94	87	90	92	95	90	89	91	91	92
a-HCH	n.d.	n.d.	<l.d. (2)	<l.d.	<l.d. (1)	<l.d.	n.d.	<l.d. (2)	n.d.	n.d.
G-HCH	n.d.	<l.d. (1)	<l.d. (2)	<l.c. (2), l.d.	<l.d. (1)	<l.d. (1)	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
β-HCH	n.d.	n.d.	<l.d. (2)	<l.d. (1)	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Heptacloro	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	196.3	87.7±19.3	51.5	n.d.	n.d.	n.d.
d-HCH	<l.c. (1)	<l.c. (2)	<l.c. (2)	n.d.	n.d.	n.d.	<l.c. (1)	n.d.	n.d.	n.d.
Aldrin	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	145.3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Heptacloro epóxido	n.d.	n.d.	<l.d. (2)	<l.d.	n.d.	n.d.	<l.d.	n.d.	<l.d. (1)	n.d.
Endosulfán I	43.2±13.8	<l.c.	15.4±0.2	12.3	<l.c. (1), l.d.	70.3±31.4	18.6±4.3	39.0±6.2	38.1±4.3	<l.c.
4,4'-DDE	<l.d. (1)	<l.c.	<l.d.	<l.d.	<l.d. (1)	<l.d. (1)	29.3	n.d.	n.d.	<l.d. (1)
Dieldrin	n.d.	<l.d. (2)	<l.d. (2)	<l.d.	<l.d. (1)	n.d.	<l.d.	n.d.	<l.d. (1)	<l.d. (1)
Endosulfán II	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	<l.d.	<l.c. (1) l.d. (2)	<l.d.	<l.d.

n.d.-No detectado; <l.d.-menor al límite de detección; <l.c.-menor al límite de cuantificación; (1) y **texto rojo**-Resultado de un muestreador; (2) Resultado de dos muestreadores. Sitios: AL-Altzomoni; HM-Hermosillo; JQ-Juriquilla; CM-Ciudad de México; TX-Los Tuxtlas

Tabla G.4: Concentración promedio de plaguicidas organoclorados (pg m^{-3}) colectado entre mayo de 2015 y abril de 2016 en cinco sitios de la República Mexicana

pg m^{-3}	Quinto periodo					Sexto periodo				
Temporada	May - jul 2015					Ago - oct 2015				
Sitio	AL	HM	JQ	CM	TX	AL	HM	JQ	CM	TX
Días de muestreo	97	100	97	102	98	89	115	87	92	94
a-HCH	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	<l.d. (1)	n.d.	<l.c. (2)	<l.d. (2)	n.d.
G-HCH	n.d.	n.d.	n.d.	<l.d. (1), l.c. (2)	n.d.	n.d.	n.d.	<l.c. (2)	<l.d.	n.d.
β-HCH	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	47.3±4.7	n.d.	n.d.
Heptacloro	n.d.	n.d.	75.8	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	<l.c. (1)	n.d.	n.d.
d-HCH	n.d.	n.d.	<l.c. (1)	n.d.	<l.c.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Aldrin	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	116.2	n.d.	77.5±0.1	n.d.	n.d.
Heptacloro epóxido	n.d.	n.d.	n.d.	<l.d.	n.d.	n.d.	n.d.	37.7	<l.d. (1)	n.d.
Endosulfán I	30.1±6.8	<l.c. (1), l.d. (2)	18.6±5.3	<l.c. (2)	<l.d.	<l.c.	10.3	64.8±5.1	<l.c.	<l.d.
4,4'-DDE	n.d.	<l.c.	<l.c. (1), l.d. (2)	n.d.	n.d.	<l.d. (1)	33.0	<l.c. (1), l.d. (2)	<l.d. (2)	<l.d. (1)
Dieldrin	<l.d. (1)	<l.d.	<l.d. (1)	n.d.	n.d.	n.d.	<l.d. (1), l.c. (1)	27.7±1.8	n.d.	n.d.
Endosulfán II	<l.d.	<l.d.	<l.d.	n.d.	n.d.	<l.d.	<l.d.	24.3±0.3	<l.d.	<l.d. (1)

n.d.-No detectado; <l.d.-menor al límite de detección; <l.c.-menor al límite de cuantificación; (1) y **texto rojo**-Resultado de un muestreador; (2) y **texto azul**- Resultado de dos muestreadores. Sitios: AL-Altzomoni; HM-Hermosillo; JQ-Juriquilla; CM-Ciudad de México; TX-Los Tuxtlas

Continuación Tabla G.4

pg m ⁻³	Séptimo periodo					Octavo periodo			
Temporada	Nov 2015 - ene 2016					Feb - abr 2016			
Sitio	AL	HM	JQ	CM	TX	AL	JQ	CM	TX
Días de muestreo	92	75	91	78	85	97	98	110	98
a-HCH	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	<l.d. (2)	n.d.
G-HCH	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	<l.d. (2)	n.d.
β-HCH	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Heptacloro	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	32.3±9.9	n.d.
d-HCH	n.d.	41.5	n.d.	n.d.	<l.c. (1)	n.d.	n.d.	<l.c.	<l.c. (1)
Aldrin	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	42.5	n.d.	n.d.	n.d.
Heptacloro epóxido	n.d.	n.d.	n.d.	<l.d. (1)	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Endosulfán I	<l.c.	<l.d.	<l.c.	<l.d.	<l.d.	11.6±0.1	<l.d. (1), l.c. (2)	<l.c.	<l.d.
4,4'-DDE	n.d.	<l.d.	n.d.	<l.d. (1)	<l.d. (1)	<l.d.	<l.d. (1)	<l.d.	<l.d. (1)
Dieldrin	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	<l.d. (1)	<l.d. (2)	n.d.
Endosulfán II	<l.d.	<l.d. (2)	<l.d.	<l.d.	n.d.	<l.d.	<l.d. (1)	<l.d. (1)	n.d.

n.d.-No detectado; <l.d.-menor al límite de detección; <l.c.-menor al límite de cuantificación; (1) y **texto rojo**-Resultado de un muestreador; (2) y **texto azul**- Resultado de dos muestreadores. Sitios: AL-Altzomoni; HM-Hermosillo; JQ-Juriquilla; CM-Ciudad de México; TX-Los Tuxtlas

Anexo H

Verificación de la balanza

Se realizó la verificación de la balanza analítica Sartorius BP211D con patrones de pesas desde 1 mg hasta 20 g. La Figura H.1 refleja un comportamiento lineal de la balanza con un coeficiente de determinación, r^2 , de 1.0.

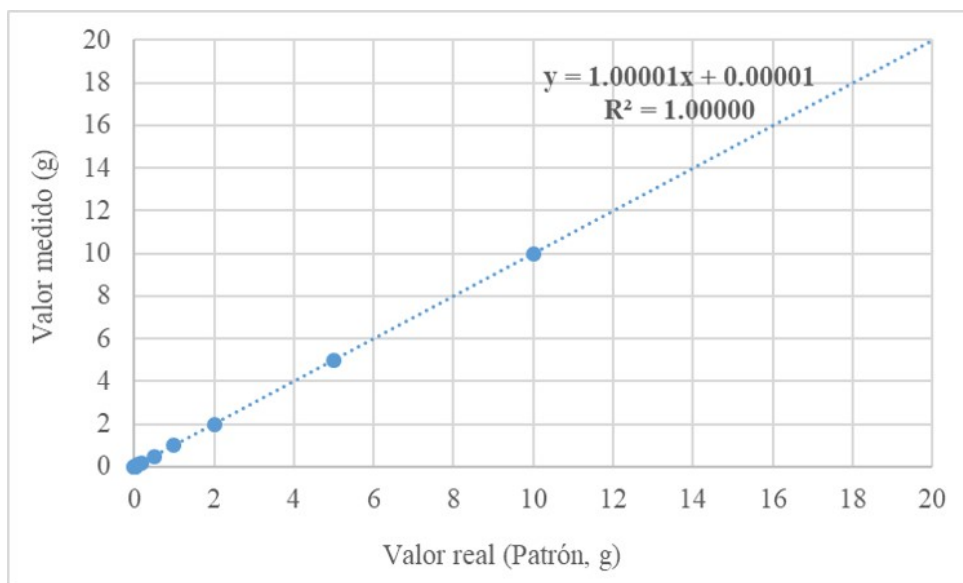



Figura H.1: Verificación de la balanza analítica Sartorius BP211D, 0.001g - 20.000g

Anexo I

Artículo

A Thermo-Cavitation Method to Determine Organochlorine Pesticides in Gas and Particle Phases Collected in Polyurethane Foam Used in Passive Air Samplers

Gloria E. Arias-Loaiza · Erik Beristain-Montiel ·
Sandra Gómez-Arroyo · Omar Amador-Muñoz 

Received: 12 May 2018 / Accepted: 31 July 2018 / Published online: 11 August 2018
© Springer Nature Switzerland AG 2018

Abstract Persistent organic pollutants (POPs) are globally dispersed substances considered to have adverse effects on health and ecosystems. Organochlorine pesticides (OCPs) are POPs. OCPs can be collected from the air by passive samplers using polyurethane foam (PUF). POPs in PUF are generally extracted by Soxhlet, considered as reference extraction method. We offer a different methodology approach to extract 16 OCPs from the PUF. This technology extracts, filters, collects the sample and evaporates the solvent, without sample transfer. It is a modification of the ultrasound-assisted extraction micro-scale cell (M-UAE-MS) previously patented by our group. A full factorial experimental design (2^3 centred) was used to optimise the extraction conditions. The most desirable conditions were 50 °C, 40% ultrasound potency and 20-min extraction time, two extractions. OCP recoveries ranged from 67 to 110%. OCP recoveries were equivalent by M-UAE-MS and Soxhlet techniques. The method was not suitable for five OCPs, and further refinement is needed. Method linearity (r^2) was ≥ 0.98 . Limits of detection were observed between 1.2 and 4.6 ng PUF⁻¹, while limits of quantification were found between 3.9 and

15.2 ng PUF⁻¹. The method was applied to determine OCPs collected by PUF passive samplers in Mexico. Endosulfan I was the OCP most frequently observed. The M-UAE-MS optimised extraction conditions, decreased the extraction time from several hours to less than 1 h and reduced three times the solvent consumption with respect to Soxhlet. This afforded a decrease in the waste generation and a reduction in the OCP-extraction cost up to 80%. The results of this study reveal an efficient and consistent procedure, as well as a simpler, faster, cost-saving and more environmentally friendly method to determine OCPs collected by PUF in passive samplers compared to Soxhlet extraction.

Keywords POPs · PAS · UAE-MS · Air pollution · Atmospheric aerosol

1 Introduction

Persistent organic pollutants (POPs) are compounds resistant to chemical, biological and photochemical degradation. POPs can be transported long distances from their sources, bioaccumulate in human and animal tissues and biomagnified in food chains (Sullivan and Megson 2014). Organochlorine pesticides (OCPs) are POPs. It is crucial to monitor their presence in the environment due to genotoxic (Martínez-Valenzuela et al. 2009; Yaduvanshi et al. 2012), teratogenic (Larsen et al. 2017) and endocrine disruptor effects (Bergman et al. 2013), to take actions and reduce and/or eliminate their emissions or discharges to protect

Electronic supplementary material The online version of this article (<https://doi.org/10.1007/s11270-018-3941-8>) contains supplementary material, which is available to authorized users.

G. E. Arias-Loaiza · E. Beristain-Montiel ·
S. Gómez-Arroyo · O. Amador-Muñoz (✉)
Centro de Ciencias de la Atmósfera, Universidad Nacional
Autónoma de México, Circuito exterior, 04510 Mexico City,
Mexico
e-mail: oam@atmosfera.unam.mx

human health and the environment (UNEP 2010). OCPs have been found in gas and particle phases of the atmospheric aerosol (Alegria et al. 2008; Pozo et al. 2017). They can be collected by both active and passive samplers. Passive samplers with polyurethane foam (PUF) as air filtration medium (Harner et al. 2004; Pozo et al. 2004; Montone et al. 2005) have been used for this purpose, specifically by the Global Atmospheric Passive Sampling (GAPS) network (Pozo et al. 2006) to identify and provide information about POPs on a global and regional scale in an effort to determine their atmospheric transport (Pozo et al. 2006, 2009).

Due to OCP concentrations in the air typically being in the pg m^{-3} range, efficient and reproducible analytical methodologies are needed to guarantee their adequate determination. The Soxhlet extractor has been used as a reference extraction technique to recover OCPs from PUF, where 300–500 mL of solvent and several hours of treatment are typical extraction conditions (USEPA 1999; Estellano et al. 2008; Wong et al. 2009; Xu et al. 2013; Pozo et al. 2017). Analytical sample treatment is a crucial stage in the analysis of pesticide residues in the air, which has influence on the quality of results. Faster and greener methodologies are needed to extract POPs efficiently from atmospheric matrixes. Unfortunately, not much research has been done to develop methodologies for determining this group of pollutants in air matrixes (Kosikowska and Biziuk 2010). In the present study, we propose a methodology to extract OCPs from PUF disks, based on cavitation and temperature, which are well known extraction parameters, but where the solvent consumption and extraction time were reduced, due to extraction cell design. This technology extracts, filters, collects the sample and evaporates the solvent, without sample transfer. The methodology uses a modification of the ultrasound-assisted extraction micro-scale cell (UAE-MS), recently patented (Amador-Muñoz et al. 2014) and tested to be an efficient and a reproducible technique for the extraction of POPs from air samples collected on filters (Beristain-Montiel et al. 2016).

2 Materials and Methods

2.1 Materials

Dichloromethane (HPLC grade) was acquired from Honeywell-Burdick & Jackson Muskegon MI, USA.

Sixteen OCP mixtures—4,4'-DDD, 4,4'-DDE, 4,4'-DDT, endosulfan I, aldrin, endosulfan II, alpha-HCH, beta-HCH, delta-HCH, gamma-HCH, dieldrin, endosulfan sulfate, endrin, endrin aldehyde, heptachlor and heptachlor epoxide—and the internal standard 1-bromo-2-nitrobenzene were acquired from Chem Service, West Chester, PA. PUF disks (14-cm diameter, 1.35-cm thickness, 365-cm^2 surface area, 4.40 g, 207 cm^3 and 0.0213 g cm^{-3} density) were acquired from Tisch Environmental, Stoney Creek, ON.

2.2 Instrumental Analysis

OCP separation and quantification was performed by gas chromatography–mass spectrometry with negative chemical ionisation (GC–MS/NCI) using the Agilent Technologies 6890/5973 N. A DB35 capillary column (J&W Scientific; 60 m, 0.25 mm, 0.25 μm) was used for chromatographic separation. Helium (99.998%, infra) was used as a carrier gas at a constant flow of 1.2 mL min^{-1} and 1 μL splitless injection at $250\text{ }^\circ\text{C}$. The oven was operated with a temperature ramp: $40\text{ }^\circ\text{C}$ for 1 min, $50\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ up to $110\text{ }^\circ\text{C}$, $5\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ up to $303\text{ }^\circ\text{C}$, $20\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ up to $335\text{ }^\circ\text{C}$ for 5.4 min. Quadrupole and ion source temperatures were $150\text{ }^\circ\text{C}$, and the transfer line was held at $250\text{ }^\circ\text{C}$. Methane was used as a chemical reagent. The ions were monitored by single ion monitoring (SIM), previously selected by a complete scan from 35 to 500 Da, as shown in the supplementary material (Table S1).

2.3 Optimisation of Extraction Conditions

We optimised the extraction conditions to recover OCPs from the PUF. This was done on clean PUF disks spiked with 16 OCPs at 40 ng. The PUF with the OCPs were in contact overnight to ensure an interaction between the matrix and the analytes. Extractions were carried out using a modified UAE-MS technology, where the size of the original micro-scale cell (Amador-Muñoz et al. 2014) was increased due to a larger volume being needed to extract the atmospheric aerosol (aerosol includes gas and particle phases, Baron and Willeke 2001) from PUF compared to filters. Modified UAE-MS technology extracts, filters, collects the sample and evaporates the solvent, without sample transfer. Figure S1 in the supplementary material illustrates the extraction system. Spiked PUF extractions were performed twice, with 50 mL of dichloromethane each time. A full factorial

experimental-centred design (2^3) was made with nine different extraction conditions, repeated in triplicate for each condition. The extraction conditions were tested randomly in every possible combination based on two magnitude levels (high and low) and three factors: temperature (50 °C and 70 °C), ultrasound potency (40% and 80%) and time (20 min and 40 min). The central condition was at 60 °C, 60% and 30 min. A total number of $N = 27$ experiments were carried out. One PUF blank per condition was also extracted ($N = 9$).

Optimisation of these multiple experiments can be performed by a desirability function (DF), which is represented by a linear polynomial model:

$$DF = x_1T + x_2t + x_3P + x_4Tt + x_5TP + x_6tP + x_7TtP \quad (1)$$

where

x_i = the effect related to the extraction parameter;

T = temperature (°C);

t = time (min) and

P = ultrasound potency (%).

Each combination of these variables is associated to their interaction. The DF is the OCP recovery (%). A positive value for x_i is associated with an increase of DF, and therefore, an increase in recovery, a negative value for x_i causes a decrease in DF and, therefore, a decrease in recovery. Desirability is visualised by global response surface plots (GRSPs). Maximum values correspond to high values of desirability associated with the best extraction conditions. Desirability was adjusted between 0 and 1 (0% and 100% recovery, respectively). The linearity of models was evaluated with residual normal distribution test (Shapiro–Wilk, W).

2.4 Analytical Parameters Evaluation

2.4.1 Calibration Curves

Standard solutions for instrumental and method calibration curves were prepared by weight at 23 °C. A balance (Sartorius, BP211D), previously verified with mass F1 (0.001 to 10 g; Sartorius, Germany), was used to weigh the OCP standards and the 1-bromo-2-nitrobenzene (internal standard).

Instrumental calibration curves were prepared at seven concentration levels: 1, 5, 20, 40, 60, 100 and 120 $\text{pg } \mu\text{L}^{-1}$. The internal standard was prepared at 60 $\text{pg } \mu\text{L}^{-1}$. Analyses were performed in triplicate. Linearity was evaluated with Pearson correlation

coefficient. The variance throughout the regression line was evaluated with Fisher's F test, and then the slope and intercept were calculated based on a weighted regression line. Sensitivity was obtained from the slope, while precision was obtained in terms of the relative standard deviation (RSD) calculated from the weighted standard deviation and slope. Limits of detection (LODs) and quantification (LOQs) were calculated based on 3 and 10 times the standard deviation of the weighted regression line, respectively, and the corresponding weighted slope.

Method calibration curves were prepared from clean PUF spiked with 16 OCPs at the same concentration levels as the instrumental calibration curves (1 to 120 ng PUF^{-1}). PUF with OCPs were kept overnight. All extractions were carried out under optimal extraction conditions, as suggested by the experimental design. Experiments were performed in triplicate ($N = 21$). Blanks (non-spiked PUF) were also extracted ($N = 7$). The internal standard was added to each calibration level and blanks at 60 ng PUF^{-1} . Linearity was evaluated with Pearson correlation coefficients. The variance throughout the regression line was evaluated with Fisher's F test, and then the slope and intercept calculated based on a weighted regression line. Sensitivity, precision, LODs and LOQs were calculated as explained before.

2.4.2 OCP Recoveries

Due to the recovery of analytes depending on the interaction between analytes and the matrix, OCP recoveries were evaluated with two different matrixes.

OCP Recoveries on Clean PUF Clean PUF spiked with 16 OCPs ($N = 21$) and blanks ($N = 7$) were used to evaluate OCP recoveries. Recoveries were calculated by comparing amounts of OCPs spiked on clean PUF vs. amount of OCPs of the instrumental curve. The linear dependence of OCP recovery vs. concentration was evaluated with a Student's t test.

OCP Recoveries on PUF with Remnant Matrix Because there is no certified reference material to determine OCPs in PUF, our methodology was evaluated on PUF with non-extracted aerosol, called "PUF with remnant matrix". Atmospheric aerosol samples were collected on three PUF and passive samplers for 3 months (a period suggested by GAPS) in the south-west of Mexico City. Then, samples were extracted

under optimal extraction conditions suggested by the experimental design. PUF with non-extracted aerosol were then called “PUF with remnant matrix”. Two PUF with remnant matrix were spiked with 104 ng of OCPs, while the third was unfortified (matrix blank).

2.4.3 OCP Recoveries Comparison: Modified UAE-MS vs. Soxhlet Extraction

The Soxhlet method is considered as the traditional extraction method to extract OCPs present in the air (USEPA 1999; Estellano et al. 2008; Wong et al. 2009; Xu et al. 2013; Pozo et al. 2017). Four clean PUF were spiked with 50 ng of OCPs. Two PUF were extracted with 300 mL of dichloromethane in a Soxhlet system for 24 h (3–4 cycles/h) (Briand et al. 2002). The other two PUF were extracted with the modified UAE-MS under optimal conditions.

2.5 Atmospheric Aerosol Collected on Passive PUF Samplers

The optimised extraction conditions by modified UAE-MS technology were applied to determine OCPs on real samples. Atmospheric aerosol was collected on PUF in three passive samplers located in southern Mexico City (19° 19' 35.57" N, 99° 10' 32.10" W). Samples were obtained during four sampling periods of 90 days each, between August 2014 and July 2015. PUF loaded with aerosol and the blank (clean PUF) were extracted under optimum conditions suggested by the experimental design.

2.6 Statistical Analysis

Statistica v.13 (StatSoft Inc.) was used to calculate DF responses, residual analysis and multiple regression analyses. Additional data analyses were completed in Microsoft Excel 2013.

3 Results and Discussion

3.1 Optimum Extraction Conditions

The full factorial experimental-centred design (2^3) considered 27 experiments. Figure 1 shows the GRSPs built with 11 OCPs, due to five OCPs (endrin, 4,4'-DDD, 4,4'-DDT, endosulfan sulfate and endrin aldehyde)

showed high variability (RSD > 20%) or lack of selectivity (recoveries > 120%). Therefore, they were not considered in the GRSP. The highest OCP recoveries are highlighted in red, while the lowest OCP recoveries are highlighted in green. The best OCP-extraction conditions were 50 °C, 40% ultrasound potency and 20 min.

The ANOVA test (Table S2) shows the models for each OCP. In general, temperature, time, temperature–ultrasound potency interaction, ultrasound potency–time interaction and triple interaction showed significant influence on recoveries ($p < 0.05$). Regression models for OCPs explained between 77 and 93% of the total variability. Linearity was observed for all OCPs (Shapiro–Wilk, $p > 0.05$). Ultrasound techniques have been used to extract POPs from atmospheric matrixes (Briand et al. 2002; Aydin et al. 2007; Menichini et al. 2007; Nascimento et al. 2017) because the cavitation process enhanced the extraction efficiency of compounds contained in a solid matrix (Wang et al. 2016). In the present study, ultrasound potency was not significant for most OCPs (Table S2), likely due to the ultrasound energy overcoming the PUF–OCP interaction (Pankow 1989). For most compounds, the temperature had negative effect on recovery ($p < 0.05$) (Table S2), probably related to OCP evaporation (Cliath and Spencer 1972). Extraction time showed the same effect as the temperature. It appears that a longer extraction time is not needed to recover OCPs from PUF. Similar results were obtained for the recovery of OCPs contained in airborne particulate matter (Beristain-Montiel et al. 2016; Nascimento et al. 2017). Most of the interaction variables showed positive and significant effects on the efficiency of OCP extraction (except for the temperature–time interaction).

3.2 Method Parameters

3.2.1 Calibration Curves

Instrumental calibration curves were linear. Determination coefficients (r^2) ranged between 0.96 (endrin aldehyde) and 1.00 (heptachlor epoxide) ($p < 0.05$). Heteroscedasticity of the variance was observed throughout instrumental curves ($F, p < 0.05$), and therefore, weighted linear regression was used for all OCPs. Instrumental detection limits were observed between 0.6 (delta-HCH) and 6.4 $\text{pg } \mu\text{L}^{-1}$ (gamma-HCH), while limits of quantification were found between 2.0 and 21.1 $\text{pg } \mu\text{L}^{-1}$ for the same OCPs, respectively.

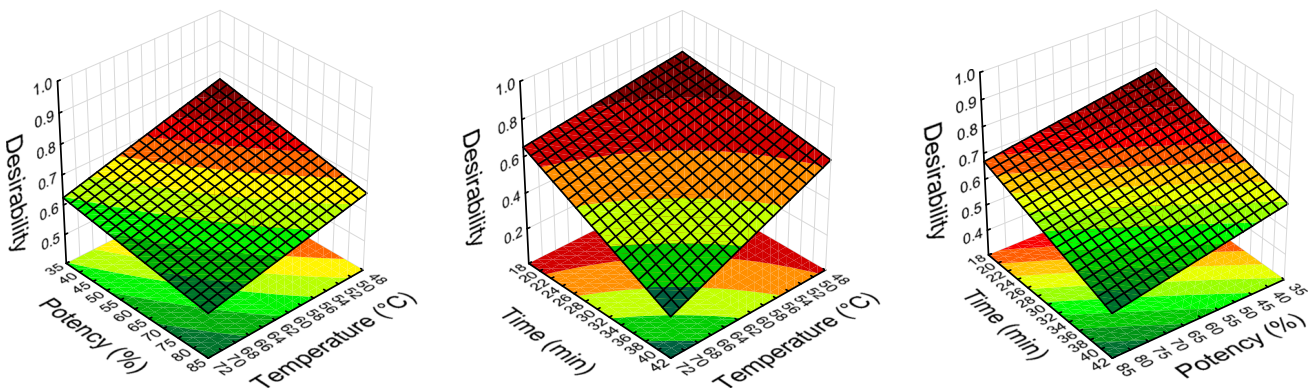


Fig. 1 Global response surface plots for 11 organochlorine pesticides. **a** Temperature vs. ultrasound potency. **b** Temperature vs. time. **c** Ultrasound potency vs. time

Method calibration curve linearity was found, $r^2 \geq 0.98$, for 11 OCPs ($p < 0.01$) (Table 1). Heteroscedasticity of the variance was also observed ($F, p < 0.05$); therefore, weighted slopes (sensitivities) and intercepts were calculated (Table 1). Precision, reported as RSD, ranged from 0.6 (endosulfan I) to 2.5% (alpha-HCH). LODs were found to be between 1.2 (endosulfan I) and 4.6 ng PUF⁻¹ (alpha-HCH), while LOQs were found to be between 3.9 and 15.2 ng PUF⁻¹, for the same OCPs, respectively (Table 1). LODs and LOQs were also reported in pg m⁻³. Assuming an air volume filtered by the PUF of 5 m³ day⁻¹, the volume during the 90 days of exposure would be 450 m³ (Wong et al. 2009). Therefore, LODs were found between 2.6 (endosulfan I) and 10.1 pg m⁻³ (alpha-HCH), while LOQs were found between 8.6 and 33.8 pg m⁻³ for the same OCPs, respectively (Table 1).

LODs in our study were similar to those reported by Wong et al. (2009) which ranged from 0.34 to 22 pg m⁻³ using Soxhlet extraction and GC-MS with electron capture negative ionisation (400 mL of petroleum ether, 18-h extraction time and an air volume of approximately 170 m³). However, our LODs were found to be slightly higher than the 0.03 to 3.42 pg m⁻³ (air volume 180 m³) reported by Wurl and Obbard (2005), extracted with microwave-assisted extraction.

3.2.2 OCP Recoveries

OCP Recoveries on Clean PUF OCP recoveries evaluated through the calibration range did not show a dependence on analyte concentrations ($t, p > 0.05$).

Table 1 Sensitivities (weighted slopes), weighted intercepts, precision as relative standard deviation (RSD) and linearity (r^2). Limits of detection (LODs) and limits of quantification (LOQs)

No.	OCP	Slope (sensitivity)	Intercept (10 ⁻³)	N	RSD (%)	r ²	LODs		LOQs	
							ng PUF ⁻¹	pg m ⁻³	ng PUF ⁻¹	pg m ⁻³
1	alpha-HCH	0.97	7	21	2.5	0.98	4.6	10.1	15.2	33.8
2	gamma-HCH	0.74	9	21	1.5	0.98	2.8	6.2	9.3	20.7
3	beta-HCH	0.47	5	21	1.7	0.99	3.0	6.7	10.0	22.2
4	Heptachlor	0.41	4	21	1.3	0.99	2.3	5.1	7.6	16.9
5	delta-HCH	1.19	-57	21	1.2	0.99	2.2	5.0	7.4	16.5
6	Aldrin	0.63	4	21	1.8	0.99	3.3	7.3	11.0	24.4
7	Heptachlor epoxide	1.53	14	21	1.8	0.99	3.3	7.4	11.1	24.6
8	Endosulfan I	3.04	4	21	0.6	0.99	1.2	2.6	3.9	8.6
9	4,4'-DDE	1.39	5	21	1.4	0.99	2.5	5.5	8.3	18.4
10	Dieldrin	1.33	0	21	1.4	0.98	2.5	5.6	8.5	18.8
11	Endosulfan II	3.708	-3	21	1.6	0.98	2.9	6.5	9.8	21.8

* LOD and LOQ in pg m⁻³ were calculated assuming an air volume of 450 m³ (Wong et al. 2009)

Table 2 Organochlorine pesticide recovery on clean PUF and on PUF with remnant matrix

No.	OCP	Clean PUF			PUF with remnant matrix		
		Recovery ¹ (%)	SD ¹ (%)	<i>N</i>	Recovery ² (%)	SD ² (%)	<i>N</i>
1	alpha-HCH	67	14	18	77	9	2
2	gamma-HCH	77	16	18	80	8	2
3	beta-HCH	87	19	15	82	8	2
4	Heptachlor	88	8	15	77	1	2
5	delta-HCH	99	18	15	99	16	2
6	Aldrin	74	23	21	66	10	2
7	Heptachlor epoxide	83	6	15	72	10	2
8	Endosulfan I	92	9	18	86	3	2
9	4,4'-DDE	82	6	15	77	5	2
10	Dieldrin	97	9	18	76	3	2
11	Endosulfan II	110	8	12	101	10	2

N number of replicates, *SD* standard deviation

¹ Average and SD calculated in the range 1–120 ng PUF⁻¹ of OCPs

² Average and SD calculated at 104 ng PUF⁻¹ of OCPs

Average recovery for each OCP was then calculated for the whole calibration range. Recoveries ranged from 67 (alpha-HCH) to 110% (endosulfan II) (Table 2). The method showed RSD > 20% or recoveries higher than 120% for endrin, 4,4'-DDD, 4,4'-DDT, endosulfan sulfate and endrin aldehyde. Further refinement is needed. Eleven OCPs showed good metrics.

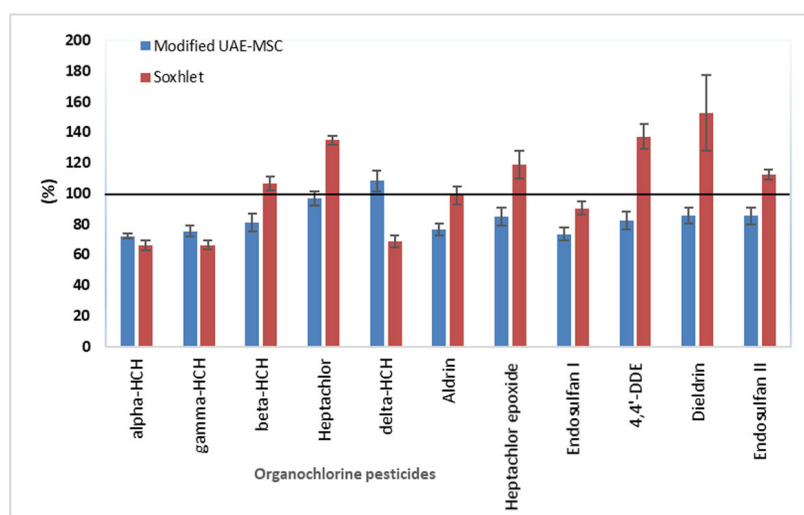
OCP Recoveries on PUF with Remnant Matrix OCP recoveries on PUF with remnant matrix were found to be between 66 (aldrin) and 101% (endosulfan II) (Table 2). Recoveries were in the 65 and 125% range considered by Method TO-10A (USEPA 1999) to be good for the

recovery of pesticides from PUF. Similar consistency was observed in OCP recovery from clean PUF, making the actual methodology more robust.

3.2.3 OCP Recoveries Comparison: Modified UAE-MSc Vs. Soxhlet extraction

Recovery values obtained for most OCPs were higher than the 65% proposed by the EPA (USEPA 1999) using both extraction techniques (Fig. 2). OCPs recovered using Soxhlet technique were similar to those obtained by Wurl and Obbard (2005) (70–121%) and Tominaga et al. (2016) (60–82%). However, Soxhlet extracted more interferences than did modified UAE-MSc.

Fig. 2 Comparison of organochlorine pesticide (OCP) recovery values between modified UAE-MSc (50 °C, 20 min, 40% ultrasound potency, two extractions, 50 mL DCM each) and Soxhlet (300 mL, 24 h). Clean PUF spiked with 50 ng of OCPs (*N* = 2)



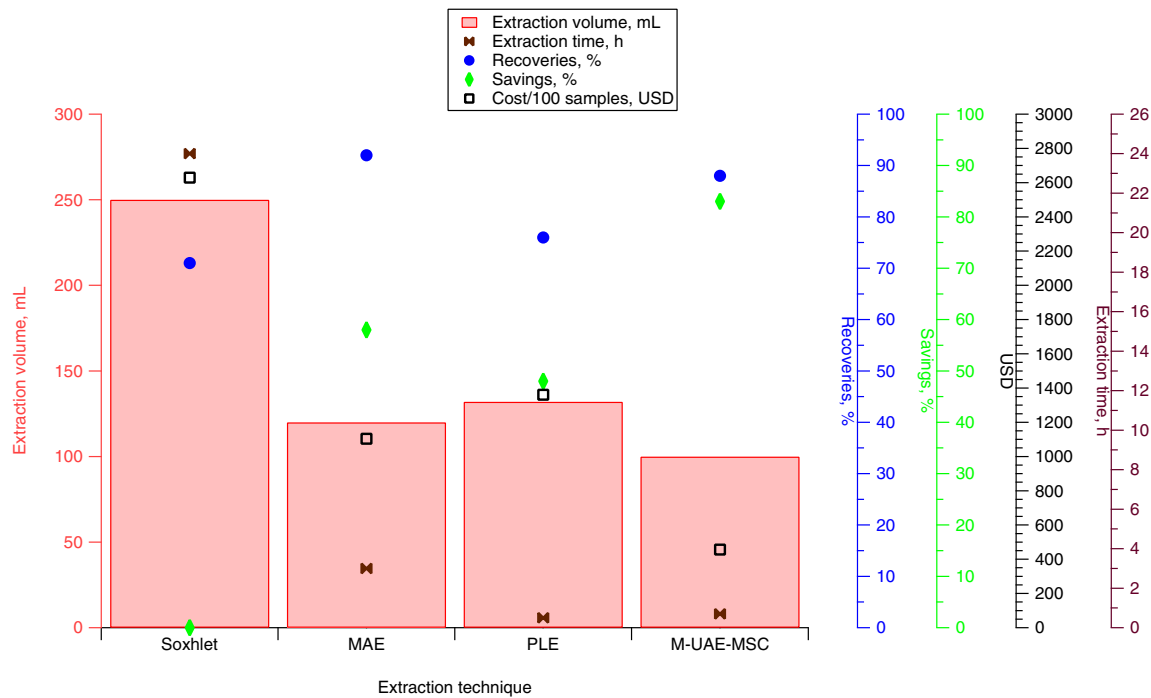


Fig. 3 Comparison of extraction volume (mL), recoveries (%), savings (%), cost/100 samples (USD) and extraction time (h) to recover OCPs from PUF, applying different extraction techniques: Soxhlet (Tominaga et al. 2016), MAE (Wurl and Obbard 2005) and PLE (Primbs et al. 2008). Average recoveries were calculated

from recoveries described in Table S3. Savings percentage cost were calculated with respect to Soxhlet extraction done by Tominaga et al. (2016); MAE, microwave-assisted extraction; PLE, pressurised liquid extraction and M-UAE-MSC, modified ultrasound-assisted extraction micro-scale cell

OCPs recovered with the modified UAE-MSC were again consistent with the observed recovery of OCPs from clean PUF and PUF with remnant matrix (Table 2).

Table S3 shows a comparison of percentage OCPs recovered by applying the modified UAE-MSC technology with Soxhlet technique (different solvents, 250–700 mL, 6–24 h (Pentamwa and Oanh 2008; Yusà et al. 2009; Tominaga et al. 2016, our study)), as well as those from other eco-friendly techniques, such as pressurised liquid extraction (PLE) (hexane/dichloromethane/ethyl ether, 90 min, recovery 62–101% (Yang et al. 2008)), or (hexane/acetone, 20 min, 132 mL, recovery 60–108%

(Primbs et al. 2008)) and microwave-assisted extraction (MAE) (hexane/acetone, 120 mL, 3 h, recovery 72–111% (Wurl and Obbard 2005)). Although different methods were used and some variability is expected to OCP extraction due to different labs’ conditions, similar OCP recovery ranges were obtained.

Figure 3 and Table S4 compare the cost/100 samples (in USD) to extract OCPs from PUF and the savings percentages with respect to extraction by Soxhlet. Three variables were considered to calculate the extraction cost (values are approximate) as explained in footnote of Table S4: solvent cost, kilowatt-hour (kWh) and

Table 3 Average concentration of organochlorine pesticide (ng PUF⁻¹) in aerosol collected on PUF passive samplers during August 2014 to July 2015 in Mexico City

OCP	Aug–Oct 2014			Nov–Jan 2015			Feb–Apr 2015			May–Jul 2015		
	Average	SD	RSD (%)	Average	SD	RSD (%)	Average	SD	RSD (%)	Average	SD	RSD (%)
gamma-HCH	< LOD	NC	NC	< LOQ	NC	NC	ND	NC	NC	< LOQ	NC	NC
Heptachlor epoxide	< LOD	NC	NC	< LOD	NC	NC	< LOD	NC	NC	ND	NC	NC
Endosulfan I	6.2	1.5	28.8	4.7*	NC	NC	14.4	1.4	11.2	< LOD	NC	NC

* Found in only one sampler of the triplicate

ND none detected, NC none calculated, < LOD below of limit of detection, < LOQ below of limit of quantification

extraction time. The cost/100 samples reduced from ~ 2700 USD when Soxhlet is used to ~ 1100 USD and ~ 1400 USD when MAE and PLE are employed (respectively) and to ~ 450 USD when M-UAE-MSc is employed. Savings (%) were calculated with respect to Soxhlet extraction done by Tominaga et al. (2016): 58% (MAE), 48% (PLE) and 83% (M-UAE-MSc). In our study, we also used Soxhlet to extract OCPs from PUF. This procedure was even 37% cheaper than used by Tominaga et al. (2016); however, it is less eco-friendly due to use of DCM as extraction solvent. We also observed a cost-benefit of our M-UAE-MSc, with respect to the Soxhlet extraction procedure carried out by us, with 72% savings.

The M-UAE-MSc optimised extraction conditions, decreased the extraction time from several hours to less than 1 h and reduced three times the solvent consumption with respect to Soxhlet. This afforded a decrease in the waste generation and a reduction in the OCP-extraction cost up to 80%. The results suggest M-UAE-MSc to be an efficient and consistent procedure, as well as a simpler, faster, cost-saving and more environmentally friendly method to determine OCPs collected by PUF in passive samplers compared to Soxhlet extraction, as shown in Fig. 3 and Table S4.

3.3 Organochlorine Pesticides in Real PUF Samples

We applied our methodology for the determination of OCPs in 12 samples collected on PUF passive samplers in Mexico City. Three OCPs were detected (Table 3). Most of the OCPs identified were below the detection and quantification limits. The most commonly found OCP was endosulfan I. Seasonal and spatial variations in POPs are beyond the scope of this study and will be described in a different paper.

4 Conclusions

We propose a different methodology approach to extract OCPs from the gas and particle phases of the air. M-UAE-MSc is an efficient, consistent, simple, fast, cost-saving and environmentally friendly method to determine OCPs collected by PUF on passive samplers, which could benefit the atmospheric and analytical communities. A factorial experimental design (2^3 , centred) was used to optimise the OCP-extraction conditions. OCP recoveries were consistent when experiments were

performed with clean PUF and PUF with remnant matrix. The amounts of OCP recovered were also compared with Soxhlet extraction. OCP recoveries were in the range established by the EPA. The method described in this paper was not selective for five out of the 16 OCPs analysed, and further refinement is needed. The method was applied to real samples collected by PUF passive samplers in Mexico. Endosulfan I was the OCP most frequently observed.

Acknowledgements GEAL acknowledges CONACyT for PhD scholarship research number 258102. The authors thank Araceli Peña-Álvarez and Violeta Mugica-Álvarez for their valuable comments. We also acknowledge Abraham Lara, Wilfrido Gutiérrez, Manuel García, Bárbara Cuesta, Alfredo Rodríguez, Claudio Amezcua and Saúl Armendariz for their technical support. We thank PRS and Diego Alfaro for the review of the English language.

Funding Information This study was financially supported by projects PAPIIT-UNAM (IN116614), Programa Bilateral Mexico-Argentina CONACyT-MINCYT (191335), Red Temática de Toxicología de Plaguicidas (280045) and RUOA-UNAM.

References

- Alegria, H. A., Wong, F., Jantunen, L. M., Terry, B., Miguel, S. F., Gold-Bouchot, G., et al. (2008). Organochlorine pesticides and PCBs in air of southern Mexico (2002–2004). *Atmospheric Environment*, 42(38), 8810–8818. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.04.053>.
- Amador-Muñoz, O., Santos-Medina, G., Jazcilevich, A. & Valle, B. (2014). Celda de extracción a microescala, asistida por ultrasonido, con y sin reflujos, acoplada a un sistema de filtración. IMPI, Patent No. 325624.
- Aydin, M. E., Ozcan, S., & Tor, A. (2007). Ultrasonic solvent extraction of persistent organic pollutants from airborne particles. *Clean Soil Air Water*, 35(6), 660–668. <https://doi.org/10.1002/clen.200700049>.
- Baron, P.A. & Willeke, K. (2001). Aerosol measurement. Principles, techniques and applications. 2nd Ed., Wiley Interscience.
- Bergman, A.; Heindel, J.J.; Jobling, S.; Kidd, K.A. & Zoeller, R.T. (2013). State of the science of endocrine disrupting chemicals 2012. Summary of decision makers. WHO and UNEP. http://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/78102/WHO_HSE_PHE_IHE_2013.1_eng.pdf;jsessionid=F61ABFD4DA5666C899BA5576DA3A7A92?sequence=1. Accessed 10 May 2018.
- Beristain-Montiel, E., Villalobos-Pietrini, R., Arias-Loaiza, G. E., Gómez-Arroyo, S. L., & Amador-Muñoz, O. (2016). An innovative ultrasound assisted extraction micro-scale cell combined with gas chromatography/mass spectrometry in negative chemical ionization to determine persistent organic pollutants in air particulate matter. *Journal of*

- Chromatography A*, 1477, 100–107. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2016.11.043>.
- Briand, O., Bertrand, F., Seux, R., & Millet, M. (2002). Comparison of different sampling techniques for the evaluation of pesticide spray drift in apple orchards. *The Science of the Total Environment*, 288(3), 199–213. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(01\)00961-5](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(01)00961-5).
- Cliath, M. M., & Spencer, W. F. (1972). Dissipation of pesticides from soil by volatilization of degradation products. I. Lindane and DDT. *Environmental Science & Technology*, 6(10), 910–914. <https://doi.org/10.1021/es60069a010>.
- Estellano, V. H., Pozo, K., Harner, T., Franken, M., & Zaballa, M. (2008). Altitudinal and seasonal variations of persistent organic pollutants in the Bolivian Andes Mountains. *Environmental Science & Technology*, 42, 2528–2534. <https://doi.org/10.1021/es702754m>.
- Harner, T., Shoeib, M., Diamond, M. L., Stern, G., & Rosenberg, B. (2004). Using passive air samplers to assess urban-rural trends for persistent organic pollutants. 1. Polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides. *Environmental Science & Technology*, 38(17), 4474–4483. <https://doi.org/10.1021/es040302r>.
- Kosikowska, M., & Biziuk, M. (2010). Review of the determination of pesticide residues in ambient air. *Trends in Analytical Chemistry*, 29(9), 1064–1072. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2010.06.008>.
- Larsen, A. E., Gaines, S. D., & Deschênes, O. (2017). Agricultural pesticide use and adverse birth outcomes in the San Joaquin Valley of California. *Nature Communications*, 8, 302. <https://doi.org/10.1038/s41467-017-00349-2>.
- Martínez-Valenzuela, C., Gómez-Arroyo, S., Villalobos-Pietrini, R., Waliszewski, S., Calderón-Segura, M. E., Félix-Gastélum, R., et al. (2009). Genotoxic biomonitoring of agricultural workers exposed to pesticides in the north of Sinaloa State, Mexico. *Environment International*, 35(8), 1155–1159. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2009.07.010>.
- Menichini, E., Iacovella, N., Monfredini, F., & Turrio-Baldassarri, L. (2007). Atmospheric pollution by PAHs, PCDD/Fs and PCBs simultaneously collected at a regional background site in central Italy and at an urban site in Rome. *Chemosphere*, 69(3), 422–434. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.04.078>.
- Montone, R. C., Taniguchi, S., Boian, C., & Weber, R. R. (2005). PCBs and chlorinated pesticides (DDTs, HCHs and HCB) in the atmosphere of the southwest Atlantic and Antarctic oceans. *Marine Pollution Bulletin*, 50(7), 778–786. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2005.03.002>.
- Nascimento, M. M., da Rocha, G. O., & de Andrade, J. B. (2017). Pesticides in fine airborne particles: from a green analysis method to atmospheric characterization and risk assessment. *Scientific Reports*, 7(2267), 1–11. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-02518-1>.
- Pankow, J. F. (1989). Overview of the gas phase retention volume behavior of organic compounds on polyurethane foam. *Atmospheric Environment*, 23(5), 1107–1111. [https://doi.org/10.1016/0004-6981\(89\)90311-9](https://doi.org/10.1016/0004-6981(89)90311-9).
- Pentamwa, P., & Oanh, N. T. K. (2008). Levels of pesticides and polychlorinated biphenyls in selected homes in the Bangkok Metropolitan Region, Thailand. *Annals of the New York Academy of Science*, 1140, 91–112. <https://doi.org/10.1196/annals.1454.005>.
- Pozo, K., Harner, T., Shoeib, M., Urrutia, R., Barra, R., Parra, R., et al. (2004). Passive-sampler derived air concentrations of persistent organic pollutants on a north-south transect in Chile. *Environmental Science & Technology*, 38, 6529–6537. <https://doi.org/10.1021/es049065i>.
- Pozo, K., Harner, T., Wania, F., Muir, D. C. G., Jones, K. C., & Barrie, L. A. (2006). Toward a global network for persistent organic pollutants in air: results from the GAPS study. *Environmental Science & Technology*, 40, 4867–4873. <https://doi.org/10.1021/es060447t>.
- Pozo, K., Harner, T., Lee, S. C., Wania, F., Muir, D. C. G., & Jones, K. C. (2009). Seasonally resolved concentrations of persistent organic pollutants in the global atmosphere from the first year of the GAPS study. *Environmental Science & Technology*, 43, 796–803. <https://doi.org/10.1021/es802106a>.
- Pozo, K., Oyola, G., Estellano, V. H., Harner, T., Rudolph, A., Prybilova, P., et al. (2017). Persistent organic pollutants (POPs) in the atmosphere of three Chilean cities using passive air samplers. *The Science of the Total Environment*, 586, 107–114. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.11.054>.
- Primbs, T., Genualdi, S., & Simonich, S. M. (2008). Solvent selection for pressurized liquid extraction of polymeric sorbents used in air sampling. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 27(6), 1267–1272. <https://doi.org/10.1897/07-566.1>.
- Sullivan, G.O. & Megson, D. (2014). Brief overview: discovery, regulation, properties, and fate of POPs. In G. O'Sullivan & C. Sandau (Eds.), *Environmental forensics for persistent organic pollutants* (pp. 1–20). Elsevier B.V.
- Tominaga, M. Y., Silva, C. R., Melo, J. P., Niwa, N. A., Plascak, D., Souza, C. A., et al. (2016). PCDD, PCDF, dl-PCB and organochlorine pesticides monitoring in São Paulo City using passive air sampler as part of the global monitoring plan. *The Science of the Total Environment*, 571, 323–331. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.07.173>.
- UNEP (2010). Stockholm Convention on persistent organic pollutants (POPs). Text and Annexes as amended in 2009. http://www.wipo.int/edocs/trtdocs/en/unep-pop/trt_unep_pop_2.pdf. Accessed 10 May 2018.
- USEPA (1999). United States Environmental Protection Agency. Compendium of methods for the determination of toxic organic compounds in ambient air. Compendium method TO-10A. Determination of pesticides and polychlorinated biphenyls in ambient air using low volume polyurethane foam (puf) sampling followed by gas chromatographic/multi-detector detection (GC/MD). Second Edition. <https://www.epa.gov/sites/production/files/2016-02/documents/to-10a.pdf>. Accessed 10 May 2018.
- Wang, H., Xia, B., Lu, Y., Ge, Z., & Tang, J. (2016). Experimental study on sonic vibrating effects of cavitation water jets and its promotion effects on coalbed methane desorption. *Fuel*, 185, 468–477. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.08.024>.
- Wong, F., Alegria, H. A., Bidleman, T. F., Alvarado, V., Angeles, F., Ávila-Garza, A., et al. (2009). Passive air sampling of organochlorine pesticides in Mexico. *Environmental Science & Technology*, 43(3), 704–710. <https://doi.org/10.1021/es802385j>.
- Wurl, O., & Obbard, J. P. (2005). Organochlorine compounds in the marine atmosphere of Singapore. *Atmospheric*

- Environment*, 39, 7207–7216. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2005.09.001>.
- Xu, W., Wang, X., & Cai, Z. (2013). Analytical chemistry of the persistent organic pollutants identified in the Stockholm Convention: a review. *Analytica Chimica Acta*, 790, 1–13. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2013.04.026>.
- Yaduvanshi, S., Srivastava, N., Marotta, F., Jain, S., & Yadav, H. (2012). Evaluation of micronuclei induction capacity and mutagenicity of organochlorine and organophosphate pesticides. *Drug Metabolism Letters*, 6(3), 187–197. <https://doi.org/10.2174/1872312811206030006>.
- Yang, Y., Li, D., & Mu, D. (2008). Levels, seasonal variations and sources of organochlorine pesticides in ambient air of Guangzhou, China. *Atmospheric Environment*, 42, 677–687. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.09.061>.
- Yusà, V., Coscollà, C., Mellouki, W., Pastor, A., & de la Guardia, M. (2009). Sampling and analysis of pesticides in ambient air. *Journal of Chromatography A*, 1216, 2972–2983. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2009.02.019>.

Anexo J

Prueba de limpieza de muestras con ácido sulfúrico concentrado

La adición de ácido concentrado es una de las pruebas que puede realizarse para oxidar la materia orgánica presente en las muestras y de esta manera eliminar interferentes para el análisis instrumental. Con este fin se tomaron 300 μL de la MOE extraída en diclorometano y se adicionaron 250 pg de plaguicidas organoclorados, posteriormente se adicionaron 100 μL de ácido sulfúrico concentrado y se agitaron por 2 min en un vortex. Luego las muestras fueron decantadas, retirando el ácido y tomando la porción disuelta en diclorometano para realizar el análisis instrumental de los plaguicidas organoclorados.

Las muestras antes y después del tratamiento fueron inyectadas en *Scan* completo 35 - 600 uma. Los resultados preliminares pueden observarse en la Figura J.1, indican que el tratamiento es eficaz para algunos analitos. Sin embargo, compuestos como Endosulfán II y endrin cetona sufren disminución en la recuperación, mientras que endrin y dieldrin se pierden durante el proceso de limpieza con ácido (Fig. J.2).

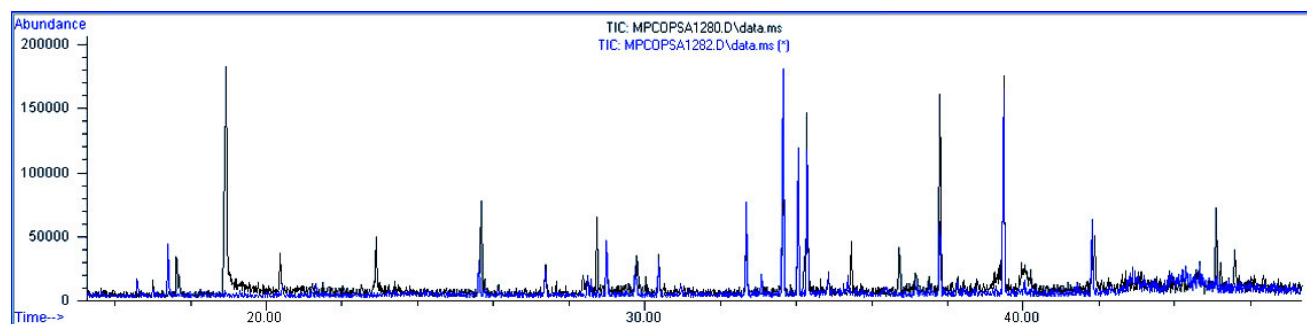


Figura J.1: Cromatograma de la muestra de 16 plaguicidas organoclorados (más clordanos I y II) con la MOE antes (negro) y después (azul) del tratamiento ácido. Scan 35 - 600 uma

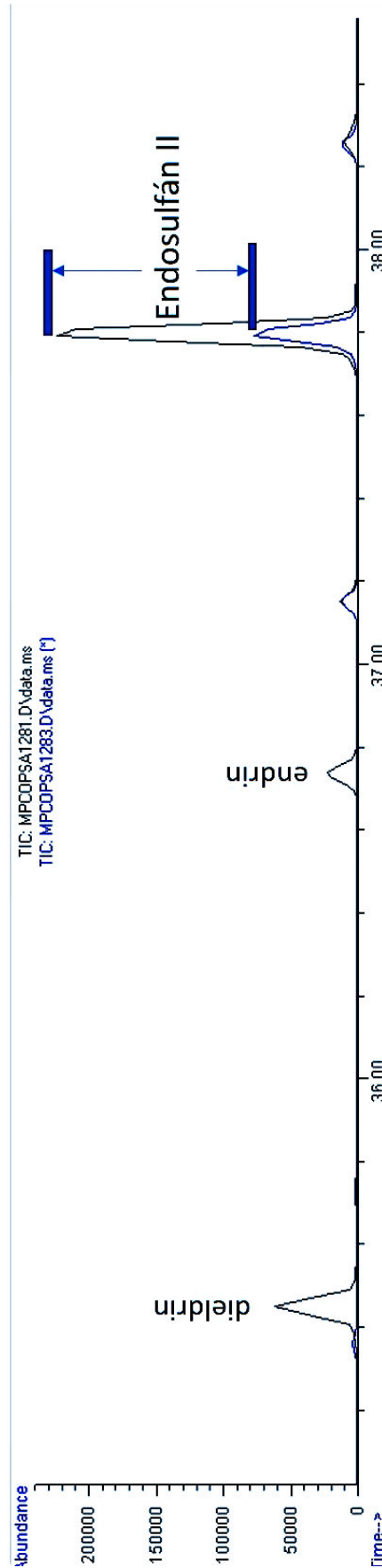
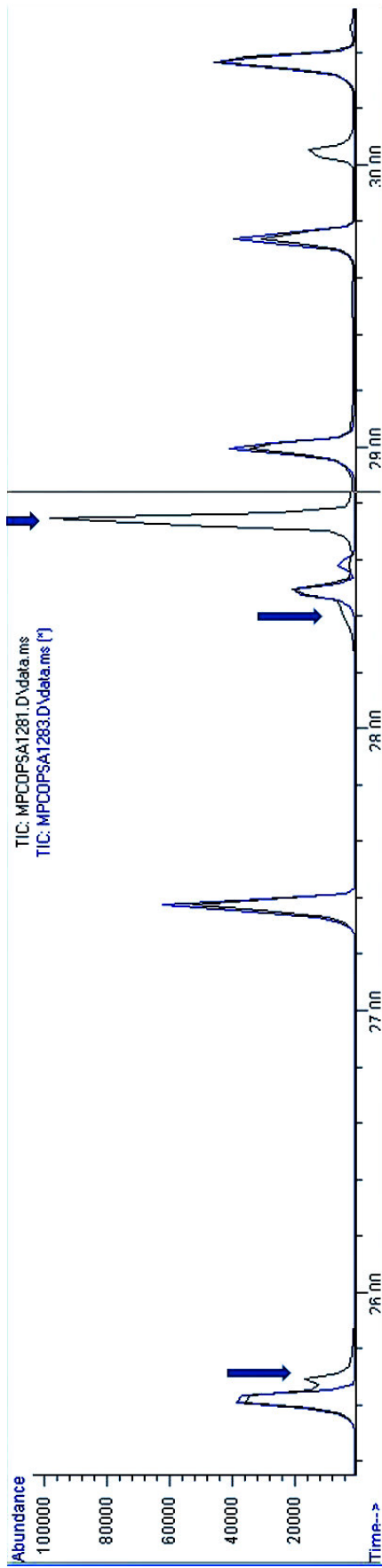


Figura J.2: Cromatogramas de la muestra de 16 plaguicidas organoclorados (más clordanos I y II) con la MOE antes (negro) y después (azul) del tratamiento ácido. Modo SIM. Superior: eliminación de interferentes con el tratamiento. Inferior: disminución en las recuperaciones y pérdida de analitos posterior al tratamiento

Anexo K

Volumen de aire colectado en el Súper Sitio Vallejo entre mayo y agosto de 2017 en espumas de poliuretano (EPU)

Una manera de calcular el volumen de aire que pasa a través de las EPU en muestreadores pasivos es empleando compuestos de depuración, es decir, compuestos que no están presentes comúnmente en la atmósfera como los marcados isotópicamente y que cuentan con características fisicoquímicas similares a los que hacen parte del estudio (Harner *et al.*, 2006b; Moeckel *et al.*, 2009).

En esta investigación se utilizaron como compuestos de depuración γ -HCH (13C6, 99%) y endosulfán I (13C9, 99%) de Cambridge Isotope Laboratories, Inc.

Diez espumas idénticas a las utilizadas durante el muestreo fueron impregnadas con 100 ng de cada uno de estos compuestos en el laboratorio. Posteriormente, se instalaron 9 muestreadores en la azotea del Súper Sitio Vallejo, situado al norte de la Ciudad de México, cada uno con una de las espumas adicionadas. La espuma restante fue transportada en iguales condiciones para ser tratada como blanco. Cada mes se recolectaron 3 espumas hasta completar 3 periodos, cada uno de 1 mes para un total 3 meses de colecta. De esta manera, por mes acumulado se tiene un triplicado de espumas marcadas y sus correspondientes recobros.

Con el fin de calcular los coeficientes de transferencia de masa se estima el coeficiente de partición EPU - aire ($K_{EPU-air}$), a partir del coeficiente de partición octanol - aire (K_{OA}), de acuerdo con la siguiente relación (Shoeib y Harner, 2002a):

$$\log K_{EPU-A} = 0.6366 * \log K_{OA} - 3.1774 \quad (r^2 = 0.87) \quad (K.1)$$



Figura K.1: Instalación de muestreadores en la azotea de la Estación Meteorológica en el Súper Sitio Vallejo (Ciudad de México)

Primero es necesario corregir por temperatura el coeficiente de partición octanol - aire, de acuerdo con los parámetros de Shoeib y Harner (2002b) y su ecuación:

$$\log K_{OA} = A + \frac{B}{T(K)} \quad (K.2)$$

Los resultados se muestran en la Tabla K.1. La temperatura ambiente promedio se obtuvo de la estación meteorológica instalada en el Súper Sitio, tomando los datos en el periodo de muestreo.

Teniendo el valor de K_{EPU-A} , el coeficiente de transferencia de masa (k_A), se puede calcular a partir del recobro de los compuestos de depuración adicionados en las EPU usando la siguiente expresión de acuerdo con He y Balasubramanian (2010):

$$k_A(cm\ s^{-1}) = -\ln\left(\frac{C_t}{C_0}\right) * \left(\delta * \frac{K_{EPU-A}}{t}\right) \quad (K.3)$$

donde C_t es la concentración final y C_0 la concentración inicial del compuesto de depuración, δ el espesor efectivo de la EPU equivalente a 0.567 cm y t el tiempo de exposición. Estos datos pueden observarse en la Tabla K.2.

Finalmente, a partir de este coeficiente (k_A) se calcula la tasa de muestreo de aire R:

$$R(m^3\ dia^{-1}) = k_A * A_{EPU} \quad (K.4)$$

A_{EPU} es la superficie de la espuma y corresponde a 365 cm².

El promedio de R obtenido para el γ -HCH (13C6) fue de **3.16 m³ día⁻¹** y se encuentra dentro de los rangos reportados en investigaciones previas para otros sitios en México (Alegria *et al.*, 2008; Wong *et al.*, 2009). Se utilizó el promedio de estos estudios, 5 m³ día⁻¹, para las comparaciones de los resultados obtenidos en esta investigación.

Tabla K.1: Parámetros para calcular el volumen de aire durante 34, 63 y 91 días de muestreo a partir de los compuestos de depuración marcados isotópicamente (γ -HCH y endosulfán I) con base en He y Balasubramanian (2010)

Compuesto	Parámetros		Estándar			1 mes			2 meses			3 meses		
	A	B	$\log K_{OA}$ (25 °C)	$\log K_{OA}$ (19.3 °C)	$\log K_{EPU-A}$	$\log K_{EPU-A}$ (17.1 °C)	$\log K_{OA}$ (17.1 °C)	$\log K_{EPU-A}$	$\log K_{OA}$ (17.0 °C)	$\log K_{EPU-A}$	$\log K_{OA}$ (17.0 °C)	$\log K_{EPU-A}$		
γ -HCH (13C6)	-3.61	3415	7.85	8.07	1.96	8.16	2.02	8.17	2.02	8.17	2.02			
Endosulfán I (13C9)	-5.9	4333	8.64	8.92	2.50	9.04	2.58	9.04	2.58	9.04	2.58			
Temp ambiente promedio (K)			298.0	292.3			290.1			290.0				

Tabla K.2: Periodos y promedio de la razón de concentración final e inicial de exposición de los compuestos de depuración

Promedio recobro por mes	1 mes	2 meses	3 meses
HCH-deuterado	0.77	0.60	0.58
Endosulfán-deuterado	0.57	0.37	0.32
Instalación	12/05/2017		
Fechas muestreo	15/06/2017	14/07/2017	11/08/2017
Días	34	63	91
Temperatura Promedio	19.3	17.1	17.0

Anexo L

Disposición controlada de los residuos de esta investigación

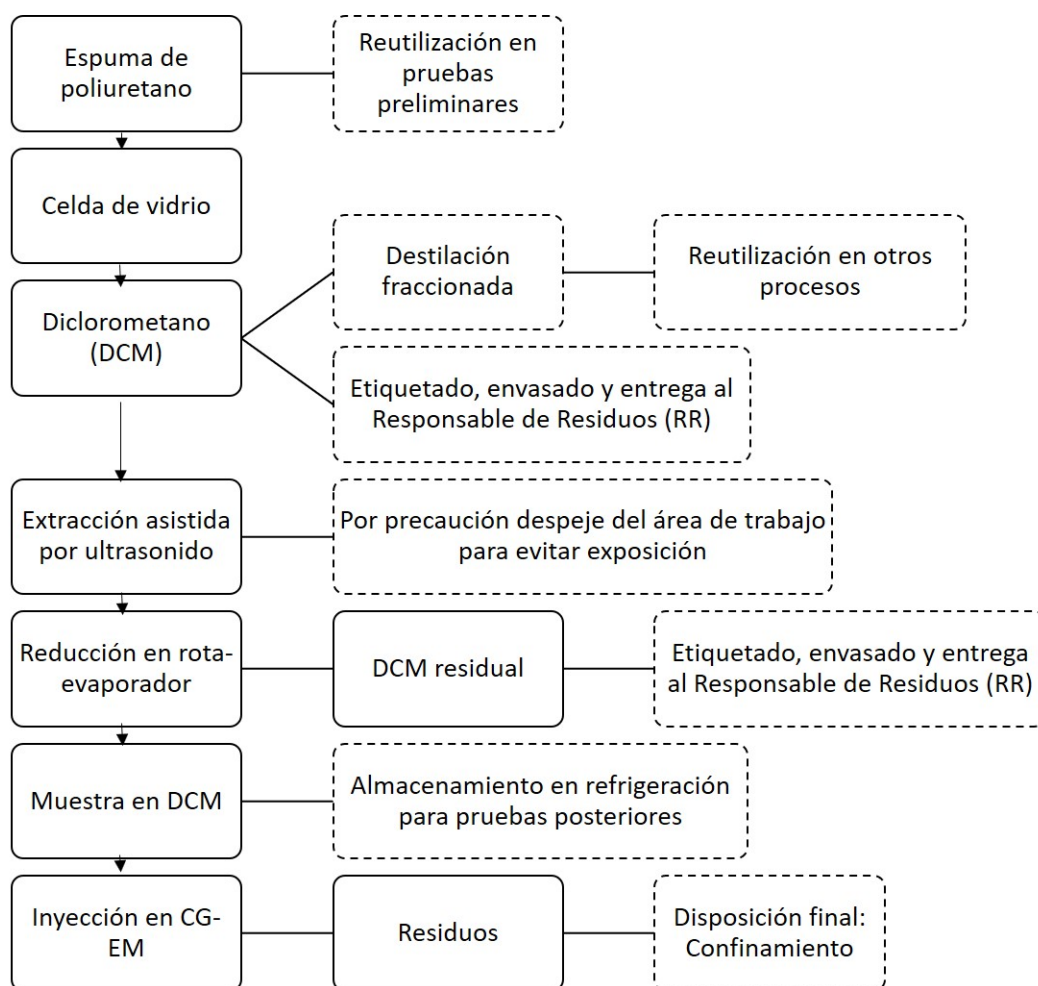


Figura L.1: Disposición de residuos provenientes del muestreo, extracción y análisis de plaguicidas organoclorados en el Laboratorio de Especiación Química del Centro de Ciencias de la Atmósfera de la UNAM

Bibliografía

- Adu-Kumi, S., Kare, R., Literák, J., Boruvková, J., Yeboah, P. O., Carboo, D., Akoto, O., Darko, G., Osae, S. y Klánová, J. (2012). Identifying the research and infrastructure needs in the global assessment of levels and seasonal variations of organochlorine pesticides in urban and rural background air of southern Ghana. *Environmental Science and Pollution Research*, 19(6):1963–1970.
- Alegria, H. A., Bidleman, T. F. y Figueroa, M. S. (2006). Organochlorine pesticides in the ambient air of Chiapas, Mexico. *Environmental Pollution*, 140(3):483–491.
- Alegria, H. A., Bidleman, T. F. y Shaw, T. J. (2000). Organochlorine pesticides in ambient air of Belize, Central America. *Environmental Science & Technology*, 34(10):1953–1958.
- Alegria, H. A., Wong, F., Jantunen, L. M., Bidleman, T. F., Salvador-Figueroa, M., Gold-Bouchot, G., Ceja-Moreno, V., Waliszewski, S. M. y Infanzon, R. (2008). Organochlorine pesticides and PCBs in air of southern Mexico (2002-2004). *Atmospheric Environment*, 42(38):8810–8818.
- Amador-Muñoz, O., Santos-Medina, G., Jazcilevich, A. y Valle, B. (2014). Celda de extracción a microescala, asistida por ultrasonido, con y sin reflujo, acoplada a un sistema de filtración. IMPI, Patente No. 325624. México.
- Baek, S.-Y., Choi, S.-D. y Chang, Y.-S. (2011). Three-year atmospheric monitoring of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in Polar Regions and the South Pacific. *Environmental Science & Technology*, 45:4475–4482.
- Baek, S.-Y., Jung, J. y Chang, Y.-S. (2013). Spatial distribution of polychlorinated biphenyls, organochlorine pesticides, and dechlorane plus in Northeast Asia. *Atmospheric Environment*, 64:40–46.
- Bartkow, M. E., Booij, K., Kennedy, K. E., Müller, J. F. y Hawker, D. W. (2005). Passive air sampling theory for semivolatile organic compounds. *Chemosphere*, 60(2):170–176.
- Beristain-Montiel, E., Villalobos-Pietrini, R., Arias-Loaiza, G. E., Gómez-Arroyo, S. y Amador-Muñoz, O. (2016). An innovative ultrasound assisted extraction micro-scale cell combined with gas chromatography/mass spectrometry in negative chemical ionization to determine persistent organic pollutants in air particulate matter. *Journal of Chromatography A*, 1477:100–107.

- Bogdal, C., Abad, E., Abalos, M., Bavel, B. V., Hagberg, J., Scheringer, M. y Fiedler, H. (2013). Worldwide distribution of persistent organic pollutants in air, including results of air monitoring by passive air sampling in five continents. *Trends in Analytical Chemistry*, 46:150–161.
- Carson, R. (2010). *Primavera Silenciosa*. Editorial Crítica, primera edición, Barcelona.
- Centro Nacional de Prevención de Desastres (2019). Instrumentación volcánica «www.cenapred.gob.mx/es/Instrumentacion/InstVolcanica/MVolcan/AInstrumentacion/Popocatepetl/Altzomoni/» [En línea] (Fecha de acceso: mayo 2005).
- Chen, D. (2012). Applications of ultrasound in water and wastewater treatment. Sanjay K. Sharma y Ackmez Mudhoo Editor, *Handbook on applications of ultrasound. Sonochemistry for sustainability*, capítulo 15, páginas 373–405. Taylor and Francis, primera edición, Boca Ratón.
- Cliath, M. M. y Spencer, W. F. (1972). Dissipation of pesticides from soil by volatilization of degradation products. *Environmental Science & Technology*, 6(10):910–914.
- Colbeck, I. (2008). *Environmental chemistry of aerosols*. Blackwell Publishing, primera edición, Oxford, Reino Unido.
- Comisión Federal para la Protección contra Riesgos Sanitarios (2015). Consulta de registros sanitarios de plaguicidas, nutrientes vegetales y LMR «<http://siipris03.cofepris.gob.mx/Resoluciones/Consultas/ConWebRegPlaguicida.asp>» [En línea] (Fecha de acceso: septiembre 2019).
- Comisión Nacional de Áreas Naturales Protegidas (2019). Parque Nacional Izta-Popo «<http://www.conanp.gob.mx/conanp/dominios/iztapopo/index.php>» [En línea] (Fecha de acceso: mayo 2019).
- DOF (2009). *DIARIO OFICIAL (Primera Sección). Modificación del inciso 0, el encabezado de la Tabla 13, el último párrafo del Anexo B y el apartado Signo decimal de la Tabla 21 de la Norma Oficial Mexicana NOM-008-SCFI-2002, Sistema general de unidades de medida. CUARTO.* – Se modifica el encabezado en la Tabla 13 para quedar como sigue: Tabla 21 – Reglas para la escritura de los números y su signo decimal. Diario Oficial de la Federación, Ciudad de México.
- Environment Canada (2010). Global Atmospheric Passive Sampling network (GAPS) «<https://www.canada.ca/en/environment-climate-change/services/air-pollution/monitoring-networks-data/global-atmospheric-passive-sampling.html>» [En línea] (Fecha de acceso: abril de 2019).
- Estellano, V. H., Pozo, K., Harner, T., Franken, M. y Zaballa, M. (2008). Altitudinal and seasonal variations of persistent organic pollutants in the Bolivian Andes Mountains. *Environmental Science & Technology*, 42(7):2528–2534.
- Food and Agriculture Organization of the United Nations (2019). Pesticides Use «<http://www.fao.org/faostat/en/#data/RP>» [En línea] (Fecha de acceso: mayo 2019).

- Gioia, R., Jones, K. C. y Harner, T. (2007). The use of different designs of passive samplers for air monitoring of persistent organic pollutants. Greenwood, R., Mills, G. y Vrana, B. Editores, *Passive sampling techniques in environmental monitoring - Comprehensive Analytical Chemistry*, volumen 48, capítulo 2. Wilson & Wilson's - Elsevier, primera edición, Portsmouth, Reino Unido.
- Górecki, T. y Namiésnik, J. (2002). Passive sampling. *Trends in Analytical Chemistry*, 21(4):276–291.
- Gouin, T., Harner, T., Blanchard, P., Mackay, D., Lakes, G., Gouin, T., Harner, T., Blanchard, P. y Mackay, D. (2005). Passive and active air samplers as complementary methods for investigating persistent organic pollutants in the Great Lakes Basin. *Environmental Science & Technology*, 39(23):9115–9122.
- Harner, T., Bartkow, M., Holoubek, I., Klanova, J., Wania, F., Gioia, R., Moeckel, C., Sweetman, A. J. y Jones, K. C. (2006a). Passive air sampling for persistent organic pollutants: Introductory remarks to the special issue. *Environmental Pollution*, 144(2):361–364.
- Harner, T., Pozo, K., Gouin, T., Macdonald, A., Hung, H., Caine, J. y Peters, A. (2006b). Global pilot study for persistent organic pollutants (POPs) using PUF disk passive air samplers. *Environmental Pollution*, 144(2):445–452.
- Harner, T., Shoeib, M., Diamond, M. L., Stern, G. y Rosenberg, B. (2004). Using passive air samplers to assess urban-rural trends for persistent organic pollutants. 1. Polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides. *Environmental Science & Technology*, 38(17):4474–4483.
- Harner, T., Su, K., Genualdi, S., Karpowicz, J., Ahrens, L., Mihele, C., Schuster, J., Charland, J.-P. y Narayan, J. (2013). Calibration and application of PUF disk passive air samplers for tracking polycyclic aromatic compounds (PACs). *Atmospheric Environment*, 75:123–128.
- He, J. y Balasubramanian, R. (2010). A comparative evaluation of passive and active samplers for measurements of gaseous semi-volatile organic compounds in the tropical atmosphere. *Atmospheric Environment*, 44(7):884–891.
- He, J., Balasubramanian, R., Karthikeyan, S. y Joshi, U. M. (2009). Determination of semi-volatile organochlorine compounds in the atmosphere of Singapore using accelerated solvent extraction. *Chemosphere*, 75(5):640–648.
- Instituto de Biología. Universidad Nacional Autónoma de México (2019). Estación de Biología Los Tuxtles «<http://www.ib.unam.mx/tuxtles/>» [En línea] (Fecha de acceso: abril 2019).
- Instituto de Geología. UNAM (2016). Estación Regional del Noroeste (ERNO) «http://www.geologia-son.unam.mx/index.php?option=com_content&view=frontpage&Itemid=1» [En línea] (Fecha de acceso: mayo 2019).
- Instituto Nacional de Estadística y Geografía (2010). Censo de población y vivienda «<https://www.inegi.org.mx>» [En línea] (Fecha de acceso: septiembre 2019).
- Leal-Soto, S. D., Valenzuela-Quintanar, A. I., Gutiérrez-Coronado, M. d. L., Bermúdez-Almada, M. d. C., García-Hernández, J., Aldana-Madrid, M. L., Grajeda-Cota, P., Silveira-Gramont, M. I., Meza-Montenegro, M. M., Palma-Durán, S. A., Leyva-García, G. N., Camarena-Gómez, B. O.

- y Valenzuela-Navarro, C. P. (2014). Residuos de plaguicidas organoclorados en suelos agrícolas. *Terra Latinoamericana*, 32(1):1–11.
- Leslie, H. A., Bavel, B. V., Abad, E. y Boer, J. D. (2013). Towards comparable POPs data worldwide with global monitoring data and analytical capacity building in Africa, Central and Latin America, and the South Pacific. *Trends in Analytical Chemistry*, 46:85–97.
- Liu, W., Chen, D., Liu, X., Zheng, X., Yang, W., Westgate, J. N. y Wania, F. (2010). Transport of semivolatile organic compounds to the Tibetan Plateau : spatial and temporal variation in air concentrations in Mountainous Western Sichuan, China. *Environmental Science & Technology*, 44(5):1559–1565.
- Manahan, S. E. (2007). *Introducción a la Química Ambiental*. Coedición UNAM - Ed. Reverté, primera edición, México, Barcelona.
- McNair, H. M. y Miller, J. M. (2008). *Basic Gas Chromatography*. John Wiley & Sons, segunda edición, New Jersey.
- Melymuk, L., Bohlin, P., Sanka, O., Pozo, K. y Klánová, J. (2014). Current challenges in air sampling of semivolatile organic contaminants: sampling artifacts and their influence on data comparability. *Environmental Science & Technology*, 48:14077–14091.
- Miller, J. N. y Miller, J. C. (2010). *Statistics and chemometrics for analytical chemistry*, volumen 46. sexta edición, Edinburgo.
- Mkoma, S. L., da Rocha, G. O., Regis, A. C. D., Domingos, J. S. S., Santos, J. V. S., de Andrade, S. J., Carvalho, L. S. y de Andrade, J. B. (2014). Major ions in PM 2.5 and PM 10 released from buses: The use of diesel/biodiesel fuels under real conditions. *Fuel*, 115:109–117.
- Moeckel, C., Harner, T., Nizzetto, L., Strandberg, B. O., Lindroth, A. y Jones, K. C. (2009). Use of depuration compounds in passive air samplers : Results from active sampling-supported field deployment , potential uses, and recommendations. *Environmental Science & Technology*, 43:3227–3232.
- Montgomery, D. C. (2004). *Diseño y análisis de experimentos*. John Wiley & Sons, Inc., segunda edición, México.
- Montone, R. C., Taniguchi, S., Boian, C. y Weber, R. R. (2005). PCBs and chlorinated pesticides (DDTs, HCHs and HCB) in the atmosphere of the southwest Atlantic and Antarctic oceans. *Marine Pollution Bulletin*, 50(7):778–786.
- Namieśnik, J., Zabiegała, B., Kot-Wasik, A., Partyka, M. y Wasik, A. (2005). Passive sampling and/or extraction techniques in environmental analysis: a review. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 381(2):279–301.
- Ornellas-Meire, R., Khairy, M., Créso Targino, A., Amaral Galvão, P. M., Machado Torres, J. P., Malm, O. y Lohmann, R. (2016). Use of passive samplers to detect organochlorine pesticides in air and water at wetland mountain region sites (S-SE Brazil). *Chemosphere*, 144:2175–2182.

- Ornellas-Meire, R., Lee, S. C., Yao, Y., Targino, A. C., Torres, J. P. M. y Harner, T. (2012). Seasonal and altitudinal variations of legacy and current-use pesticides in the Brazilian tropical and subtropical mountains. *Atmospheric Environment*, 59:108–116.
- Pankow, J. F. (1989). Overview of the gas phase retention volume behavior of organic compounds on polyurethane foam. *Atmospheric Environment*, 23(5):1107–1111.
- Pozo, K., Harner, T., Lee, S. C., Wania, F., Muir, D. C. G. y Jones, K. C. (2009). Seasonally resolved concentrations of persistent organic pollutants in the global atmosphere from the first year of the GAPS Study. *Environmental Science & Technology*, 43(3):796–803.
- Pozo, K., Harner, T., Shoeib, M., Urrutia, R., Barra, R., Parra, O. y Focardi, S. (2004). Passive-sampler derived air concentrations of persistent organic pollutants on a north-south transect in Chile. *Environmental Science & Technology*, 38(24):6529–6537.
- Pozo, K., Harner, T., Wania, F., Muir, D. C. G., Jones, K. C. y Barrie, L. A. (2006). Toward a global network for persistent organic pollutants in air: Results from the GAPS study. *Environmental Science & Technology*, 40(16):4867–4873.
- Pozo, K., Oyola, G., Estellano, V. H., Harner, T., Rudolph, A., Prybilova, P., Kukucka, P., Audi, O., Klánová, J., Metzдорff, A. y Focardi, S. (2017). Persistent Organic Pollutants (POPs) in the atmosphere of three Chilean cities using passive air samplers. *Science of the Total Environment*, 586:107–114.
- Qu, C., Xing, X., Albanese, S., Doherty, A., Huang, H., Lima, A., Qi, S. y Vivo, B. D. (2015). Spatial and seasonal variations of atmospheric organochlorine pesticides along the plain-mountain transect in central China: Regional source vs. long-range transport and air-soil exchange. *Atmospheric Environment*, 122:31–40.
- RUOA (2019). Red Universitaria de Observatorios Atmosféricos «<https://www.ruoa.unam.mx/>» [En línea] (Fecha de acceso: mayo 2019).
- Santos, H. M., Lodeiro, C. y Capelo-Martínez, J. L. (2009). *Ultrasound in Chemistry*. Wiley-VCH, primera edición, Weinheim, Alemania.
- Secretaría de Agricultura Ganadería Desarrollo Rural Pesca y Alimentación (2013). SAGARPA «www.sagarpa.gob.mx» [En línea] (Fecha de acceso: Fecha de consulta: agosto de 2013).
- Secretaría de Desarrollo Social (2015). Informe anual sobre la situación de pobreza y rezago social «http://www.2012-2015.sedesol.gob.mx/en/SEDESOL/Informe_anual_sobre_la_situacion_de_pobreza_y_rezago_social» [En línea] (Fecha de acceso: septiembre de 2015).
- Shen, L., Wania, F., Lei, Y. D., Teixeira, C., Muir, D. C. G. y Bidleman, T. F. (2005). Atmospheric distribution and long-range transport behavior of organochlorine pesticides in North America. *Environmental Science & Technology*, 39(2):409–420.
- Shoeib, M. y Harner, T. (2002a). Characterization and comparison of three passive air samplers for persistent organic pollutants. *Environmental Science & Technology*, 36(19):4142–4151.

- Shoeib, M. y Harner, T. (2002b). Using measured octanol-air partition coefficients to explain environmental partitioning of organochlorine pesticides. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 21(5):984–990.
- Smedes, F., Bakker, D. y de Weert, J. (2010). The use of passive sampling in WFD monitoring: The possibilities of silicon rubber as a passive sampler. *Deltares*, 12:59.
- Stockholm Convention (2008). Persistent Organic Pollutants «www.pops.int» [En línea] (Fecha de acceso: 2019-05-30).
- Tominaga, M. Y., Silva, C. R., Melo, J. P., Niwa, N. A., Plascak, D., Souza, C. A. M. y Sato, M. I. Z. (2016). PCDD, PCDF, dl-PCB and organochlorine pesticides monitoring in São Paulo City using passive air sampler as part of the Global Monitoring Plan. *Science of the Total Environment*, 571:323–331.
- Tuduri, L., Harner, T. y Hung, H. (2006). Polyurethane foam (PUF) disks passive air samplers: wind effect on sampling rates. *Environmental Pollution*, 144(2):377–383.
- U. S. Environmental Protection Agency (1999). Method TO-10A: Compendium of methods for the determination of toxic organic compounds in ambient air. Compendium Method TO-4A. Determination of pesticides and polychlorinated biphenyls in ambient air using low volume polyurethane foam (PUF) «<https://www.epa.gov/pcbs/compendium-methods-determination-toxic-organic-compounds-ambient-air>» [En línea] (Fecha de acceso: junio 2019).
- U. S. Environmental Protection Agency (2014). Chapter 7: Precautionary Statements «<https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-03/documents/chap-07-jul-2014.pdf>» [En línea] (Fecha de acceso: mayo 2019).
- U. S. Environmental Protection Agency (2018). Particulate Matter (PM) Basics «<https://www.epa.gov/pm-pollution/particulate-matter-pm-basics>» [En línea] (Fecha de acceso: mayo 2019).
- United Nations Environment Programme (1999). *Persistent organic pollutants*. UNEP Chemicals, 1999 edición.
- Villalobos-Pietrini, R., Amador-Muñoz, O., Waliszewski, S., Hernández-Mena, L., Munive-Colín, Z., Gómez-Arroyo, S., Bravo-Cabrera, J. L. y Frías-Villegas, A. (2006). Mutagenicity and polycyclic aromatic hydrocarbons associated with extractable organic matter from airborne particles $\leq 10 \mu\text{m}$ in southwest Mexico City. *Atmospheric Environment*, 40:5845–5857.
- Vincent, J. H. (2007). *Aerosol Sampling. Science, Standards, Instrumentation and Applications*. John Wiley & Sons Ltd, primera edición, Chichester, Inglaterra.
- Waliszewski, S. M., Caba, M., Gomez-Arroyo, S., Villalobos-Pietrini, R., Martinez, A., Valencia-Quintana, R., Lozano Flores, M. E. y Regalado Torres, M. A. (2013). Niveles de plaguicidas organoclorados en habitantes de México. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 29(SPEC.ISSUE):121–131.

- Waliszewski, S. M., Carvajal, O., Gómez-Arroyo, S., Amador-Muñoz, O., Villalobos-Pietrini, R., Hayward-Jones, P. y Valencia-Quintana, R. (2008). DDT and HCH isomer levels in soils, carrot root and carrot leaf samples. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 81(4):343–347.
- Wania, F., Shen, L., Lei, Y. D., Teixeira, C. y Muir, D. C. G. (2003). Development and calibration of a resin-based passive sampling system for monitoring persistent organic pollutants in the atmosphere. *Environmental Science & Technology*, 37(7):1352–1359.
- Wong, F., Alegria, H. A. y Bidleman, T. F. (2010). Organochlorine pesticides in soils of Mexico and the potential for soil – air exchange. *Environmental Pollution*, 158(3):749–755.
- Wong, F., Alegria, H. A., Bidleman, T. F., Alvarado, V., Angeles, F., Ávila-Galarza, A., Banda-la, E. R., De la Cerda-Hinojosa, I., Galindo-Estrada, I., Galindo-Reyes, G., Gold-Bouchot, G., Macías-Zamora, J. V., Murguía-González, J. y Ramírez-Espinosa, E. (2009). Passive air sampling of organochlorine pesticides in Mexico. *Environmental Science & Technology*, 43(3):704–710.
- World Health Organization (2017). World malaria report. Reporte técnico, World Health Organization (WHO), Ginebra.
- Wurl, O. y Obbard, J. P. (2005). Organochlorine compounds in the marine atmosphere of Singapore. *Atmospheric Environment*, 39(38):7207–7216.
- Xu, W., Wang, X. y Cai, Z. (2013). Analytical chemistry of the persistent organic pollutants identified in the Stockholm Convention: A review. *Analytica Chimica Acta*, 790:1–13.
- Yao, Y., Tuduri, L., Harner, T., Blanchard, P., Waite, D., Poissant, L., Murphy, C., Belzer, W., Aulagnier, F., Li, Y.-F. y Sverko, E. (2006). Spatial and temporal distribution of pesticide air concentrations in Canadian agricultural regions. *Atmospheric Environment*, 40(23):4339–4351.
- Yarto, M., Gavilán, A. y Barrera, J. (2003). El Convenio de Estocolmo sobre contaminantes orgánicos persistentes y sus implicaciones para México. *Gaceta Ecológica*, 69:7–28.
- Zacharia, J. T. (2011). Identity, physical and chemical properties of pesticides. Stoytcheva, M. Editor, *Pesticides in the Modern World - Trends in Pesticides Analysis*, volumen 1873, page 514. In Tech, Shanghai, China.
- Zhang, G., Chakraborty, P., Li, J., Sampathkumar, P., Balasubramanian, T., Kathiresan, K., Takahashi, S., Subramanian, A., Tanabe, S. y Jones, K. C. (2008). Passive atmospheric sampling of organochlorine pesticides, polychlorinated biphenyls, and polybrominated diphenyl ethers in urban, rural, and wetland sites along the Coastal Length of India. *Environmental Science & Technology*, 42(22):8218–8223.