



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

Monitoreo de la adsorción de atrazina en muestreadores pasivos de aerosol atmosférico en una zona agrícola de la ciudad de México

Tesis

PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUÍMICO

PRESENTA

Daniel González Moreno



CDMX

2024



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



**PROTESTA UNIVERSITARIA DE INTEGRIDAD Y
HONESTIDAD ACADÉMICA Y PROFESIONAL
(Titulación o Graduación con trabajo escrito)**

De conformidad con lo dispuesto en los artículos 87, fracción V, del Estatuto General, 68, primer párrafo, del Reglamento General de Estudios Universitarios y 26, fracción I, y 35 del Reglamento General de Exámenes, me comprometo en todo tiempo a honrar a la Institución y a cumplir con los principios establecidos en el Código de Ética de la Universidad Nacional Autónoma de México, especialmente con los de integridad y honestidad académica.

De acuerdo con lo anterior, manifiesto que el trabajo escrito titulado Monitoreo de la adsorción de atrazina en muestreadores pasivos de aerosol atmosférico en una zona agrícola de la ciudad de México que presenté para obtener el título/grado de licenciatura en química, es original, de mi autoría y lo realicé con el rigor metodológico exigido por la Facultad de Química, citando las fuentes de ideas, textos, imágenes, gráficos u otro tipo de obras empleadas para su desarrollo.

En consecuencia, acepto que la falta de cumplimiento de las disposiciones reglamentarias y normativas de la Universidad, en particular las ya referidas en el Código de Ética, llevará a la nulidad de los actos de carácter académico administrativo del proceso de titulación/graduación.

Atentamente

González Moreno Daniel, 311291492
(Nombre completo, firma y número de cuenta)

JURADO ASIGNADO

PRESIDENTE: Profa. García Ramírez Gloria

VOCAL: Prof. Beristain Montiel Erik

SECRETARIO: Prof. Escutia Guadarrama Lidia

SUPLENTE 1: Prof. Domínguez Romero Allan Noe

SUPLENTE 2: Prof. Díaz Flores Luis Alejandro

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO, FACULTAD DE QUÍMICA,
EDIFICIO F, LABORATORIO 205

ASESOR DEL TEMA

Dr. Erik Beristain Montiel

SUSTENTA

Daniel González Moreno

Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México y a la Facultad de Química de la UNAM por la educación y mi formación profesional.

Al Programa de Apoyo a la Investigación y el Posgrado (PAIP) de la Facultad de Química por el (PAIP 5000-9192) y al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT IN102022) por el financiamiento del proyecto.

Se agradece al Instituto de Geología, a través de la Dra. Blanca Prado Pano por el apoyo con la infraestructura instrumental y analítica para el desarrollo del presente proyecto.

A la M. en C. Carolina Avilés por su contribución en la colecta de muestras y en el desarrollo de los experimentos de degradación.

Al presidente del ejido de San Miguel Topilejo C. Teodoro Zaragoza Martínez por las facilidades y apoyo para la colección de las muestras.

A las y los miembros del jurado del examen de grado por sus contribuciones a la mejora de este trabajo.

ÍNDICE

Agradecimientos	4
ÍNDICE.....	1
RESUMEN.....	6
CAPÍTULO 1. MARCO TEÓRICO	7
1.1. La atmósfera	7
1.2. Contaminación del aire	8
1.2.1 Tipos de contaminantes.....	9
1.3. Contaminantes orgánicos	9
1.3.1 Volatilidad de los contaminantes orgánicos.....	10
1.3.2 Contaminantes Orgánicos Persistentes.....	10
1.3.3 Pesticidas.....	11
1.4. Herbicidas	13
1.4.1 Clasificación de herbicidas	13
1.4.2 Herbicidas tipo triazina	14
1.4.3 Mecanismo de acción de las triazinas como herbicidas	15
1.4.4 Atrazina.....	16
1.4.5 Metabolitos o productos de degradación de atrazina	18
1.5 Muestreo de aire	19
1.5.1 Muestreo pasivo	20
1.5.2 Muestreo pasivo de compuestos orgánicos semivolátiles	20
1.5.3 Muestreador pasivo relleno de resina XAD	21
1.6 Principios de adsorción	23
1.6.1 Difusión y primera ley de Fick.....	23
1.6.2 Principios del muestreo de aire pasivo	23

1.6.3. Curvas de adsorción	24
1.6.4 Consideraciones del muestreo pasivo	25
1.7 Extracción de herbicidas	26
PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	27
OBJETIVOS.....	28
Objetivo general.....	28
Objetivos particulares	28
CAPÍTULO 2. METODOLOGÍA	29
2.1. Material & Equipo	29
2.2 Construcción del muestreador pasivo	29
2.3 Purificación de la resina	30
2.4 Muestreo de aerosol atmosférico	30
2.4.1 Sitio de muestreo	30
2.4.2 Muestreo pasivo de aerosol atmosférico	32
2.5 Extracción asistida por ultrasonido de atrazina en resina XAD-4	32
2.6 Análisis por cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas	33
2.7 Control de calidad	34
2.8 Determinación de los parámetros fisicoquímicos del muestreo pasivo	34
CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	35
3.1 Análisis cualitativo	35
3.2 Análisis cuantitativo	37
3.3 Curva de adsorción	38
CONCLUSIONES	40
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	42

ÍNDICE DE FIGURAS

<i>Figura 1. Capas atmosféricas de la Tierra con respecto a la altitud y su temperatura. Adaptado de (Finlayson-Pitts & Pitts, 2000).</i>	8
<i>Figura 2. Estructura química de una 1,3,5-triazina o s-triazina.</i>	14
<i>Figura 3. Estructura química de la atrazina; un herbicida de triazina simétrico.</i>	14
<i>Figura 4. Estructura química del metribuzin; un herbicida de triazina asimétrico.</i>	15
<i>Figura 5. Vías de degradación química (izquierda) y biológica (derecha) de la atrazina y sus metabolitos. Adaptado de (Hansen et al., 2013).</i>	18
<i>Figura 6. Clasificación de muestreadores pasivos de compuestos orgánicos semivolátiles según su porosidad.</i>	21
<i>Figura 7. Algunos diseños de muestreadores pasivos basados en resina XAD como adsorbente poroso. Adaptado de (Wania & Shunthirasingham, 2020).</i>	22
<i>Figura 8. Gráfica del modelo de adsorción de un COSV en un muestreador de aire pasivo, que muestra la cantidad de contaminante adsorbida en función del tiempo. Adaptado de (Wania & Shunthirasingham, 2020).</i>	25
<i>Figura 9. Construcción y diseño del muestreador de aire pasivo.</i>	29
<i>Figura 10. Fijación de la cubierta protectora y el muestreador de aire pasivo.</i>	30
<i>Figura 11. Perímetro del ejido Topilejo. Tomado de (SRA-RAN-IICA, 2012).</i>	31
<i>Figura 12. Extracción, centrifugación y análisis del extracto son los últimos pasos de la metodología.</i>	32
<i>Figura 13. Cromatograma iónico total (superior) y extraído (inferior) de una disolución estándar de los herbicidas 2,4-diclorofenol, desetilatrazina, atrazina y metribuzin a una concentración de 250 ng g⁻¹.</i>	35

Figura 14. Cromatograma iónico total (superior) y extraído (inferior) del extracto de una muestra de adsorción de aerosol atmosférico de la semana 14.36

Figura 15. Curvas de adsorción de 2,4-diclorofenol, desetilatrazina y atrazina debido a la exposición en campo de muestreadores de tipo pasivo con resina XAD-4.39

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Composición de gases en aire seco. Tomado de (Jacob, 1999).7

Tabla 2. Contaminantes químicos con mayor evidencia de preocupación para la salud pública. Adaptado de (WHO, types of pollutants).9

Tabla 3. Clasificación de contaminantes orgánicos según su volatilidad. Adaptado de (U.S. EPA, 2023).....10

Tabla 4. Acrónimo de los diferentes grupos de contaminantes orgánicos persistentes.11

Tabla 5. Propiedades de la atrazina. Tomado de (Hansen et al., 2013)16

Tabla 6. Iones seleccionados en orden de abundancia relativa para los compuestos hallados en el presente trabajo.....37

Tabla 7. Parámetros de validación del método de análisis de 2,4-diclorofenol, desetilatrazina, atrazina y metribuzin en muestras de resina de adsorción para el muestreo pasivo de aerosol atmosférico.37

Tabla 8. Parámetros de regresión en el régimen lineal de las curvas de adsorción de atrazina y 2,4-diclorofenol.....40

ABREVIACIONES Y VARIABLES

Abreviación	Significado
MAP	Muestreadores de aerosol pasivos
COSV	Compuestos orgánicos semivolátiles
XAD	Copolímero de estireno-divinilbenceno
COP	Contaminantes orgánicos persistentes
CG/EM	Cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas

Variable	Significado
A	Área superficial geométrica del adsorbente expuesto a la fase gaseosa
C_G	Concentración del analito en la fase gas
C_S	Concentración del analito en el adsorbente de un MAP
D	Difusividad molecular en la fase gas
k_l	Constante de rapidez que describen la pérdida química de un MAP
k_u	Constante de rapidez que describe la adsorción química de un MAP
K_{GS}	Coeficiente de equilibrio de adsorción entre un adsorbente y la fase gas
m_s	Cantidad de analito adsorbido por un MAP
SR	Velocidad de muestreo de un muestreador de aire pasivo
V_{air}	Volumen de muestreo efectivo de un MAP
Δz	Espesor de la capa límite de aire estancado que rodea un adsorbente

RESUMEN

Los herbicidas son un tipo de pesticidas que controlan y/o eliminan malezas (plantas indeseadas) en cultivos de interés. Sin embargo, estos son catalogados como contaminantes orgánicos persistentes que actúan como disruptores endócrinos y son resistentes a la degradación ambiental. Además, pueden acumularse en tejidos grasos e ingresar a la cadena alimenticia, lo que representa un riesgo para la salud humana, los animales y el ecosistema.

En el ejido Topilejo, ubicado en la alcaldía Tlalpan al sur de la Ciudad de México, se usa una variedad de herbicidas para combatir las malezas que afectan los cultivos de papa y avena. Algunos principios activos de estos herbicidas incluyen la atrazina y el metribuzin, los cuales tienen propiedades tóxicas. El poblado de Parres el Guarda es vecino del ejido y sus habitantes pueden ser afectados por estos agroquímicos transportados por aire desde el punto de aplicación.

Para evaluar el destino de estos herbicidas en el aire, es común usar técnicas de muestreo pasivo de aerosol atmosférico, las cuales emplean un material adsorbente. Hay que caracterizar a los muestreadores pasivos para conocer los parámetros fisicoquímicos que describen la adsorción de estos contaminantes.

En este estudio, se desplegaron 32 muestreadores pasivos rellenos de una resina de copolímero de estireno y divinilbenceno (XAD-4) en una parcela de cultivo de papa en el ejido Topilejo. Cada semana se recolectaron dos muestreadores, lo que permitió capturar aerosoles durante un total de 16 semanas. Se extrajeron los herbicidas de la resina mediante una extracción asistida por ultrasonido. Cada extracto orgánico se preconcentró con nitrógeno, se adicionó fenantreno D-10 como estándar interno y se cuantificó por cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas.

Mediante una gráfica que muestra la masa de herbicida adsorbido en función del tiempo, se logró determinar la velocidad de adsorción (parámetro cinético) mientras que el régimen constante o de equilibrio no se alcanzó; esto significa que la resina no llegó a la saturación y por ende no se pudo determinar el parámetro termodinámico.

CAPÍTULO 1. MARCO TEÓRICO

1.1. La atmósfera

La atmósfera es un conjunto de capas gaseosas que rodean la superficie de la Tierra. En la Tabla 1 se citan las fracciones mol de algunos de los principales gases atmosféricos (Jacob, 1999).

Tabla 1. Composición de gases en aire seco. Tomado de (Jacob, 1999).

Gas	Fracción mol	Gas	Fracción mol
Nitrógeno	0.78	Helio	5.2×10^{-6}
Oxígeno	0.21	Metano	1.7×10^{-6}
Argón	0.0093	Krypton	1.1×10^{-6}
Dióxido de carbono	365×10^{-6}	Hidrógeno	500×10^{-9}
Neón	18×10^{-6}	Óxido nitroso	320×10^{-9}
Ozono	$0.01-10 \times 10^{-6}$		

El más abundante es el nitrógeno molecular (N_2) que representa el 78% de todas las moléculas en la atmósfera. Le siguen en abundancia el oxígeno molecular (O_2) con 21% y el argón (Ar) con 0.93%.

Los gases distintos del N_2 , O_2 , Ar y H_2O están presentes en la atmósfera en concentraciones extremadamente bajas y se denominan gases traza. A pesar de sus bajas concentraciones, estos gases pueden ser de importancia crítica para el efecto invernadero, la capa de ozono, el smog y otros problemas ambientales (Jacob, 1999).

La química atmosférica es un campo relativamente nuevo. Abarca la química del globo desde la región más cercana a la superficie terrestre hasta la atmósfera superior. La figura 1 muestra las diferentes regiones de la atmósfera (Finlayson-Pitts & Pitts, 2000).

Las zonas de transición entre las distintas regiones de la atmósfera se conocen como tropopausa, estratopausa y mesopausa, respectivamente. Sus ubicaciones, por supuesto, no son fijas, sino que varían según la latitud, la estación y el año. Así, la Figura 1 representa un perfil promedio para latitudes medias (Finlayson-Pitts & Pitts, 2000).

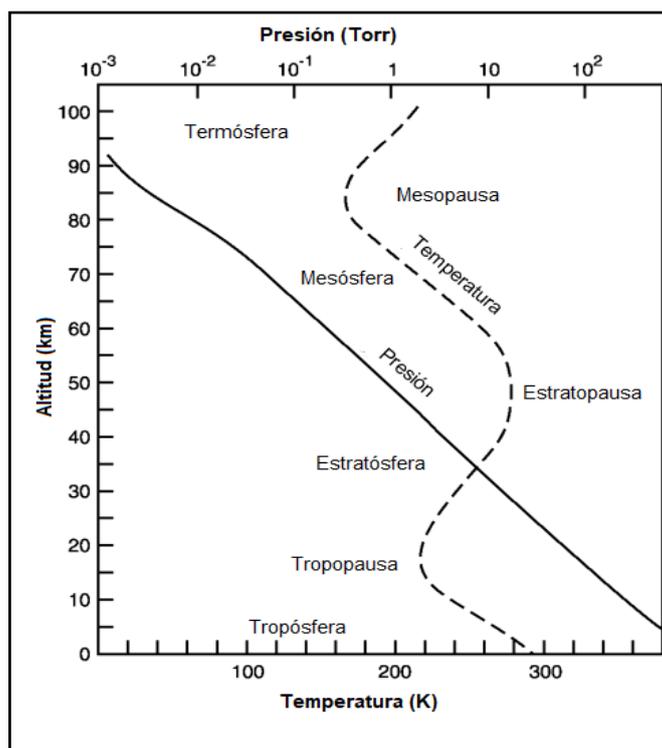


Figura 1. Capas atmosféricas de la Tierra con respecto a la altitud y su temperatura. Adaptado de (Finlayson-Pitts & Pitts, 2000).

En la troposfera, la temperatura generalmente desciende con el aumento de la altitud. Esto se debe al fuerte efecto de calentamiento en la superficie debido a la absorción de radiación. Debido a que el aire caliente asciende, esto provoca una fuerte mezcla vertical, de modo que las especies emitidas en la superficie terrestre pueden ascender a la tropopausa (la región que separa la tropósfera de la estratósfera) en unos pocos días o menos, dependiendo de las condiciones meteorológicas. Esencialmente, todo el vapor de agua, las nubes y las precipitaciones se encuentran en la tropósfera, que proporciona un mecanismo importante para eliminar los contaminantes de la atmósfera (Finlayson-Pitts & Pitts, 2000b).

1.2. Contaminación del aire

La contaminación del aire incluye al ambiente interior o exterior por cualquier agente químico, físico o biológico que modifique las características naturales de la atmósfera (WHO 2024, air pollution).

La contaminación del aire es provocada por la liberación de varios gases, sólidos diminutos o aerosoles dispersos en la atmósfera con una mayor velocidad que la que permite al ambiente disiparlas o absorberlas, llegando a una concentración no deseada provocando problemas de salud en la población (Nathanson J.A., 2022).

La contaminación del aire ambiental y de interiores puede provenir de procesos similares, como la combustión incompleta o reacciones químicas entre gases. Sin embargo, la fuente específica del proceso de combustión puede variar. Por ejemplo, las actividades domésticas

como cocinar y calentar con tecnologías sucias y la iluminación con queroseno emiten una serie de contaminantes nocivos para la salud en el interior, mientras que actividades como la combustión a alta temperatura en vehículos, incendios forestales, industrias e instalaciones generadoras de energía contribuyen a la contaminación del aire exterior (WHO, 2022).

Desde el smog que se cierne sobre las ciudades hasta el humo dentro de las casas, la contaminación del aire representa una gran amenaza para la salud y el clima (WHO 2024, air pollution).

1.2.1 Tipos de contaminantes

Según las fuentes de emisión de contaminantes, se suelen dividir en dos tipos: naturales y antropogénicas. Las fuentes naturales son todas aquellas cuyo origen es marino, mineral, volcánico o biogénico, mientras que las antropogénicas son generadas por la actividad humana como la contaminación de aire por la aplicación de pesticidas en campo.

También se pueden clasificar según su origen como primarias o secundarias; las primarias corresponden a las que permanecen en la atmósfera en la forma en que se emitieron, ya sea de una fuente natural o antropogénica, y las secundarias a los compuestos formados por reacciones químicas entre los contaminantes primarios ya presentes en la atmósfera (Nathanson J.A., 2022).

En la tabla 2 se presentan los contaminantes del aire de mayor preocupación para la Organización Mundial de la Salud. La exposición a corto y largo plazo a estos contaminantes puede generar problemas de salud en seres vivos. Para algunos compuestos como los contaminantes orgánicos persistentes, no existen umbrales por debajo de los cuales no se produzcan efectos adversos (WHO, air pollution).

Tabla 2. Contaminantes químicos con mayor evidencia de preocupación para la salud pública. Adaptado de (WHO, types of pollutants).

Contaminante químico	Ejemplo
Material particulado	PM2.5, PM10
gases	CO, O ₃ , NO ₂ , SO ₂
inorgánicos	Pb, Rd
orgánicos	Hidrocarburos aromáticos policíclicos, formaldehido

1.3. Contaminantes orgánicos

Los contaminantes orgánicos abarcan una amplia lista de compuestos conformados principalmente por átomos de carbono e hidrógeno en sus estructuras moleculares, ya sean alifáticos o aromáticos. A menudo tienen átomos de nitrógeno y oxígeno además de

halógenos como cloro y bromo. Estos compuestos están presentes en muchos lados como ingredientes activos en productos y materiales.

1.3.1 Volatilidad de los contaminantes orgánicos

Dado que la volatilidad de un compuesto suele ser mayor cuanto menor es su temperatura de ebullición, los compuestos orgánicos se clasifican según sus intervalos de ebullición como se muestra en la Tabla 3 (U.S. EPA, 2023).

Tabla 3. Clasificación de contaminantes orgánicos según su volatilidad. Adaptado de (U.S. EPA, 2023)

Descripción	Abreviación Siglas	Intervalo de ebullición (°C)	Ejemplos
Compuestos orgánicos muy volátiles	COMV	<0 a 50-100	Propano, butano, cloruro de metilo
Compuestos orgánicos volátiles	COV	50-100 a 240-260	formaldehído, tolueno, acetona.
Compuestos orgánicos semivolátiles	COSV	240-260 a 380-400	herbicidas, retardantes de flama

Los compuestos orgánicos volátiles se evaporan en condiciones normales de temperatura y presión. El término COSV comprende moléculas orgánicas que pueden estar presentes en gran medida tanto en la fase gaseosa como en la fase condensada, lo que corresponde al intervalo de presión de vapor de 10^1 a 10^6 Pa aproximadamente. El grupo de COSV comprende una gran cantidad de sustancias producidas comercialmente, incluidos productos químicos industriales, pesticidas y aditivos para productos de consumo (Wania & Shunthirasingham, 2020).

1.3.2 Contaminantes Orgánicos Persistentes

Los contaminantes orgánicos persistentes (COP) son compuestos resistentes a la degradación ambiental a través de procesos químicos, biológicos y fotolíticos, son capaces de transportarse a larga distancia, bioacumularse en las cadenas alimenticias, y tener impactos potenciales significativos en la salud humana y el medio ambiente (Ngwa et al., 2015).

La emisión de COPs a los ecosistemas agrícolas y acuáticos ocurre generalmente a través de la atmósfera. El transporte atmosférico se produce en las inmediaciones de las fuentes de COPs, así como de largo alcance (distancias continentales). Por lo tanto, es de considerable importancia comprender la variabilidad espacial de las concentraciones

atmosféricas de COPs en una variedad de escalas, desde la local hasta la mundial (Wania et al., 2003). Algunos COPs se enlistan en la Tabla 4.

Tabla 4. Acrónimo de los diferentes grupos de contaminantes orgánicos persistentes.

Nombre del grupo	Acrónimo
Dibenzo-p-dioxinas policloradas	PCDDs
Dibenzofuranos policlorados	PCDFs
Bifenilos policlorados	PCBs
Pesticidas organoclorados	POCs
Retardantes de llama polibromados	RFBs
Éteres bifenilos polibromados	PBDEs
Hidrocarburos aromáticos policíclicos	HAPs

El potencial de bioacumulación se debe a la estructura halogenada de los COP's (Bianchi et al., 2020). Muchos de ellos se consideran sustancias químicas que alteran el sistema endócrino humano. Su acción principal afecta la reproducción y la función de desarrollo en el organismo y, por tanto, podría alterar la salud humana. Por ejemplo, se demostraron efectos neuroconductuales, hormonales y reproductivos en ratas expuestas perinatalmente a PBDEs (Alliot et al., 2014).

La exposición humana a los POCs es a través del consumo de agua, grasas animales y productos lácteos. Existen variaciones geográficas y socioeconómicas en el tipo y vía de exposición. La población de los países de bajos y medianos ingresos tiene un mayor riesgo de exposición a los POCs, ya sea de forma aguda a altas concentraciones o crónica como exposición a largo plazo a concentraciones más bajas a través de la dieta, la agricultura, la ocupación y los accidentes, especialmente en el caso de sustancias restringidas o prohibidas en los países desarrollados. Debido a que las concentraciones de POCs suelen estar en el intervalo de pg m^{-3} , se necesitan metodologías analíticas eficientes y reproducibles para garantizar su adecuada detección y cuantificación (Beristain-Montiel et al., 2016).

1.3.3 Pesticidas

Los pesticidas son un grupo de químicos utilizados para la destrucción de insectos, malezas, hongos, bacterias, etc. Generalmente se les llama insecticidas, fungicidas, bactericidas, herbicidas o rodenticidas. La mayoría de los pesticidas tienen la capacidad de destruir una amplia variedad de plagas o malezas, pero algunos se desarrollan contra plagas o patógenos específicos (Jayaraj et al., 2016).

La mayoría de estos químicos están diseñados de tal manera que perturban las actividades fisiológicas del organismo objetivo, lo que provoca disfunción y reducción de la vitalidad.

Los residuos de pesticidas pueden constituir una fuente importante de contaminación de factores ambientales como el aire, el agua y el suelo (Jayaraj et al., 2016).

Con el tiempo, el uso de ingredientes activos (el componente biológicamente activo de un pesticida) cambió considerablemente. Los pesticidas a menudo se dividen entre los pesticidas organoclorados, que se usaban con fines agrícolas en el pasado, y los pesticidas de uso actual (Yao et al., 2006).

Los pesticidas organoclorados fueron introducidos en la década de 1940 y son altamente eficientes. Se han utilizado ampliamente en la agricultura en todo el mundo y aún se utilizan en algunos países para el control de vectores de enfermedades. Los organoclorados son altamente persistentes en el medio ambiente y se asocian con efectos endócrinos, neurológicos, reproductivos y cancerígenos en humanos. En consecuencia, estos fueron prohibidos para usos agrícolas e incluidos en la lista de contaminantes orgánicos persistentes, regulados por el Convenio de Estocolmo (Veludo et al., 2022).

Como alternativa surgieron los pesticidas de uso actual. Se cree que este grupo de pesticidas, que incluyen varios insecticidas, herbicidas y fungicidas, son menos persistentes, más solubles en agua y tienen un potencial de bioacumulación más bajo que los organoclorados (Veludo et al., 2022).

Los pesticidas pueden ingresar a la atmósfera a través de la deriva de la pulverización, la volatilización posterior a la aplicación y la erosión eólica de las partículas del suelo a las que están adheridos. Una vez en el aire, estos compuestos pueden redistribuirse, degradarse, transportarse y devolverse a la superficie terrestre mediante deposición húmeda y seca (Yao et al., 2006).

El alcance del flujo de pesticidas del paisaje a la atmósfera se ve afectado por la cantidad aplicada, el método de aplicación, las condiciones meteorológicas y las características fisicoquímicas del pesticida. La eliminación de pesticidas de la atmósfera local incluye la deposición (húmeda o seca), la reacción fotoquímica y el transporte. En la atmósfera, los pesticidas se distribuyen entre las fases de partículas y vapor según la presión de vapor del producto químico, la temperatura ambiente y la concentración de partículas en suspensión (Chang et al., 2011).

El mayor uso de pesticidas para una alta producción agrícola ha provocado una mayor contaminación de los compartimentos ambientales: suelo, agua y aire. Las características de los pesticidas, como su alta lipofilicidad, bioacumulación, larga vida media y potencial de transporte a larga distancia, han aumentado las posibilidades de contaminar el aire, el agua y el suelo, incluso después de muchos años de aplicación. Un estudio realizado por Pimentel (1995) demostró que sólo un pequeño porcentaje (0,3%) de los pesticidas aplicados va a la plaga objetivo, mientras que el 99,7% va a otra parte del medio ambiente (Jayaraj et al., 2016).

Debido a la falta de una legislación adecuada, regulaciones de mercado inadecuadas y la ignorancia mostrada por la gente, los trabajadores agrícolas de los países en desarrollo son expuestos a altas concentraciones de agroquímicos, incluidos los pesticidas (Jayaraj et al., 2016).

1.4. Herbicidas

Los herbicidas son compuestos químicos usados para manipular y controlar vegetación indeseable en áreas de cultivo. También son muy utilizados en áreas urbanas como parques, jardines públicos o campos de golf para el control de malezas, así como en cuerpos de agua para controlar algas (U.S. EPA, 2024).

A su vez, las malezas en la actividad agrícola se denominan como: “aquellas especies vegetales que afectan los intereses del hombre al disminuir la producción y la calidad de los cultivos, debido a su gran capacidad competitiva”. En México, existen 2,839 especies denominadas malezas, pertenecientes a 90 familias botánicas (CEDRSSA, 2020).

Las malezas compiten con los cultivos por los nutrientes, el espacio de cultivo para desarrollarse, el agua, la luz, entre otros. Las malezas son organismos adaptados para sobrevivir y pueden crecer en condiciones adversas, madurar rápidamente y reproducirse en etapas tempranas, dispersando muchas semillas gracias a sus mecanismos eficientes de dispersión, que pueden viajar por el suelo, el agua, el viento, los animales o la ropa de las personas. No siempre las malezas son plantas invasoras que interfieren en la producción de alimentos, ya que tienen beneficios alimenticios o medicinales y han sido utilizadas desde épocas prehispánicas (CEDRSSA, 2020).

Los efectos de los herbicidas dependen de su modo de acción y de su método de aplicación. En general, pueden inhibir la división celular, la fotosíntesis o la producción de aminoácidos, así como mimetizar hormonas de crecimiento que alteran el desarrollo de las plantas. En cuanto a su modo de aplicación, puede ser por rociado sobre el follaje, en el suelo o en el agua de riego, lo que incide de distinta forma en los ecosistemas, afectando a los seres vivos que habitan en ellos (U.S. EPA, 2024).

Los herbicidas en el aire pueden ser transportados por el viento y depositados en áreas no deseadas mediante deposición seca (gas y partículas) y húmeda (lluvia y nieve). Las precipitaciones limpian eficientemente la atmósfera de partículas suspendidas a las que podrían adsorberse los herbicidas. Los residuos depositados pueden revolatilizarse, reingresar a la atmósfera y ser transportados y redepositados repetidamente a favor del viento hasta que se transformen o se acumulen, generalmente en áreas con climas más fríos (Majewski et al., 2014).

Las concentraciones localmente altas de pesticidas en la lluvia y el aire son muy estacionales, a menudo están correlacionadas con el uso local y generalmente ocurren durante los meses de primavera y verano (Majewski et al., 2014).

1.4.1 Clasificación de herbicidas

Existen diferentes clasificaciones de los herbicidas, como selectividad, familia química, modo de acción, entre otras (CEDRSSA, 2020). De acuerdo con la clasificación por selectividad, los herbicidas se dividen en selectivo y no selectivo:

- Selectivo. Elimina ciertas plantas, depende de la dosis, la forma y época de aplicación. Un ejemplo así es la atrazina, un tipo de herbicida selectivo para maíz y sorgo.

- No selectivo. No diferencia entre plantas, a excepción de las plantas genéticamente modificadas.

La clasificación de herbicidas por familia química se basa en la estructura molecular y grupos funcionales de los distintos ingredientes activos utilizados en su formulación. Las principales familias químicas de herbicidas son las cloroacetamidas, dinitroanilinas, triazinas, fenoxiacéticos, ciclohexanodionas, sulfonilureas y bipyridilos (CEDRSSA, 2020).

1.4.2 Herbicidas tipo triazina

Las triazinas se han utilizado ampliamente como herbicidas selectivos en la agricultura en los Estados Unidos y otras partes del mundo durante más de 40 años. Incluso después de más de tres décadas de uso, algunos de estos herbicidas de triazina siguen siendo importantes desde el punto de vista agronómico y comercial, especialmente para el control preemergente de malezas de hoja ancha (Stevens et al., 2001).

Desde el punto de vista químico, las triazinas son compuestos heterocíclicos nitrogenados, subdivididas a su vez en triazinas simétricas (1,3,5-triazinas) y asimétricas (triazinonas y triazolinonas). En la Figura 2 se presenta la estructura química general de las triazinas simétricas o s-triazinas, donde R_2 y R_3 corresponden a grupos aminoalquilo (Amador-Hernández J et al., 2021). Mientras que en la Figura 3 se muestra la estructura química de la atrazina, una s-triazina.

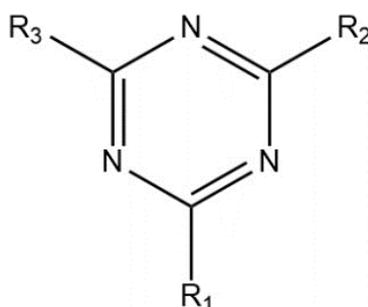


Figura 2. Estructura química de una 1,3,5-triazina o s-triazina.

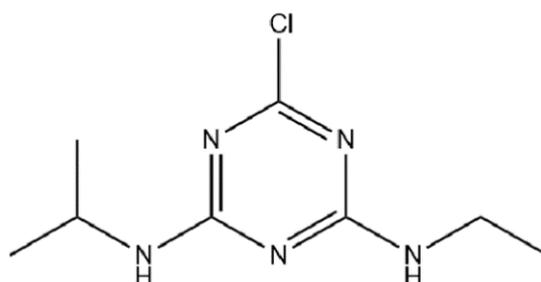


Figura 3. Estructura química de la atrazina; un herbicida de triazina simétrico.

Dependiendo de la naturaleza del grupo R_1 , las s-triazinas se subdividen a su vez en clorotriazinas (-Cl), metoxitriazinas (-OCH₃), además de metilmercapto o metiltiotriazinas (-SCH₃).

En cuanto a la estructura química de estos compuestos y su actividad biológica como herbicida, se puede establecer que, para su función herbicida, es importante la presencia de al menos dos nitrógenos en el anillo del compuesto heterocíclico. Se requieren de uno a tres sustituyentes alquilo, especialmente de uno a cuatro átomos de carbono, enlazados a nitrógeno. La sustitución del átomo de cloro por un grupo funcional del tipo metoxilo o tiometilo, permite modificar la selectividad del compuesto en cuanto a su actividad herbicida (Amador-Hernández J et al., 2021).

Por otro lado, en la Figura 4 se muestra la estructura química de un herbicida de triazina asimétrica, el metribuzin. Si bien se trata de compuestos heterocíclicos con anillos de seis miembros, la distribución de los heteroátomos de nitrógeno, así como de los dobles enlaces, cambia la aromaticidad de estos compuestos respecto a las s-triazinas y, por ende, sus propiedades fisicoquímicas y actividad biológica.

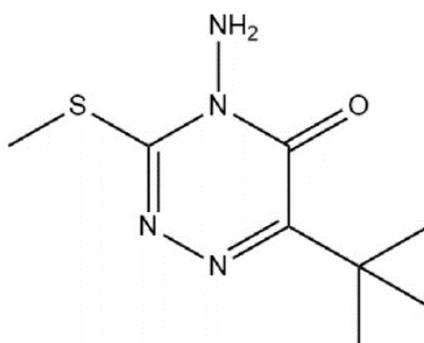


Figura 4. Estructura química del metribuzin; un herbicida de triazina asimétrico.

Los valores de $\log_{10} K_{ow}$ de estos compuestos son menores a 2, lo que significa que son más solubles en agua que las s-triazinas. Además, su basicidad es baja, equivalente a la de las clorotriazinas, ya que sus valores de pKa están por debajo de 2 (Amador-Hernández J et al., 2021).

Finalmente, es importante destacar que en las triazinas simétricas y asimétricas usadas como herbicidas, sus pesos moleculares se encuentran en el intervalo de 197 a 241 g/mol, con presiones de vapor menores a 1×10^{-6} mm Hg a 25 °C y valores de la constante de Henry del orden de 1×10^{-8} atm·m³ /mol, por lo que se consideran compuestos semivolátiles (Amador-Hernández J et al., 2021).

1.4.3 Mecanismo de acción de las triazinas como herbicidas

Respecto al mecanismo de acción de las triazinas, éstas inhiben la fotosíntesis, proceso que se lleva a cabo en los cloroplastos, organelos celulares delimitados por un complejo

sistema de membranas y en cuyo interior se encuentran los tilacoides, que son sacos que contienen los pigmentos fotosintéticos (clorofila, carotenoides, xantófilas) y donde se produce la fase fotoquímica de la fotosíntesis. En el fotosistema II de la fotosíntesis se usa la energía luminosa para reducir una plastoquinona, usando los electrones producidos en la fotólisis del agua; así, esta plastoquinona transfiere esos electrones al complejo de citocromo para continuar su camino al fotosistema I.

Las triazinas inhiben el transporte de electrones en el fotosistema II, ya que se unen de forma preferencial a una proteína, en un sitio donde debiera enlazarse la plastoquinona que será reducida con los dos electrones generados en el fotosistema. Debido a que el herbicida no se reduce, no puede recibir tales electrones, interrumpiéndose su ruta de transferencia. Esta alteración detiene la fotosíntesis, por lo cual la planta irá hacia una muerte progresiva. Los daños se manifiestan como clorosis o necrosis foliar; ésta última se acelera en condiciones de humedad alta y calor (Amador-Hernández J et al., 2021).

1.4.4 Atrazina

Entre los pesticidas de mayor uso a nivel mundial se encuentra la atrazina, un compuesto que pertenece al grupo de los herbicidas s-triazínicos organoclorados (ver Figura 3). Su nombre químico es 6-cloro-N-etil-N'-(1-metiletil)-1,3,5-triazina- 2,4-diamina, y el número CAS, 1912-24-9. Su fórmula química es C₈H₁₄ClN₅ (Hansen et al., 2013).

La atrazina pura es un polvo blanco sin olor, soluble en agua, reactivo o inflamable y semivolatil. Su tiempo de vida media en la atmósfera es de 14 a 109 días. Se utiliza en los cultivos antes y después de su crecimiento en forma de polvo, suspensión acuosa o gránulos dispersables. Se puede encontrar comercialmente como atraplex90, aetrex, aatram, atratol y gesaprim (ATSDR, 2003).

Entre las propiedades que determinan la movilidad de la atrazina y de sus metabolitos en el ambiente están su baja afinidad a los componentes del suelo y su elevada persistencia. Asimismo, los valores de presión de vapor y la constante de la Ley de Henry reflejan su baja volatilidad (Hansen et al., 2013). Su relativamente alta solubilidad en agua, baja absorción en el suelo y elevada persistencia causan que frecuentemente se detecte atrazina en cuerpos de agua (Hansen et al., 2013). La Tabla 5 resume las propiedades fisicoquímicas de la atrazina.

Tabla 5. Propiedades de la atrazina. Tomado de (Hansen et al., 2013)

Parámetro	Característica	Referencia
Peso molecular	215.68g/mol	Rojas et al. (2013)
Intervalo de fusión	173 a 177 °C	Kovaios et al. (2011)
Presión de vapor	3.8X10 ⁻⁵ Pa	Rojas et al. (2013)
Solubilidad	35mg/L en agua a 25°C	Rojas et al. (2013)
Vida media	10días ⁵ a 5824días	Abdelhafid et al. (2000)

Constante de Ley de Henry	3.04X10 ⁻⁹ atm m ³ /mol	Montgomery (1997)
pKa	1.62 a 20°C, 1.70 a 21°C	Bailey et al. (1968)
Log K _{oc}	2.0 L/Kg	Rojas et al. (2013)
Log K _{ow}	2.7	Rojas et al. (2013)

La exposición a la atrazina puede darse en el ambiente laboral agrícola, ya sea por vía inhalatoria o dérmica. Puede producir reacciones de irritación, así como alteraciones en las funciones de algunos órganos, problemas de reproducción y alteración en los niveles de hormonas; defectos de nacimiento en seres humanos (ATSDR 2003). La atrazina se considera ligeramente tóxica para la vida acuática y es un inductor de hermafroditismo en ranas, en concentraciones tan bajas como 0.1 µg/L. Asimismo, la Agencia para la Protección Ambiental de los Estados Unidos determinó que existe evidencia de carcinogenicidad del herbicida en animales, más no en seres humanos (Hansen et al., 2013).

La aplicación de este herbicida en zonas agrícolas implica riesgos de contaminación en agua, aire y suelo. Debido a que este herbicida se asocia con una relativamente elevada toxicidad crónica y potencial de acumularse como sustancia recalcitrante en agua superficial y subterránea, está restringido su uso en los Estados Unidos de América y ha sido prohibido en varios países de la Comunidad Europea. En México, el uso de atrazina no está regulado y es de amplia aplicación en zonas de cultivo (Hansen et al., 2013).

En México la normatividad contempla límites para algunos herbicidas en agua, pero no para la atrazina. La NOM-127-SSA-1994 (DOF 2000) define los límites de calidad y los tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización y entre sus parámetros considera algunos pesticidas; por otra parte, existe un proyecto de norma "agua para consumo humano: límites máximos permisibles de la calidad del agua, control y vigilancia de los sistemas de abastecimiento (ANEAS 2007), que estima un mayor número de pesticidas entre ellos la atrazina que no está en la norma actual (Hansen et al., 2013).

Hernández-Antonio & Hansen, 2011 reportan haber encontrado concentraciones de atrazina y su metabolito (desetilatrizona) mayores a los límites permisibles propuestos por la OMS y la comunidad europea en muestras de agua de zonas agrícolas en México.

Por otro lado, hay escasos estudios sobre la presencia de atrazina en aire en nuestro país. Aunado a esto, este herbicida se sigue usando sin restricción alguna ni control en su uso y manejo en campo. Tampoco hay normativas que establezcan concentraciones límites permitidos de atrazina en aire.

La atrazina es un herbicida selectivo a malezas anuales de hoja ancha y algunos zacates predominantes en cultivos de maíz, sorgo y caña de azúcar. La atrazina ataca principalmente a las plagas de quelite cenizo (*Amaranthus hybridus*), verdolaga (*portulaca oleracea*), correhuela (*Ipomoea sp.*), pata de gallo (*Eleusine sp.*), cadillo (*cenchrus echinatus*) y muela de caballo (*Brachiaria sp.*) (ATSDR, 2003).

1.4.5 Metabolitos o productos de degradación de atrazina

Herbicidas como metribuzin, atrazina, alaclor y carbofurano se encuentran entre los responsables de contaminar aguas subterráneas en Estados Unidos (Pepperman & Kuan, 1992). Varios investigadores han informado que los productos de degradación del metribuzin (Desaminometribuzin, Dicotometribuzin y Desaminodicotometribuzin) se encuentran en diversas plantas de cultivo y en el suelo (Pepperman & Kuan, 1992).

En el caso de la atrazina, el principal producto de degradación es la desetilatrazina. La degradación de la atrazina se lleva a cabo mediante reacciones tanto biológicas como químicas. En la Figura 5 se muestran las dos principales vías de degradación de la atrazina.

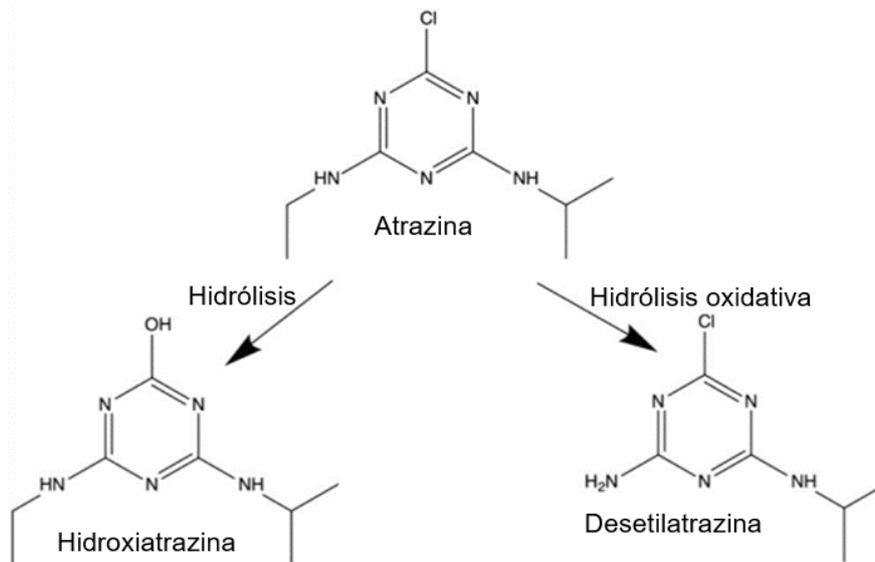


Figura 5. Vías de degradación química (izquierda) y biológica (derecha) de la atrazina y sus metabolitos. Adaptado de (Hansen et al., 2013).

La degradación biológica se da por la actividad de microorganismos y se considera el principal proceso por el que se transforma este herbicida (Hansen et al., 2013).

Durante la biodegradación, los microorganismos utilizan atrazina como fuente de energía y de nutrientes. Sin embargo, la presencia de otras fuentes de nutrientes puede inhibir la degradación de este herbicida. Después de varios estudios en donde se evalúan tiempos de vida media del herbicida en diferentes suelos, se concluye que la atrazina es más persistente en clima frío, dada la menor actividad microbiana en esos climas (Hansen et al., 2013).

Recientemente han sido reportados microorganismos que degradan atrazina. Los primeros microorganismos aislados en la década de los 90 y que utilizaban atrazina, degradaban parcialmente el herbicida mediante desalquilaciones y desaminaciones que liberan las cadenas laterales, sin deshalogenar o romper el anillo s-triazina. Desde 1994 se han aislado y caracterizado bacterias capaces de mineralizar atrazina, o sea, convertirla en compuestos inorgánicos. La atrazina es utilizada preferentemente por los microorganismos como fuente

de nitrógeno debido al estado totalmente oxidado de los carbonos del anillo s-triazínico, las cadenas laterales N-alquilo pueden también utilizarse como fuente de carbono (Hansen et al., 2013).

La degradación química se lleva a cabo mediante hidrólisis y fotólisis, encontrándose atrazina en forma disuelta o adsorbida en las superficies sólidas del suelo. La hidrólisis conduce comúnmente a la obtención de compuestos hidroxilados como hidroxiatrazina, desetilhidroxiatrazina y desisopropilhidroxiatrazina. La hidroxiatrazina es el principal producto de la degradación química y se adsorbe más fuertemente al suelo que la atrazina. Se considera que ninguno de los tres metabolitos es tóxico, por lo tanto, se estima que la hidrólisis de atrazina es un proceso que disminuye el riesgo de contaminar los cuerpos de agua por este herbicida. La atrazina puede hidrolizarse con bastante rapidez en medios ácidos o alcalinos, pero es muy resistente a la hidrólisis en medios neutros (Hansen et al., 2013).

La degradación fotolítica de atrazina se produce por radiación ultravioleta, visible o infrarroja y puede ocurrir tanto en la superficie del suelo como en agua y de manera directa o indirecta. Durante la degradación fotolítica directa, la energía de la luz es absorbida directamente por la molécula del herbicida, mientras que en la degradación fotolítica indirecta, la energía de la luz es absorbida y transmitida al herbicida por fotosensibilizadores como los nitratos, nitritos, compuestos férricos, sólidos suspendidos y ácidos húmicos, que aceleran la fotodegradación (Hansen et al., 2013).

1.5 Muestreo de aire

Los únicos contaminantes del aire normados son los denominados contaminantes criterio de la atmósfera, los cuales son el ozono, monóxido de carbono, dióxido de azufre, óxidos de nitrógeno, plomo y las partículas de diámetros menores a 2.5 y 10 μm .

Se han establecido programas de monitoreo atmosférico para evaluar los niveles de contaminantes orgánicos en el aire, su variabilidad espacial y tendencias temporales en varias escalas geográficas. Actualmente, la mayoría de los programas de monitoreo atmosférico de sustancias orgánicas se basan en el uso de muestreadores activos de aire, desplegados por períodos cortos, pero con alta frecuencia. Las ventajas de usar muestreadores activos incluyen la capacidad de proporcionar datos de concentración cuantitativos confiables, información sobre la partición de gas/partículas y alta resolución temporal (Hayward et al., 2010).

Por otro lado, las desventajas de estos muestreadores son el alto costo de mantenimiento y operación, así como la necesidad de una fuente estable de electricidad. Por el contrario, los muestreadores pasivos de aire son económicos y no requieren electricidad, lo que los hace más adecuados para proporcionar datos de alta resolución espacial, especialmente cuando el muestreo se realiza en áreas remotas. Los muestreadores pasivos se han utilizado para estudiar las tendencias estacionales y espaciales de los compuestos orgánicos semivolátiles en la atmósfera (Hayward et al., 2010).

1.5.1 Muestreo pasivo

Los muestreadores de aire pasivos (MAP) se utilizan como una alternativa popular y eficiente a los muestreadores de aire activos para medir compuestos orgánicos semivolátiles (Okeme et al., 2016). El muestreo de aire pasivo implica la adsorción difusiva de un vapor químico en un adsorbente a lo largo del tiempo (Wania & Shunthirasingham, 2020). Los MAP también acumulan compuestos adsorbidos por partículas, aunque la eficiencia de la acumulación es variable. Los MAP son de bajo costo y cómodos de usar porque el mantenimiento, la calibración frecuente y la energía eléctrica asociados con los muestreadores de aire activos son innecesarios (Okeme et al., 2016).

Los MAP se utilizaron en la década de 1850 para monitorear los niveles de ozono terrestre. Palmes y Gunnison (1973) desarrollaron el primer MAP que suponía adsorción basándose en la primera ley de Fick y se utilizó para medir la exposición al dióxido de azufre. Posteriormente, el MAP se adaptó para controlar el dióxido de nitrógeno. Posteriormente, se desarrollaron diferentes tipos y diseños de dispositivos MAP, especialmente para medir gases inorgánicos y COV (Okeme et al., 2016).

Aunque la operación de MAP para COSV puede ser simple, los factores cinéticos y termodinámicos que controlan la adsorción de COSV en MAP pueden ser complejos y no siempre se entienden completamente, incluso por la comunidad que los usa. Las razones incluyen la diversidad de diseños de muestreo, el grupo grande y diverso de COSV que se muestrean y la amplia gama de entornos en los que los MAP encuentran uso (Wania & Shunthirasingham, 2020).

1.5.2 Muestreo pasivo de compuestos orgánicos semivolátiles

Wania (2020) propone distintos tipos de MAP para el muestreo de COSV. El diseño del muestreador depende del tipo de material adsorbente (poroso, no poroso, etc). Esta clasificación se muestra en la Figura 6.

De acuerdo con la Figura 6, los muestreadores con adsorbentes no porosos están hechos a base de polietileno de baja densidad, polidimetilsiloxano y etilen vinil acetato, mientras que la espuma de poliuretano se ha utilizado durante mucho tiempo como adsorbente para COSV en el muestreo de aire activo. Primero se introdujo este adsorbente en MAP colocando un disco de espuma en el espacio entre dos recipientes de metal. Este diseño de muestreador se ha convertido en el MAP más popular para COSV porque la espuma de poliuretano es económica y fácil de manejar (Wania & Shunthirasingham, 2020).

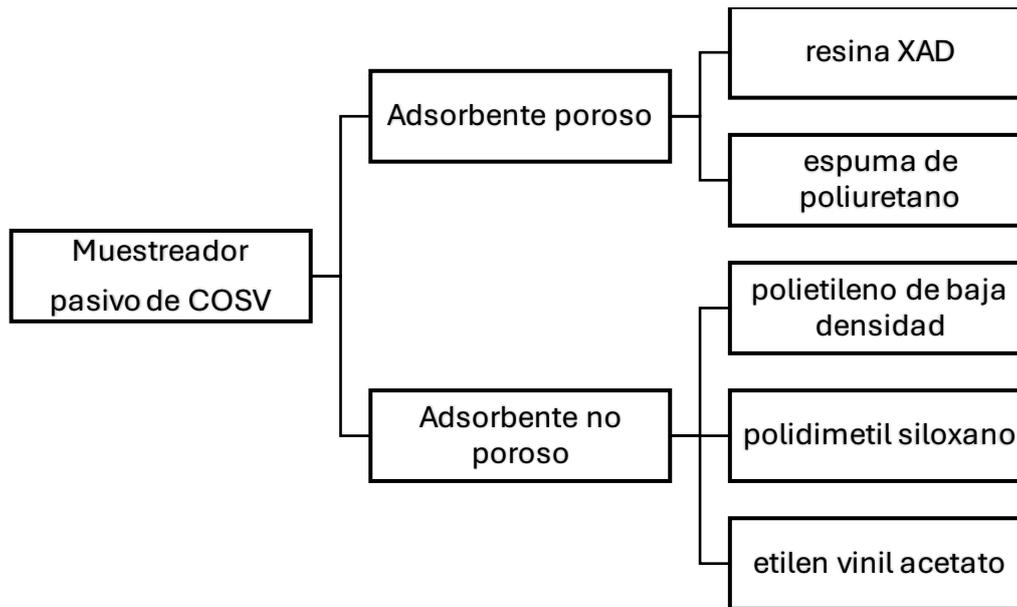


Figura 6. Clasificación de muestreadores pasivos de compuestos orgánicos semivolátiles según su porosidad.

1.5.3 Muestreador pasivo relleno de resina XAD

Al igual que la espuma de poliuretano, el XAD, que es un copolímero de divinilbenceno-estireno, también tiene una larga historia de uso como adsorbente en el muestreo de compuestos orgánicos en el aire. XAD tiene una mayor capacidad de adsorción de COSV que la espuma de poliuretano y también la estabilidad de los compuestos adsorbidos durante el almacenamiento de XAD es mayor.

A diferencia de los polímeros no porosos y el poliuretano, XAD es un adsorbente y su gran capacidad de adsorción es el resultado de una superficie específica muy alta (XAD-2: $350 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, XAD-4: $750 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). La Figura 7 muestra el diseño más convencional de un muestreador de aire pasivo con XAD.

La resina XAD es un adsorbente hidrofóbico que consiste en polímeros de estireno y divinilbenceno, que se usa ampliamente para eliminar compuestos orgánicos solubles de aguas residuales y disolventes orgánicos. XAD es conocido por su porosidad macrorreticular, amplia distribución del tamaño de poros y gran superficie específica. También tiene una estructura no iónica única que es químicamente homogénea. Wania et al. (2020) desarrolló y caracterizó MAP rellenos de resina XAD para medir pesticidas organoclorados en exteriores. Desde entonces, se ha utilizado para medir COSV en exteriores.

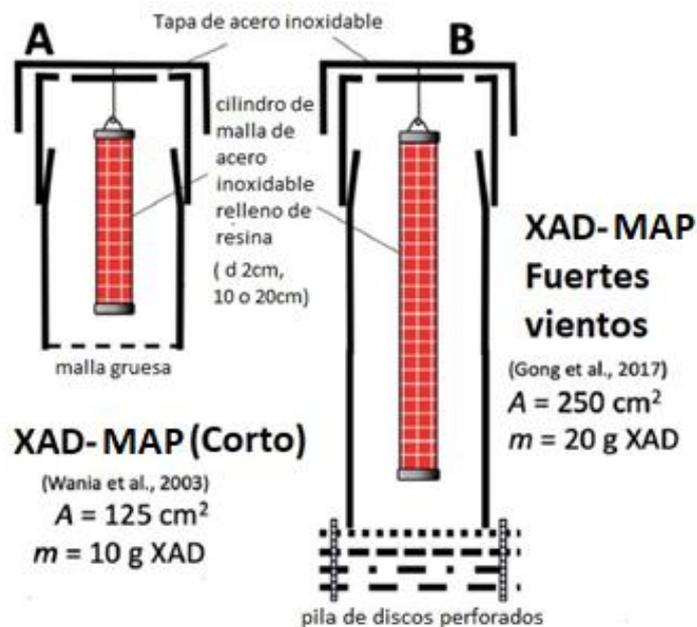


Figura 7. Algunos diseños de muestreadores pasivos basados en resina XAD como adsorbente poroso. Adaptado de (Wania & Shunthirasingham, 2020).

Se requiere un recipiente que contenga la resina XAD pero que no obstruya la difusión de los analitos al adsorbente. Así, Wania et al. (2020) introdujo un MAP que consiste en un cilindro de malla de acero inoxidable lleno de resina XAD-2, que está suspendido en una carcasa cilíndrica. Los experimentos con diferentes configuraciones de muestreador confirmaron que la tasa de adsorción es proporcional a la superficie del cilindro de malla y se ha probado una versión corta (10 cm) y larga (20 cm) del muestreador.

Debido a su alta capacidad de adsorción, el XAD-MAP es probablemente el único MAP para COSV que puede considerarse como un verdadero muestreador cinético (Wania & Shunthirasingham, 2020b). Una ventaja de usar XAD es su capacidad de adsorción superior en relación con la espuma de poliuretano para la mayoría de los compuestos orgánicos, incluidos los compuestos perfluorados. Sin embargo, los muestreadores XAD, debido al diseño de la carcasa del muestreador, recolectan COSV a un ritmo lento que dificulta la detección de compuestos objetivo para implementaciones a corto plazo. Optimizar el diseño del muestreador para aumentar el área de la superficie interfacial expuesta al medio de muestreo y permitir una mayor circulación de aire mejoraría la eficiencia del muestreo de los COSV en fase gaseosa y de partículas (Wania & Shunthirasingham, 2020).

El XAD-MAP es adecuado para implementaciones en exteriores, mientras que su carcasa puede ser demasiado voluminosa para implementaciones en interiores y, de hecho, no es necesaria. Okem et al. utilizó XAD-4, debido a su mayor superficie específica ($750 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$). La resina XAD es bastante cara y puede resultar difícil de manejar, especialmente cuando se producen efectos electrostáticos (Wania & Shunthirasingham, 2020).

1.6 Principios de adsorción

1.6.1 Difusión y primera ley de Fick

Las leyes de difusión de Fick describen la difusión de un sustrato en un medio y Adolf Fick las propuso por primera vez en 1855 con base en resultados experimentales (Tyrrell H.J., 1964). Haga clic o pulse aquí para escribir texto. La primera ley de Fick relaciona el flujo difusivo con el gradiente de concentración. Esta postula que el flujo va de regiones de alta concentración a regiones de baja concentración, con una magnitud que es proporcional al gradiente de concentración (derivada espacial), o en términos simplistas el concepto de que un soluto se moverá de una región de alta concentración a una región de baja concentración a través de un gradiente de concentración.

$$J = -D \frac{\partial \varphi}{\partial x} \quad \text{Ecuación 1}$$

Donde J es el flujo de difusión, cuya dimensión es la cantidad de sustancia por unidad de área por unidad de tiempo. J mide la cantidad de sustancia que fluirá a través de una unidad de área durante un intervalo de tiempo unitario (Tyrrell H.J., 1964). D es el coeficiente de difusión o difusividad y $\delta\varphi/\delta x$ es el gradiente de concentración. Su dimensión es área por unidad de tiempo.

1.6.2 Principios del muestreo de aire pasivo

La cantidad de un analito en el adsorbente de muestreo pasivo, m_s en mol, cambia con el tiempo, t en días, a medida que la sustancia química se adsorbe de la atmósfera con una rapidez proporcional a la concentración en la fase vapor, C_G en mol m^{-3} , y se pierde del adsorbente a una rapidez proporcional a la concentración en el adsorbente, C_s en mol m^{-3} (Wania & Shunthirasingham, 2020).

$$\frac{dm_s}{dt} = V_s(k_U C_G - k_l C_s) \quad \text{Ecuación 2}$$

donde k_u y k_l son constantes de rapidez para la adsorción y la desorción por día y V_s es el volumen del adsorbente en m^3 . Si la adsorción y la pérdida de compuestos en un MAP están controladas por la resistencia del aire, es decir, el transporte dentro del adsorbente no limita la velocidad, las constantes de rapidez para la adsorción se pueden derivar aplicando la primera ley de Fick a la difusión molecular del analito a través de un separador capa límite de aire que rodea el adsorbente de espesor Δz :

$$k_U = \frac{DA}{\Delta z V_S}; \quad k_l = \frac{DA}{\Delta z V_S K_{SG}} \quad \text{Ecuaciones 3 y 4}$$

donde D es la difusividad molecular del analito en la fase gaseosa en $m^2/\text{día}$ y A es el área superficial geométrica del adsorbente MAP en m^2 . La constante de rapidez de pérdida (o desorción) k_l es adicionalmente proporcional al recíproco de los coeficientes de adsorción de equilibrio entre la fase vapor y el adsorbente K_{SG} en unidades de m^3 de gas por m^3 de adsorbente (Wania & Shunthirasingham, 2020).

La cantidad de analito en el adsorbente MAP, Δm_s en mol, adsorbido durante su tiempo de despliegue, Δt en días, se convierte en:

$$\frac{\Delta m_s}{\Delta t} = \frac{DA}{\Delta z} \left(C_G - \frac{C_S}{K_{SG}} \right) \quad \text{Ecuación 5}$$

En la Ecuación 5, la relación C_S/K_{SG} designa la concentración en fase gaseosa en equilibrio con la concentración en el adsorbente MAP. El término $(C_G - C_S/K_{SG})$ es la diferencia de concentración que proporciona la fuerza motriz para el transporte difusivo desde el aire a granel hasta el adsorbente MAP.

El término $DA/\Delta z$ designa qué tan rápido puede tener lugar este transporte difusivo y, a menudo, se denomina velocidad de muestreo o SR (por sus siglas del inglés Sampling Rate) en m^3 por día.

$$SR = \frac{DA}{\Delta z} \quad \text{Ecuación 6}$$

Las principales características de los muestreadores de aire pasivos se describen con un parámetro cinético (SR) y un parámetro termodinámico (K_{SG}) que describen la tasa de adsorción y la capacidad máxima de adsorción del MAP, respectivamente (Wania & Shunthirasingham, 2020).

Definimos K_{SG} como los coeficientes de adsorción de equilibrio entre la fase gaseosa y el adsorbente MAP, que es la relación de la concentración de una sustancia química en el adsorbente C_S y en la fase gaseosa C_G si el compuesto ha alcanzado el equilibrio entre las dos fases:

$$K_{SG} = \frac{C_S}{C_G} \quad \text{Ecuación 7}$$

Por tanto, K_{SG} tiene unidades de m^3 de gas por m^3 de adsorbente.

1.6.3. Curvas de adsorción

Una gráfica del cambio en la cantidad de una sustancia química adsorbida por MAP con una longitud de implementación creciente se denomina curva de adsorción (Wania & Shunthirasingham, 2020b). En la Figura 8 se muestra un ejemplo genérico de dicha curva.

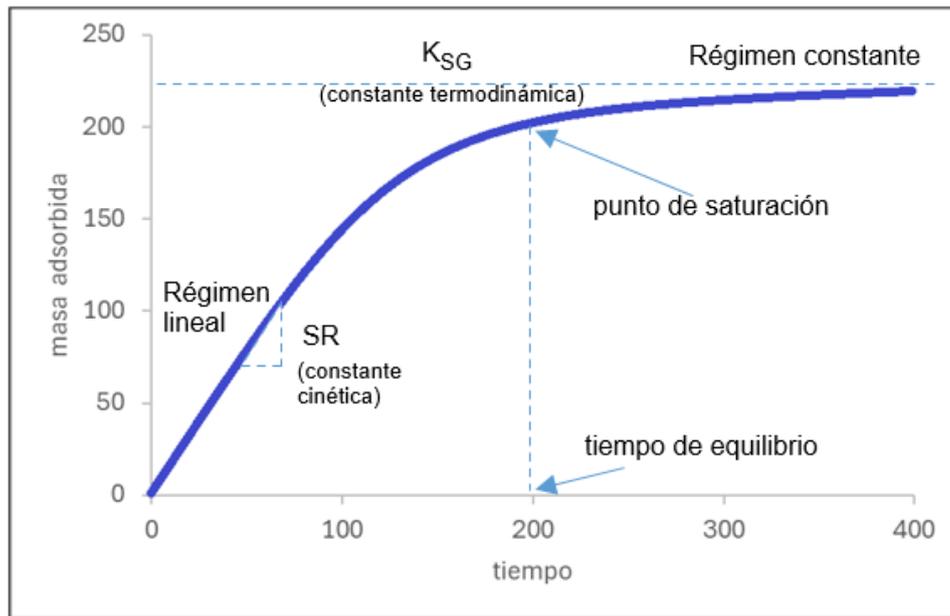


Figura 8. Gráfica del modelo de adsorción de un COSV en un muestreador de aire pasivo, que muestra la cantidad de contaminante adsorbida en función del tiempo. Adaptado de (Wania & Shunthirasingham, 2020).

La curva de adsorción pasa por tres fases distintas. La llamada fase de adsorción lineal, cuando la velocidad de adsorción está controlada cinéticamente, una fase de adsorción curvilínea de transición y la fase de equilibrio cuando la fase gaseosa y el adsorbente de MAP han alcanzado un estado de equilibrio químico y, por lo tanto, la cantidad adsorbida está controlado termodinámicamente. La pendiente inicial de la curva de adsorción en la Figura 8 corresponde a la tasa de muestreo SR, mientras que la cantidad máxima adsorbida depende de la capacidad de adsorción, que es el producto del K_{SG} y el tamaño del adsorbente de muestreo pasivo (Wania & Shunthirasingham, 2020).

Conociendo los factores termodinámicos y cinéticos es posible cambiar de unidades de masa de contaminante por masa de adsorbente a unidades de concentración volumétrica comparables a otros métodos de muestreo. La importancia en la determinación de estos parámetros permite establecer el tiempo adecuado del muestreo pasivo de aerosol para cada analito cuya curva de adsorción sea determinada.

1.6.4 Consideraciones del muestreo pasivo

El conocimiento del K_{SG} a la temperatura de despliegue es esencial para saber cuándo un MAP llegará al equilibrio, así como para interpretar mediciones en la parte curvilínea de la curva de adsorción (Ver Figura 8). Incluso si se opera un muestreador en el intervalo cinético, el conocimiento del K_{SG} es útil para estimar t lineal.

Aunque se suele informar que la SR para los muestreadores XAD-MAP es de 3 a 4 $m^3/día$, la variabilidad en las SR entre diferentes estudios y para diferentes compuestos en el mismo estudio es bastante alta. Los SR reportados oscilan entre menos de 1 y 30 $m^3 día^{-1}$ (Wania & Shunthirasingham, 2020).

Pese a usar carcasas protectoras contra el viento, los SR de los MAP que usan el diseño de doble cuenco (como los muestreadores a base de espuma de poliuretano) se ven afectados por el viento y sus altas velocidades. El efecto del viento en el refugio utilizado para el XAD-MAP es mucho menor. Al equilibrar las necesidades conflictivas de un SR grande versus uno estrictamente controlado, los muestreadores de diseño de doble cuenco se inclinan hacia SR más altos, aunque más variables, y el XAD-MAP se inclina hacia SR más bajos, pero menos dependientes del viento.

Los muestreadores cinéticos como los XAD-MAP no requieren conocimiento de K_{SG} y son posibles tiempos de implementación prolongados o muestreo de COSV relativamente volátiles sin preocuparse por el equilibrio. También son los únicos muestreadores que brindan concentraciones de aire promedio durante todo el despliegue. Este no es el caso cuando se toma un muestreo en el intervalo de adsorción curvilíneo mientras las concentraciones en el aire varían con el tiempo.

1.7 Extracción de herbicidas

Los adsorbentes porosos como lo son la espuma de poliuretano y la resina XAD normalmente se extraen con disolvente usando un aparato Soxhlet o extracción con líquido presurizado (Wania & Shunthirasingham, 2020). La extracción Soxhlet ha sido una técnica convencional para recuperar COPs de aerosol atmosféricos. Sin embargo, grandes cantidades de disolventes de extracción (>150mL) y largos tiempos de extracción (12-72h) son requeridos para esta técnica.

En lugar de Soxhlet, se han desarrollado técnicas más amigables con el ambiente para extraer COPs de aerosol atmosférico. Estas incluyen extracción asistida por ultrasonido, extracción asistida por microondas y extracción con fluido supercrítico, las cuales usan volúmenes de disolventes pequeños; y también la microextracción en fase sólida la cual no requiere el uso de disolventes orgánicos (Beristain-Montiel et al., 2016). Una versión a microescala presentada recientemente de una técnica de extracción asistida por ultrasonido se consideró más simple, más rápida, más barata y respetuosa con el medio ambiente que otros métodos (Wania & Shunthirasingham, 2020).

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

El uso de herbicidas en el ejido Topilejo es una práctica común que protege de las malezas a los cultivos de papa y avena. Dentro de los herbicidas empleados se encuentran algunas triazinas como la atrazina que se encuentra catalogada como disruptor endócrino. Al aplicar este herbicida por aspersion en aerosol, la atrazina puede transportarse fácilmente a cortas y largas distancias, aumentando la exposición a los mismos. Adicionalmente, las propiedades de la atrazina como lo son su alta presión de vapor, toxicidad y bioacumulación representan un riesgo para la salud humana y el ambiente, por lo que su monitoreo en matrices ambientales como el aire resulta importante para elaborar diagnósticos sobre la exposición y establecer medidas de mitigación o eliminación.

A la fecha, no existe una norma oficial mexicana que regule la presencia en el aire de sustancias como la atrazina; aunque, si hay registros del desarrollo de métodos analíticos para el análisis de esta sustancia en matrices como suelo, agua y aire.

El muestreo de aire para la especiación química de contaminantes no es simple y en la literatura se describen métodos que requieren ser comparados. Así, es necesaria la caracterización fisicoquímica de los medios de muestreo de aire para que los resultados analíticos de concentración sean comparables independientemente del método de muestreo y análisis empleado. Los resultados también permitirán establecer condiciones para el muestreo adecuado de atrazina en aerosol atmosférico.

OBJETIVOS

Objetivo general

Determinar los parámetros fisicoquímicos (SR y K_{SG} que son las constantes cinética y termodinámica respectivamente) que describen la adsorción de atrazina en un muestreador de aire pasivo dentro de una zona de cultivo de papa, al sur de la ciudad de México mediante la curva de adsorción de masa de atrazina en función del tiempo de muestreo.

Objetivos particulares

- Construir muestreadores pasivos de aerosol atmosférico del tipo corto cilíndrico para la adsorción de herbicidas en campo.
- Verificar el método de extracción de atrazina en resina de adsorción de copolímero de estireno – divinilbenceno XAD-4 mediante los porcentajes de recuperación.
- Determinar el tiempo de muestreo ideal de aerosol pasivo para la determinación de atrazina en aire mediante los parámetros fisicoquímicos de adsorción.

CAPÍTULO 2. METODOLOGÍA

2.1. Material & Equipo

La resina Amberlite™ XAD-4 (20-60 mesh) (Malla 20e60, área superficial $350\text{m}^2\text{g}^{-1}$, diámetro de poro de 9nm) (tamaño de poro 100amstrongs, área superficial $750\text{m}^2\text{g}^{-1}$, densidad 1.02gcm^{-3} , tamaño de partícula 20-60 mesh, Supelco, Oakville, ON, Canadá) fue adquirida con Sigma-Aldrich (1Kg). El disolvente de extracción (isopropanol grado cromatográfico) fue adquirido de Sigma-Aldrich. Para la extracción asistida por ultrasonido, se utilizó un baño ultrasónico Digital Ultrasonic Cleaner de 47 kHz y control de temperatura de 20 a 90 °C. Se emplearon nitrógeno y helio como gases para la preconcentración de extractos y gas acarreador de cromatografía de gases, respectivamente, ambos adquiridos a Infra México y pureza del 99.999%. El análisis cualitativo y cuantitativo de la atrazina se realizó con un equipo de cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas (GC/MS) Agilent GC 7890B/5977A equipado con una columna DB-35ms (30m x 0.25mm, 0.5mm).

2.2 Construcción del muestreador pasivo

Se construyó un muestreador con 17 cm de alto y 2.5 cm de diámetro; más alto y delgado que el muestreador corto propuesto por Wania et al 2020. Al ser más delgado se disminuye el tamaño de abertura y, así, se evita pérdida de resina. Por otro lado, el muestreador al ser más alto se aumenta el área superficial y por ende una mayor adsorción de aerosol atmosférico. El muestreador fue elaborado con una malla de acero inoxidable con una abertura cuadrada de 0.025 mm de lado. La Figura 9 muestra las dimensiones del muestreador.

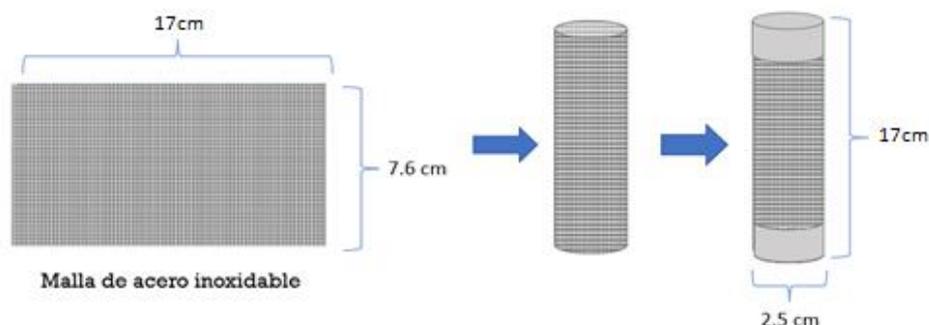


Figura 9. Construcción y diseño del muestreador de aire pasivo.

El cilindro de malla de acero inoxidable fue llenado con 10g de resina XAD-4. Posteriormente, el muestreador con la resina fue colocado dentro de una cubierta protectora de poliestireno con una abertura en la parte inferior como se muestra en la Figura 10. Esta

cubierta protege al muestreador de la lluvia, vientos intensos, aves e insectos sin disminuir la eficiencia de adsorción y sin contaminar la resina. El muestreador y la cubierta se fijan con el uso de un par de alfileres y se anexaron unos lazos con hilo cáñamo para colgar y facilitar el despliegue en el sitio de muestreo.

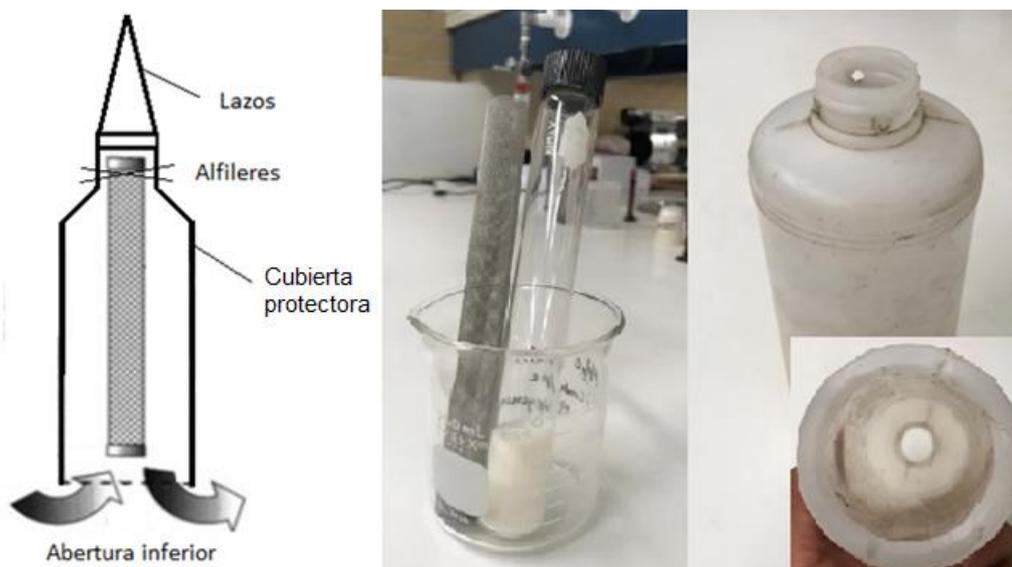


Figura 10. Fijación de la cubierta protectora y el muestreador de aire pasivo.

2.3 Purificación de la resina

Previo al muestreo, la resina XAD-4 se purificó mediante extracción asistida por ultrasonido en lotes de 100 g de resina con un tren de disolventes (agua desionizada, isopropanol y metanol). Se realizaron dos extracciones sucesivas de 15 minutos para cada disolvente. Posteriormente, la resina se secó al vacío en una estufa a 220°C, se depositó en un recipiente de vidrio ámbar y se almacenó en la oscuridad hasta su uso.

2.4 Muestreo de aerosol atmosférico

2.4.1 Sitio de muestreo

El núcleo agrario "Topilejo" se ubica en la alcaldía Tlalpan al sur de la Ciudad de México, en los límites con el estado de Morelos. El polígono tiene una superficie de 1,363 hectáreas de las cuales 1,148 son parcelas y 162 son tierras de uso común (camino, una ciclovía y carreteras). El ejido Topilejo se encuentra entre los 2,930 y 3,310 metros de altitud. Al núcleo agrario "Topilejo" lo componen 288 ejidatarios y 58 poseionarios; dos terceras partes son adultos mayores (SRA-RAN-IICA, 2012). La Figura 11 muestra un mapa del ejido donde se realizó el muestreo pasivo de aerosol atmosférico.



Figura 11. Perímetro del ejido Topilejo. Tomado de (SRA-RAN-IICA, 2012).

La mayoría de los ejidatarios residen en San Miguel Topilejo, a 14 kilómetros del terreno ejidal, y sólo algunos viven en el poblado aledaño "Parres". Uno de los principales atributos del núcleo agrario es la fertilidad de sus tierras parceladas, que se complementa con áreas de uso común que conservan bosques que tienen oyamel, cedro, pino y aile, además de fauna nativa. Las áreas de uso común corresponden a dos cráteres: Ocopiazco – de mayor tamaño – y La Caldera (SRA-RAN-IICA, 2012).

Las principales actividades que se realizan dentro del núcleo agrario son la producción de avena forrajera, el cultivo de diferentes variedades de papa y, en menor medida, la cría de borregos. La avena es el producto que tiene mayor importancia económica para los ejidatarios, pues tiene un valor elevado en el mercado y soporta las bajas temperaturas que caracterizan a la zona. Los ejidatarios afirman que la avena de Topilejo se distingue entre otras por ser rica en fósforo, lo que le da un sabor azucarado (SRA-RAN-IICA, 2012).

Al ser tierras parceladas, tuvimos que pedir permiso al presidente ejidatario de Topilejo para muestrear en una parcela en donde no tuviéramos problemas con los propietarios. Durante una visita al ejido, previa al muestreo, nos seleccionaron una parcela de papa de un conocido del presidente. Esta parcela está ubicada del lado este de la carretera federal México-Cuernavaca, al norte del cerro Ocopiasco (ver Figura 11).

2.4.2 Muestreo pasivo de aerosol atmosférico

Los muestreadores se alistaron en el laboratorio previo a su transporte y despliegue en campo. Para su traslado estos se colocaron dentro de tubos de vidrio perfectamente sellados para evitar que la resina tenga contacto con el aire. Los muestreadores son almacenados en un congelador a -10°C con el fin de minimizar los fenómenos de adsorción-desorción por parte de la resina. El transporte de los muestreadores se hizo dentro de una bolsa térmica; una vez en el sitio del muestreo estos se terminaron de armar y se desplegaron en un árbol dentro de la parcela asignada, a dos metros del suelo.

El muestreo se llevó a cabo durante 3 meses en un solo sitio (Figura 11, coordenadas decimales 19.1269272, -99.165590) en el ejido Topilejo. Se instalaron 32 muestreadores y dos de ellos fueron recolectados cada semana entre el 4 de agosto y 24 de noviembre del 2022. Un blanco de campo (duplicado) fue considerado para toda la colecta, este consistió en un muestreador que solo era expuesto al aire atmosférico durante los minutos que duraba la recolección de muestreadores.

2.5 Extracción asistida por ultrasonido de atrazina en resina XAD-4

El método de extracción de atrazina empleado fue la extracción asistida por ultrasonido basada en un método previamente optimizado (Beristain-Montiel et al., 2023). La Figura 12 muestra los pasos de extracción, centrifugación y análisis del extracto por cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas.

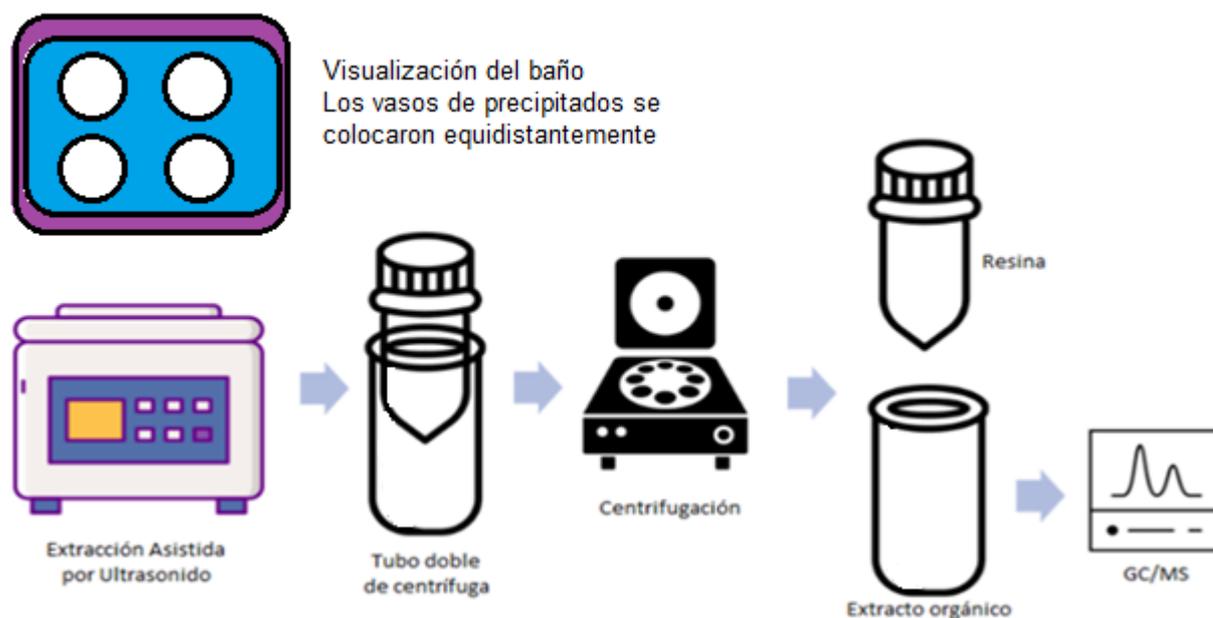


Figura 12. Extracción, centrifugación y análisis del extracto son los últimos pasos de la metodología.

Brevemente, la resina contenida en el muestreador pasivo fue transferida en primera instancia a un matraz Erlenmeyer de 50 mL con la suficiente cantidad de isopropanol para sumergir la resina (aproximadamente 18 mL) y se dejó en agitación a 100 rpm durante una noche (12 h aproximadamente).

La resina aún en el matraz se sumergió en un baño ultrasónico a 47 kHz y a temperatura ambiente por 5 minutos con ayuda de vasos de precipitados (en todo momento se colocaron equidistantes a la fuente de ultrasonido del baño como se puede apreciar en la figura 12). Después, la resina y el extracto de disolvente se transfirieron a un tubo centrífuga de doble fondo con la intención de separarlos. El tubo doble se centrifugó a 3500 rpm y el extracto se separó del sólido por decantación en un tubo cónico de 50 mL.

El procedimiento de extracción fue repetido una vez más y los extractos fueron recolectados en el tubo cónico para su preconcentración con una corriente suave de nitrógeno gaseoso (Infra, México, 99.998 pureza) hasta menos de 1.0 mL. Finalmente, se añadieron 50 μL de una disolución 1 $\mu\text{g g}^{-1}$ de fenantreno-D10 (deuterado) y se ajustó el volumen a 1.0 mL con isopropanol para obtener el extracto final con 50 ng en masa de fenantreno-D10 como estándar interno.

El fenantreno es un hidrocarburo policíclico aromático, precursor de plásticos, pesticidas, explosivos, esteroides y drogas. El mismo compuesto, pero deuterado (fenantreno D-10) es ampliamente usado como estándar interno en cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas. El método de estándar interno controla la variabilidad debido a diferentes condiciones analíticas. Dado que la masa de herbicidas ronda en el orden de nanogramos (10^{-9}), el uso de fenantreno D-10 como estándar interno nos fue de utilidad para minimizar posibles pérdidas en el tratamiento de las muestras y extractos.

2.6 Análisis por cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas

Se inyectaron automáticamente (PAL, USA) alícuotas de 2 μL del extracto final en un cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masas (Agilent 7890B/5977A) en modo splitless (1 min) a una temperatura del inyector de 250°C. El programa de temperatura del horno fue de régimen constante a 60°C por 2 minutos, posteriormente un gradiente de 25°C min^{-1} hasta 250°C y finalmente, un régimen constante a 250°C por 10 min. La columna empleada fue una DB-35 (35% polidifenilsiloxano) de 30 m de largo \times 0.25 mm de diámetro interno \times 0.25 μm de grosor de película. La temperatura de la línea de transferencia fue de 280°C.

El espectrómetro de masas fue operado en modo de escaneo de 50 a 550 Daltones, con una temperatura de la fuente de ionización de 230°C y del cuadrupolo de 150°C. La energía de ionización fue de 70eV y la diferencia de potencial del electromultiplicador en 1500 V. Se emplearon 4 iones para la identificación de la atrazina (200, 202, M^+ = 215 y 217 m/z) y un ion como cuantificador (200 m/z).

2.7 Control de calidad

Debido a que el método de extracción y análisis de atrazina estuvo basado en uno previamente validado (Beristain-Montiel et al., 2023), se evaluó únicamente el porcentaje de recuperación y se empleó una curva de calibración instrumental con la subsecuente corrección por recobro para la cuantificación. Este procedimiento consistió en fortificar 10 g de resina XAD-4 con una masa de 100 ng del analito. La muestra fortificada se dejó en interacción mínimo un par de horas y máximo una noche para realizar el procedimiento de extracción y análisis cromatográfico tal como describen las secciones 2.5 y 2.6. El porcentaje de recuperación se determinó con la relación de áreas cromatográficas de los extractos con el área de una disolución estándar de atrazina 100 ng g⁻¹.

Las disoluciones se prepararon en términos de masa (aforando a 1g), así la fuente de error es menor que al usar material volumétrico. La curva de calibración instrumental incluyó siete niveles de concentración: 1, 5, 15, 25, 50, 75 y 100 ng g⁻¹ de atrazina en isopropanol como disolvente. Dicha curva se hizo por triplicado. Los límites de detección y cuantificación se determinaron con base en la relación de la desviación estándar de la regresión lineal sobre la sensibilidad (pendiente de la regresión), como factores de tres (límite de detección) y diez (límite de cuantificación).

2.8 Determinación de los parámetros fisicoquímicos del muestreo pasivo

Tras la cuantificación de atrazina en las muestras de aerosol atmosférico expuestas de una hasta 16 semanas en el sitio del ejido Topilejo, se realizó una gráfica de la masa de atrazina adsorbida por tiempo en semanas de exposición, para identificar los dos regímenes de adsorción que permitieron determinar la velocidad de muestreo como la pendiente del régimen lineal creciente y la constante termodinámica de adsorción o masa de saturación. La Figura 8 muestra un ejemplo de la gráfica descrita en esta sección.

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Análisis cualitativo

La Figura 13 muestra un ejemplo de un cromatograma del análisis de cuatro herbicidas, 2,4-diclorofenol, desetilatrizona, atrazina y metribuzin, además del fenantreno-D10 como estándar interno en una disolución de concentración 250 ng g^{-1} .

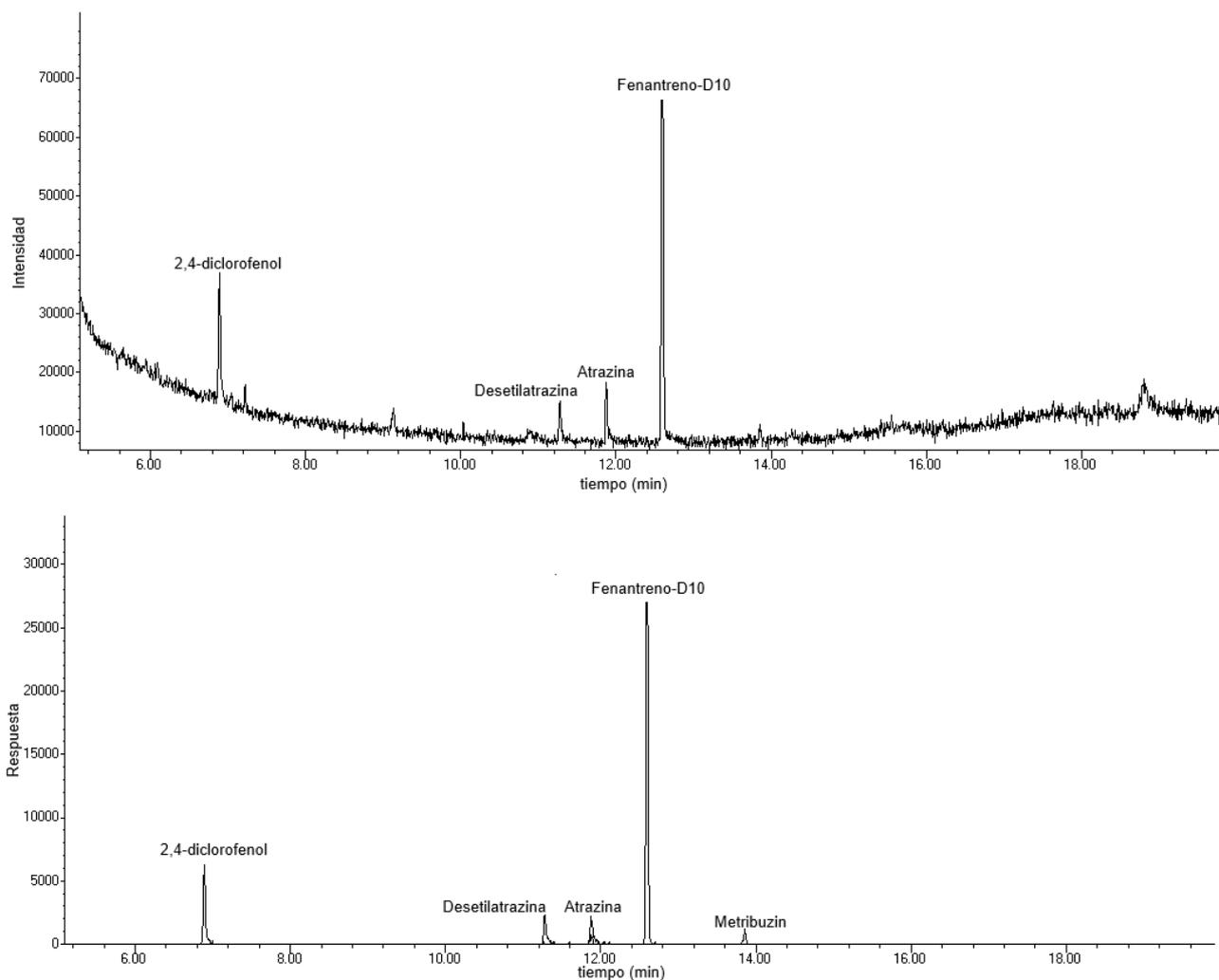


Figura 13. Cromatograma iónico total (superior) y extraído (inferior) de una disolución estándar de los herbicidas 2,4-diclorofenol, desetilatrizona, atrazina y metribuzin a una concentración de 250 ng g^{-1} .

En la Figura 13, en un cromatograma iónico extraído (CIE) se pueden discriminar a los analitos del resto de compuestos y señales que pudieran interferir, mientras que en un cromatograma iónico total (CIT) se observan señales de todos los iones configurados en el modo de escaneo del espectrómetro de masas. Este procedimiento se aplicó a las muestras

reales, ejemplo de ello está en la Figura 14. Nótese, que en el CIE de la Figura 14 inferior la intensidad de la respuesta está en el orden de miles, mientras que en el cromatograma iónico total (Figura 14 superior) la intensidad de las señales está en el orden de los millones.

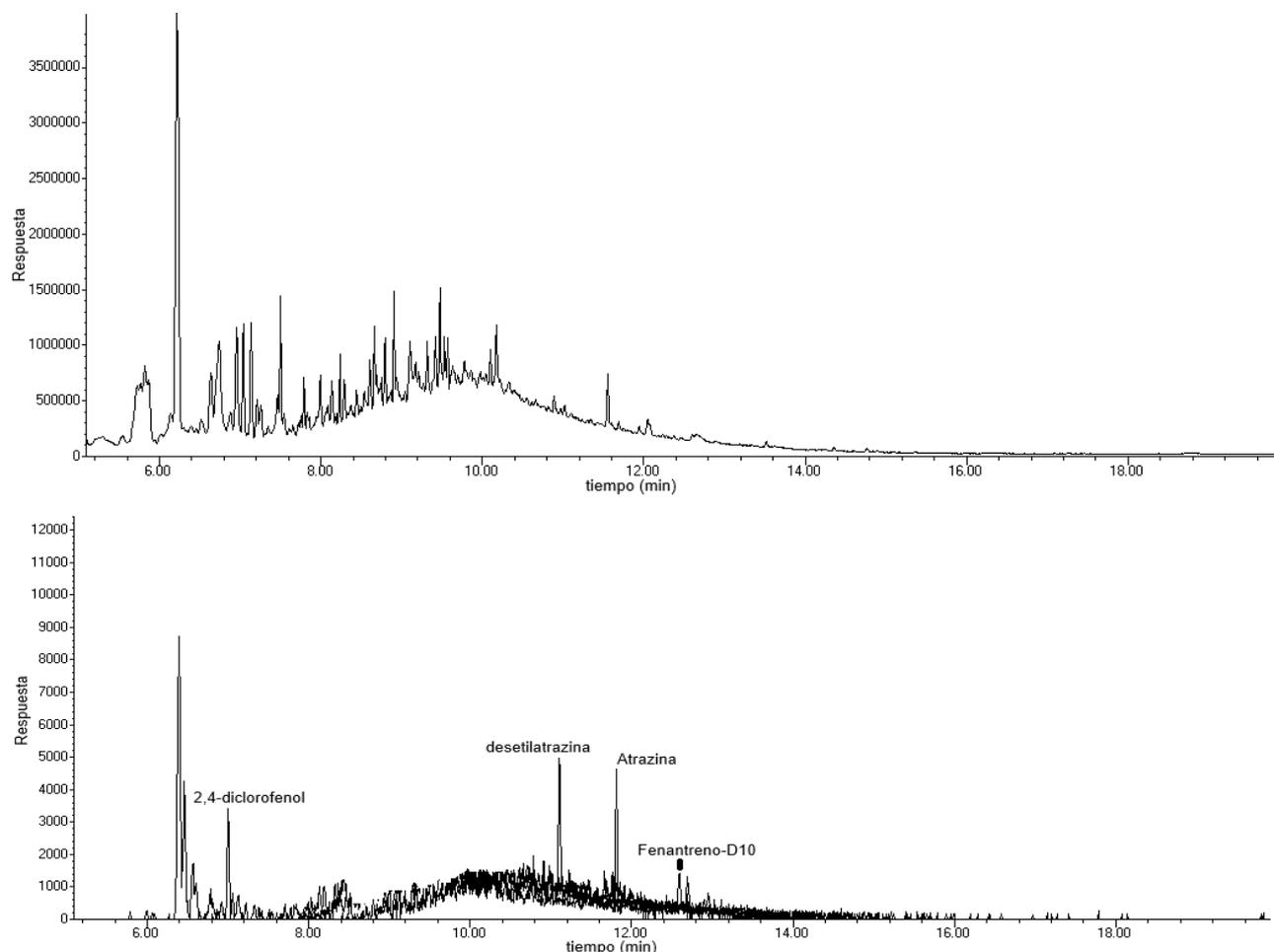


Figura 14. Cromatograma iónico total (superior) y extraído (inferior) del extracto de una muestra de adsorción de aerosol atmosférico de la semana 14.

Como puede apreciarse en la Figura 14 inferior, un CIE permite aislar aquellas señales de los compuestos de interés. Como se describió en la sección 2.6, el análisis selectivo de iones permitió emplear a cuatro iones característicos de cada compuesto para aislar su señal del resto. En la Tabla 6 se resumen los iones seleccionados para los analitos identificados en el presente trabajo.

Adicionalmente, aunque no era un objetivo de esta tesis, además de la atrazina, se identificó la presencia de los herbicidas 2,4-diclorofenol y desetilatrazina en las muestras semanales. También es posible apreciar en la Figura 14 en comparación con estándares de la Figura 13, que no se determinó la presencia de metribuzin en ninguna de las muestras. Esto último puede ser debido a dos causas principales: la sensibilidad del método de extracción y del

análisis no fue suficiente para identificar metribuzin en las muestras o bien, las propiedades fisicoquímicas del metribuzin no permiten que tenga presencia en el aire.

Tabla 6. Iones seleccionados en orden de abundancia relativa para los compuestos hallados en el presente trabajo.

Compuesto	Tiempo de retención (min)	Iones seleccionados en el EIC
2,4-diclorofenol	6.9	162, 164, 126, 98
Desetilatrazina	11.3	172, 187, 145, 104
Atrazina	11.9	200, 215, 173, 158
Fenantreno-D10 (estándar interno)	12.6	188, 160, 94, 80
Metribuzin	13.9	198, 182, 144, 103

3.2 Análisis cuantitativo

El análisis cuantitativo se basó en una metodología previamente optimizada (Beristain-Montiel et al., 2023) tal como se resume en las secciones 2.5 y 2.6. En la Tabla 7 se resumen los parámetros de validación del método de extracción y análisis. Como se mencionó en la sección 2.7, como control de calidad, se realizó la determinación de los porcentajes de recuperación de los analitos y se compararon con aquellos reportados en la validación del método. La cuantificación de los analitos se realizó con una curva de calibración instrumental, y con ella se corrigieron los porcentajes de recuperación obtenidos.

Como puede observarse en la Tabla 7, los porcentajes de recuperación fueron superiores a los reportados durante la validación de la metodología; sin embargo, la variación de resultados también fue mayor y estadísticamente diferentes (ANOVA, $F > F_{tablas}$, $p < 0.05$).

Tabla 7. Parámetros de validación del método de análisis de 2,4-diclorofenol, desetilatrazina, atrazina y metribuzin en muestras de resina de adsorción para el muestreo pasivo de aerosol atmosférico.

Parámetro	2,4-diclorofenol	Desetilatrazina	Atrazina	Metribuzin
Intervalo lineal (ng g⁻¹)	25 - 100	25 - 100	25 - 100	25 - 100
Linealidad (r²)	0.985	0.983	0.985	0.986

Límite de detección (ng g⁻¹)	16.1	18.0	17.5	17.2
Límite de cuantificación (ng g⁻¹)	51.4	55.2	50.1	51.3
Repetibilidad Inter día (% desviación)	7.9	7.7	7.7	7.7
Repetibilidad Intra día (% desviación)	7.3	7.5	6.8	7.5
Efecto matriz (% desviación)	-16.9±1.1	-2.5±0.4	-11.5±0.9	8.2±0.2
Exactitud respecto a Soxhlet (% desviación)	7.8±1.1	7.1±0.7	7.3±1.4	7.3±4.8
Recuperación (%)	86.5±4.1	84.9±3.1	87.6±5.5	87.5±4.8
Recuperación (%) Este trabajo	94.3±12.8	118.1±10.7	116.9±20.0	114.1±26.5

Debido a lo anterior, se corrigieron las concentraciones determinadas con respecto a los porcentajes de recuperación obtenidos en este trabajo. Es muy probable que la diferencia en los porcentajes de recuperación obtenidos con respecto a los reportados durante la validación del método sean distintos porque el efecto matriz se incrementó al usar un tamaño de muestra mayor (10.0 g en lugar de 5.0 g).

3.3 Curva de adsorción

Las curvas de adsorción se trazan mediante la gráfica de las masas de atrazina, desetilatrastina y 2,4-diclorofenol en función del tiempo en semanas de exposición. En la Figura 15 se muestran las curvas de adsorción de los analitos hallados en las muestras de

resina XAD-4 expuestas al aerosol atmosférico del ejido durante 16 semanas. Como puede observarse, la masa adsorbida de analito se incrementó linealmente con respecto al tiempo de exposición, tal como lo describe la teoría (Wania & Shunthirasingham, 2020).

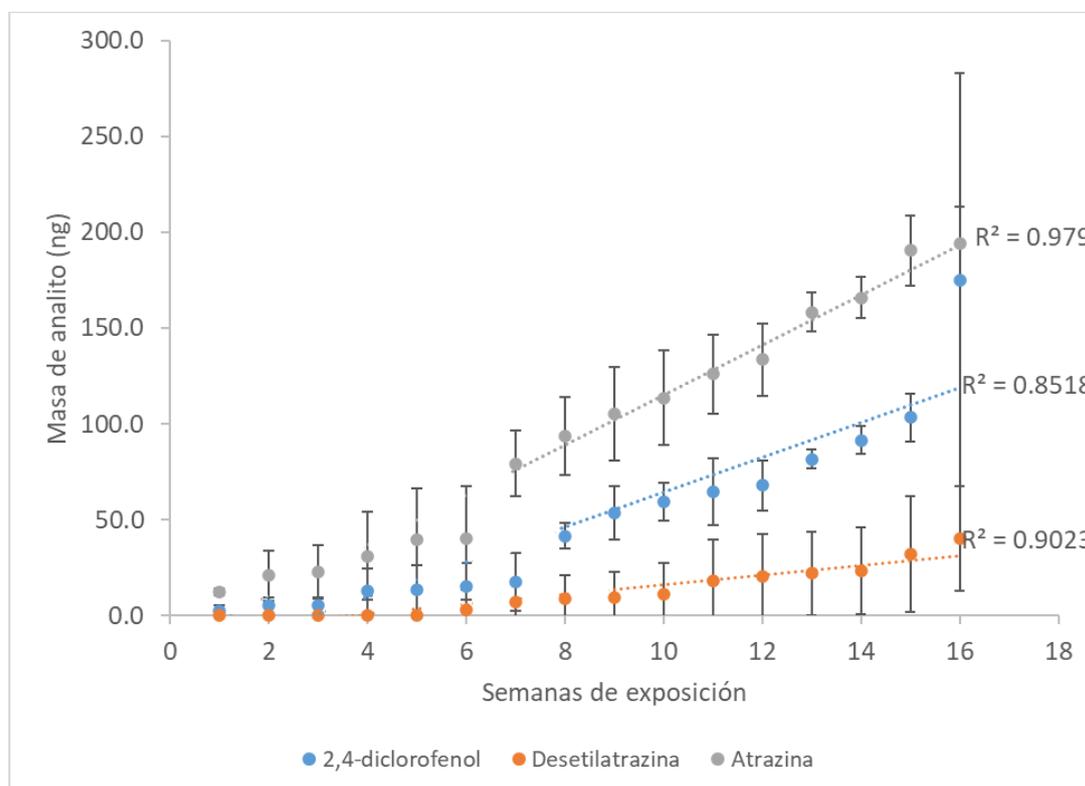


Figura 15. Curvas de adsorción de 2,4-diclorofenol, desetilatrazina y atrazina debido a la exposición en campo de muestreadores de tipo pasivo con resina XAD-4.

Adicionalmente, en las curvas de adsorción no se observó el punto de saturación de los muestreadores pasivos ya que no se llegó al régimen constante de masa de contaminante en el tiempo. Este resultado es un indicativo de que el periodo de muestreo puede ampliarse más allá de las 16 semanas probadas en este trabajo, aunque no es posible establecer cuánto tiempo se necesita para saturar al muestreador pasivo.

Al analizar el régimen lineal de las curvas de adsorción, se observa una tendencia lineal desde la semana 1 para el 2,4-diclorofenol y la atrazina. Sin embargo, esto no ocurrió con la desetilatrazina, que no se detectó hasta la semana 7. Esta diferencia puede atribuirse a que la desetilatrazina es un producto de degradación de la atrazina y, probablemente, durante el período de muestreo, este compuesto no estaba presente en el ambiente hasta que se produjo la descomposición de la atrazina en el sitio de muestreo.

Una vez trazadas las curvas de adsorción, se realizó una regresión lineal en el intervalo cinético, pero solo se consideraron aquellos puntos donde la masa del analito superó los límites de cuantificación. De esta manera, aunque para la desetilatrazina se observó un

intervalo lineal, su masa siempre se encontró por debajo del límite de cuantificación. La Tabla 8 describe los parámetros de regresión lineal para el 2,4-diclorofenol y la atrazina. Recordando que la pendiente de dicha regresión representa la velocidad de muestreo (parámetro cinético de adsorción).

Tabla 8. Parámetros de regresión en el régimen lineal de las curvas de adsorción de atrazina y 2,4-diclorofenol

Compuesto	R ²	Pendiente Velocidad de muestreo (parámetro cinético de adsorción) (ng semana ⁻¹)	Ordenada al origen (ng)
2,4-diclorofenol	0.8518	9.1 ± 1.4	-15.1
Atrazina	0.9797	13.0 ± 2.8	-26.7

En un experimento de laboratorio, bajo condiciones controladas con aire puro y aspersión de los contaminantes en aerosol a concentraciones elevadas, se encontró que la masa de saturación para atrazina fue de 58±6 ng g⁻¹ (Ayala-López Zulema, 2023). Considerando que en el presente trabajo se emplearon 10.0 gramos de resina XAD-4 y que después de 16 semanas de exposición, la masa adsorbida de atrazina fue de 194.3 ng a una tasa de 1.9 ng día⁻¹, es posible estimar que el punto de saturación debería hallarse después de 44 semanas; valor que está de acuerdo con las determinaciones experimentales de algunos autores que refieren que para compuestos semivolátiles, el punto de saturación de la resina XAD-4 y XAD-2 requiere de entre 6 meses y 1 año de exposición (Zhang et al., 2012, 2013, 2015).

CONCLUSIONES

Se logró construir los muestreadores de aire pasivo de tipo XAD-4 para la adsorción de herbicidas en campo a partir de lo reportado en la literatura. Se sugiere rediseñar la carcasa protectora para mejorar la circulación del aerosol atmosférico por el muestreador sin filtrar agua pluvial.

Mediante una comparación de los porcentajes de recuperación del método de extracción de herbicidas validado con los obtenidos en este trabajo se concluye que el 2,4-diclorofenol es el herbicida que menos se recupera con este método de extracción. En este trabajo se lograron mayores porcentajes de recuperación de los herbicidas, siendo los valores asociados a la atrazina y al metribuzin, proporcionales en ambos casos. Cabe señalar que los porcentajes de recuperación obtenidos superiores a 100% no indican datos erróneos.

Le atribuimos este aumento en el porcentaje a mayores efectos de matriz por el uso del doble de cantidad de material adsorbente con respecto al método validado. Se pueden reducir los valores de incertidumbre con un mejor trabajo o diseño experimental.

Se determinó el parámetro cinético de adsorción de la atrazina en muestreadores de aire pasivo con resina XAD-4 en una zona agrícola de la Ciudad de México a través de la pendiente de la curva de adsorción experimental. La velocidad de muestreo (SR) es la constante cinética de equilibrio de adsorción, cuyo valor obtenido fue de 1.9 ± 0.9 ng día⁻¹.

No fue posible determinar en campo una constante termodinámica de adsorción de atrazina (K_{SG}) porque en la curva de adsorción no se alcanzó el régimen constante que se esperaba. Esto quiere decir que la resina XAD-4 en campo continuaba adsorbiendo herbicidas en las últimas semanas de muestreo, sin llegar aún a su saturación. Según estudios empíricos previos y la velocidad de adsorción determinada en este trabajo, se estima que el punto de saturación con atrazina de la resina XAD-4 para un muestreo pasivo de aerosol atmosférico es superior a las 44 semanas de muestreo con una masa de 585 ng de atrazina.

Gracias a los resultados, es posible establecer que el tiempo apropiado de muestreo pasivo de aerosol atmosférico para la adsorción de atrazina y 2,4-diclorofenol debe ser superior a 12 semanas y menor a 40 semanas, que garantizan un régimen lineal de adsorción en función del tiempo y masas de analito por encima de los límites de cuantificación del método instrumental.

Aunque se cuantificó herbicidas en aire en el orden de nanogramos, estos compuestos pueden bioacumularse, aerotransportarse y contaminar el aire, los suelos y cuerpos de agua; sin mencionar los daños a la salud pública del poblado de Parres. Hay que concientizar a los ejidatarios y pobladores de parres a que reconozcan este problema y tomen cartas en el asunto. Algunas soluciones que pueden presentarse son la aplicación de buenas prácticas agrícolas para tener un mejor manejo de los herbicidas, el uso de agroquímicos ambientalmente amigables y continuar con el programa de monitoreo atmosférico dentro del ejido, todo esto a falta de regulaciones y normas oficiales para la atrazina en aire en México.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ✓ Abdelhafid A., Houot S. & Barriuso E. (2000). How increasing availabilities of carbon and nitrogen affect atrazine behaviour in soils. *Biol Fertil Soils*. 30, 333-340.
- ✓ Alliot F., Moreau-Guigon E., Bourges C et al (2014). A multiresidue method for characterization of endocrine disruptors in gaseous and particulate phases of ambient air. *Atmospheric environment*, 92, 1-8.
- ✓ Amador-Hernández J, Antonio Isidro G, Margarita de la Garza-Rodríguez L, Enriquez-Rosado R (2021). Triazinas, los herbicidas más usados alrededor del mundo: aspectos químicos y biológicos. *CienciAcierta*, 66. Universidad Autónoma de Coahuila.
- ✓ Arias-Loaiza G. E., Beristain-Montiel E., Gómez-Arroyo S., Amador-Muñoz O (2018). A thermo-Cavitation Method to determine organochlorine pesticides in gas and particle phases collected in polyurethane foam used in passive air samplers. *Water Air Soil Pollutant. Water, air and soil pollution*, 229(8).
- ✓ Armitage J.M., Hayward S.J. and Wania F. (2013). Modeling the uptake of neutral organic chemicals on XAD passive air samplers under variable temperatures, external wind speeds and ambient air concentrations (MAP-SIM). *Environmental Science and technology*. 47, 13546-13554.
- ✓ ATSDR (2003). *Reseña Toxicológica de la Atrazina*. Agencia para sustancias tóxicas y registro de enfermedades. Departamento de salud y servicios humanos de los EUA.
- ✓ Ayala-López Z (2023). Adsorción de atrazina en un muestreador de aerosol atmosférico de tipo pasivo en un túnel de viento. Universidad Nacional Autónoma de México.
- ✓ Bailey G., White J. & Rothberg T. (1968). Adsorption of organics herbicides by montomorillonite. *Soil Science society of America Journal*. 32, 222-234.
- ✓ Beristain Montiel,E., Prado Pano, B., Gavilán-García, I., Ayala-López, Z.& Valtierra-Moreno, K. An in-line clean-up and extraction method for 2,4-dichlorophenol, atrazine, and metribuzin in high-adsorbent matrices: Soil and polymeric resin samples. *Microchemical Journal* 109300 (2023) doi:10.1016/J.MICROC.2023.109300.
- ✓ 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. *Journal of chromatography A*. 1477, 100-107.

- ✓ Bianchi S., Bernardi S., Belli M., Varvara G. & Macchiarelli G. 2020. Exposure to persistent organic pollutants during tooth formation: molecular mechanisms and clinical findings. *Rev Environ Health*. 35(4): 303-310.
- ✓ CEDRSSA (2020). Centro de estudios para el desarrollo rural sustentable y la soberanía alimentaria. Uso de regulación de herbicidas en México. <http://www.cedrssa.gob.mx/files/b/13/76Herbicidas.pdf>
- ✓ Chang F.E., Simcik, M.F., Capel P. D (2011). Occurrence and fate of the herbicide glyphosate and its degradate aminomethylphosphonic acid in the atmosphere. *Environmental Toxicology and chemistry*, Vol . 30. No. 3, 548-555.
- ✓ Chuang J.C., Hannan S.W., and Wilson N.K. (1987). Field comparison of polyurethane foam and XAD-2 resin for air sampling for polynuclear aromatic hydrocarbons. *Environmental Science and Technology*, 21, 798-804.
- ✓ CICOPLAFEST (2005). Catálogo Oficial de Plaguicidas. Comisión Intersecretarial para el Control del Proceso y Uso de Plaguicidas, Fertilizantes y Sustancias Tóxicas. Disponible en: <http://biblioteca.semarnat.gob.mx/janium/Documentos/Ciga/agenda/PP03/catalogo.pdf>.
- ✓ dos Reis L.G.T.; Gallart-Mateus D, Pacheco W.F., Pastor A., de la Guardia M., Cassella R.J (2013). Study of passive sampling of polycyclic aromatic hydrocarbons in gas phase using Amberlite XAD resins as filling materials of semipermeable membranes. *Microchemical Journal*, 494-500, 110.
- ✓ Finlayson-Pitts, B.J. & Pitts, J. N (2000). *Chemistry of the upper and lower atmosphere; Theory, experiments and applications*. Academic Press. Páginas 993 USA
- ✓ Garcia-Jares, C., Regueiro, J., Barro, R., Dagnac, T., & Llompart, M. (2009). Analysis of industrial contaminants in indoor air. Part 2. Emergent contaminants and pesticides. *Journal of Chromatography A*, 1216(3), 567–597.
- ✓ Gouin T., Wania F., Ruepert C. & Castillo L.E. (2008). Field testing passive air samplers for current use pesticides in a tropical environment. *Environmental Science and Technology*, 42, 17, 6625-6630.
- ✓ Gong P., Wang X., Lui X and Wania F. (2017). Field calibration of XAD-based passive air sampler on the Tibetan plateau: Wind influence and configuration improvement. *Environmental Science Technology* 51, 5642-5649.
- ✓ Hansen A. M. et al. (2013) Atrazina un herbicida polémico. *Rev. Int. Contam. Ambie.* 65-84.
- ✓ Hayward S.J.; Gouin T. & Wania F. (2010). Comparison of four active and passive sampling techniques for pesticides in air. *Environmental Science & Technology*, 44 (9), 3410-3416.

- ✓ Hernández-Antonio A. & Hansen A.M. (2011). Uso de plaguicidas en dos zonas agrícolas de México y evaluación de la contaminación de agua y sedimentos. *Rev. Int. Contam. Ambie.* 27 (2), 115-127.
- ✓ Huerta-Jiménez A. (2016). Monitoreo de atrazina, hidroxiatrazina y desetilatrazina en una parcela agrícola regada con agua residual, durante un ciclo de maíz. Universidad Nacional Autónoma de México.
- ✓ Jacob D.J. (1999). *Introduction to atmospheric chemistry*. Princeton University Press, New Jersey, USA.
- ✓ Jayaraj R.; Megha P.; Screedev P. (2016). Organochlorine pesticides, their toxic effects on living organisms and their fate in the environment. *Interdisciplinary Toxicology*. Vol. 9 (3-4); 90-100.
- ✓ Kovaivos I., Paraskeva C. & Koutsoukos P. (2011). Adsorption of atrazine from aqueous electrolyte solutions on humic acid and silica. *Journal of colloid and interface science*. 277-285, 356(1).
- ✓ Krogseth I.S., Zhang X., Lei Y.D., Wania F. & Breivik K. (2013). Calibration and application of a passive air sampler XAD-MAP for volatile methyl siloxanes. *Environmental Science and Technology*, 47, 9, 4463-4470.
- ✓ Kumar, Y. (2001). *Pesticides in Ambient Air in Alberta*. Air Research Users Group, Alberta Environmental, Edmonton, Alberta.
- ✓ Levin J.O., Nilsson C.A. & Andersson K. (1977). Sampling of organic substances in workroom air using amberlite XAD-2 resin. *Chemosphere*, 6, 595-598.
- ✓ Majewski M. S., Coupe R., Foreman W. et al. (2014). Pesticides in mississippi air and rain: A comparison between 1995 and 2007. *Environmental Toxicology and Chemistry*, Vol 33. No. 6 1283-1293.
- ✓ Messing, P.G.; Farenhorst, A.; Waite D.T.; Sproull J.P. (2014). Air concentrations of currently used herbicides and legacy compounds in the Canadian prairies, subarctic, and arctic. *Journal of Environmental Science and Health, part B*, 49. 338-343.
- ✓ Montgomery J.H. (1997). *Agrochemicals*. 2a ed. Lewis Publishers, Boca ratón, N.Y. 643p.
- ✓ Nathanson J.A. (2022) Pollution: Definition, history, types, & facts. *Encyclopedia Britannica*, pollution-environment.
- ✓ Ngwa E. N., Kengne A.P., Tiedeu-Atogho B., Mofu-Mato E.P. & Sobngwi E. (2015). Persistent organic pollutants as risk factors for type 2 diabetes. *Diabetology & Metabolic syndrome*. 7(41), 1-15.
- ✓ Okeme J. O., Saini A., Yang C., Zhu J., Smedes F., Kl'ánov'á J. & Diamond M. L. (2016). Calibration of polydimethylsiloxane and XAD-Pocket passive air samplers

- (MAP) for measuring gas- and particle-phase SVOCs, *Atmospheric Environment*, 143, 202–208.
- ✓ Pepperman A.B. & Kuan J.W. (1992). HPLC and GC/MS of Metribuzin and its degradation products from alginate-linseed oil controlled release formulations. *Journal of Liquid Chromatography*.15:5, 819-834. Doi.org/10.1080/10826079208018837.
 - ✓ Pozo K., Oyola G., Estellano V. et al. (2017). Persistent Organic Pollutants in the atmosphere of three Chilean cities using passive air samplers. *Science of the total environment*, 107-114, 586.
 - ✓ PROFECO (2021). Atrazina, un herbicida tóxico. Procuraduría Federal del Consumidor. [en línea]. <https://www.gob.mx/profeco/es/articulos/atrazina-un-herbicida-toxico?idiom=es>. Último acceso 23 de Febrero, 2024.
 - ✓ Rojas R., Morillo J., Usero J., Delgado-Moreno L. & Gan J. (2013). Enhancing soil sorption capacity of an agricultural soil by addition of three different organic wastes. *Sci. Total Environ.* 32, 614-623.
 - ✓ Shen, L., & Wania, F. (2005). Compilation, evaluation, and selection of physical - chemical property data for organochlorine pesticides. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 50, 742–768. <https://doi.org/10.1021/je049693f>
 - ✓ Sigma Aldrich. Passive (diffusive) sampling overview. [en línea]. <https://www.sigmaaldrich.com/MX/es/technical-documents/technical-article/environmental-testing-and-industrial-hygiene/air-testing/passive-sampling>. Último acceso el 23 de febrero, 2024.
 - ✓ SRA-RAN-IICA, (2012). Cuaderno de alternativas de desarrollo y retos del núcleo agrario; Ejido “Topilejo”, Tlalpan, Distrito Federal. Consultado en https://www.researchgate.net/publication/273058637_Alternativas_de_desarrollo_y_retos_del_ejido_Topilejo_Tlalpan_Distrito_Federal
 - ✓ Stevens, J.T., Breckenridge, C. B., Simpkins J. & Eldridge J. C. (2001). Symmetrical and asymmetrical triazine herbicides, *Handbook of pesticide toxicology*, 2da edición, volumen 2, capítulo 66, 1511-1519. <https://doi.org/10.1016/B978-012426260-7.50069-0>
 - ✓ Tyrrell H.J. (1964). The origin and present status of Fick’s diffusion law. *Journal of chemical education*, 41(7).
 - ✓ U.S. EPA (2024). Herbicides. United States Environmental Protection Agency. [en línea]. <https://www.epa.gov/caddis-vol2/herbicides>. (último acceso 23 de Febrero del 2024).
 - ✓ U.S. EPA (2023). Technical Overview Volatile Organic Compounds. United States Environmental Protection Agency. [en línea]. <https://www.epa.gov/indoor-air-quality->

[iaq/technical-overview-volatile-organic-compounds](#). (último acceso 23 de Febrero, 2024).

- ✓ U.S. EPA (2007). EPA Method 8081B. Organochlorine pesticides by gas chromatography; United States Environmental Protection Agency. [en línea]. <https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-12/documents/8081b.pdf> (último acceso 23 de febrero, 2024).
- ✓ Vasiljevic T. & Harner T. (2021). Bisphenol A and its analogues in outdoor and indoor air: properties , sources and global levels. *Science of the total environment*, 789, 148013.
- ✓ Veludo A. F., Figueiredo D. M., et al., (2022). Seasonal Variations in air concentrations of 27 organochlorine pesticides and 25 current-use pesticides across three agricultural áreas of south africa. *Chemosphere*, 289, 133162.
- ✓ Wania, F., Shen, L., Leiy. D., Teixeira, C. & 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. <https://doi.org/10.1021/es026166c>
- ✓ Wania, F., & Shunthirasingham, C. (2020). Passive air sampling for semi-volatile organic chemicals. *Environmental Science: Processes and Impacts*, 22(10), 1925–2002. <https://doi.org/10.1039/d0em00194e>
- ✓ WHO. Ambient (outdoor) air pollution. World Health Organization. [en línea]. [https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/ambient-\(outdoor\)-air-quality-and-health](https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/ambient-(outdoor)-air-quality-and-health). Último acceso el 23 de febrero, 2024.
- ✓ WHO. Air pollution. World Health Organization. [en línea]. <https://www.who.int/health-topics/air-pollution>. Último acceso el 23 de febrero, 2024.
- ✓ WHO. Types of pollutants. World Health Organization. [en línea]. <https://www.who.int/teams/environment-climate-change-and-health/air-quality-and-health/health-impacts/types-of-pollutants>. Último acceso el 23 de febrero, 2024).
- ✓ Yao Y., Tuduri L., Harner T., et al. (2006). Spacial and temporal distribution of pesticides air concentrations in Canadian agricultural regions. *Atmospheric environmental*, 40(23), 4339-4351.
- ✓ Zhang X., Brown T.N., Ansari A., Yeun B., Kitaoka K., Kondo A., Lei Y.D. & Wania F. (2013). Effect of wind on the chemical uptake kinetics of a passive air sampler. *Environmental Science and Technology*, 47, 7868-7875.
- ✓ Zhang X., Wong C., Lei Y.D. & Wania F. (2012). Influence of sampler configuration on the uptake kinetics of a passive air sampler. *Environmental Science and technology*. 46, 397-403.

- ✓ Zhang X., Hoang M., Lei Y.D. & Wania F. (2015). Exploring the role of the sampler housing in limiting uptake of semivolatile organic compounds in passive air samplers. *Environmental science: Processes Impacts*, 17, 2006-2012.
- ✓ Zimdahl, R.L (2018). Properties and uses of herbicides, *Fundamentals of Weed Science*, 5ta edición, Capítulo 16, 463-499. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811143-7.00016-0>.