

45  
28



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO  
FACULTAD DE QUIMICA

Determinación de Plaguicidas organoclorados por  
Cromatografía Gas-Líquido en los sedimentos  
de la laguna Huizache-Caimanero, Sinaloa



EXAMENES PROFESIONALES  
FAC. DE QUIMICA

T E S I S  
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE  
Q U I M I C O  
P R E S E N T A  
VIRGINIA MARIA CRISTINA ZAMORA FLORES

MEXICO. D. F.

1987



## **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 está 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.

## INDICE

- 1.- INTRODUCCION
- 2.- GENERALIDADES
- 3.- ANTECEDENTES
- 4.- DESCRIPCION DE LA ZONA DE ESTUDIO
- 5.- DESARROLLO EXPERIMENTAL
- 6.- RESULTADOS Y DISCUSION
- 7.- CONCLUSIONES
- 8.- BIBLIOGRAFIA

## INTRODUCCION

Uno de los fenómenos contemporáneos más preocupantes es el de la contaminación del medio ambiente. El deterioro ecológico y la transformación que sufre la naturaleza, en virtud de la influencia de la tecnología avanzada y de los métodos modernos de producción, tanto industriales como agrícolas, a todos afectan en mayor o menor grado.

V. Sánchez <sup>(1)</sup> define: "la contaminación es la acumulación de desechos en cantidades incontrolables para la naturaleza", añade que debido a ella se produce una degradación en el medio ambiente y ya que existe una estrecha interrelación entre los diferentes ecosistemas cualquier afectación a uno de ellos genera, necesariamente, consecuencias en los otros.

Grande y variada es la gama de productos químicos que contaminan los ecosistemas. Los PLAGUICIDAS, que el Diccionario de la Real Academia de la Lengua Española <sup>(2)</sup> define como: "el agente que combate la plagas del campo", se han converti

do actualmente, en una amenaza para los mismos campos.

La aplicación de plaguicidas en zonas de cultivo afecta a los sistemas acuáticos ya que, por procesos de escurrimiento o transporte atmosférico y precipitación, estos compuestos se introducen en los cuerpos de agua ocasionando problemas de diversa índole en su flora y fauna.

Siendo las lagunas costeras del noroeste del país zonas de considerable importancia económica, especialmente por su producción camaronera, se juzgó de interés estudiar la contaminación por hidrocarburos clorados, en forma comparativa, en dos sistemas lagunares de esta región. El primero de los cuales, Yavaros-Moroncarit<sup>(3)</sup>, se encuentra ubicado en un área de alta productividad agrícola, mientras que el segundo, Huizache-Caimanero, no.

En este trabajo se cuantificaron las concentraciones de diferentes hidrocarburos clorados en los sedimentos del sistema lagunar Huizache-Caimanero y en base a los datos obtenidos y a variables fisicoquímicas propias del sistema (salinidad, temperatura, evaporación y precipitación) se presenta una correlación entre la concentración de plaguicidas, las variaciones estacionales y la escasa actividad agrícola de la zona adyacente.

## GENERALIDADES

### 2.1. PLAGUICIDAS

#### 2.1.1. Introducción

Las plagas han sido un serio problema para la humanidad desde los tiempos prehistóricos, indudablemente el hombre de las cavernas fué objeto del ataque de piojos, pulgas y garrapatas, entre otros. Con el desarrollo de la agricultura se facilitó la vida del hombre primitivo pero no disminuyó el problema de las plagas ya que las condiciones agrícolas son claramente favorables para la proliferación de algunas especies de ellas <sup>(4,5)</sup>.

Las plagas son organismos que compiten con el hombre por el suelo agrícola, su cosecha y su producción, que atacan a sus animales y al hombre mismo <sup>(2)</sup>, de esto se desprende que el hombre necesita CONTROLAR a las plagas para lograr:--eliminar y controlar los vectores de enfermedades del hombre

- una gran área de cultivo
- alta calidad en las cosechas
- reducción de costos energéticos y laborales

### 2.1.2. Métodos de control de plagas

Para poder controlar a las plagas el hombre ha implementado diferentes métodos, que a grandes rasgos se pueden -- clasificar en mecánicos, biológicos, ambientales y químicos<sup>(4)</sup>.

-Control mecánico.-método implementado por la rudimentaria inteligencia del hombre primitivo. Se limita a-- la remoción manual de los organismos indeseables en-- la cosecha y en el campo, es efectivo solo en pe-- queñas extensiones<sup>(4)</sup>.

-Control biológico.-este control lo establece la natu-- raleza por medio de cadenas alimenticias ya que muchas plagas, especialmente insectos, son atacados y destruí-- dos por organismos superiores<sup>(4)</sup>.

Los plaguicidas llamados de "tercera generación" que recientemente se han desarrollado se integran al control biológico . El método consiste en aislar la hormona juvenil del insec-- to y ponerla en contacto con los huevos de la especie, la --

hormona penetra en el huevo provocando perturbaciones en el desarrollo del insecto. El resultado es que el huevo se malogra o el insecto inmaduro muere sin reproducirse<sup>(6)</sup>.

-Control ambiental.-estos métodos obedecen a la medida sanitaria de alejar los desperdicios de las zonas pobladas<sup>(4)</sup>.

-Control químico.-es el método más comunmente utilizado, actualmente existen más de 63 000 genobióticos de los cuales más de 1 500 pueden aplicarse como plaguicidas<sup>(7)</sup>.

Los primeros plaguicidas químicos usados fueron substancias tóxicas a base de mercurio, azufre o arsénico. El uso del azufre como plaguicida data de más de 3 000 años, pues ya Homero lo cita por su poder contra los hongos, mientras que de las propiedades insecticidas del arsénico no se habla sino hasta el año 79 d.C.<sup>(8)</sup>. Es hasta 1705 que Hamberg propuso el uso del cloruro mercúrico como preservativo y cien años después que Prevost descubre la acción inhibidora del sulfato cúprico<sup>(8)</sup>.

A mediados del siglo XIX dos insecticidas naturales son introducidos al mercado: la rotenona, extraída de la raíz

de ciertas legumbres y las piretrinas, que se obtienen de la parte superior de las flores de la especie *Chrysanthemum*.

Actualmente se sabe que la alta toxicidad de la rotenona como insecticida de contacto se debe a la substancia-- llamada Rotenora, cuya acción tóxica sobrepasa de diez a quin ce veces la de la nicotina frente a los áfidos y en más de-- treinta la del arsenito de plomo frente al gusano de seda, pe ro ha quedado restringido su uso por ser veneno específico-- de la abejas <sup>(8)</sup>.

Los piretroides son venenos de contacto altamente re-- comendables ya que presentan baja toxicidad hacia los mamí-- feros [ ver tabla 2.5] actúan rápidamente contra los insectos voladores y sus metabolitos no son sustancias tóxicas <sup>(9)</sup>.

Weighthon <sup>(8)</sup> en 1814 sugiere el uso del óxido de cal-- cio combinado con el azufre contra las pulgas y hongos del durazno y en 1902 se descubre la acción de esta mezcla con-- tra la roña de la manzana.

En 1867 el verde de París-arsenito de sodio- empieza-- a utilizarse contra el escarabajo de Colorado y en 1892 se-- descubre que el arsenito de plomo presenta acción contra la polilla <sup>(8)</sup>.

En 1939 con el descubrimiento de las propiedades insecticidas de un polvo fino, de color blanco llamado diclorodifeniltricloroetano (DDT) comienza la era de los plaguicidas químicos sintéticos.

El uso adecuado de los plaguicidas sintéticos no solo depende de la variedad cultivada o de las diferentes zonas agrícolas, sino también de las condiciones climatológicas imperantes en cada una de las áreas cultivables del planeta.

En los países de Europa Occidental, Estados Unidos y Canadá el consumo mayor de plaguicidas corresponde al renglón de herbicidas, ya que son ampliamente usados en el cuidado de bosques y viveros. Mientras que en los países ubicados en zonas tropicales, como los africanos y centroamericanos, las condiciones climatológicas favorecen el desarrollo de plagas de insectos, de ahí que el mayor consumo de estas sustancias sea por concepto de insecticidas<sup>(5)</sup>. Ver tabla No.2.1.

### 2.1.3. Clasificación de los plaguicidas

Existen numerosas formas de clasificar la amplia variedad de sustancias que se aplican con el propósito de controlar las plagas, entre las más comunes se encuentran las que las clasifican de acuerdo al sitio específico de aplicación o

<u>PAIS</u>	<u>% total de gasto de plaguicidas</u>		
	<u>HERBICIDAS</u>	<u>INSECTICIDAS</u>	<u>FUNGICIDAS</u>
Norte América	61	25	7
Europa Occidental	49	25	23
Lejano Oriente	25	45	21
África	30	42	28
Sudamérica	30	53	16
Nueva Zelanda	45	38	16
Centro América	33	51	15

Tabla No. 2.1.-Uso de plaguicidas en el mundo.

al modo de hacerlo y las que clasifican de acuerdo a características químicas.

De acuerdo a Frear<sup>(4)</sup> la clasificación más satisfactoria es la que se basa en el uso del que son sujetas estas sustancias, como se observa en la tabla No.2.2 Frear divide a los plaguicidas en tres grupos de químicos : para control de insectos, de hongos y de maleza.

Desde un punto de vista puramente químico los plaguicidas pueden clasificarse de acuerdo a la tabla No.2.3.

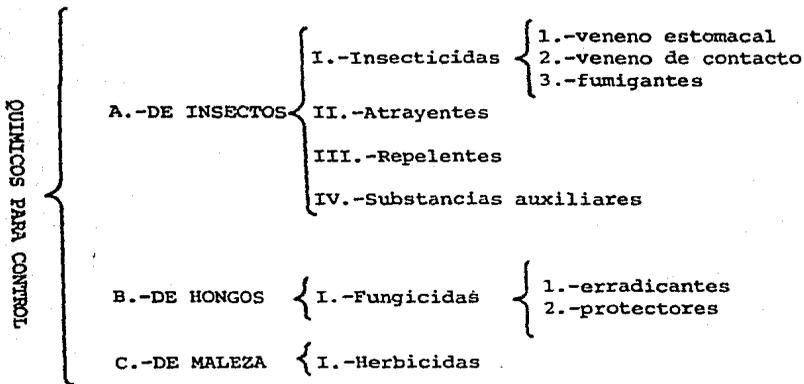


Tabla No.2.2.- Clasificación de los plaguicidas según Frear

Dados el bajo costo y fácil obtención de los plaguicidas sintéticos orgánicos, estos se han convertido en los más ampliamente usados, de entre ellos se distinguen los derivados del ácido carbámico, los organofosforados y los hidrocarburos clorados [ver tabla No.2.3].

En general los insecticidas carbámicos presentan baja toxicidad en mamíferos [tabla No.2.5.] debiéndose su poder insecticida a la inhibición de la enzima acetil-colinesterasa (8).

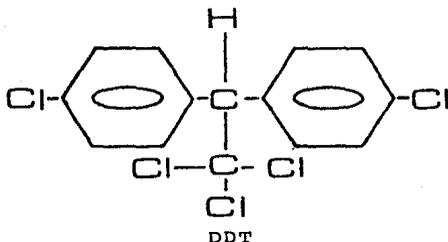
Los plaguicidas sintéticos organofosforados presentan alta toxicidad en mamíferos superiores, su persistencia-



en el medio ambiente es de períodos cortos y su poder insec  
ticida proviene de su acción contra la enzima acetil-colines  
terasa <sup>(8)</sup> [tabla No.2.5.]

Dentro de los productos sintéticos orgánicos, los hi--  
drocarburos clorados gozan de gran popularidad, ya que a su--  
bajo costo y fácil síntesis se auna la "aparente ventaja" -  
de su acción prolongada. Dentro de este tipo de compuestos--  
los de uso más común son :

DDT.-el más conocido de los hidrocarburos clorados, co  
nocido como diclorodifeniltricloroetano , cuyo --  
nombre químico es 1,1,1-tricloro-2,2-bis(p-cloro  
fenil)etano.



Es un compuesto cristalino de color blanco cuyo--  
punto de fusión es de 110.5°C, su presión de va--  
por es de  $1,5 \times 10^{-7}$  mm de Hg a 20°C, es prácti--  
camente insoluble en agua y muy soluble en disol  
ventes orgánicos y ácidos grasos <sup>(9)</sup>.

Fu  sintetizado por Zeidler <sup>(10)</sup> en 1874 siendo descubiertas sus propiedades insecticidas hasta 1939 en Suiza. Se produce por condensación entre el clorobenceno y el tricloacetaldeh do en presencia de ácido sulfúrico; el producto crudo tiene 80% de isómero p-p', 20 de isómero o-p' y trazas del o-o', de los cuales solo el primero presenta actividad insecticida <sup>(e)</sup>.

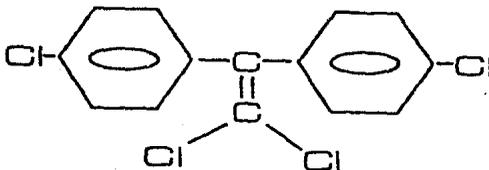
Actualmente el DDT está totalmente infiltrado en nuestro entorno pues, gracias a su característica lipofílica, se encuentra no solo en el tejido adiposo del hombre sino también en el de organismos que habitan en rincones remotos de la tierra, como sucede con las gaviotas de Skua en la Antártida o con los pingüinos de Adelia <sup>(11)</sup>.

La acción tóxica del DDT se debe a que la molécula altera la permeabilidad iónica selectiva de las membranas neuronales, especialmente en el caso de la bomba de sodio, produciéndose un estado inestable en el que los falsos impulsos nerviosos inducen una actividad descontrolada en todo el organismo <sup>(4)</sup>.

La Asociación Mundial de la Salud ha fijado como concentración máxima permisible de DDT en leche 0.5 mg/l, que equivalen a 1.25 mg/Kg de DDT en --

base grasa. La misma Asociación establece 0.01mg de DDT por Kg de peso como ingestión diaria máxima -- permisible <sup>(12)</sup>. Por otro lado la Administración de Alimentos y Medicamentos de los Estados Unidos (U. S. Food and Drug Administration) ha fijado un máxi mo de 7 mg de DDT por Kg de frutas y legumbres <sup>(13)</sup>.

DDE.-Diclorodifenileno, es un metabolito del DDT alta mente persistente pero con actividad insecticida - muy baja. Se sabe que en pájaros y mamíferos se me taboliza lentamente a DDA (ácido diclorodifeniltri cloroacético) que es suficientemente soluble en a- gua para ser excretado <sup>(8,14)</sup>.

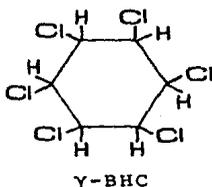


DDE

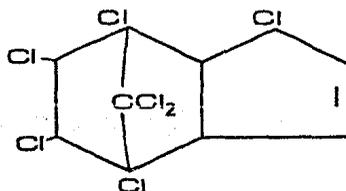
TDE.- tetraclorodifeniletano ó DDD, diclorodifeniletano, cuyo nombre químico es 1,1-dicloro-2,2-bis(p-clorofenil)etano. Es un componente del DDT grado técnico, con propiedades similares a las de éste <sup>(9)</sup>. Efectivo en el control de la larva de mosquito y poco tóxico en mamíferos <sup>(14)</sup> [ver tabla No. 2.5].

BHC.- del inglés bencenhexachloride, ya que fué obtenido originalmente por cloración del benceno <sup>(15)</sup> en 1825 por Michael Faraday. Meunier demostró la existencia de dos isómeros y Van der Linden la de cuatro más <sup>(4)</sup>. El descubrimiento de sus propiedades insecticidas fué hecho, independientemente, por Duperey Rancourt en Francia y por Slade en Inglaterra en 1942 <sup>(14)</sup>.

De los seis isómeros el de mayor poder insecticida es el que se conoce como lindano que es el 1,2,3,4,5,6- $\gamma$ -hexaclorociclohexano con 99% de pureza. El lindano es una substancia cristalina de color blanco, de gran estabilidad al calor, a la luz y a los agentes oxidantes <sup>(14)</sup>.



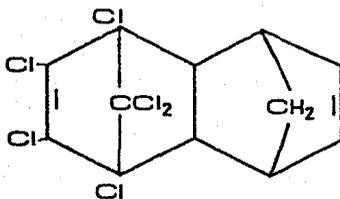
HEPTACLORO.- ó 1,4,5,6,7,8,8-heptacloro-3-a-tetrahydro-4,7- metano indano, se prepara por la reacción de Diels-Alder y es un sólido cristalino cuyo punto de fusión es de 95-96°C .Es un compuesto muy estable ante la luz, el aire, la humedad, al prolongado contacto con agentes oxidantes, álcalis o ácidos y a temperaturas hasta de 160°C <sup>(14)</sup>.



HEPTACLORO

ALDRIN.-se define como el producto que tiene por lo menos el 95% del 1,2,3,4,10,10- hexacloro-4,4a,5,8,8a-hexahidro-1,4,5,8- endo,exo-dimetanonaftaleno, fué descubierto como insecticida en 1948 y llamado aldrín porque se sintetiza mediante la reacción de Diels-Alder. Es un sólido blanco, de olor apreciable a temperatura ambiente

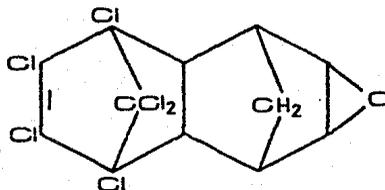
cuyo punto de fusión es de 104°C y es estable ante los alcalis (8,14).



#### ALDRIN

DIELDRIN.-al igual que el aldrín se obtiene por la --  
 reacción de Diels-Alder, es el epóxido del--  
 aldrín y se define como el producto que po--  
 see por lo menos el 85% de 1,2,3,4,10,10-he--  
 xacloro-6,7-hepoxi-1,4,4a,5,6,7,8,8a-octahidro--  
 1,4,5,8-endo,exo-dimetanonaftaleno (8,14) .

El punto de fusión del dieldrín es de--  
 176-177°C, siendo sus propiedades muy pareci--  
 das a las del aldrín puede ser convertido  
 a éste por tratamiento con HBr ó CH<sub>3</sub>COOH se--  
 guido de Zn.



DIELDRIN

' ENDRIN.-es esteroisómero del dieldrín y sólido cristalino de color blanco que se descompone a 243 grados ,siendo estable a los álcalis pero no a los ácidos (4,9) .

#### 2.1.4. Toxicidad de los plaguicidas

Para evaluar el daño que producen estas sustancias en los seres vivos se utiliza el término de toxicidad, específicamente, como toxicidad aguda, crónica y dérmica.

La toxicidad oral aguda se refiere a la ingestión única de un producto tóxico, se expresa en términos de "dosis--letal media" - LD<sub>50</sub>- que significa la cantidad necesaria de tóxico ingerido para matar al 50% de los animales en experimentación, que generalmente son ratas, conejos, cobayos ó ratones, cuyas unidades son mg de tóxico por Kg de peso del individuo <sup>(16)</sup>.

La toxicidad oral crónica se presenta por la ingestión de dietas alimenticias preparadas con el tóxico y puede observarse solo a partir de ciertos niveles por síntomas de intoxicación en los animales en ensayo. A veces todos estos síntomas solo se hacen patentes a lo largo de muchas semanas, meses o incluso años, de suministrar las dietas intoxicadas.

Los datos obtenidos en estos ensayos señalan los posibles riesgos de una toxicidad crónica cuando una persona o animal doméstico se alimenta con comestibles que se encuen-

tran contaminados con dichas sustancias (12,16.)

En la tabla No. 2.4 se muestran los efectos de una alimentación contaminada con heptacloro, a diferentes dosis y períodos de tiempo.

mg/Kg en la dieta	días de alimentación	efectos
1.0	365	65% de mortalidad
5.0	90	95% de mortalidad
50.0	730	máximo tolerado
100.0	730	toxicidad evidente

Tabla No. 2.4.-Toxicidad crónica por heptacloro

Respecto a la toxicidad crónica de DDT en el hombre-- William Dale <sup>(17)</sup> reporta que en 30 muestras de tejido graso-- humano el promedio de esta substancia, determinada por cromatografía de gases, es de  $6.69 \pm 1.02$  mg de DDT por Kg de tejido, pero - aclara que en ninguno de los casos los donadores presentaron enfermedades relacionadas con plaguicidas, por otro lado, E. Tabor <sup>(18)</sup> en su trabajo sobre la contaminación del aire de las ciudades y zonas agrícolas, reporta que el hombre respira a una velocidad uniforme de  $1.0 \text{ m}^3/\text{hr}$  y que el sistema respiratorio absor-

ve el 100% de los plaguicidas presentes en el aire.

En la figura No. 21 se observan los residuos de DDT - remanentes a lo largo de una cadena alimenticia simple. Inicialmente se transfiere como biomasa de un eslabón a otro de la cadena ,generalmente más de la mitad es consumido en la respiración o excretado (representado por las flechas) lo restante forma nueva biomasa. Las pérdidas de DDT a lo largo de la cadena son muy pequeñas en comparación al total que es transferido de un eslabón a otro, de ahí que los carnívoros, incluyendo al hombre concentren grandes cantidades de este tóxico <sup>(11)</sup>

Los trabajos realizados por Van-Buskirk <sup>(19)</sup> con diez voluntarios que ingirieron durante 21 meses dietas con 0.35, 3.5 y 35 mg de DDT por día demuestran que la acumulación del mismo en el tejido graso del hombre llega a un punto de equilibrio en un lapso de un año y que no se observa en los individuos ningún efecto químico relacionado con las dosis ingeridas. Sin embargo Wurster <sup>(20)</sup> reporta que existe una estrecha relación entre los residuos de DDT más elevados de lo normal [El Servicio de Salud Pública de los Estados Unidos reporta de 8 a 10 mg de DDT por Kg de tejido graso como nivel promedio en el ser humano <sup>(21)</sup>] y diversos trastornos entre los cuales se incluye el cáncer hepático.

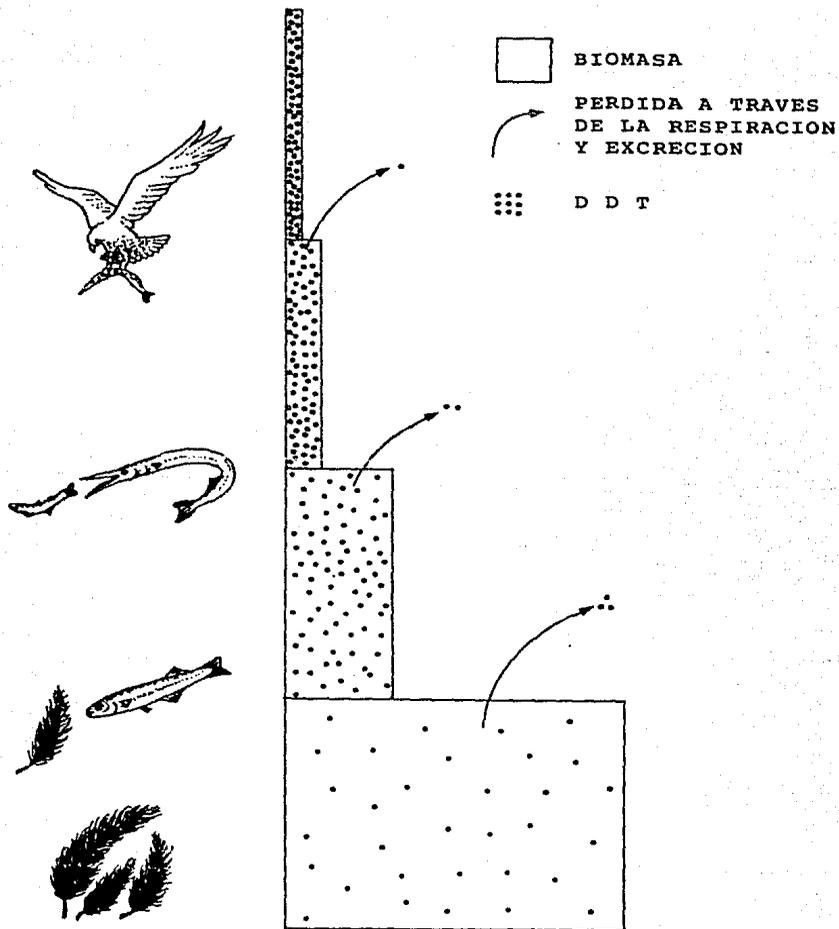


Fig.No.2.1.-Distribución del DDT en una cadena alimenticia

La toxicidad dérmica se expresa también en términos de  $-LD_{50}-$  y se refiere a la absorción del tóxico a través de la piel, por contacto directo y prolongado con los mismos. Los experimentos realizados sobre este tipo de toxicidad se efectúan en animales, aplicando el tóxico sobre la piel lisa o afeitada<sup>(16)</sup>.

Respecto a los efectos en el hombre del contacto con plaguicidas organoclorados Laycock<sup>(21)</sup> reporta que de setenta trabajadores soviéticos cuyo trabajo los expone al contacto directo del DDT y otros plaguicidas organoclorados los -- que tenían menos de diez años en contacto presentaron aumento de secreción de ácidos y pepsina estomacales, además de -- trastornos en el funcionamiento del hígado. En cambio, los trabajadores con más de diez años en contacto con estas sustancias presentaron disminución en la secreción de ácidos y pepsina estomacales y muy mal funcionamiento del hígado.

#### 2.1.5.-Persistencia de los Plaguicidas Organoclorados

La persistencia de los insecticidas organoclorados en el ambiente fué, inicialmente, uno de sus mejores apoyos. Actualmente se encuentra DDT en lugares donde fué aplicado hace más de veinte años<sup>(21)</sup>.

Para evaluar la permanencia de un tóxico en un ecosistema se utiliza el término de VIDA MEDIA ,el cual se define como el tiempo que transcurre para que una especie química reduzca su concentración al 50% de la inicial.

En la tabla No.2.5 se presentan los tiempos de vida media para cada uno de los compuestos cuantificados en este trabajo, además se anexan ejemplos de otros grupos químicos de plaguicidas, como lo que se demuestra que los organoclorados poseen el tiempo de vida media más elevado entre los químicos-sintéticos utilizados para el control de plagas.

Tabla No.2.5.-ALGUNOS PLAGUICIDAS Y SUS CARACTERISTICAS

PLAGUICIDA	TIEMPO DE VIDA MEDIA	METABOLITOS	TOXICIDAD EN RATAS -LD <sub>50</sub> -	EFECTOS EN MAMIFEROS
<p>PARATION</p> <p>O,O-dietil-O-nitrofenol fosfotonato</p>	<p>62 días en soluciones con pH=5-6</p> <p>9 meses en suelos</p> <p>1-10 semanas en el aire</p>	<p>O,O-dietil-O-aminofenil fosfotonato</p> <p>Y</p> <p>O,O-dietil-O-aminofenil fosfato</p>	<p>aguda: 3.6-13 mg/Kg</p> <p>dérmica: 10-50 mg/Kg</p>	<p>altamente tóxico</p> <p>inhíbe la acción de la enzima acetil-co--linesterasa</p> <p>dosis&gt;1 000 ppm aumentan el peso de la tiroides,produciendo hipertiroidismo</p>
<p>ZINEB</p> <p>etilen-bis-ditio carbamato de zinc</p>	<p>1 semana</p>	<p>etilentiourea</p>	<p>aguda: &gt;5 000mg/Kg</p>	<p>causa irritación pero no se considera tóxico dérmico</p> <p>existen evidencias de que contamina los mantos de agua subterránea de baja profundidad</p>

Tabla No. 2.5.-ALGUNOS PLAGUICIDAS Y SUS CARACTERISTICAS (Continuación)

PLAGUICIDA	TIEMPO DE VIDA MEDIA	METABOLITOS	TOXICIDAD EN RATAS -LD <sub>50</sub> -	EFECTOS EN MAMIFEROS
<p>D D T p,p'-dicloro difenil-1,1,1-tricloroetano</p>	<p>2.8 años en el medio ambiente  10 años en suelos de los bosques</p>	<p>en insectos: p,p'-dicloro dife nil-1,1,1-tricloro etanol en mamíferos: p,p'-dicloro dife nil-1,1,1-dicloro etano en pájaros, peces y mamíferos: p,p'-dicloro dife nil-1,1,1-dicloro eteno y ácido p,p'-dicloro dife nil acético</p>	<p>110 - 250 mg/Kg</p>	<p>se observan efectos - dérmicos visibles con dosis de 2 500 a 3 000 mg/Kg  concentraciones &gt;0.3 ppm en el calostro de la madre provoca partos prematuros  se encuentra en el tejido adiposo de todos los mamíferos, incluyen do al hombre</p>
<p>D D D p,p'-dicloro difenil-1,1-dicloroetano α-BHC α-hexacloro ci clohexano</p>		<p>ácido p,p'-dicloro difenil acético</p>	<p>aguda: 3 400 mg/Kg  aguda: 500 mg/Kg</p>	<p>una larga exposición irrita las membranas de las mucosas del sistema respiratorio</p>
<p>β-BHC</p>				<p>alta toxicidad crónica pero baja aguda</p>

Tabla No. 2.5.-ALGUNOS PLAGUICIDAS Y SUS CARACTERISTICAS (Continuación)

PLAGUICIDA	TIEMPO DE VIDA MEDIA	METABOLITOS	TOXICIDAD EN RATAS -LD <sub>50</sub> -	EFECTOS EN MAMIFEROS
<p>γ-BHC γ-hexacloro ciclohexano</p>	<p>1.2 años</p>	<p>γ-2,3,4,5,6-pentacloro ciclohexeno  γ-3,4,5,6-tetracloro ciclohexeno</p>	<p>aguda: 50-100mg/Kg</p>	<p>la dosis aguda en el humano es de 150 mg/Kg produciendo desde vómito hasta colapso circulatorio  irrita ojos, nariz y tráxax  concentraciones &gt;20µg/l imparten sabor desagradable al agua</p>
<p>δ-BHC δ-hexacloro ciclohexano HEPTACLORO</p>	<p>0.8 años</p>	<p>heptacloro epóxido 1- hidroxiclor--dano 1-hidroxi-2,3-epoxi clordano clordano</p>	<p>aguda: &gt;1 000 mg/Kg  aguda: 90 mg/Kg</p>	<p>en la grasa de las ratas hembras se acumula hasta concentraciones de 1.0 ppm y 0.3 ppm en las ratas macho en forma de su epóxido</p>

Tabla No. 2.5.-ALGUNOS PLAGUICIDAS Y SUS CARACTERISTICAS (Continuación)

PLAGUICIDA	TIEMPO DE VIDA MEDIA	METABOLITOS	TOXICIDAD EN RATAS -LD <sub>50</sub> -	EFECTOS EN MAMIFEROS
ALDRIN	0.3 años	en microorganismos: dieldrín trans-aldríndiol α-ceto aldrín	aguda: 50-55 mg/Kg	presenta poca acción residual en general  exita el sistema nervioso central actuando sobre la acetilcolina
DIELDRIN	2.5 años	α-ceto aldrín trans-aldríndiol	aguda: 60-90 mg/Kg	similares al aldrín
ENDRIN	2.2 años	ceto endrín	aguda: en el macho 35 mg/Kg en la hembra 10 mg/Kg	los ácidos le causan un rearrreglo produciendo un compuesto carente de toxicidad en mamíferos e insectos

## 2.2.- CROMATOGRAFIA

Separar, identificar y cuantificar los plaguicidas organoclorados, cuyas características químicas son muy similares, es una tarea realmente difícil, la Cromatografía Gas-Líquido ha demostrado ser la técnica propicia para lograrlo.

La Cromatografía "es un conjunto de técnicas que tienen en común la separación de los componentes de una mezcla por medio de equilibrios que resultan de la partición de la muestra entre dos fases diferentes, una estacionaria, con gran superficie, y otra móvil, en íntimo contacto con la primera<sup>(22)</sup>.

En la cromatografía gas-líquido (CGL) la fase móvil se denomina gas portador, ya que es un gas cuya principal función es transportar las moléculas de la muestra a través de la columna. La fase estacionaria es un líquido orgánico, de alto peso molecular, que se extiende como delgada película sobre un sólido inerte que actúa como soporte<sup>(23)</sup>.

El sistema básico para la cromatografía gas-líquido se presenta en la figura No.2.2 y está formado por:

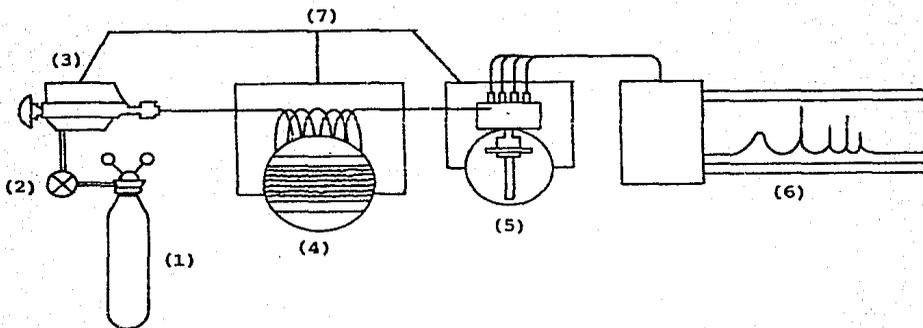


Fig.No.2.2.- Esquema de un sistema para CGL.

- 1.-gas portador
- 2.-control de flujo del gas
- 3.-inyector
- 4.-columna
- 5.-detector
- 6.-registrador
- 7.-termostatos para el inyector, el horno de la columna y el detector

El gas portador debe realizar dos funciones esenciales dentro del sistema: transportar los componentes volátiles a través de la columna y proporcionar la referencia adecuada pa

ra que el detector registre la presencia del componente separado <sup>(23,24)</sup>. Los gases comúnmente usados son hidrógeno, nitrógeno y argón.

El medidor de flujo del gas generalmente es un medidor de flujo de película de jabón complementado con un cronómetro <sup>(23)</sup>.

El inyector es la parte del sistema que permite la introducción de las muestras y garantiza la entrada rápida y cuantitativa de las mismas a la corriente del gas portador <sup>(23)</sup>.

La columna es el sitio donde se efectúa la separación de las muestras, su tubería puede ser de cobre, acero inoxidable, aluminio o vidrio, en forma recta o de espiral y sus dimensiones van desde unos centímetros hasta varios metros de longitud y 0.01 a 2.0 pulgadas de diámetro <sup>(24)</sup>.

El empaque de la columna está constituido por dos elementos, el que actúa como fase estacionaria y el soporte para ésta.

El soporte, cuya finalidad es sostener una película delgada y uniforme de la fase estacionaria, se escoge dentro

de una gran variedad comercial, de los cuales el más ampliamente usado es el Chromosorb W.

La fase estacionaria debe elegirse siguiendo la regla que sostiene que "para una separación normal y eficiente, la fase estacionaria debe ser similar a los componentes de la mezcla". La separación de los componentes de la mezcla dentro de la columna se efectúa, en términos generales, de acuerdo a los puntos de ebullición de dichos componentes (24).

La columna se coloca dentro de un horno que está provisto de un termostato para proporcionar una temperatura -- controlada y reproducible.

El detector cromatográfico es un dispositivo que registra la presencia de los componentes de la mezcla generando una señal eléctrica proporcional a la concentración de dichos componentes.

Los detectores de uso más ampliamente difundido son el de conductividad térmica y el de ionización de flama, y para determinaciones especiales, como en el caso de compuestos con elementos electronegativos, el de captura de electrones.

El detector de captura de electrones, desarrollado en 1960 por Lovelock y Lipsky, es un detector particularmente -- sensible a los halógenos. Este mide las disminuciones de una señal en vez del aumento de la corriente eléctrica. A medida que el gas portador,  $N_2$ , fluye a través del detector una fuente de tritio o de  $Ni^{63}$  ioniza las moléculas de nitrógeno y forma electrones lentos; estos electrones se desplazan hacia el ánodo produciendo una señal base que se amplifica. Al introducirse en el detector una muestra conteniendo átomos electronegativos, que capturen electrones, la corriente base registrada en el ánodo se reduce, la disminución de la corriente es una medida de la afinidad electrónica y de la cantidad del componente de la muestra<sup>(25)</sup>.

Por su sensibilidad respecto a los halógenos el detector de captura de electrones es especialmente valioso en la determinación de plaguicidas organoclorados que pueden encontrarse, a veces, en niveles de nano y picogramos.

El registrador proporciona el registro gráfico del análisis en forma de cromatograma, ver figura No. 2.3. El cromatograma nos permite identificar los componentes y su concentración por la posición y el área de cada pico.

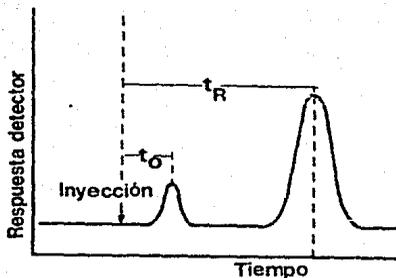


Fig.No.2.3- Esquema de un cromatograma

El tiempo de retención,  $t_R$ , es el tiempo transcurrido desde la inyección de la muestra hasta la obtención del máximo del pico. Para lograr identificar el componente registrado se comparan los tiempos de retención de patrones conocidos bajo las mismas condiciones de operación <sup>(23)</sup>.

El área del pico permite determinar la concentración de cada componente separado en la columna <sup>(23)</sup>. Para ello se corren estándares de concentración conocida y se traza la curva de concentración en función del área del pico para cada compuesto determinado.

## ANTECEDENTES

### 3.1. RESEÑA HISTORICA

De acuerdo a las más recientes estimaciones las especies de insectos comprenden alrededor de tres millones y el número de insectos que viven en un momento dado es de  $10^{18}$ . De este vasto número el 99.9% son especies, desde el punto de vista humano, inofensivas o claramente útiles, algunas pocas--prácticamente indeseables y el restante 0.1% son las especies molestas que constituyen a las plagas agrícolas y a los vectores de enfermedades del hombre y animales<sup>(6)</sup>.

En épocas relativamente recientes el hombre ha empezado a combatir a los insectos indeseables: para sanear charcas ha agregado petróleo, para envenenar a las plagas masticadoras ha esparcido arsenito de plomo y contra los insectos chupadores ha utilizado nicotina y rotenona<sup>(6)</sup>.

Hace alrededor de cuarenta años que el suizo Paul H.

Muller <sup>(26)</sup> recibió el premio nobel por el descubrimiento de - las propiedades insecticidas del DDT y a partir de entonces - se ha aplicado indiscriminadamente en casi todo el mundo.

Se tienen evidencias de que el DDT se esparce sobre la tierra gracias a los vientos y al agua. Cuando se vaporiza el DDT en el aire una fracción de éste es recogida por corrientes de viento, así circula a través de la baja troposfera y finalmente la lluvia lo deposita en el suelo<sup>(11)</sup>.

Las evidencias indican que los plaguicidas orgánicos - provenientes de tierras agrícolas se incorporan a las aguas - superficiales y que su presencia en el medio acuático es una función de factores químicos, físicos y biológicos que determinan:

- su capacidad de adsorción sobre superficies sólidas
- su permanencia en los sistemas biológicos
- sus reacciones de descomposición o hidrólisis químicas o biológicas <sup>(27)</sup>.

En base a lo anterior Bridges estudió la distribución y persistencia del DDT y sus metabolitos en un estanque poco profundo. Después de tres semanas no se detectó ningún com--

puesto en la fase acuosa, pero sí persistieron en el lodo la vegetación y en los peces. A partir de la octava semana la mayor parte del insecticida presente se acumuló en los lodos -- del fondo, encontrándose presencia de DDT en el lodo, la vegetación y los peces aún después de dieciséis meses<sup>(28)</sup>.

Jones y Moyle<sup>(28)</sup> postulan el desarrollo de un proceso de degradación lenta en el suelo de un estanque por medio del cual se forman DDD y DDE a partir de DDT.

Confirmando lo anterior Leland<sup>(29)</sup> y sus colaboradores de terminaron el contenido de DDT en los sedimentos de una laguna en el estado de Michigan. Reportan que la zona central de la laguna es la más contaminada, pues alcanza concentraciones de 18.6 mg de DDT por Kg de sedimento; en la parte oeste se encontró que mucho DDT había sido convertido a DDE y en la zona este, donde los sedimentos contienen altos niveles de materia orgánica, el compuesto predominante fué DDD debido, seguramente, a las condiciones de reducción anaerobias presentes.

En 1970 se reportó que los residuos de DDT<sub>t</sub> (que representa al DDT y cualquiera de sus metabolitos) en la arena del fondo a una milla de la costa de San Diego era de 27 mg por Kg y que a cuatro Km del puerto, mar adentro, los sedimentos del fondo presentaban concentraciones hasta de 10 mg/Kg de DDT<sup>(29)</sup>.

Bridges <sup>(27)</sup> reporta que para concentraciones hasta de 0.04 mg/l de endrín en un estanque la desaparición de éste de la fase acuosa se efectúa en períodos que oscilan entre 21 y 29 días, persistiendo en organismos y sedimentos hasta por 71 días.

En los lodos de Finck Creek se encontraron 10 µg/Kg de hexaclorobenceno en 1963 y en 1964 en el lago Michigan se detectaron concentraciones hasta de 5 mg del isómero gamma, del mismo hexaclorobenceno, por Kg de lodos del fondo <sup>(29)</sup>.

Desde 1972 el interés por las lagunas costeras del noroeste del país ha motivado que se efectúen varios estudios, entre ellos se encuentra el desarrollado en el sistema lagunar Yavaros-Moroncarit en el que durante los ciclos anuales 1980-81 y 1981-82 Alarcón <sup>(3)</sup> reporta concentraciones de 10.5, 5.4, 1.85, 4.2, 5.85, 2.49 y 7.62 µg de BHC, heptacloro, aldrín, heptacloro epóxido, dieldrín, endrín y DDT, respectivamente por Kg de sedimento durante los meses de enero y abril. Añade Alarcón que la disminución general de plaguicidas se debe a la influencia marina, ya que ésta es mayor que las de los canales, y que la precipitación no tiene un papel importante, ya que en esta zona es muy escasa.

## UBICACION Y DESCRIPCION DE LA ZONA DE ESTUDIO

### 4.1.-UBICACION

El sistema lagunar Huizache-Caimanero se encuentra ubicado en la costa sur del estado de Sinaloa, localizado entre las coordenadas geográficas  $22^{\circ}40'$  y  $23^{\circ}07'$  de latitud norte y  $106^{\circ}00'$  al  $106^{\circ}16'$  de longitud oeste, figura No.4.1 (30).

El sistema está limitado al noroeste por el río Presidio y al sureste por el río Baluarte y puede considerarse como dos lagunas independientes ligadas por un angosto canal de 250 m de largo (31).

La laguna Huizache, situada al oeste, tiene dimensiones aproximadas de 12 x 5 Km y la laguna de Caimanero, hacia el sureste, presenta dimensiones de 20 x 10 Km aproximadamente. Las dos entradas más grandes al sistema son los ríos-

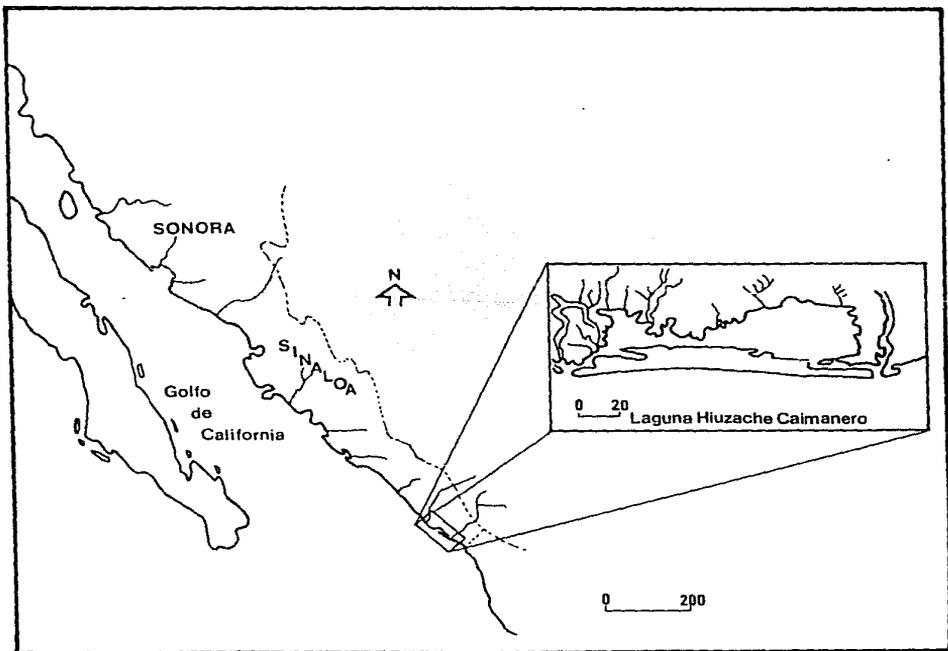


Fig.No 4.1.-Ubicación del SISTEMA LAGUNAR HUIZACHE-CAIMANERO.

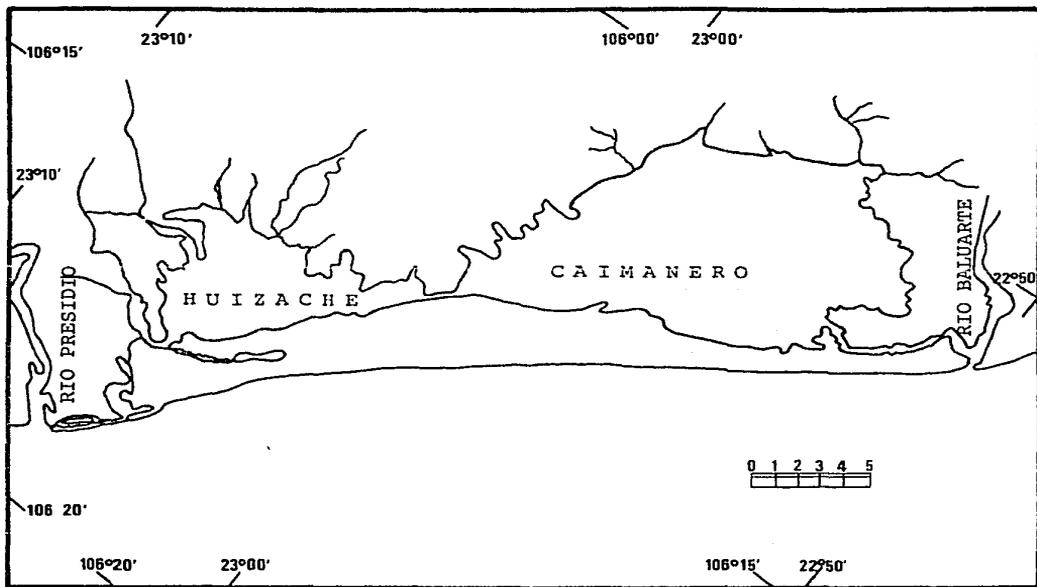


Fig.No 4.2.--SISTEMA LAGUNAR HUIZACHE-CAIMANERO.

Presidio y Baluarte, el primero comunicado con la laguna de Huizache y el segundo con la de Caimanero, ambos ríos proveen al sistema de acceso al mar por medio de una red de estrechos e irregulares canales cuya longitud total asciende, aproximadamente, a 10 Km, figura No.4.2.<sup>(31)</sup>.

#### 4.2.-DESCRIPCION

##### 4.2.1.-Clima

El clima del área en donde se localiza el sistema lagunar Huizache-Caimanero es tropical con fuertes lluvias en verano. El promedio anual en Mazatlán, que es la estación meteorológica más cercana, es de 800 mm<sup>(32)</sup>.

La temperatura mensual promedio más alta es de 27.9°C registrándose durante agosto y septiembre, mientras que la más baja es de 20.1°C, durante marzo y abril<sup>(30)</sup>.

La evaporación del área es alta, con promedio mensual de 256 mm de marzo a agosto y 140 mm de diciembre a febrero, lo que produce el secado de una vasta extensión de las lagunas<sup>(31)</sup>.

A partir de marzo la laguna de Huizache se encuentra prácticamente seca y la de Caimanero es accesible en partes ya que durante abril, mayo y junio el nivel promedio de la columna de agua desciende hasta 46 cm <sup>(31)</sup>.

En julio se inicia la estación de lluvias lo que produce que el nivel de las lagunas aumente, en agosto, a 100 cm y a partir de septiembre los niveles empiezan a decrecer hasta alcanzar un mínimo en el mes de enero <sup>(31)</sup>.

#### 4.2.2.-Salinidad

La laguna y el estero de Caimanero presentan variaciones muy grandes en la salinidad, ya que ésta varía de 30‰ y 33‰, en marzo, a 9.7‰ y 15.5‰, en agosto.

La laguna de Huizache, en cambio, presenta salinidad máxima en noviembre 11.7‰, y mínima en septiembre, 3.2 ‰. En la figura No.4.3 se observan los cambios en la salinidad del sistema <sup>(31)</sup>

#### 4.2.3.-Vegetación

En su estudio parcial sobre la vegetación sumergida

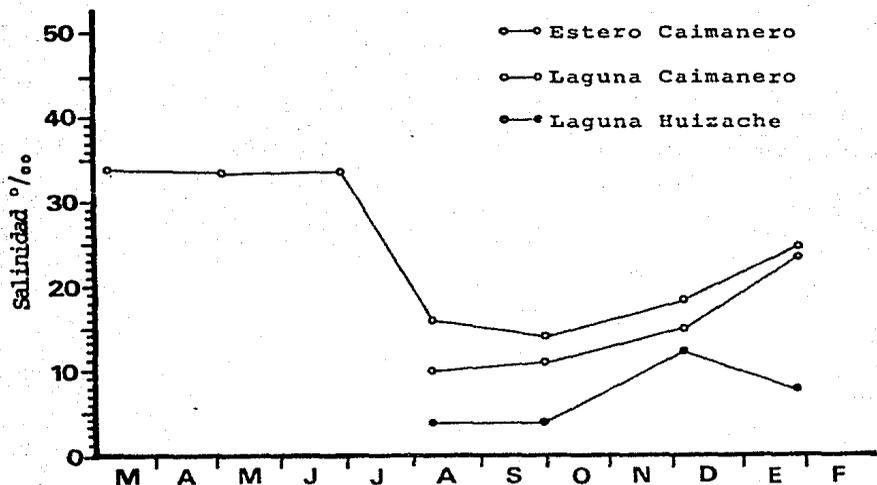


Fig.No.4.3.- Salinidad comparativa del sistema lagunar Huizache-Caimanero

de Huizache-Caimanero, Olivarez Martínez <sup>(32)</sup> reporta que la vegetación algal está representada en un 88% por especies de agua dulce y un 12% de seneuribiontes, que pueden desarrollarse tanto en agua dulce como en agua salada. Concluye el estudio considerando al sistema como ligeramente contaminado dada la presencia de algas indicadoras, tales como la *Oscillatoria temis* y la abundancia general de cianófitas.

Dentro de los vegetales del sistema el de mayor importancia económica es la fanerógama *Ruppia marítima*, ya que

su contenido de proteínas, grasas, carbohidratos y fibras le -  
proporcionan altas posibilidades para aprovecharse en la e--  
laboración de forrajes<sup>(33)</sup>.

## DESARROLLO EXPERIMENTAL

### 5.1.-MUESTREO

Con el objeto de evaluar los efectos de las diferentes estaciones del año y la acumulación de plaguicidas, por su aplicación en las zonas aledañas, en el sistema lagunar -- Huizache-Caimanero se planeó realizar muestreos estacionales por un período total que abarcase dos ciclos anuales.

En base a la investigación preliminar <sup>(10,11)</sup> se diseñó una red de estaciones que cubriera la superficie total de ambas lagunas .

Debido al ciclo evaporación-precipitación en el mes de abril la laguna de Caimanero presenta una profundidad promedio de 46 cm, mientras que la de Huizache es prácticamente in navegable. En la figura No.5.1 se muestran los puntos del -- primero y quinto muestreos realizados en el mes de abril de 1980 y 1981 respectivamente.

En el mes de julio el ciclo de evaporación se encuentra muy avanzado por lo que la laguna de Caimanero es de difícil acceso y la de Huizache está totalmente seca, la figura No.5.2 corresponde a los puntos del segundo muestreo realizado en julio de 1980.

Al iniciarse el período de lluvias se produce una elevación en el nivel de la columna de agua de tal modo que en el mes de octubre se puede cubrir la mayor extensión de las lagunas, la figura No.5.3 muestra los puntos del tercer y séptimo viajes efectuados en octubre de 1980 y 1981 respectivamente.

En el mes de enero la laguna de Huizache es de difícil acceso, por lo que en ese mes las estaciones muestreadas se limitan a las de la laguna de Caimanero; en la figura No. 5.4 pueden observarse las estaciones del muestreo número cuatro efectuado en enero de 1981.

La figura No.5.5 presenta las estaciones muestreadas durante el sexto viaje efectuado en julio de 1981. El número total de muestreos estacionales ascendió a siete cubriendo un total de 21 meses.

El muestreo se realizó con una draga Vanveen , una --

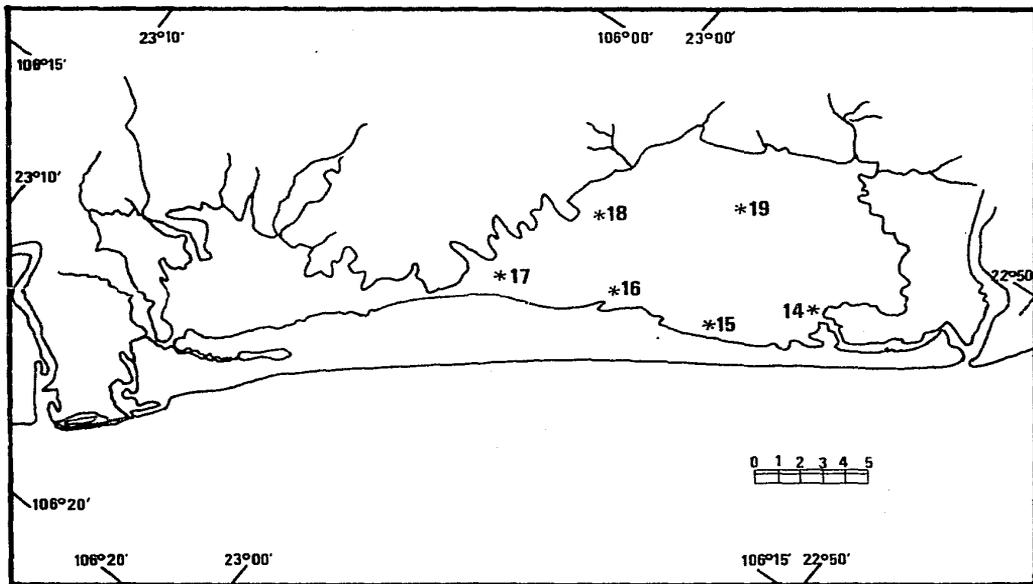


Fig.No 5.1.-SISTEMA LAGUNAR HUIZACHE-CAIMANERO.Ubicación de las estaciones del primero (abril 1980) y quinto (abril 1981) muestreos.

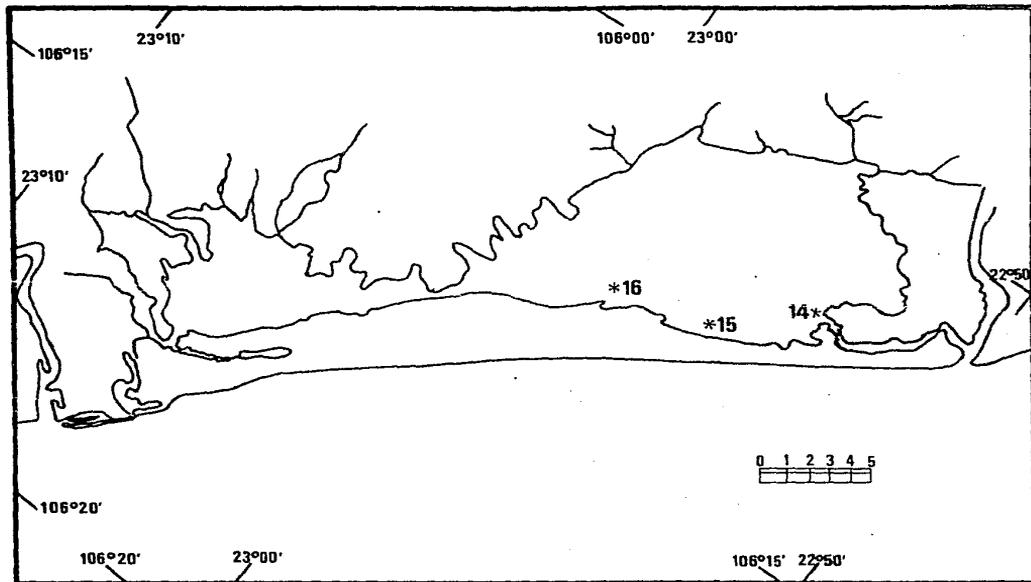


Fig.No 5.2. -SISTEMA LAGUNAR HUIZACHE-CAIMANERO.-Ubicación de las estaciones del segundo muestreo ( julio 1980 ).

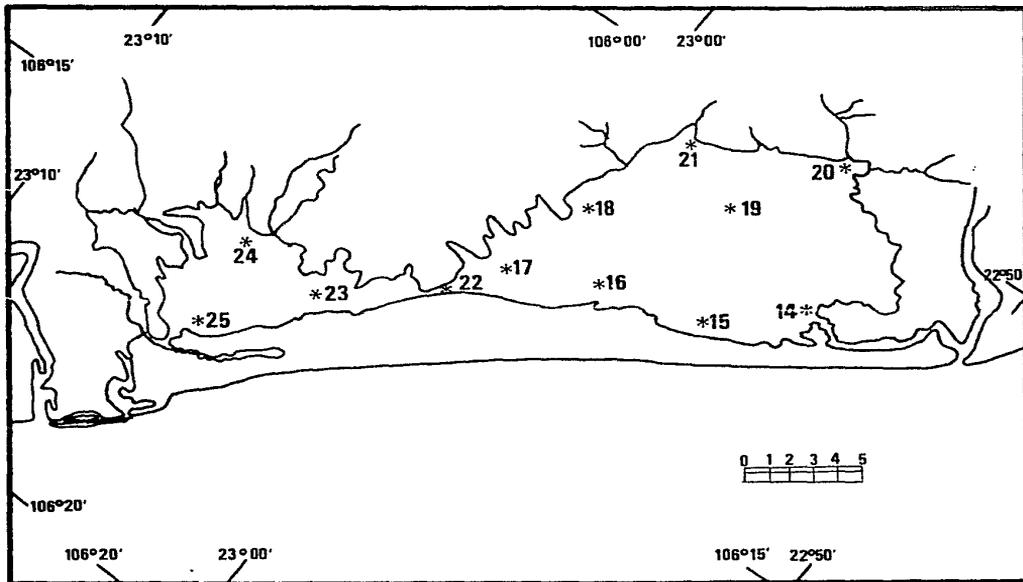


Fig.No.5.3. -SISTEMA LAGUNAR HUIZACHE-CAIMANERO.Ubicación de las estaciones del tercero(octubre 1980) y séptimo (octubre 1981) muestreos.

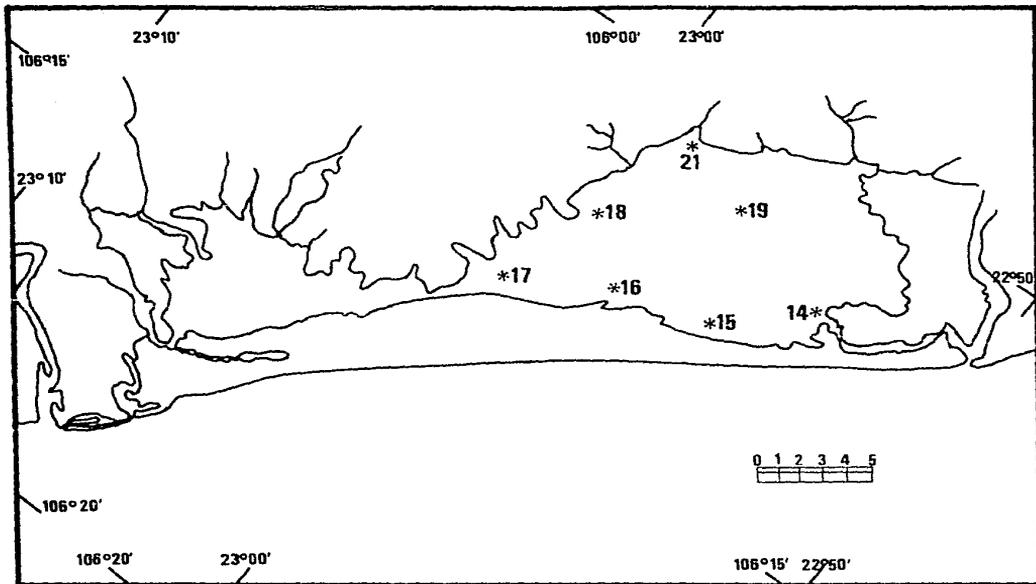


Fig.No.5.4. -SISTEMA LAGUNAR HUIZACHE-CAIMANERO.Ubicación de las estaciones del cuarto muestreo (enero 1981).

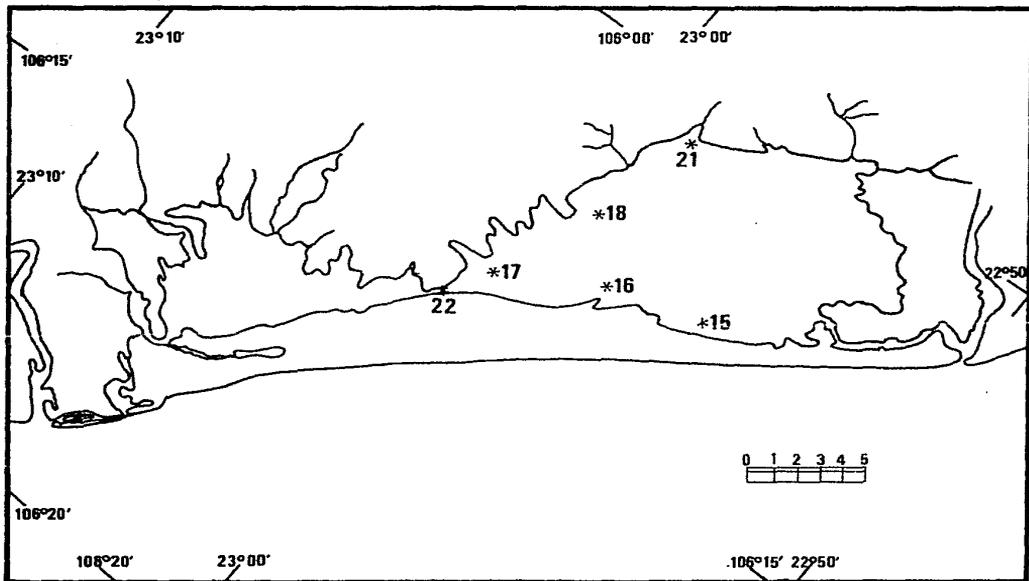


Fig.No 5.5. -SISTEMA LAGUNAR HUIZACHE-CAIMANERO.Ubicación de las estaciones del sexto muestreo (julio 1981).

vez tomada la muestra de sediment<sub>o</sub>, se depositaba dentro de un frasco de vidrio de boca ancha, el cual había sido preparado previamente como se indica en el punto 5.2.1, se sellaba con papel aluminio y tapa, se congelaba y se enviaba por avión a la Cd. de México, con destino al Instituto de Ciencias del Mar y Limnología en donde se procedía a su análisis.

## 5.2.-TRABAJO EN EL LABORATORIO

### 5.2.1.-Preparación del material

Conociendo la facilidad con que los hidrocarburos clorados se adsorben en los plásticos se tuvo especial cuidado en que todo el material en contacto con las muestras, en cualquier etapa del análisis, fuese de vidrio y que este estuviese perfectamente limpio y libre de cualquier contaminante.

Södergen<sup>(34)</sup> propuso un método a seguir en el lavado de material de vidrio requerido en la determinación de plaguicidas por medio de CLG con detector de captura de electrones, este método fué el que se siguió durante el desarrollo del presente trabajo y consiste en las siguientes etapas:

--enjuague del material con acetona

--lavado con solución de detergente, libre de fosfatos,

- a 50°C aproximadamente
- enjuague con agua potable caliente
- lavado con mezcla sulfo-crómica caliente
- enjuague con agua potable caliente
- enjuague con agua destilada
- enjuague con acetona q.p.
- secado en estufa, almacenar libre de polvo y enjuagar con hexano antes de usarlo

El hexano utilizado en el presente desarrollo experimental fué grado plaguicida, de las marcas comerciales J.T. Baker y Merck, cuya pureza se determinó en el cromatógrafo.

#### 5.2.2.-Procesamiento de la Muestra

Primeramente se le determinó, a cada muestra, el contenido de humedad para lo cual se tomaba una porción de la --- muestra original y era llevada a sequedad en estufa a 105°C correspondiendo la pérdida de peso al contenido de humedad.

El secado de las muestras se efectuó por liofilización, ya que es un método que permite extraer la humedad sin alterar las características de la muestra. Las muestras secas

se pulverizaron y pasaron a través de un tamíz de malla No.60.

La determinación de materia orgánica se realizó tratando una pequeña cantidad de sedimento con un volumen conocido de solución de dicromato de potasio 0.25N valorando, posteriormente el excedente de dicho oxidante con solución de -- sulfato ferroso 0.5N <sup>(36)</sup> .

Para la extracción de los plaguicidas organoclorados se tomaron 100g de cada muestra los cuales colocados en equipo Soxhlet con 200 ml de hexano, se sometían a reflujo durante cuatro horas llevando el extracto a un volumen final de 250ml. De esta solución se tomaban 25 ml para evaporarlos sobre cápsula de porcelana y así determinar el contenido de grasas presentes en la muestra.

La concentración del extracto se efectuó en un sistema Kuderma Danish hasta un volumen de 15 ml, aproximadamente. El concentrado así obtenido se llevaba hasta 2ml con ayuda de -- aire.

Para eliminar las grasas presentes en la muestra se utilizó alúmina activada a 800°C, deactivada antes de usarla -- con agua al 5% de su peso. Se consideró la relación de que por

cada 100 mg de grasa son necesarios 3g de alúmina.

Análisis cualitativos de las muestras demostraron la presencia de azufre. Para eliminarlo se utilizaron columnas empacadas con cobre metálico eluyendo el extracto con 10 ml de hexano , concentrando nuevamente a dos ml.

### 5.2.3.-Análisis Cromatográfico

En la determinación cuantitativa de los plaguicidas se utilizó un Cromatografo de Gases Varian modelo 2700 equipado con detector de captura de electrones de Ni<sup>63</sup> y acoplado a un integrador digital de la misma marca modelo CDS 111 y un graficador.

Las condiciones de operación del sistema fueron:

temperatura del inyector	245°C
temperatura de la columna	185°C
temperatura del detector	245°C
gas acarreador	N <sub>2</sub>
flujo del gas	46.5 ml/min

Para el análisis se utilizó una columna de vidrio de 1.98m de largo por 3mm de diámetro interior empacada con

Silicón DC-200 al 8% sobre Chromosorb W. Para empacar la columna al soporte se le adicionó la fase estacionaria disuelta en cloroformo, se recomienda utilizar 2ml de solvente por cada gramo de soporte para mejorar la dispersión de la fase líquida sobre el soporte; se mezclaron cuidadosamente, para evitar romper las partículas del soporte, y se removió lentamente hasta evaporación del solvente.

Para introducir el empaque dentro de la columna se colocó un tapón de fibra de vidrio en uno de los extremos de la columna y en el otro un pequeño embudo por el que se agregó lentamente el empaque, ayudados por un vibrador manual se recorrió el empaque hasta no dejar ningún espacio libre dentro de la columna; por último se retiró el embudo y se tapó el extremo con otro pequeño tapón de fibra de vidrio.

Las columnas para cromatografía deben ser acondicionadas por lo menos dos horas a 25°C arriba de la temperatura de trabajo, pero se debe cuidar que esta no exceda la temperatura máxima límite para la fase líquida. Para nuestros fines se acondicionó la columna durante un día a 250°C y con un flujo de 5 a 10 ml/min de nitrógeno.

El gas utilizado como fase móvil fué nitrógeno, mante

niéndose un flujo constante de 46.5ml/min. Para garantizar la pureza del gas, requerida para el buen funcionamiento del detector, se acoplaron dos filtros a la fuente de nitrógeno. El primero de sílica para eliminar la humedad y el segundo, de carbon, para eliminar cualquier contaminante contenido dentro del cilindro.

Los estándares utilizados en este trabajo fueron adquiridos en la casa Varian S.A.

La preparación de cada una de las soluciones estándares se realizó a partir de patrones, solución I, cuya concentración era de 1 mg de plaguicida por ml de hexano, de ésta se preparó la solución II por dilución: 1 : 50 para  $\alpha$  y  $\beta$  BHC 1 : 100 para  $\gamma$ -BHC y 1 : 10 para heptacloro, aldrín, heptacloro epóxido, endrín, dieldrín, DDE, TDE y DDT, para obtener concentraciones de 0.02, 0.01 y 0.1 mg/ml respectivamente.

De la solución II se hicieron tres diluciones sucesivas 1 : 10 hasta obtener la solución C, cuya concentración fué de : 20 ng/ml para  $\alpha$  y  $\beta$  BHC, 10 ng/ml para  $\gamma$ -BHC y de 100 ng/ml para el resto de los plaguicidas.

De la solución C, de cada plaguicida, se tomaron alícuotas de 7.5, 5.0, 2.5 y 1.0 ml que llevados a 10 ml produjeron

las soluciones D,E,F y G cuyas concentraciones fueron : 15. 10,5 y 2 ng/ml para  $\alpha$  y  $\beta$  BHC, de 10,7.5,5.0,2.5 y 1.0ng/ml para  $\gamma$ -BHC y de 75.0,50.0,25.0 y 10.0 ng/ml para los demás plaguicidas.

De cada estándar obtenido se inyectó 1  $\mu$ l, por lo menos tres veces, para obtener el área promedio, la tabla No. 6.9 resume las áreas promedio para cada uno de los plaguicidas en sus diferentes concentraciones e indica el índice de correlación de la curva, obtenida por mínimos cuadrados, dentro del rango de concentraciones trabajado.

Después de inyectar 1  $\mu$ l de la muestra se comparaban los tiempos de retención de los picos presentados por los componentes de dicha muestra con los tiempos de retención encontrados para cada uno de los plaguicidas cuantificados en este trabajo.

Una vez determinada la presencia de algún plaguicida-- en la muestra se procedía a cuantificar la concentración de éste; para ello se obtenía el área promedio del pico, por medio de tres inyecciones sucesivas de 1  $\mu$ l de la muestra, y con ayuda de la curva patrón correspondiente se obtenía la concentración de dicho plaguicida.

## RESULTADOS Y DISCUSION

### 6.1.-RESULTADOS

#### 6.1.1.-Descripción de las muestras

En las tablas No.6.1 a 6.7 se resumen : la profundidad de la columna de agua en el sitio de muestreo, las características de la muestra en el momento del mismo y el contenido de materia orgánica y humedad para cada muestra de sedimento.

#### 6.1.2.-Separación Cromatográfica

La figura No.6.1 muestra un cromatograma para la mezcla de plaguicidas, obtenido bajo las condiciones de operación de este trabajo, y donde los picos representan respecti-

Tabla No.-6.1.-CARACTERISTICAS DE LOS SEDIMENTOS COLECTADOS DURANTE  
EL PRIMER MUESTREO (abril 1980)

ESTACION	PROFUNDIDAD [ m ]	DESCRIPCION	% HUMEDAD	CONTENIDO % DE MATERIA ORGANICA
C-14	0.50	arcilla verde clara	46.42	1.2
C-15	0.60	arcilla verde clara	58.06	0.88
C-16	0.60	arcilla limosa verde clara	68.30	1.82
C-17	0.60	arcilla verde clara	51.75	1.25
C-18	0.30	arcilla verde claro	59.63	1.81
C-19	0.30	arcilla verde clara	63.08	1.59

Tabla No. 6.2-CARACTERISTICAS DE LOS SEDIMENTOS COLECTADOS DURANTE  
EL SEGUNDO MUESTREO (julio 1980)

ESTACION	PROFUNDIDAD [m]	DESCRIPCION	% HUMEDAD	CONTENIDO % DE MATERIA ORGANICA
C-14	0.40	arcilla limosa verde claro	31.90	0.643
C-15	0.40	arcilla verde clara	41.65	1.193
C-16	0.30	arcilla verde clara	40.73	1.035

Tabla No.6.3.-CARACTERISTICAS DE LOS SEDIMENTOS COLECTADOS DURANTE  
EL TERCER MUESTREO (octubre 1980)

ESTACION	PROFUNDIDAD [m]	DESCRIPCION	% HUMEDAD	CONTENIDO % DE MATERIA ORGANICA
C-14	2.4	lodo gris oscuro poco consolidado, con una <u>ca</u> pa negra	36.89	1.40
C-15	1.5	lodo gelatinoso gris oscuro	52.01	0.16
C-16	1.5	lodo arcilloso gris con abundantes restos de conchas	51.39	0.15
C-17	1.2	lodo arcilloso con <u>ca</u> pa superior negra y restos de materia orgánica	53.09	1.865
C-18	1.4	lodo arcilloso gris oscuro con restos de conchas	51.93	0.26
C-19	1.4	lodo arcilloso gris con restos de concha	63.44	1.6
C-20	0.5	lodo café de aspecto flocculento	40.04	0.76
C-21	0.9	lodo arcilloso gris con capa superior café con zonas negras, restos de materia orgánica	39.40	0.71

Tabla No.6.4.-CARACTERISTICAS DE LOS SEDIMENTOS COLECTADOS DURANTE  
EL CUARTO MUESTREO (enero 1981)

ESTACION	PROFUNDIDAD [m]	DESCRIPCION	% HUMEDAD	CONTENIDO % DE MATERIA ORGANICA
C-14	1.7	lodo consolidado con materia orgánica,gris	58.53	1.40
C-15	1.0	lodo poco consolidado gris obscuro con capa oxidada		2.32
C-16	0.70	lodo consolidado con materia orgánica,gris	54.85	1.70
C-17	0.50	lodo consolidado con materia orgánica,gris	50.80	1.412
C-18	1.0	lodo consolidado con materia orgánica,gris	63.31	1.67
C-19	1.0	lodo consolidado con materia orgánica,gris	41.66	1.80
C-21	0.50	lodo consolidado con materia orgánica,gris	41.72	1.10

Tabla No.6.5.-CARACTERISTICAS DE LOS SEDIMENTOS COLECTADOS DURANTE  
EL QUINTO MUESTREO (abril 1981)

ESTACION	PROFUNDIDAD [m]	DESCRIPCION
C-14	2.0	lodo negro poco consolidado
C-15	1.30	lodo gris muy oscuro poco consolidado
C-16	0.30	lodo compacto color gris oscuro con capa superficial café
C-17	0.60	arcilla verde clara
C-18	0.30	arcilla verde clara
C-19	0.30	arcilla verde clara

Tabla No.6.6.--CARACTERISTICAS DE LOS SEDIMENTOS COLECTADOS DURANTE  
EL SEXTO MUESTREO (julio 1981)

ESTACION	PROFUNDIDAD [m]	DESCRIPCION	S°/‰ COL.DE AGUA
C-15	1.0	arcilla de consistencia heterogénea	28
C-16	1.0	lodo muy consolidado con olor a sulfuros	41
C-17	1.0	lodo muy consolidado con olor a sulfuros	45
C-18	1.0	lodo muy consolidado con materia orgánica	40
C-21	0.6	lodo medianamente consolidado con olor muy desagradable	25
C-22	0.4	lodo bien consolidado color gris	50

Tabla No.6.7.-CARACTERISTICAS DE LOS SEDIMENTOS COLECTADOS DURANTE  
EL SEPTIMO MUESTREO (octubre 1981)

ESTACION	PROFUNDIDAD [m]	DESCRIPCION
C-14	1.0	lodo con capa negra superficial
C-16	1.3	lodo poco consolidado color gris oscuro
C-17	2.1	lodo poco consolidado color gris oscuro
C-18	2.2	lodo con capa negra superficial
C-19	1.2	lodo arcilloso color gris oscuro
H-23	1.0	lodo arcilloso color gris
H-24	0.9	lodo arcilloso color gris
H-25	1.0	lodo arcilloso color gris

vamente a :  $\alpha$ -BHC,  $\beta$ -BHC,  $\gamma$ -BHC, Heptacloro, Aldrín, Heptacloro epóxido, DDE, Dieldrín, Endrín, TDE y DDT cuyos tiempos de retención se indican en la tabla No.6.8.

La tabla No.6.9 resume las áreas promedio obtenidas para cada una de las soluciones estándares de plaguicidas preparadas :

Plaguicidas	Tiempo de Retención(min)
1.- $\alpha$ -BHC	3.15
2.- $\beta$ -BHC	3.40
3.- $\gamma$ -BHC	3.78
4.-Heptacloro	6.38
5.-Aldrín	8.07
6.-Heptacloro epóxido	10.06
7.-DDE	13.16
8.-Dieldrín	14.90
9.-Endrín	16.68
10.-TDE	19.35
11.-DDT	25.86

Tabla No.6.8.-Tiempos de Retención

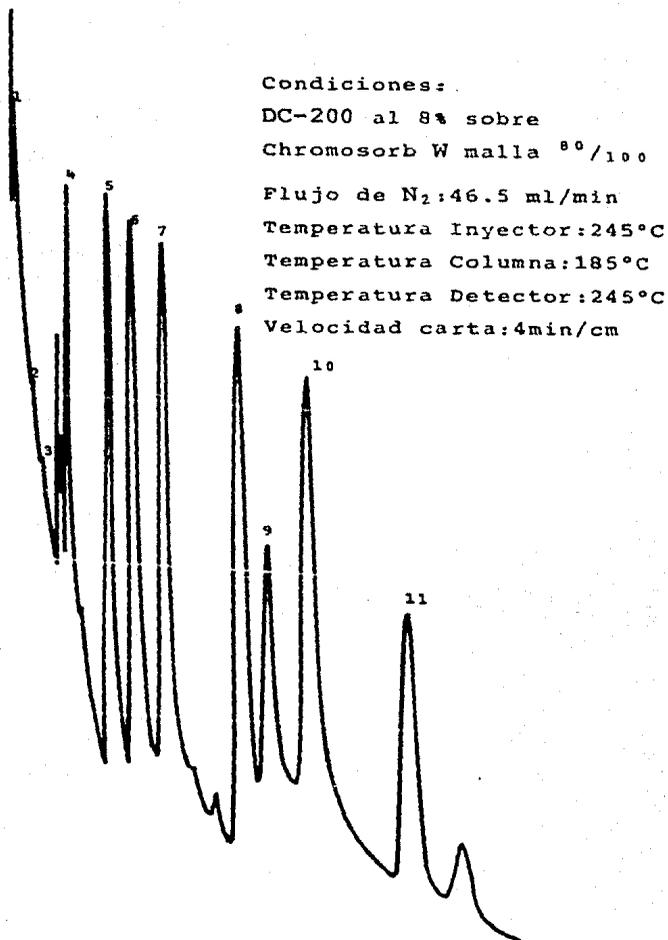


Fig.No. 5.1.- CROMATOGRAMA DE LA MEZCLA DE PLAGUICIDAS ORGANOCORADOS ESTUDIADOS

Tabla No.6.9.-Areas promedio de las diferentes soluciones estándares de plaguicidas en unidades del Integrador Varian CDS-111

solución plaguicida	C	D	E	F	G	r
α-BHC	591 634	439 591	315 368	182 586	80 612	0.999
β-BHC	406 256	361652	224 990	122 910	46 282	0.989
γ-BHC	1 379 861	1 117 764	763 292	353 789	157 986	0.997
Heptacloro	1 787 950	1 451 101	853 579	438 583	208 421	0.996
Aldrín	2 398 992	1 811 288	1 230 829	640 580	250 226	0.999
Heptacloro epóxido	2 657 429	2 191 738	1 357 226	700 050	290 870	0.996
DDE	1 383 296	998 472	663 648	326 814	156 464	0.999
Dieldrín	2 839 053	2 150 784	1 461 943	744 760	309 381	0.999
Endrín	1 569 131	1 202 240	778 819	359 336	140 913	0.999
TDE	1 834 749	1 416 792	932 046	479 104	160 645	0.999
DDT	1 201 747	890 391	594 253	275 656	114174	0.999

### 6.1.3.-Concentración de plaguicidas en las muestras

En las tablas No.6.10 a 6.16 se resumen las concentraciones de plaguicidas, expresadas en  $\mu\text{g}/\text{Kg}$  en base seca de - sedimento, para cada una de las estaciones muestreadas en los siete viajes efectuados.

### 6.2.- DISCUSION

Dada la gran dependencia de la zona de estudio del ciclo anual precipitación-evaporación se presentaron dificultades prácticas en la toma de muestras, ya que la laguna de Huizache se encuentra seca de marzo a junio, mientras que la de Caimanero presenta un descenso en el nivel de la columna de agua hasta 46 cm, en el mismo período.

El sistema lagunar Huizache-Caimanero se caracteriza en época de sequía por un gran incremento en la salinidad de bido, primordialmente, a la elevada evaporación de la zona <sup>(30)</sup>.

En julio, al empezar la época de lluvias, las lagunas se van llenando por un doble efecto : el aporte de los ríos Presidio y Baluarte y la alta precipitación de la zona.

Tabla No.6.10 -CONCENTRACION DE HIDROCARBUROS ORGANOCOLORADOS EN  
 SEDIMENTOS [ $\mu\text{g}/\text{Kg}$  base seca] CORRESPONDIENTES  
 AL PRIMER MUESTREO ( abril 1980)

ESTACION	BHC total	HEPTACLORO	ALDRIN	HEPTACLORO EPOXIDO	DIELDRIN	ENDRIN	DDT total
C-14	0.42	-	-	0.32	-	-	0.91
C-15	T	-	-	-	0.05	-	0.28
C-16	-	-	-	-	0.05	-	0.10
C-17	0.55	-	1.04	0.58	0.27	-	-
C-18	-	-	-	T	0.03	-	0.10
C-19	-	-	-	-	0.11	-	-

Tabla No.6.11.--CONCENTRACION DE HIDROCARBUROS ORGANOCLORADOS EN  
 SEDIMENTOS [  $\mu\text{g}/\text{Kg}$  base seca] CORRESPONDIENTES  
 AL SEGUNDO MUESTREO (julio 1980)

ESTACION	BHC total	HEPTACLORO	ALDRIN	HEPTACLORO EPOXIDO	DIELDRIN	ENDRIN	DDT total
C-14	2.532	3.03	-	-	-	-	-
C-15	0.69	2.03	-	-	-	-	5.1
C-16	2.13	5.58	-	-	-	-	-

Tabla No.6.12.-CONCENTRACION DE HIDROCARBUROS ORGANOCOLORADOS EN  
 SEDIAMENTOS [ $\mu\text{g}/\text{Kg}$  base seca] CORRESPONDIENTES  
 AL TERCER MUESTREO ( octubre 1980)

ESTACION	BHC total	HEPTACLORO	ALDRIN	HEPTACLORO EPOXIDO	DIELDRIN	ENDRIN	DDT total
C-14	3.45	3.58	-	1.59	-	-	5.08
C-15	4.24	15.94	-	2.36	-	-	23.07
C-16	3.11	1.72	-	-	-	-	-
C-17	1.02	-	-	-	-	-	-
C-18	-	-	-	-	-	-	-
C-19	-	-	-	-	-	-	-
C-20	3.16	0.345	-	-	-	-	2.49
C-21	0.19	0.509	0.62	-	-	-	2.20
C-22	2.55	2.81	1.73	-	-	-	-

Tabla No.6.13.-CONCENTRACION DE HIDROCARBUROS ORGANOCOLORADOS EN  
 SEDIMENTOS [ $\mu\text{g}/\text{Kg}$  base seca] CORRESPONDIENTES  
 AL TERCER MUESTREO ( octubre 1980) [continuación]

ESTACION	BHC total	HEPTACLORO	ALDRIN	HEPTACLORO EPOXIDO	DIELDRIN	ENDRIN	DDT total
H-23	4.69	4.159	1.19	0.17	-	1.37	11.12
H-24	0.58	-	-	-	-	-	2.25

Tabla No.6.14.--CONCENTRACION DE HIDROCARBUROS ORGANOCCLORADOS EN  
 SEDIAMENTOS [ $\mu\text{g}/\text{kg}$  base seca] CORRESPONDIENTES  
 AL CUARTO MUESTREO ( enero 1981)

ESTACION	BHC total	HEPTACLORO	ALDRIN	HEPTACLORO EPOXIDO	DIELDRIN	ENDRIN	DDT total
C-14	0.81	-	-	-	-	-	-
C-15	0.513	-	-	-	-	-	-
C-16	0.824	-	-	-	-	-	-
C-17	4.23	3.49	-	-	-	-	3.89
C-18	0.69	-	-	-	-	-	-
C-19	-	-	-	-	-	-	-
C-21	0.86	2.67	-	-	-	-	-

Tabla No.6.15.--CONCENTRACION DE HIDROCARBUROS ORGANOCOLORADOS EN  
 SEDIEMENTOS [ $\mu\text{g}/\text{Kg}$  base seca] CORRESPONDIENTES  
 AL QUINTO MUESTREO (abril 1981)

ESTACION	BHC total	HEPTACLORO	ALDRIN	HEPTACLORO EPOXIDO	DIELDRIN	ENDRIN	DDT total
C-14	1.97	1.99	-	-	-	-	5.63
C-15	2.07	-	0.44	-	-	-	3.03
C-16	0.505	-	0.39	-	-	-	-
C-17	2.669	-	3.53	-	-	-	1.67
C-18	2.494	-	-	-	-	-	6.00
C-19	3.00	4.1	3.676	3.74	-	-	3.18

Tabla No.6.16.-CONCENTRACION DE HIDROCARBUROS ORGANOCOLORADOS EN  
 SEDIMENTOS [ $\mu\text{g}/\text{Kg}$  base seca] CORRESPONDIENTES  
 AL SEXTO MUESTREO (julio 1981)

ESTACION	BHC total	HEPTACLORO	ALDRIN	HEPTACLORO EPOXIDO	DIELDRIN	ENDRIN	DDT total
C-15	3.894	5.39	1.50	4.46	-	-	26.41
C-16	3.281	18.19	3.77	8.76	-	-	11.82
C-17	2.56	1.456	-	2.24	-	-	-
C-18	5.088	4.734	3.43	7.42	-	0.736	3.413
C-21	-	-	-	1.61	-	-	1.46
C-22	-	-	-	-	-	-	18.80

Tabla No.6.17.-CONCENTRACION DE HIDROCARBUROS ORGANOCOLORADOS EN  
 SEDIEMTOS [ $\mu\text{g}/\text{Kg}$  base seca] CORRESPONDIENTES  
 AL SEPTIMO MUESTREO ( octubre 1981)

ESTACION	BHC total	HEPTACLORO	ALDRIN	HEPTACLORO EPOXIDO	DIELDRIN	ENDRIN	DDT total
C-14	0.865	-	0.07	-	-	-	-
C-16	2.39	2.69	1.85	2.98	-	3.12	7.89
C-17	0.71	-	2.43	-	-	-	-
C-18	2.26	5.07	3.78	-	-	-	5.72
C-19	2.344	2.95	5.92	2.42	-	-	1.68
H-23	1.99	1.195	1.05	-	-	-	1.86
H-24	0.185	0.65	-	-	-	-	-
H-25	2.797	-	6.94	-	-	6.28	3.51

Aparentemente, el análisis de los datos obtenidos refleja que en el sistema lagunar Huizache-Caimanero la dinámica del mismo es determinante en la distribución y concentración de los plaguicidas organoclorados.

Las concentraciones más altas en  $\mu\text{g}$  de plaguicida por Kg de sedimento en base seca fueron para BHC<sub>t</sub> 5.08 en la estación C-18 en julio de 1981, correspondiente al sexto muestreo, para heptacloro 18.19 en C-16 (julio de 1981), para Aldrín 6.94 en H-25 (octubre de 1981), Heptacloro epóxido 8.76 en C-16 (enero de 1981), Endrín 6.28 en H-25 (octubre de 1981) Dieldrín 0.27 en C-17 (enero de 1981) y DDT<sub>t</sub> 26.41 en C-15 -- (julio de 1981). De acuerdo a esto se observa que se presenta una tendencia general de mayor concentración en el mes de julio y en las estaciones C-15 a C-18.

La estación C-14, localizada frente a la desembocadura del canal que comunica al río Baluarte con el sistema y que por lo tanto tiene una corriente mayor que la de los demás puntos del sistema<sup>(31)</sup>, presenta las mayores concentraciones de plaguicidas en el tercer muestreo, correspondiente a octubre de 1980, sin embargo por carecer de muestra del sexto viaje, julio de 1981, no es posible establecer un perfil completo de concentración total de plaguicidas en función del tiempo.

La estación C-15 presenta altura variable en el nivel de la columna de agua, ya que va de 1.5 m a 0.4 m, y se localiza al noroeste de la desembocadura del río Baluarte donde, aparentemente, el efecto de las corrientes de agua es menor, por lo que se supone que la alta concentración de los plaguicidas no solo se debe al depósito de los materiales acarreados por el río sino también al efecto de precipitación, pues de acuerdo a Peterle <sup>(36)</sup> los plaguicidas persistentes se transportan fácilmente a través del aire. En la figura No.6.2 se puede apreciar claramente la relación concentración total de plaguicida en función de la época del año.

En el caso de la estación C-16 se observa un comportamiento muy similar al de la estación C-15, presentando máximos de concentración total de plaguicida de 4.83, 45.86 y -- 20.92  $\mu\text{g}/\text{Kg}$  de sedimento base seca en junio de 1980, junio de 1981 y octubre del mismo año respectivamente.

Para la estación C-17, aunque se dispone de sies muestras, ninguno de los plaguicidas determinados sigue un comportamiento similar entre sí.

En la estación C-18 se observa que en julio de 1981 -- la concentración de BHC, heptacloro, aldrín y  $\text{DDT}_t$  se incrementa sensiblemente y que la concentración de  $\text{DDT}_t$  varía muy poco de enero a octubre del mismo año.

Las estaciones C-19 a C-25 no nos proporcionan información sobre la dinámica de distribución de los plaguicidas organoclorados en el sistema porque, como ya se mencionó, la dependencia del ciclo evaporación-precipitación impidió cubrir la superficie total de las lagunas en todos los muestreos.

Por todo lo anterior se deduce que la estación C-15 es la que presenta más claramente la evolución del ciclo anual con respecto a la distribución de plaguicidas en los sedimentos del sistema. En la figura No.6.2 se puede apreciar al perfil de concentración de plaguicidas totales en función del tiempo para esta estación, en la figura se observa que la mayor concentración de plaguicidas corresponde a octubre de 1980 y a julio de 1981.

Dada la estrecha vinculación química que existe entre el aldrín y el dieldrín se esperaba encontrar alguna relación entre la presencia de ambos lo cual no fue posible, ya que de las dieciocho muestras que presentaron aldrín solo una tenía dieldrín y cuatro endrín, que es esteroisómero del anterior.

Con fundamento en la característica lipofílica de los plaguicidas organoclorados se trató de establecer una relación entre el contenido de materia orgánica y la concentración de éstos en las muestras. La figura No.6.3 muestra --

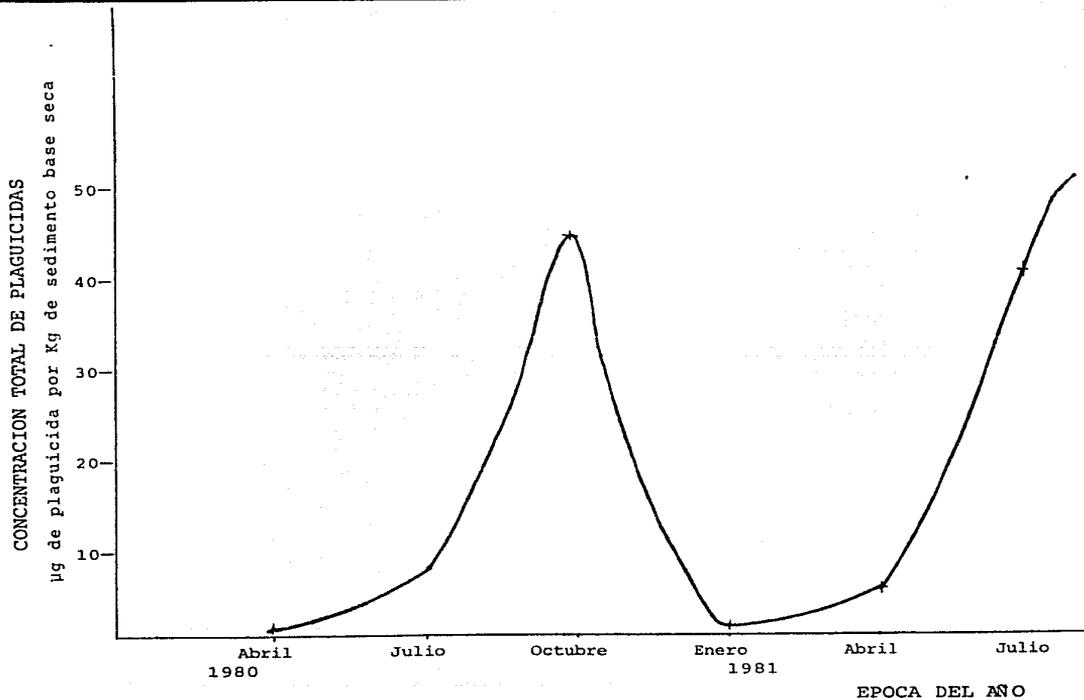


Fig.No.6.2.-Relación : concentración total de plaguicidas en función de la época del año.

la imposibilidad de establecer dicha relación de un modo concluyente ya que por ejemplo : para la estación C-15 en octubre de 1980 se tiene 0.16% de materia orgánica con una concentración total de organoclorados de 45.61 µg/Kg de sedimento en base seca, mientras que para la misma C-15, en enero de 1981 se tienen 2.32% de materia orgánica con 0.531 µg de plaguicida por Kg de sedimento en base seca.

Sólo en algunos casos, como se muestra en la figura No. 6.3, se sigue el criterio de afinidad de hidrocarburos clorados hacia la materia orgánica, específicamente a las grasas. De lo anterior se deduce que para lograr obtener una relación de este tipo es recomendable considerar otros factores imperantes en el sistema lagunar tales como; actividad biológica, especies dominantes en cada época del año y posibles contaminaciones por los aportes de los ríos.

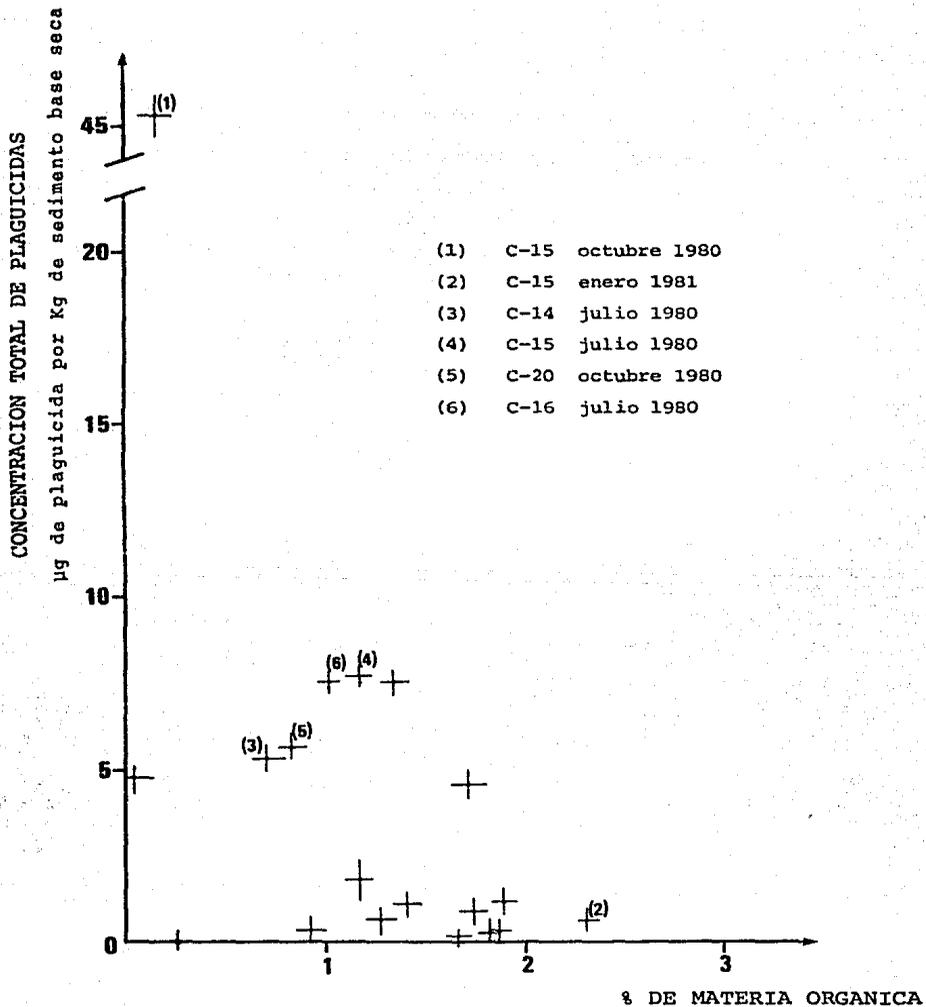


Fig.No.6.3.-% de Materia Orgánica contra Concentración total de plaguicidas.

## CONCLUSIONES

- Los plaguicidas organoclorados detectados en este trabajo fueron : los isómeros  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$  del del hexaclorociclohexano (BHC), heptacloro, aldrín, heptacloro epóxido, dieldrín, endrín, TDE, DDE y DDT.

-El DDT<sub>t</sub> reportado se detectó como p,p'-DDT en quince muestras, como TDE en dieciocho y solo en tres muestras como DDE.

-Los hexaclorociclohexanos se detectaron en treinta y ocho muestras de las cuales veintitres presentaron el isómero  $\gamma$  que es altamente tóxico.

-El sistema lagunar Huizache-Caimanero está fuertemente influenciado ciclo anual evaporación-precipitación ,

lo que ayuda a que la mayor concentración de plaguicidas organoclorados se presente durante los meses de lluvias de acuerdo a lo expuesto por Peterle<sup>(36)</sup>.

-La concentración de los plaguicidas organoclorados detectados en los sedimentos del sistema lagunar Huizache-Caimanero puede asociarse directamente al transporte de éstos por vía aérea y al promedio de precipitación anual de la zona.

-No se encontró relación entre las muestras que presentaron aldrín, endrín y dieldrín.

-No fué posible establecer una relación entre el contenido de materia orgánica y la concentración de plaguicidas presentes en las muestras.

-En general, los niveles de plaguicidas detectados en el área de estudio están por debajo de los valores reportados en la literatura.

-Comparando los resultados del presente trabajo con los reportados para el sistema lagunar Yavaros-Moroncarit<sup>(3)</sup> puede inferirse que la concentración de plaguicidas en los sedimentos es mayor en un sistema dominado por ciclos evaporación---precipitación que en un sistema con aportes agrícolas directos con influencia marina.

- En este trabajo se demuestra la gran aplicación de la cromatografía gas-líquido en el análisis cuantitativo de contaminantes orgánicos en cualquiera de los componentes de un ecosistema, en nuestro caso, en los sedimentos de un sistema lagunar.

-Es también importante resaltar el valor del detector de captura de electrones en el análisis cuantitativo por cromatografía gas-líquido, de plaguicidas organoclorados.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- García, Ma. E. Revista del Consumidor. 101, jul. México 1985.
- 2.- Gran Diccionario de la Lengua Española. V, Ed. Patria México, 1983.
- 3.- Alarcón, C. R. Determinación de Pesticidas Organoclorados en la laguna de Yavaros Moroncarit, Son. Fac. de Química. UNAM. México, 1984.
- 4.- Fear, D. E. H. Chemistry of the Pesticides. D. Van Nostrand Ed. 3th. ed. New York, 1975.
- 5.- Hill, J. R. and Wright, S. J. L. Editors. Pesticides Microbiology. Academic Press Ed. USA, 1978.
- 6.- Williams, C. Scient. Am., jul., 1967.
- 7.- ¿Qué es un Plaguicida? Inst. Nal. de Inv. Rec. Biot. Xalapa, 1982.
- 8.- Cremlyn, R. Pesticides. Preparation and Mode of Action. John Wiley Ed. England, 1980.
- 9.- INDEXMERCK. Merck and Co. Inc. Ed. 9th ed. USA, 1976.

- 10.- Meltcalf, R.L. Organic Insecticides, Their Chemistry and Mode of Action. Interscience Pub. Ed. New York, 1955.
- 11.- Woodwell, M.G. Scient. Am., may., 1967.
- 12.- Guzmán, L.E. Determinación de insecticidas organoclorados en leche materna. Fac. de Química, UNAM México, 1978.
- 13.- Dicks, G.J. and Nichols, P.V. Gas Chromatography in Food Analysis. Butter Words Ed. England, 1976.
- 14.- Ong, E.R. Chemistry and use of Pesticides. Reinhold Publishers Ed. 2th. ed. England, 1965.
- 15.- Research Branch Agriculture. Guide to the Chemicals used in crop protection. Publication 1093 Canada, 1973.
- 16.- Canceco, G.S. Importancia socioeconómica del empleo de plaguicidas en México. Fac. de Química, UNAM México, 1974.
- 17.- Dale, W.E. and Quinby, E.G. Science. 142, 1963.
- 18.- Tabor, E.C. Trans. N.Y. Acad. Sci. 28, 5, 1969.
- 19.- Van Buskirk, R.G. Farm. Chemicals. jul. 1969.
- 20.- Wurster, F.C. Bioscience. 19, 1969.
- 21.- Laycock, G. Audubon. jul. 1969.

- 22.- Grob, R.L. Editor. Modern Practice of Gas Chromatography. Jhon Wiley and Sons Ed. USA, 1977.
- 23.- McNair, H. Cromatografía de Gases. Sec. Gral. de los Estados Americanos. Serie de Química. Monografía No. 23. Washington, D.C. 1981.
- 24.- McNair, H. and Bonelli, E. Basic Gas Chromatography Varian Aerograph. 5th. ed. USA, 1969.
- 25.- Dicks, G.J. and Nichols, P.V. Gas Chromatography in Food Analysis. Buther Words Ed. England, 1976.
- 26.- Brawn, R.L. Scient. Am. sep., 1970.
- 27.- Faust, S. Clin. Pharmacol. and Therap. 5. 1964.
- 28.- Burdick, G.E. et all. Transac. of the Am. Fish. Soc. 93, april, 1964.
- 29.- Brown, A.W.K. Ecology of Pesticides. John Wiley and Sons Ed. USA, 1978.
- 30.- Ayala, C.A. and Phleger, B.F. An. Inst. Biol. UNAM. Ser. Ciencias del Mar y Limnol. 1. 1972.
- 31.- Ortega, S.A. and Stephenson, R.R. Some aspects of the Hydrochemistry of the Yavaros and Huizache-Caimanero Lagon Complex in North-West Mexico. Cent. Cienc. del Mar y Limnol. UNAM. México, 1976.
- 32.- Olivárez, M.Ma.G. Estudio parcial de la vegetación sumergida en la laguna Caimanero y el marisma Huizache, Sin. Fac. Ciencias, UNAM. México, 1978.

- 33.- Tapia y Castro, R.C. Estudio químico preliminar de tres vegetales de la laguna de Yavaros, Songra, y Huizache-Caimanero, Sinaloa. Fac. Ciencias. UNAM .México, 1972.
- 34.- Sodergen, A.R. Bull. Environ. Contam. Toxicol. 10 , 116, 1973.
- 35.- Gaudette, H.E. and Flegth, W.R. Sed. Petrol. 44 , 1974.
- 36.- Peterle, T. Jr. Nature , 224 , 218 , 1969.