



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

**CONTRIBUCION AL ESTUDIO DE LOS METODOS
ANALITICOS RECIENTES APLICADOS A LA
DETERMINACION DE LOS
CONTAMINANTES AMBIENTALES**

MONOGRAFIA

Que para obtener el título de
INGENIERO QUIMICO

Presenta

JOSE ISABEL GARCIA GARCIA

México, D. F.

1977



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.

Tesis 1977
AÑO m.t. 150 158
FECHA _____
PROF. _____
S. _____



PRESIDENTE OTHON CANALES VALVERDE

VOCAL JORGE MENCARINI PENICHE

Jurado asignado originalmente según el tema. SECRETARIO ALBERTO DE LA FUENTE ZUNO

1er. SUPLENTE RODOLFO SAMANO IBÁÑEZ

2do. SUPLENTE ENRIQUE FUENTES CACERES

Sitio donde se desarrolló el tema: U N A M

Nombre del sustentante

: *Jose I. Garcia*
° JOSE ISABEL GARCIA GARCIA

Nombre del asesor del tema

: *O. Canales*
OTHON CANALES VALVERDE

" TODA LUNA, TODO AÑO
TODO DIA , TODO VIENTO
CAMINA Y PASA TAMBIEN
TAMBIEN TODA SANGRE
LLEGA AL LUGAR
DE SU QUIETUD . "

(Chilam Balam) .

DEDICATORIAS

Un profundo agradecimiento a los Profesores:

Ing. Quim. OTHON CANALES VALVERDE y al
Quim. JULIO TERAN ZAVALETA por
su valiosa colaboración en la realización
de este trabajo .

A mi hijita IONA BLANCHE ,

mi esposa CLAUDINE

mis padres y suegros :

JOSE ISABEL y Ma. ESTELA

RENE y HERMINIA ANSERMET.

INDICE DE MATERIAS

Pág.

CAPITULO I : Aspectos Generales sobre el Comportamiento de los Contaminantes .

I.1.	Problemas Generales de la Contaminación	1
I.2.	El Análisis de Trazas en el Estudio Toxicológico del Ambiente .	10
I.3.	La Ecología Cuántica y la Geoquímica .	14

CAPITULO II : Análisis Instrumental de Trazas en el Ambiente .

2.1 .	Definición de Trazas .	20
2.2 .	Importancia de los Elementos de Trazas.	21
2.3.	Métodos de Determinación de los Elementos .	21
2.4 .	Forma Química de un elemento .	23
2.5.	Análisis de Multielementos .	23
2.6.	Las Contaminaciones .	24
2.7 .	Pérdidas del Material a analizar.	25
2.8.	Estudio Comparativo de la Sensibilidad de Algunos Métodos de Análisis .	26

CAPITULO III : Métodos Analíticos de mayor utilización en la Determinación de los Contaminantes.

3.1.	La Absorción Atómica .	33
3.2.	Los Métodos Electroquímicos .	38
3.3.	Los Métodos Radioquímicos .	

CAPITULO IV : El Análisis por Activación Nuclear en la Química del Ambiente. 55

4.1.	Instrumentación	56
4.2.	Procedimientos Analíticos	60
4.3.	Precisión y Sensibilidad .	62

CAPITULO V : Procesos Químicos y modelos de las Aguas Naturales aplicados a los problemas de la Contaminación Ambiental.

5.1.	La Química Acuática .	69
5.2.	La formación de los modelos acuáticos y la regla de las fases de Gibbs .	71
5.2.1.	Modelos Lacustres	74
5.2.2.	Los modelos Oceanicos	79
5.2.3.	Modelos de Flujo Continuo	91
5.2.4.	Modelos Cerrados	102

CAPITULO VI : Toxicidad debido a la presencia
no voluntaria de una sustancia
química .

6.1.	Radioactividad en los Alimentos	113
6.2.	Los metales pesados	116
6.3.	Los tóxicos orgánicos en Alimenta- ción	120
6.4.	Residuos de Tecnología	121
6.5.	Residuos de Tratamientos Antiparasi- tarios	123

CAPITULO VII : Consideraciones Generales sobre la -
Investigación de los Pesticidas en
los alimentos .

7.1.	Pesticidas Clorados	127
7.2.	Pesticidas fosforados	128
7.3.	Fungicidas	129
7.4.	Pesticidas Clorados en Matserias grasas .	131
7.5.	Confirmación de resultados por Cromatografía gaseosa.	132
7.6.	Los herbicidas.	134
7.7.	Análisis de los Metales Tóxicos, referencias .	136

CAPITULO VIII : I identificación de las sustancias
Tóxicas en el Medio Ambiente.

8.1.	Metales Pesados	143
8.2.	Nitrosaminas	152
8.3.	Hidrocarburos Aromáticos	154
8.4.	Bifenilos Clorados	156
8.5.	Ozono y PAN	157
8.6.	Clorodioxinas	159
CONCLUSIONES		160
BIBLIOGRAFIA		161

I N T R O D U C C I O N

El estudio de nuestro ambiente y la lucha contra la contaminación representan actualmente dos problemas a los cuales la sociedad de hoy en día tiene que enfrentarse. Dentro de este contexto, la polución ambiental representa una amenaza para el gran sistema ecológico que es el mundo en que vivimos.

Es por esta razón, que el presente trabajo tratará de enfocar la importancia de los métodos analíticos en el estudio del ambiente. La Química Analítica estudia las propiedades de las partículas en los diferentes medios (agua, aire - suelos), su evolución, su detección y su cuantificación; interviniendo de una manera preponderante con la Bioquímica y la Geoquímica en el estudio y control de los agentes contaminantes.

El objetivo primordial de éste trabajo es de formar un panorama global de los diferentes problemas que se presentan al atacar y controlar los parametros físicos, químicos y biológicos de los contaminantes en el medio ambiente .

CAPITULO I

ASPECTOS GENERALES SOBRE EL COMPORTAMIENTO DE LOS CONTAMINANTES
Y SU REPERCUSSION EN EL AMBIENTE .

- I Problemas generales de la contaminación ambiental .
- II El análisis de trazas en los estudios toxicológicos del ambiente .
- III La Ecología Cuántica y la Geoquímica .

CAPITULO PRIMEROASPECTOS GENERALES SOBRE EL COMPORTAMIENTO DE LOS CONTAMINANTES
Y SU REPERCUSION EN LOS DIFERENTES MEDIOS DEL AMBIENTE;I.1 . PROBLEMAS GENERALES EN LA CONTAMINACION AMBIENTAL

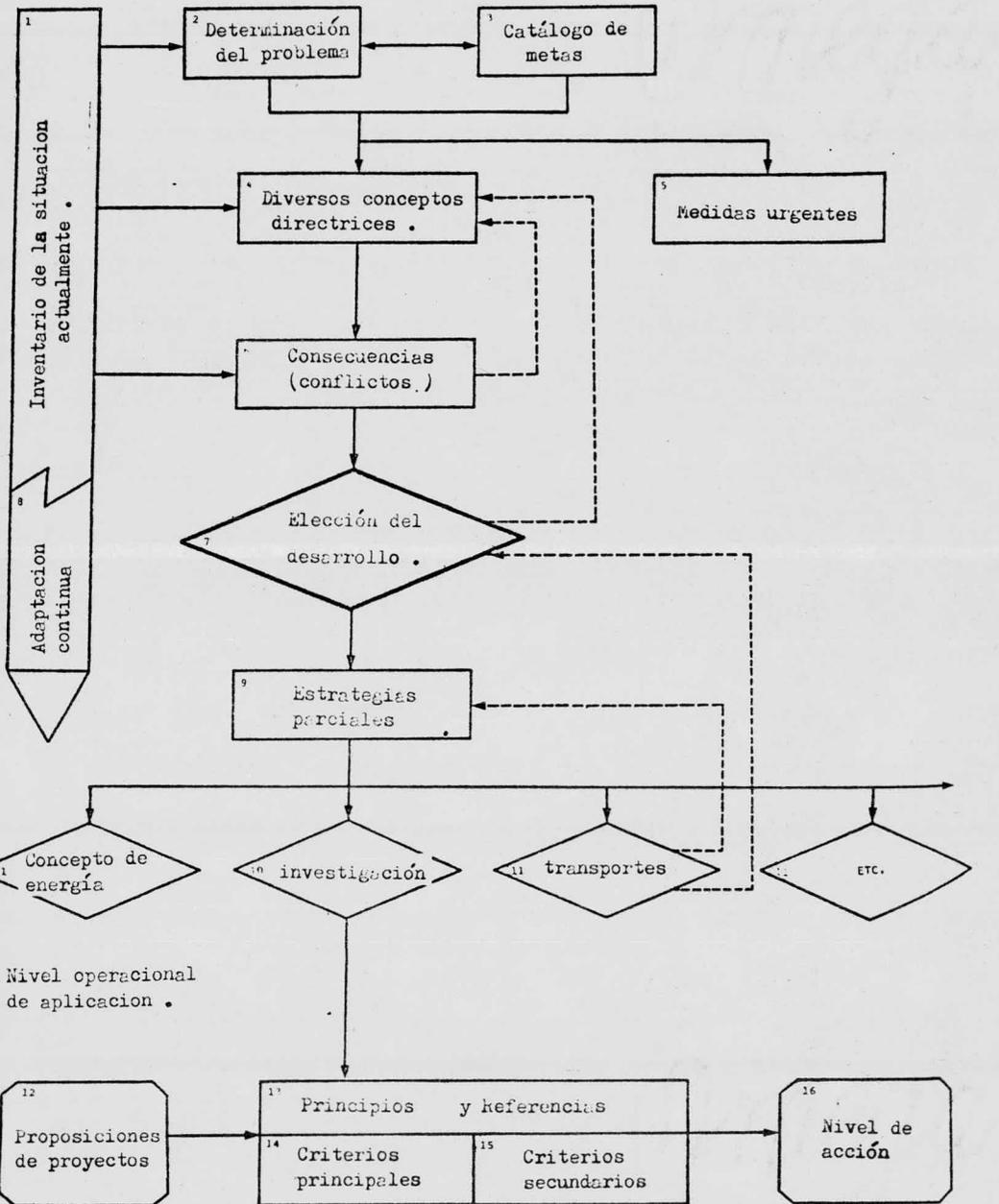
La Calidad Ambiental es un concepto que se utiliza — frecuentemente con el fin de designar una serie de factores que se desarrollan dentro de la política de la investigación científica en el campo de los contaminantes .

Al observar el medio ambiente que nos rodea, podemos constatar los efectos nocivos de los contaminantes en el Hombre, la flora y la fauna. Citemos por ejemplo el síndrome de Minamata producido por el Hg que hizo su aparición en 1953 en el Japón , los efectos locales de la niebla londinense (1952) , y muchos otros casos reportados en la literatura que han sido los causantes de pérdidas tanto desde el punto de vista material como de vidas humanas .

Podemos mencionar a la vez los efectos locales producidos por la acumulación de fertilizantes en los terrenos de cultivo , en los ríos y lagos de agua dulce, el transporte y dispersión de los pesticidas como el DDE ó el PCB en la atmósfera , los efectos carcinógenos, mutagénicos y teratogénicos de varias sustancias tales como: metales pesados, nitrosaminas, hidrocarburos aromáticos policíclicos, ozono, organofosfatos, derivados clorados y la presencia de contaminantes radioactivos.

FIGURA I

DIAGRAMA DE FLUJO PARA LOS PROBLEMAS AMBIENTALES



SIMBOLOS

Estudios

Decisiones

Alimentación

Ante tal situación, considerando los patrones de la — productividad en los que se basa el desarrollo de nuestra civilización; es necesario establecer una política de investigación que nos permita — evaluar los medios de control, concebidos primeramente bajo la forma de conceptos indicadores de los fenómenos de causa-efecto en lo que concierne a los problemas de la contaminación ambiental.

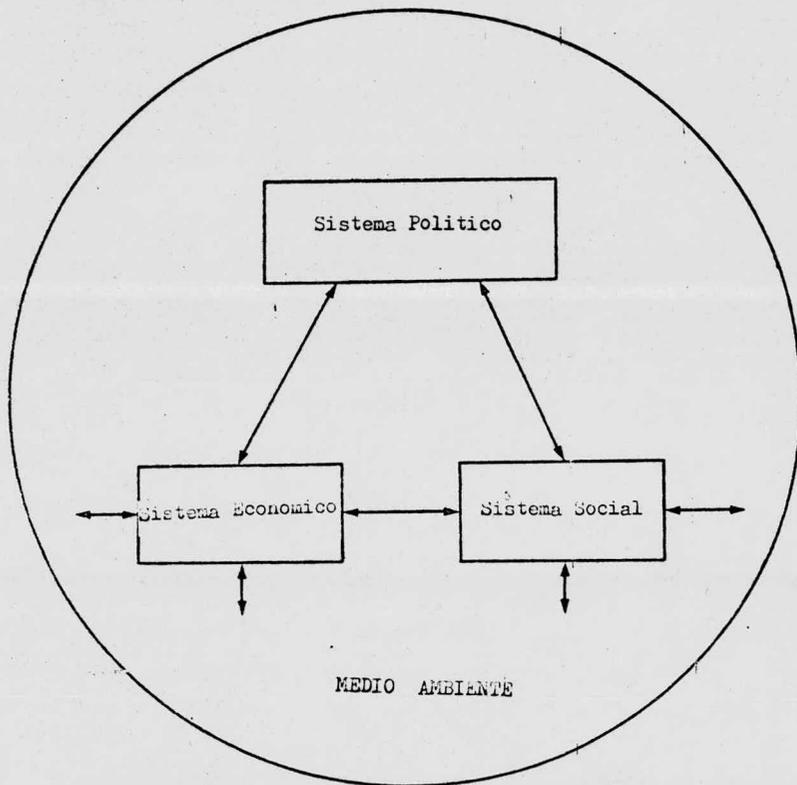
La formación de una política de investigación para tratar de resolver los problemas de la contaminación es extremadamente complejo ya que su estructuración dependerá de diversos criterios como son las funciones que desempeña la sociedad con respecto a los bienes de consumo necesarios para su subsistencia.

El sistema global de la sociedad como viene representado en la Figura 2, se compone de varios subsistemas que son interdependientes entre sí y que en la mayoría de los casos presentan objetivos totalmente contradictorios :

- 1) El Sistema Político : Es el que engloba el dominio de la producción y la distribución de los bienes.
- 2) El Sistema Social : Es el dominio donde se desarrolla la vida del Hombre, su nacimiento, su formación, su inserción en la sociedad etc. Este sistema utiliza una gran parte de los bienes de consumo.
- 3) El Sistema Económico : Es el que regula y mantiene la estabilidad en las actividades económicas, el rendimiento óptimo de los bienes producidos y la manipulación de los medios de consumo.

FIGURA 2.

EL SISTEMA SOCIO-POLITICO Y LA PROBLEMÁTICA DEL AMBIENTE ;



Dada la gravedad que presentan los problemas de la polución ambiental, es evidente que debamos tratar de estructurar la concepción global de éstos al integrar todas las relaciones importantes con el fin de llegar al fondo del problema.

La Figura I nos muestra la manera de iniciar un estudio con el fin de delimitar los diferentes niveles de acción a tomar cuando se tratan los problemas de la polución ambiental. El inventario de la situación (1) nos lleva hacia la determinación específica del problema (2) y mediante una formulación de información adicional (3), poder llegar a discernir las medidas a tomar (5).

El análisis de los conflictos (6) tiene por objeto el ponderar los radios de acción entre los bienes de consumación, el equilibrio ecológico y los aspectos físicos, psíquicos y socioculturales que se presenten. Así llegaremos a estructurar una jerarquía de metas que nos conduce a tomar diversas estrategias a nivel parcial (9) como son la determinación de las relaciones causales de la polución: sus orígenes, su comportamiento toxicológico, y sus valores limitativos.

La estrategia de investigación (10) utiliza las fuentes precedentes y construye una base de información, en función de las diferentes interacciones entre el Hombre, la Sociedad, la ecología la economía y la política (Figura 4).

Una vez establecida la estrategia de investigación, pasamos a los principios y referencias (13) que nos permite analizar los diferentes aspectos del Ambiente : ruido, desechos, aire, agua, radiación térmica etc. para poder llegar a realizar las diferentes acciones (16) con el fin de resolver su causa.

FIGURA 3.
RELACIONES AMBIENTALES ;

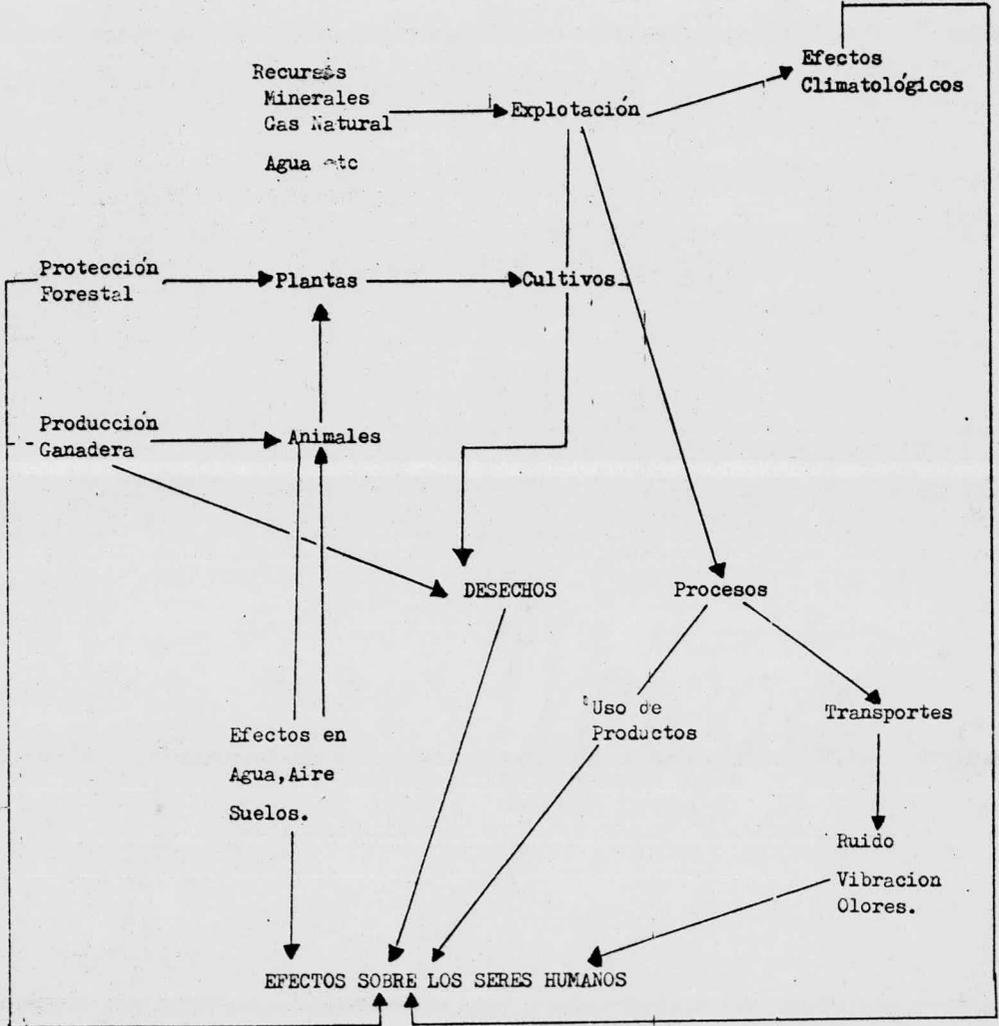
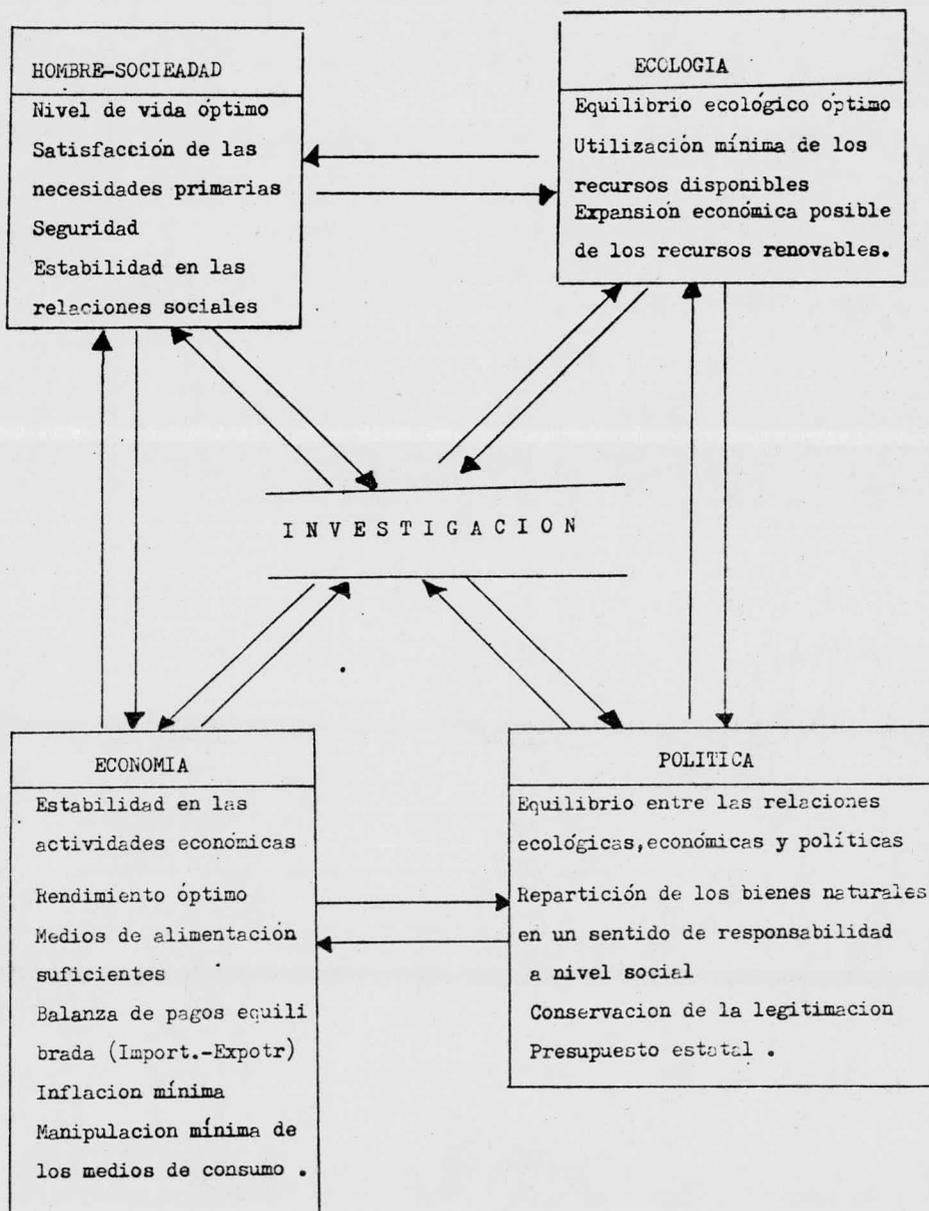


FIGURA 4.

LA INVESTIGACION AMBIENTAL EN LAS RAMAS SOCIO- ECONOMICAS .



La política de la investigación particularmente en el dominio de la Protección del Ambiente, no debe de encauzarse únicamente hacia la parte ecológica; sino también deberá tomar en consideración los aspectos económicos, políticos y socioculturales.

Es evidente que el sistema global de la sociedad se sitúa con respecto al medio ambiente en general mediante un conjunto de relaciones bastante complejo. El sistema económico utiliza las materias primas, energía, aire, agua, suelos; realizando las transformaciones de los bienes de consumo que son devueltos al ambiente en forma de desechos.

El sistema social necesita a su vez, de un clima estable, de espacio; siendo ésta parte la que consume los bienes producidos; aportando también una serie de contaminantes hacia el medio ambiente.

No existe una fuente unitaria en lo que respecta al origen de la contaminación ambiental, sin embargo algunos especialistas -- enumeran algunas causas como se expone a continuación:

- Crecimiento demográfico : Las estimaciones estadísticas reportan para el año 2000 una población mundial de 7 billones de habitantes, lo que trae como consecuencia un aumento en los factores - contaminantes del medio.
- Distribución espacial de la producción : El aumento del ingreso per capita debido a la alta productividad origina un aumento proporcional en la demanda de energéticos y por consecuencia una mayor concentración de desechos en el medio ambiente.

-Energéticos : La demanda de energía para los próximos 20 años ha sido estimada en un aumento del 2% per capita/año .

-Produccion Mundial de Alimentos: La PMA alcanza la cifra de 8 trillones de kcal/día con una estimación de 2300 kcal/día per capita.

- Desechos: Los desechos aumentan en función de las grandes concentraciones demográficas el problema en sí, no lo constituyen los desechos sino la degradación de éstos por la naturaleza.

- Utilización del agua: Se ha estimado que en los próximos 36 años la consumación mundial de agua aumentará en un 65%.

Ninguno de los factores antes citados se encuentran presentes de manera independiente; sino que están interrelacionados entre sí, - influyendo marcadamente en el desarrollo de los medios contaminados. Los agentes polutantes al desplazarse en las diferentes fases de la biósfera son los causantes de verdaderas tragedias ecológicas que repercuten en el Hombre.

Esta repercusión puede ser producida por emisores directos e indirectos teniéndose en la mayoría de los casos pérdidas que suelen ser irreversibles . como por ejemplo: Daños en los artículos de consumo (DDT en pescados), intoxicación y mortandad (Hg en pescados consumidos por el Hombre) , cambios en el medio ambiente (efectos climatológicos debidos a un aumento en la cantidad de partículas presentes en la - atmósfera) , desequilibrios ecológicos (desaparición o modificación de ciertas especies por las alteraciones producidas en su habitat).

I.2. EL ANALISIS DE TRAZAS EN LOS ESTUDIOS TOXICOLOGICOS DEL
AMBIENTE

Hoy en día se tiene un interés sobre los efectos - que producen los elementos tóxicos como los metales pesados en el ambiente. La contaminación del ambiente es fácil de detectar aunque muchos especialistas en la materia han llegado a establecer las cantidades mínimas de ciertos elementos como el Hg, Cd , B, Se y otros elementos los cuales llegan a producir efectos negativos a muy bajas concentraciones . La mayoría de las veces, las concentraciones de mucho elementos y sus compuestos en los medios no contaminados se desconocen , ignorándose también su comportamiento geoquímico en la atmósfera como en la hidrósfera.

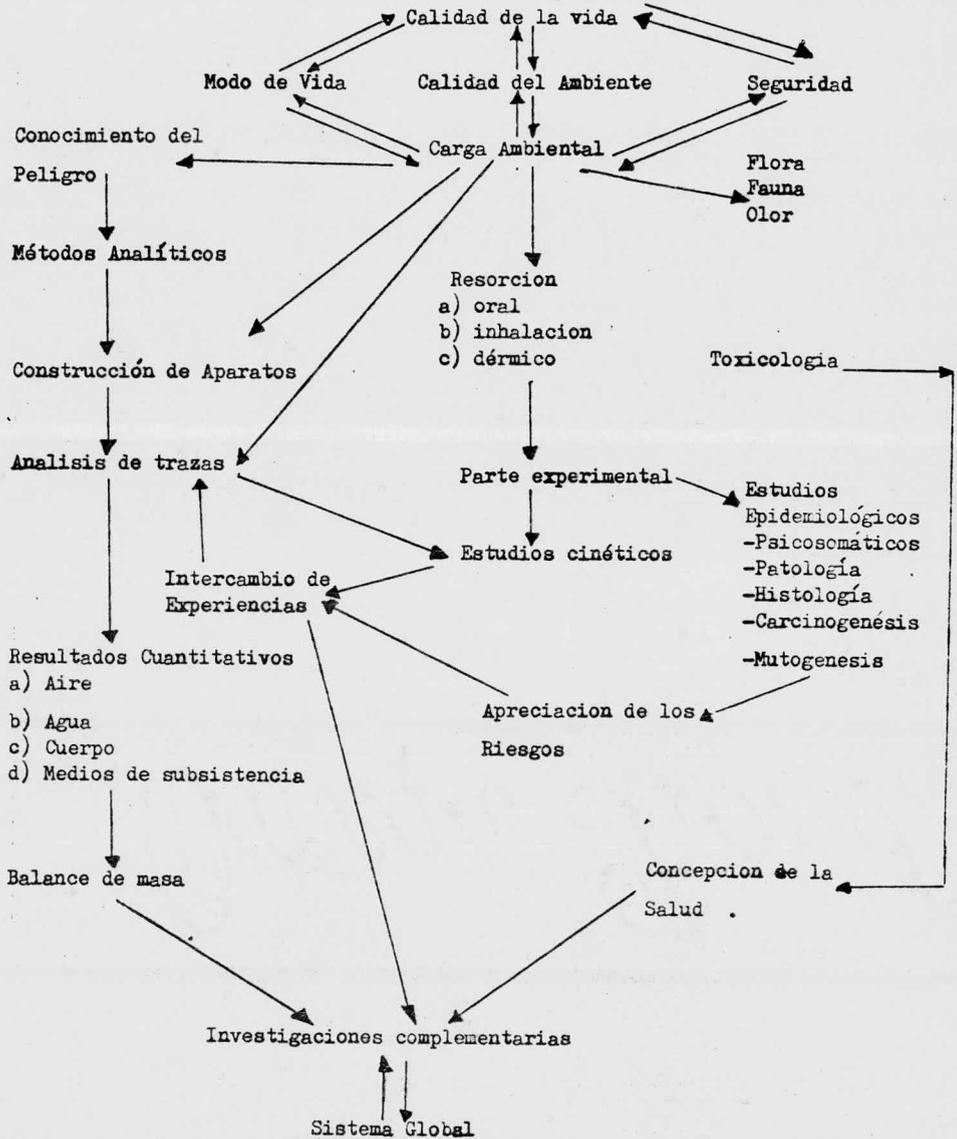
El establecimiento de los parámetros que definen la calidad del agua o del aire se complica debido a que las concentraciones naturales de muchos elementos en la carga ambiental no ha podido determinarse. La figura 5 nos representa las diversas relaciones entre los fenómenos toxicológicos de los elementos de trazas y los resultados cuantitativos en los diferentes medios.

La determinación de los elementos de trazas se - complica al establecer las bajas concentraciones y la complejidad química de los materiales bajo investigación. El agua por ejemplo; contiene varios elementos en su forma soluble (aniones, cationes y complejos neutros) - los cuáles se ven influenciados por ciertos parámetros como el pH, el cual afecta la distribución de un elemento en sus diferentes estados.

La Química Analítica nos proporciona una extensa variedad de métodos con el fin de detectar los elementos de interés toxicológico; incluyendo la polarografía ordinaria , la espectrofotometría de absorción atómica, la colorimetría, y la fluorescencia de rayos X.

FIGURA 5

EL ANALISIS DE TRAZAS EN LOS ESTUDIOS TOXICOLOGICOS DEL AMBIENTE



Dichos métodos se han aplicado a diversos problemas en lo que concierne a la polución ambiental en muestras acuáticas, biológicas, naturales o ambientales. La necesidad de detectar rápidamente en los diferentes rangos de concentración como son las partes por millón (ppm) , las partes por billón (ppb) y las regiones del ultramicroanálisis en un rango de partes por trillón (Ppt).

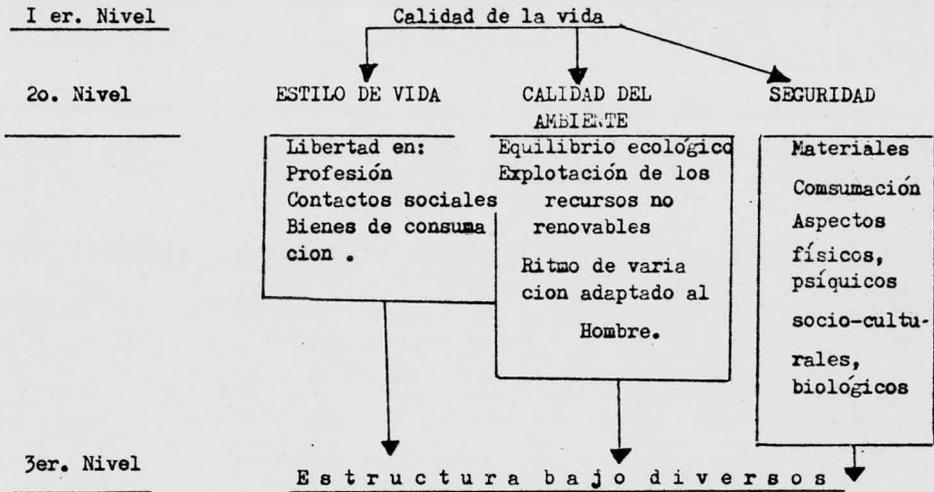
No cabe la menor duda que los métodos por absorción atómica llegan a determinar la concentración de ciertos elementos en la región de las partes por millón (ppm) ; sin embargo para muchos elementos es necesario de cuantificarlos en las regiones del submicroanálisis , tal es el caso de los análisis de trazas expresadas en partes por billón (ppb).

El análisis de trazas requiere de las siguientes ventajas :

- Alta sensibilidad : Generalmente mayor a 1 nanogramo (10^{-9} g) .
- Alta sensibilidad en presencia de otros elementos.
- Buena precisión.
- Libertad de interferencias.
- Los métodos analíticos deberán aplicarse a los compuestos que presenten diferentes formas químicas.
- El método de análisis debe de poseer de preferencia las técnicas de multielementos.
- Simpleza, rapidez y poco costo en lo que respecta a la instrumentación.

FIGURA 6.

JERARQUIA DE METAS EN LOS PROBLEMAS DEL AMBIENTE



critérios

Funciones	Tráfico	Recreación	Energía	Economía	Producción
Referencias	Individuo	Sociedad	Consumación	Tecnología	
Aspectos ambientales (Polución)					
- Emision/recepcion	Ruido	aire	agua	desechos	radiación r. térmica
- Mobilizacion de Materias Primas:					
	Ciclos	Cambio de forma	Consumacion	Disipación	
- Utilizacion de la materia prima :					
	Explotación	Producción	Transporte	Consumo	
- Relaciones causales:					
	Fuentes	Materias tóxicas		Valor limitativo	
- Dominio Científico:					
	Tecnología	ciencias naturales		Socio-economía	

Significacion :

CAUSAS

SINTOMAS

La mayoría de los métodos analíticos que se utilizan en la determinación de los materiales ambientales satisfacen los criterios antes descritos , al menos para unos cuantos elementos.

Los métodos ópticos, los electroquímicos los métodos físicos y los radioquímicos poseen sus ventajas y sus inconvenientes en función del elemento a analizar y de la sensibilidad requerida. En el capítulo II se expondrán los principios y generalidades de los principales métodos utilizados en la detección de los elementos tóxicos.

I.3 LA ECOLOGIA CUANTICA Y LA GEOQUIMICA EN LOS PROBLEMAS DE LA

POLUCION AMBIENTAL

ODUM (I) define un sistema ecológico como una parte del ambiente que contiene una unidad biológica resultante de la interacción entre los organismos vivos y los agentes fisicoquímicos del medio.

En un ecosistema el flujo de energía y la creación de entropía negativa se refleja en las características de la estructura trófica del medio que conducen a la creación de los ciclos naturales. Un ecosistema balanceado posee un flujo continuo de producción y destrucción de material orgánico donde la recepción de energía proveniente del sol, es captada por medio de la actividad fotosintética de las plantas verdes. El océano es un ecosistema en el cual existen diversos factores de regulación que controlan la composición química de las aguas y por consiguiente; su composición en la atmósfera.

La teoría de los equilibrios termodinámicos nos conduce a identificar las diferentes variables que determinan las relaciones existentes entre los diferentes medios de un sistema ecológico en el que su energía libre describe los estados termodinámicamente estables que caracterizan la dirección y extensión de los procesos fisicoquímicos, cuantificados - gracias a la creación de los modelos en equilibrio.

SILLEN (2) ha aplicado la teoría de los modelos en equilibrio con el fin de establecer la composición química del océano al comparar la tendencia al equilibrio del agua de mar (sedimentos+ agua+ aire), con un modelo en el cual se encuentran otros componentes (minerales y sustancias volátiles) en contacto con el agua.

B. MASON (3) y MOROWITZ (4) han estudiado diferentes ecosistemas terrestres y acuáticos ofreciéndonos una visión de las diferentes transformaciones que ocurren en ellos, pudiendo observar tres tipos de relaciones entre los organismos y el medio :

- Acción ecológica : Es la interacción establecida entre los organismos y los elementos-fisicoquímicos.

- Reacción ecológica: Se define como la interacción del medio fisicoquímico con los organismos.

- Coacción ecológica: Es la interacción entre los seres vivos . Por ejemplo el placton producido en un medio acuático y un consumidor de placton .

Es importante considerar las transformaciones que sufren las sustancias orgánicas e inorgánicas degradadas gracias a la actividad metabólica de los seres vivos, con el fin de tener una idea precisa de los desequilibrios que se producen en los ciclos alternantes de la naturaleza. Las bacterias, hongos y actinomicetos realizan la función de acaparar los constituyentes minerales los cuales se van transformando a través de la compleja cadena alimenticia que se llevan acabo en los ecosistemas.

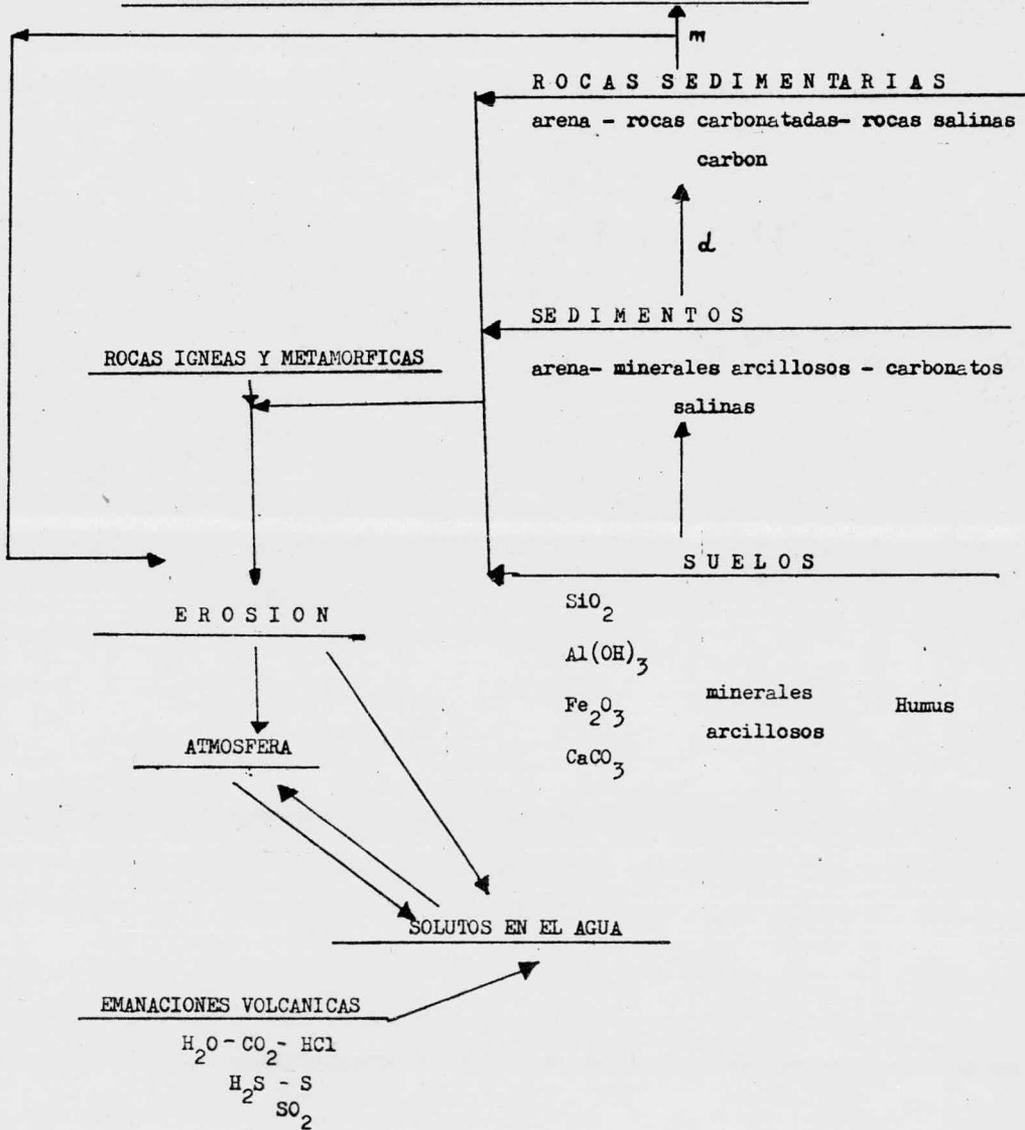
CALVIN y BOSCHAM (5) opinan que solo unos cuantos elementos participan activamente en los fenómenos de transferencia electrónica como son : Carbono, Nitrógeno, Azufre, Oxígeno, Hierro, - Manganeseo, Hidrógeno, Fósforo, Cloro y Calcio. El mantenimiento de la vida es el resultado directo o indirecto del impacto constante de la energía solar, la cual causa los desequilibrios fisicoquímicos de nuestro planeta; a su vez, todos los componentes se oxidan o se reducen mediante la actividad de los organismos vivos, los cuales compensan dichos desequilibrios.

MC CARTY (6) considera que desde el punto de vista termodinámico, los procesos fotosintéticos producen estados reducidos con un grado de energía libre mucho mayor en el cual hay una producción de centros con un potencial de oxidación negativo bastante considerable. Los procesos respiratorios, de fermentación y otros no-fotosintéticos en los organismos tienden a restablecer el equilibrio como catalizadores de las reacciones productoras de energía libre las cuales aumentan con su actividad el pE del medio.

DAVIES y DEWIEST han estudiado las relaciones ácido-base en las aguas oceánicas midiendo la acidez producida por la actividad volcánica, contra el carácter básico de las rocas (óxidos, carbonatos, silicatos). En general, cabe señalar la importancia de los diferentes mecanismos que regulan y controlan la composición mineral de las aguas naturales para que por medio de la aplicación de los modelos en equilibrio podamos establecer las diferentes variables que conforman los procesos fundamentales de los medios acuáticos o terrestres.

FIGURA 6

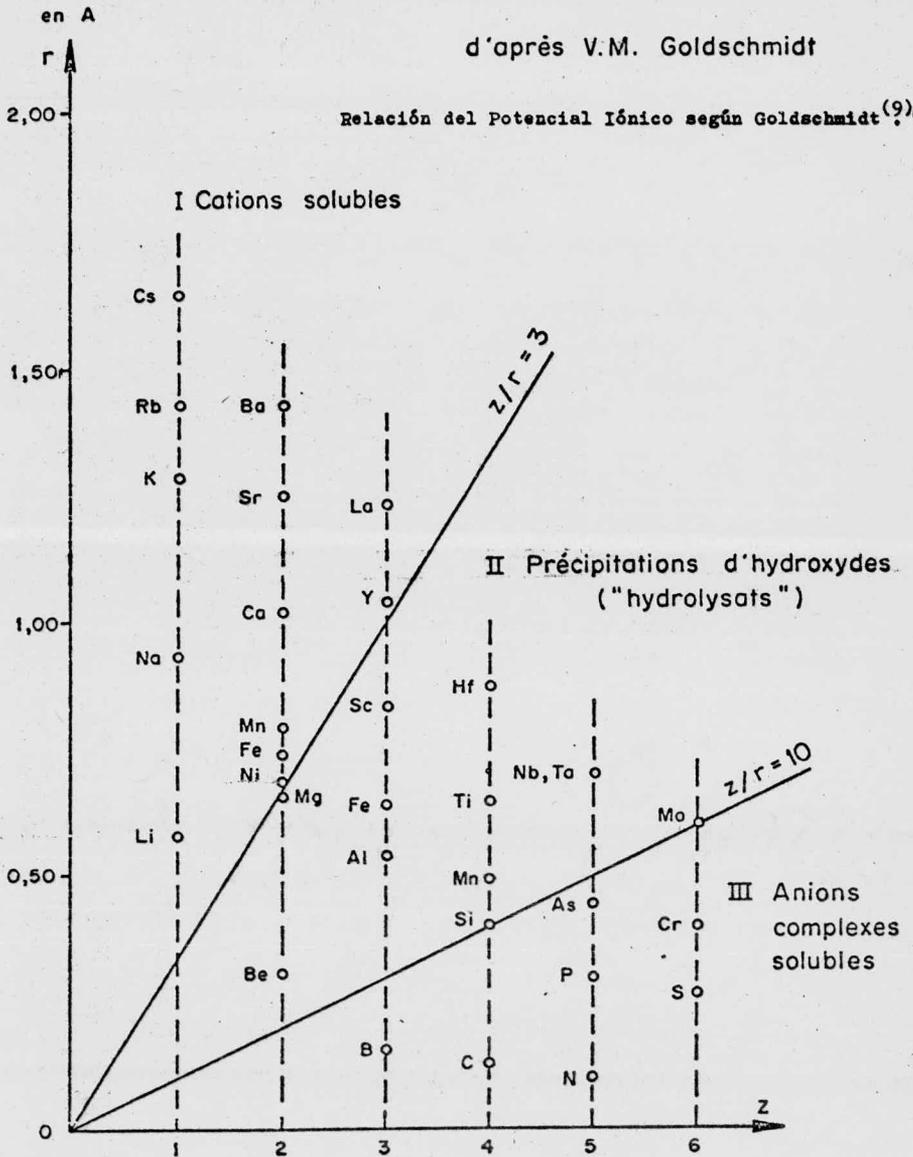
INTERACCION DEL CICLO DE LAS ROCAS CON EL DEL AGUA



$$\text{Potentiel ionique} = \frac{\text{charge ionique}}{\text{rayon ionique}} = \frac{z}{r}$$

d'après V.M. Goldschmidt

Relación del Potencial Iónico según Goldschmidt⁽⁹⁾.



Se tiene que tomar muy en cuenta la interrelación de los medios químicos sobre los seres vivos con el fin de llegar a tener una clara visión de cuales son las influencias producidas por la actividad biológica y la distribución de los constituyentes químicos ; dichas relaciones se encuentran balanceadas gracias a dos actividades: la actividad fotosintética de las plantas verdes y la actividad respiratoria de los organismos.

Varios autores como VACCARO y HICKS (7) , JANNISH y CAREY (8) reportan una serie de investigaciones en el campo de la Limnología Aplicada en los cuales se hacen notar la importancia de la Ecología Cuántica. Desde el punto de vista geoquímico, las reacciones ocasionadas por los fenómenos erosivos sobre la capa terrestre dan lugar a la disgregación de las rocas ígneas las cuales presentan un comportamiento inestable en presencia del agua y de la atmósfera.

RANKAMA y SAHAMA dividen la migración de los materiales en dos ciclos respectivamente : el ciclo menor o exogénico y el ciclo mayor o endogénico. La geoquímica ambiental tiene por objeto el estudiar el origen , la transición y la concentración de un elemento en particular.

GOLDSCHMIDT (9) ha realizado un estudio sobre la repartición de los elementos construyendo una tabla de distribución de los elementos en función del potencial iónico. En los últimos años se ha observado una serie de anomalías en lo que respecta a las concentraciones de varios elementos en las zonas urbanas e industriales.

El estudio de los ciclos naturales, su ruta y la determinación de la concentración de los elementos que intervienen en dichos ciclos se impone actualmente ya que en los últimos 20 años la emisión de sustancias orgánicas e inorgánicas de origen antropogénico se ha acrecentado. Dichas emisiones se incorporan en las fases de la atmósfera, hidrosfera y litósfera gracias a una serie de factores tanto meteorológicos como fisicoquímicos. Detectar el origen de estas sustancias diseminadas en la ecósfera es un trabajo arduo a realizar ya que primeramente sufren descomposición a través del tiempo o son afectadas por los factores de dilución.

CAPITULO II

EL ANALISIS INSTRUMENTAL DE TRAZAS

(Estudio Comparativo)

- I Definición de trazas
- II Importancia de los Elementos de trazas
- III Forma química de un elemento
- IV Métodos de determinación de los elementos
- V Análisis Panorámico o de Multielementos
- VI Contaminaciones
- VII Pérdidas de material a analizar
- VIII Estudio Comparativo .

ANALISIS INSTRUMENTAL DE TRAZAS EN EL AMBIENTE

(Estudio Comparativo)

I INTRODUCCION

1) Definición de "trazas"

La expresión de "trazas" utilizada para designar la concentración de partículas en pequeñas cantidades, es esencialmente analítica aplicándose a un medio dado, bien definido : metales, aleaciones, suelos, plantas, aire, agua, un medio o un tejido biológico preciso.

En la literatura científica aparece el término de "trazas" para designar toda especie química en concentraciones muy débiles, o mas exactamente; en concentraciones inferiores a 10^{-3} - 10^{-4} g/kg en un medio estudiado sin indicar el limite mínimo.

Se usan las siguientes expresiones :

- Constituyentes mayores (elementos que forman una matriz mineral u orgánica)
- Constituyentes menores (10^3 - 10^2 ppm)
- Constituyentes de trazas (1 ppm)
- Constituyentes de ultratrazas (1 ppb) .

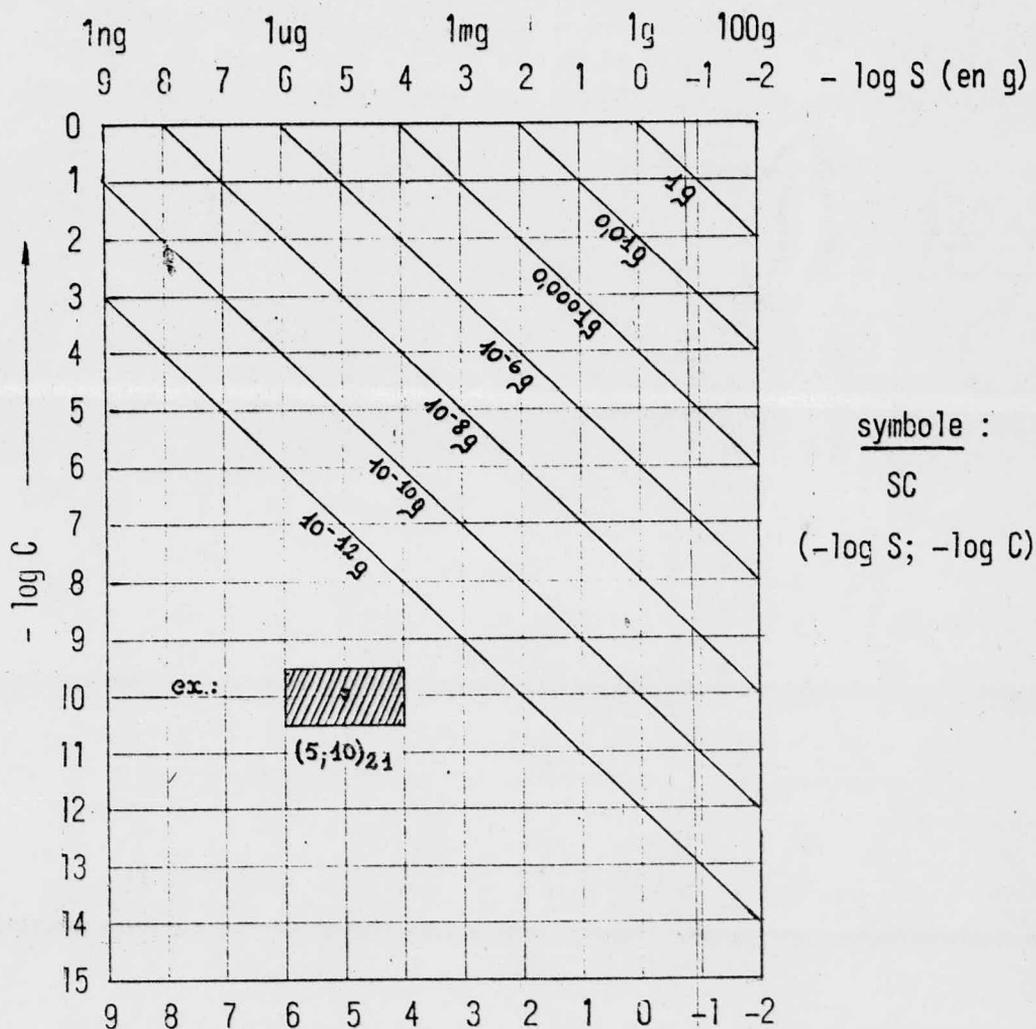
De todos estos términos, notablemente el segundo; se prestan a confusión siendo de hecho impropios en su utilización. Por ejemplo , el introducir un elemento químico presente a cierta concentración aplicando una terminología ambigua sobre las propiedades de el elemento en cuestión.

Existe una verdadera confusión con respecto a los siguientes términos : Análisis de trazas , Análisis de ultratrazas elemental , con microanálisis o ultramicroanálisis elemental .

Las dos primeras técnicas se refieren a la determinación de masas ínfimas (10^{-6} - 10^{-15} g) de un elemento , mientras que las segundas involucran masas relativamente pequeñas (10^{-4} - 10^{-9} g) de una muestra a analizar.

TABLA II-1

DIAGRAMA DE LA ESCALA ANALITICA



symbole :

SC

(-log S; -log C)

masa de la muestra : S (en g)
 concentracion : C
 masa del compuesto : m (en g)

→ - log S (en g)

log m = log C + log S

En efecto, no existe un método universal - aplicable a todos los medios y al conjunto de los elementos de trazas . Algunas veces estos métodos pueden ser No-destructivos . Este tipo de procedimientos no son aplicables a las sustancias mineralizadas donde toda la materia orgánica ha sufrido una destrucción . En la mayoría de los casos es necesario separar los elementos de trazas y en otros, un enriquecimiento es indispensable con el fin de realizar el análisis propiamente dicho .

IV FORMA QUIMICA DE UN ELEMENTO

La forma química bajo la cual se encuentra el elemento de trazas puede ser importante . Si una técnica de determinación no permite su identificación y su cuantificación directas, un método de separación adecuado podrá resolver el problema .

Frecuentemente las técnicas fisicoquímicas de detección se añaden a un módulo que permita la preconcentración en la separación de una especie química (por ejemplo, la cromatografía de gases) .

Por otro lado , la noción de selectividad y especificidad juegan un papel preponderante en el análisis de trazas. La especificidad es un factor importante para un elemento dado, mientras que la selectividad es decisiva cuando se trata de analizar un conjunto o familia de elementos con propiedades similares.

V ANALISIS PANORAMICO O DE MULTIELEMENTOS

Cuando un método espectroscópico (NAA, SSMS,SFX, AASF, ASV ,) nos permite la obtención de la información dada por varios elementos , esta técnica es denominada panorámica o técnica de multielementos .Esta técnica es bastante interesante ya que nos proporciona las diferentes correlaciones entre los elementos presentes en una misma muestra.

Otra propiedad que nos brinda la técnica de multielementos es el estudio de la distribución y el comportamiento de los elementos en un buen número de medios complejos .

VI LAS CONTAMINACIONES

Una de las mas grandes dificultades que encuentra el analista al tratar de cuantificar los elementos de trazas , es indiscutiblemente el riesgo de contaminación a través de las -diversas operaciones analíticas , pudiendo ser originadas por los reactivos empleados .

Por ejemplo, el agua destilada ordinaria puede contener hasta 0,2 microgramos / mililitro de cobre. El proceso mas seguro y simple con el fin de tener una agua que contenga menos de 1 ppb (10^{-9} g/ml) en iones metálicos , consiste en hacerla pasar por una columna cambiadora de cationes y después efectuar una doble destilación en un aparato de silice .

Esta contaminación puede originarse también de los recipientes , los cuales liberan en el curso de las operaciones cierto tipo de iones , por lo cual es preferible de tomar precaucion del tipo de recipientes ya sean de material plastico o vidrio.

T A B L A II - 2

Analyse von Al und Fe aus Jenaer Glas G 20 (35 ml Inhalt) bei Anwendung von Säure-Lösungsmittel nach verschiedener Erhitzungsdauer (auf dem siedenden Wasserbad) und darauffolgendem Erhitzen bis zum Erkalten auf Raumtemperatur

Lösungsmittel	Erhitzungs-Dauer min	Ausgang in µg	
		Al	Fe
Wasser	30	0	0
Wasser	60	0	0
0,3 n HCl	30	0,3	0
0,3 n HCl	60	0,6	0
0,9 n HCl	30	0,5	0
0,9 n HCl	60	0,9	0
0,3 n H ₂ SO ₄	30	0,3	0
0,3 n H ₂ SO ₄	60	0,5	0
0,9 n H ₂ SO ₄	30	0,5	0
0,9 n H ₂ SO ₄	60	0,8	0
0,3 n NaOH	30	38	3,2
0,3 n NaOH	60	81	7,0
0,9 n NaOH	30	53	4,2
0,9 n NaOH	60	125	4,2
0,3 n NH ₄ OH	30	7	0,4
0,3 n NH ₄ OH	60	13	0,6
0,9 n NH ₄ OH	30	11	0,7
0,9 n NH ₄ OH	60	16	1,3

Los. Probe (H₂SO₄)

VII LAS PERDIDAS DE MATERIAL A ANALIZAR

Si las contaminaciones representan un peligro para la determinación de un elemento, las pérdidas no son menos despreciables. Existen dos causas principales que las generan: la volatilización y la adsorción de los materiales.

Cuando se realiza la mineralización de una sustancia ya sea por calcinación o destrucción de la materia orgánica, existe el riesgo de perder una parte de los compuestos volátiles tales como el Pb, Ag, Sn, Cu, Hg etc ..

En cada caso es necesario de tomar la temperatura máxima o en todo caso trabajar con recipientes sellados. Las pérdidas por adsorción son mas frecuentes y mas difíciles de evitar ya que la gran mayoría de los mecanismos que gobiernan este tipo de fenómenos se desconocen. A continuación se presentan algunos ejemplos de sustancias guardadas en recipientes de polietileno, con respecto al tiempo.

TABLA II - 3

Table II. Loss of Mercury from Distilled Water Stored in Polyethylene Containers

Time after addition of 0.05 mg/l. mercury	Mercury, mg/l.	
	Unpreserved	Preserved (HAc:HCHO)
Minutes		
0	0.050	0.054
7	0.050	0.050
13	0.050	0.049
30	0.040	0.040
47	0.040	0.044
57	0.041	0.035
75	0.040	0.032
108	0.029	0.034
138	0.032	0.032
147	0.032	0.025
200	0.028	0.030
230	0.028	0.028
Days		
2	0.005	0.004
7	NM*	NM

* NM = None Measurable; generally equal to or less than 0.001 mg/l.

VIII ESTUDIO COMPARATIVO DE LA SENSIBILIDAD DE
ALGUNOS METODOS DE ANALISIS

Se exponen a continuación una serie de tablas con la sensibilidad de cada método de análisis :

A	activación neutrónica	NAA
B	espectrometría de masas	SSMS
C	absorción atómica	AAS
D	espectrometría de flama	FS
E	espectrografía de emisión	(arco)
F	fotometría de absorción	
G	fluorescencia UV I	
H	espectrografía de emisión	(arco, grafito)
K	espectrografía de emisión	(chispa, Cu)

Element Ag

10 ⁻⁸									
-9		1	3	8	5				
-10		2			5				
-11									
-12	1								
-13									
-14									

Method A | B | C | D | E | F | G | H | K

Al

10 ⁻⁸			3		2				
-9		3	4						
-10				5	5				
-11									
-12									
-13									
-14									

Method A | B | C | D | E | F | G | H | K

Ar

10 ⁻⁸									
-9									
-10									
-11									
-12									
-13									
-14									

Method A | B | C | D | E | F | G | H | K

Ex. :
methode A : 1.10^{-12} g
Ag

methode D : 3.10^{-9} g
Ag

As

10 ⁻⁸				1					
-9									
-10									
-11	1								
-12									
-13									
-14									

Method A | B | C | D | E | F | G | H | K

Au

10 ⁻⁸								1	
-9									
-10			2						
-11									
-12									
-13									
-14									

Method A | B | C | D | E | F | G | H | K

H

10 ⁻⁸			3	4	1				
-9									
-10									
-11	1							3	
-12									
-13									
-14									

Method A | B | C | D | E | F | G | H | K

Ba

10 ⁻⁸			3						
-9			3	4					
-10		2							
-11									
-12									
-13									
-14									

Method A | B | C | D | E | F | G | H | K

Be

10 ⁻⁸									
-9									
-10								2	
-11			8						
-12									
-13									
-14									

Method A | B | C | D | E | F | G | H | K

Bi

10 ⁻⁸									
-9				4					
-10									
-11									
-12									
-13									
-14									

Method A | B | C | D | E | F | G | H | K

Br

10 ⁻⁸					1				
-9									
-10		1							
-11		5							
-12									
-13									
-14									

Method A | B | C | D | E | F | G | H | K

C

10 ⁻⁸									
-9									
-10									
-11		1							
-12									
-13									
-14									

Method A | B | C | D | E | F | G | H | K

Ca

10 ⁻⁸	1								2
-9			1	8	3				
-10				2					
-11		3							
-12									
-13									
-14									

Method A | B | C | D | E | F | G | H | K

Cd

10 ⁻⁸			2			2			
-9					3				
-10		5	3	3					
-11									
-12									
-13									
-14									

Method A | B | C | D | E | F | G | H | K

Ce

10 ⁻⁸				4			4		
-9		1							
-10			1						
-11									
-12									
-13									
-14									

Method A | B | C | D | E | F | G | H | K

Cl

10 ⁻⁸									
-9									
-10		1							
-11			4						
-12									
-13									
-14									

Method A | B | C | D | E | F | G | H | K

Element Co

10 ⁻⁸					2				
-9		2	8	3	5	4			
-10									
-11		5	5						
-12									
-13									
-14									

Method A | B | C | D | E | F | G | H | K

Cr

10 ⁻⁸	1			8			2		
-9		2		7			1		
-10		5	5						
-11									
-12									
-13									
-14									

Method A | B | C | D | E | F | G | H | K

Ce

10 ⁻⁸									
-9	5		3						
-10		1	4						
-11									
-12									
-13									
-14									

Method A | B | C | D | E | F | G | H | K

Cu

10 ⁻⁸			2		3				
-9			1	2					
-10			3		5				
-11	1	8							
-12									
-13									
-14									

Method A | B | C | D | E | F | G | H | K

Dy

10 ⁻⁸				5			4		
-9				4					
-10									
-11									
-12									
-13									
-14									

Method A | B | C | D | E | F | G | H | K

Er

10 ⁻⁸				5			3		
-9				8					
-10									
-11		5							
-12									
-13									
-14									

Method A | B | C | D | E | F | G | H | K

Eu	
10 ⁻⁸	1
-9	1
-10	1
-11	1
-12	1
-13	1
-14	1

Method A | B | C | D | E | F | G | H | K

F	
10 ⁻⁸	1
-9	1
-10	1
-11	1
-12	1
-13	1
-14	1

Method A | B | C | D | E | F | G | H | K

Fe	
10 ⁻⁸	3
-9	1
-10	3
-11	5
-12	1
-13	1
-14	1

Method A | B | C | D | E | F | G | H | K

Ga	
10 ⁻⁸	4
-9	2
-10	9
-11	2
-12	1
-13	1
-14	1

Method A | B | C | D | E | F | G | H | K

Gd	
10 ⁻⁸	1
-9	1
-10	1
-11	1
-12	1
-13	1
-14	1

Method A | B | C | D | E | F | G | H | K

Ge	
10 ⁻⁸	2
-9	2
-10	2
-11	5
-12	1
-13	1
-14	1

Method A | B | C | D | E | F | G | H | K

H	
10 ⁻⁸	1
-9	1
-10	1
-11	1
-12	1
-13	1
-14	1

Method A | B | C | D | E | F | G | H | K

He	
10 ⁻⁸	1
-9	1
-10	1
-11	1
-12	3
-13	1
-14	1

Method A | B | C | D | E | F | G | H | K

Hf	
10 ⁻⁸	1
-9	1
-10	4
-11	1
-12	1
-13	1
-14	1

Method A | B | C | D | E | F | G | H | K

Hg	
10 ⁻⁸	1
-9	1
-10	1
-11	1
-12	1
-13	1
-14	1

Method A | B | C | D | E | F | G | H | K

Ho	
10 ⁻⁸	1
-9	4
-10	1
-11	1
-12	1
-13	1
-14	1

Method A | B | C | D | E | F | G | H | K

I	
10 ⁻⁸	1
-9	1
-10	1
-11	5
-12	1
-13	1
-14	1

Method A | B | C | D | E | F | G | H | K

In	
10 ⁻⁸	1
-9	1
-10	1
-11	1
-12	1
-13	1
-14	1

Method A | B | C | D | E | F | G | H | K

Ir	
10 ⁻⁸	1
-9	6
-10	3
-11	1
-12	1
-13	1
-14	1

Method A | B | C | D | E | F | G | H | K

K	
10 ⁻⁸	2
-9	2
-10	5
-11	3
-12	1
-13	1
-14	1

Method A | B | C | D | E | F | G | H | K

Kr	
10 ⁻⁸	1
-9	1
-10	1
-11	1
-12	1
-13	1
-14	1

Method A | B | C | D | E | F | G | H | K

La	
10 ⁻⁸	2
-9	1
-10	1
-11	1
-12	1
-13	1
-14	1

Method A | B | C | D | E | F | G | H | K

Li	
10 ⁻⁸	1
-9	8
-10	2
-11	2
-12	6
-13	1
-14	1

Method A | B | C | D | E | F | G | H | K

Lu	
10 ⁻⁸	1
-9	1
-10	1
-11	1
-12	1
-13	1
-14	1

Method A | B | C | D | E | F | G | H | K

Ng	
10 ⁻⁸	1
-9	1
-10	1
-11	1
-12	1
-13	1
-14	1

Method A | B | C | D | E | F | G | H | K

Mn	
10 ⁻⁸	1
-9	1
-10	5
-11	5
-12	5
-13	5
-14	1

Method A | B | C | D | E | F | G | H | K

10⁻⁸ Se

			3						
-9			5	8					
-10			5	8					
-11			4						
-12									
-13									
-14									
-15									
-16									

Method A B C D E F G H I K

10⁻⁸ Se

-9									
-10			5	1					
-11									
-12									
-13									
-14									
-15									
-16									

Method A B C D E F G H I K

10⁻⁸ Si

				3	8	1			
-9									
-10				2					
-11				8					
-12									
-13									
-14									
-15									
-16									

Method A B C D E F G H I K

10⁻⁸ Sm

			1	5				4	
-9									
-10									
-11									
-12									
-13									
-14									
-15									
-16									

Method A B C D E F G H I K

10⁻⁸ Sn

				3	1	6			
-9				5					
-10				3					
-11									
-12									
-13									
-14									
-15									
-16									

Method A B C D E F G H I K

10⁻⁸ Sr

					1		3		
-9					2				
-10							2		
-11					3	9			
-12									
-13									
-14									
-15									
-16									

Method A B C D E F G H I K

10⁻⁸ Ta

				4			1		
-9									
-10				2					
-11									
-12									
-13									
-14									
-15									
-16									

Method A B C D E F G H I K

10⁻⁸ Tb

						1			
-9									
-10						5	1		
-11									
-12									
-13									
-14									
-15									
-16									

Method A B C D E F G H I K

10⁻⁸ Te

					2				
-9									
-10									
-11					5	3			
-12									
-13									
-14									
-15									
-16									

Method A B C D E F G H I K

10⁻⁸ Tn

				7	5	2		4	
-9									
-10				5	2				
-11									
-12									
-13									
-14									
-15									
-16									

Method A B C D E F G H I K

10⁻⁸ Tl

					1	2	1		1
-9									3
-10					5				
-11					5				
-12									
-13									
-14									
-15									
-16									

Method A B C D E F G H I K

10⁻⁸ Tl

					3	2	3	5	
-9					5	3			
-10					2				
-11									
-12									
-13									
-14									
-15									
-16									

Method A B C D E F G H I K

10⁻⁸ Tm

				5				1	
-9				8					
-10				1	1				
-11									
-12									
-13									
-14									
-15									
-16									

Method A B C D E F G H I K

10⁻⁸ U

-9									
-10					2			1	
-11									
-12					5				
-13									
-14									
-15									
-16									

Method A B C D E F G H I K

10⁻⁸ V

					1	8	1		
-9									1
-10									
-11					1	4			
-12									
-13									
-14									
-15									
-16									

Method A B C D E F G H I K

10⁻⁸ W

					7	2	8		
-9									
-10					2				
-11					1				
-12									
-13									
-14									
-15									
-16									

Method A B C D E F G H I K

10⁻⁸ X

-9									
-10					4				
-11									
-12									
-13									
-14									
-15									
-16									

Method A B C D E F G H I K

10⁻⁸ Y

						1		2	
-9						3			
-10									8
-11						7			
-12									
-13									
-14									
-15									
-16									

Method A B C D E F G H I K

10⁻⁸ Yb

					2				
-9					2				
-10					5				
-11									
-12									
-13									
-14									
-15									
-16									

Method A B C D E F G H I K

10⁻⁸ Zn

						1	8		1
-9					1				
-10					1	2			
-11									
-12									
-13									
-14									
-15									
-16									

Method A B C D E F G H I K

10⁻⁸ Zr

						5	2		2
-9					1				3
-10					1				
-11									
-12									
-13									
-14									
-15									
-16									

Method A B C D E F G H I K

Typical Metal Concentration Factors of Selected Aquatic Organisms*

Metal	Marine Organisms					Fresh Water Organisms		
	Phytoplankton	Zooplankton	Macrophytes	Mollusks	Fish	Macrophytes	Mollusks	Fish
Ti	2,700	-	-	-	-	-	-	-
Cr	7,800	-	2,880	21,800	-	-	267	10
Mn	3,800	3,900	-	2,300	373	1,450	-	23
Fe	28,300	114,600	-	14,400	-	3,642	-	190
Ni	570	560	1,050	4,000	235	-	650	65
Co	-	-	-	-	50	1,367	300	90
Cu	2,800	1,800	2,890	3,800	127	158	1,500	60
Zn	5,500	8,800	7,000	27,300	533	318	2,258	228

* μg metal/g organic
 μg metal/gram H_2O

Concentrations of Trace Metals in Various Leaves
 from a New Hampshire Forest*
 (values in mg/kg in dry matter)

Metal	BALDWIN	FRASER	HETRE
	Yellow Birch Leaves	Sugar Maple Leaves	Beech Leaves
Cu	9.3	6.7	7.0
Fe	109	83	164
Mn	4,538	2,759	2,299
Zn	509	31	37

Ranges of Concentrations of Trace Metals
 in Portions of Forest in Southern Sweden*
 (values in mg/kg in dry matter)

Metal	EPICEA	LITIECE	SOL
	Living Spruce Needles	Litter	Underlying Soil
Cr	0.2-1.5	2.3-6.7	23-81
Cu	1.4-3.5	5.1-13.5	37-48
Fe	29-111	574-2850	19,000-24,000
Mn	71-1090	131-318	290-323
Ni	0.7-3.1	2.7-5.6	18-28
Zn	27-188	60-126	28-41

TABLE I. ESTIMATED DETECTION LIMITS OF ANALYTICAL METHODS^a AND CONCENTRATION OF ELEMENTS IN SEA-WATER (pp10³)^b

Element	Optical methods				Polarographic methods			Neutron activation analysis	Concentration in sea-water
	Flame emission	Plasma emission	Atomic absorption	Colorimetry	D.C.	SW + Pulse	Stripping voltammetry		
Al	10 000	20	100 (90)	0.2	600	6.0	-	0.2	10
Au	5 000	20	100	3	2000	10	-	0.0004	0.03
Bi	40 000	2 000	200 (100)	10	2000	10	0.02	3.2	0.02
Cd	5 000	100	10 (3)	1.4	1000	5	0.01	0.07	0.11
Pb	14 000	80	50 (20)	3.1	2000	10	0.02	100.0	0.03
Pt	13 000	100	500	3	2000	10	-	0.1	-
Sa	25 000	200	200 (100)	100	1000	5	0.01	0.4	0.8
Zn	80 000	100	5 (2)	1.6	600	3	0.01	0.06	10
Mg	1 900	5	3 (<4)	1.1	-	-	-	1.3	1350 000
Ca	80	5	10 (3)	1.4	-	-	-	3.0	400 000
Sr	70	50	20	3	-	-	-	0.09	8000
Ba	1 100	80	1000 (50)	>100	-	-	-	7.0	30
Fe	1 100	15	50 (3)	2	600	3	-	12.0	10
Co	4 200	10	50 (10)	1.9	600	3	0.01 ^a	0.0005	0.1
Ni	700	10	30 (12)	4	600	3	0.01 ^a	0.6	2
Cu	1 100	1	10 (5)	0.8	600	3	0.01	0.003	3
Hg			30 (4)	5	600	20	0.2	0.1	0.03

^a See Ref. (4). MURPHY, D.N. "ANALYSIS OF WICKS FOR HEAVY METALS", Adv. Chem. Ser., Am. Chem. Soc. (1967)

^b See Ref. (5). GULDBERG, E.D., "MINOR ELEMENTS IN SEA WATER", Chem. Oceanography, Acad. Press, London (1966) 163-196.

CAPITULO III

LOS METODOS ANALITICOS DE MAYOR UTILIZACION EN

LA DETERMINACION DE LOS CONTAMINANTES

I LA ABSORCION ATOMICA

1).- DEFINICION

El análisis por Absorción Atómica determina el tipo y la cantidad de un elemento al medir la longitud de onda y la intensidad de la luz absorbida por los vapores monoatómicos.

Raras veces el material a analizar se presenta en forma gaseosa; teniéndose una solución o una fase sólida, por lo que la conversión del elemento a determinar en un vapor atómico representa la parte más importante de este procedimiento analítico .

La atomización de una sustancia se lleva a cabo al emplear una flama que en una operación : nebuliza el líquido , evapora el solvente y partículas disueltas causando a su vez ; la disociación de las moléculas y sales en la fase de vapor. Es por esta razón que este método se le conoce con el nombre de Análisis por Absorción de Flama o Fotometría de Absorción, sin embargo; cabe mencionar que existen procedimientos de - atomización sin flama , métodos que se vienen perfeccionando y que tienen una gran proyección para el futuro.

Entre los métodos optométricos de análisis, la Absorción Atómica es una técnica que se emplea en la determinación y control de las sustancias contaminantes .

2).- Principios de Análisis .

La evaporación de la mezcla se lleva a cabo en tal forma que el elemento a determinar adquiere el estado atómico - térmicamente no excitado. Un haz de luz de resonancia monocromática se hace pasar a través de éste vapor.

La condensación cuántica ocurre y los átomos del elemento a determinar se excitan, causando con ello una disminución de la luz de resonancia. Bajo las mismas condiciones ópticas y usando la misma disposición geométrica, el grado de absorción luminosa dependerá del número de átomos en el vapor sujeto a investigación, esto es; a su concentración.

La cantidad del elemento en la muestra atomizada se puede calcular usando las mismas relaciones aplicadas en la - Absorciometría.

3).- Reseña histórica

En 1939, WOODSON⁽¹⁾ aplicó por primera vez el método de la Absorción Atómica desarrollado en el siglo pasado con fines astronómicos; con el propósito de analizar los vapores de mercurio. El análisis por Absorción de Flama aplicado a la cuantificación elemental es un descubrimiento reciente, fué descrito por WALSH (2), independientemente de los trabajos realizados por ALKELADE y MILANZ (3).

Hacia 1960, el primer espectrofotómetro comercial por Absorción Atómica hizo su aparición, teniendo una lenta - aceptación. Actualmente su empleo se puede comparar con los procedimientos que brinda la Cromatografía de Gases.

3).- Rango de empleo del espectrofotómetro AA.

Existen dos prerequisites para que un elemento sea detectado y cuantificado por Absorción Atómica :

- i) El elemento en cuestion debe de tener una línea de absorción en los rangos espectrales disponibles, esto es ; en el rango de la luz visible o UV (cuarzo) . Las mediciones efectuadas abajo de los 190 nm son dificilmente realizables .
- ii) El elemento debe de sufrir una conversion a vapor monocromático por una técnica accesible de atomizacion .

Los elementos que no cumplen con la primera condicion son los no- metales , tales como los gases nobles, halógenos, hidrógeno, oxígeno, nitrógeno, carbono, fósforo y azufre. Por esta razón la Absorción Atómica esta limitada a la - determinación de los metales y semi-metales pudiendose cuantificar 70 elementos de la tabla periodica .

3) E s p e c i f i c i d a d

En la mayoría de los casos la Absorción Atómica es especifica para la detección y medida de un elemento en particular ; aun si se encuentran presentes otros elementos en mayor concentración .

La transferencia energética entre los átomos excitados puede interferir en la especificidad de los métodos de emisión mas no en la Absorción Atómica , pues es una técnica analítica que mide los átomos en su estado basal .

4).- La atomización de flama .

La flama es producida a temperaturas elevadas con varias mezclas :

- flama de aire- acetileno (2300°C)
- flama de aire- propano (1900°C)
- flama de oxido nitroso -acetileno (3000°C)

introducidas por WILLIS (4) . Para mediciones superiores a 200 nm , (caso del As, Se) ; se necesita una transferencia de flama la cual se obtiene por la combinacion de hidrógeno-argón - aire (5) .

Otros métodos como la atomización térmica sin flama en tubo de grafito han sido investigados por L'VOV (11) y posteriormente desarrollados por MASSERMANN (12) .

WEST y WILLIAMS (15) describen el llamado " recipiente atómico con filamento al carbón " empleado recientemente en la determinación de Ag y Mg .

Para los elementos que se evaporan a una energía relativamente baja , como el Ag, Zn , Cd, Pb, Th, As, Se ... KAHN y - colaboradores (16) han desarrollado una técnica que consiste en evaporar la muestra en una cuva abierta .

Citemos también los trabajos de BRANDENBERGER (7), (18) , (19) el cual hace coleccionar el metal a determinar usando la electrólisis del medio , auxiliandose de un alambre que se introduce en el haz de luz del espectrofotómetro, puesto al estado de incandescencia al hacer pasar una diferencia de potencial .

T A B L A III-1

Principales líneas de absorción , sensibilidades analíticas (s)
 y límites de detección (d) para el **Análisis de Absorción**
 con Flama de soluciones acuosas .

element	λ (nm)	best flame	s ($\mu\text{g/ml}$ for 1 % abs.)	d ($\mu\text{g/ml}$)
Ag	328.1	acetylene-air	0.05	0.005
Al	309.3 (396.2)	acetylene-nitrous oxide	1.0	0.2
As	193.7	hydrogen-argon	1.5	0.5
Au	242.8	acetylene-air	0.5	0.02
B	249.7	acetylene-nitrous oxide	30	5
Ba	553.6 (455.4)	acetylene-nitrous oxide	0.5	0.05
Be	234.9	acetylene-nitrous oxide	0.05	0.005
Bi	223.1	acetylene-air	0.5	0.05
Ca	422.7	acetylene-nitrous oxide	0.02	0.005
Cd	228.8	acetylene-air	0.05	0.005
Co	240.7	acetylene-air	0.1	0.01
Cr	357.9	acetylene-air	0.1	0.01
Cs	852.1	acetylene-air	0.5	0.05
Cu	324.7	acetylene-air	0.05	0.005
Fe	248.3	acetylene-air	0.1	0.005
Hg	253.7	acetylene-air	10	2.5
K	766.5	acetylene-air	0.05	0.005
La	550.1	acetylene-nitrous oxide	30	5
Li	670.8	acetylene-air	0.05	0.005
Mg	285.2	acetylene-air	0.005	0.001
Mn	279.5	acetylene-air	0.05	0.005
Mo	313.3	acetylene-nitrous oxide	0.5	0.1
Na	589.0	acetylene-air	0.05	0.005
Ni	232.0 (341.5)	acetylene-air	0.1	0.01
Pb	283.3 (217.0)	acetylene-air	0.5	0.05
Pd	247.6	acetylene-air	0.5	0.05
Pt	265.9	acetylene-air	2	0.2
Rb	780.0	acetylene-air	0.1	0.005
Sb	217.5 (206.8)	acetylene-air	1	0.2
Se	196.0	hydrogen-argon	0.5	0.1
Si	251.6	acetylene-nitrous oxide	2	0.2
Sn	224.6 (286.3)	hydrogen-air	0.5	0.05
Sr	460.7	acetylene-nitrous oxide	0.1	0.01
Ta	271.5	acetylene-nitrous oxide	20	5
Te	214.3	acetylene-air	1	0.2
Ti	364.3	acetylene-nitrous oxide	2	0.2
Tl	276.8	acetylene-air	0.5	0.1
V	318.4	acetylene-nitrous oxide	2	0.1
W	400.9	acetylene-nitrous oxide	30	3
Zn	213.8	acetylene-air	0.02	0.002

Límites de detección para la técnica de Absorción Atómica
expresada en picogramos .

element	method	ref.	detection limits	
			absolute in pg	relative in pg/ml
Ag	graphite oven	(13)	20	200
Ag	sample boat	(16)	100	100
Ag	sample wire	(7)	50	5
Al	graphite oven	(13)	100	1000
As	graphite oven	(14)	200	2000
As	sample boat	(16)	20000	20000
Be	graphite oven	(13)	20	200
Cd	graphite oven	(13, 14)	1	10
Cd	sample boat	(16)	100	100
Cd	sample wire	(7)	30	3
Co	graphite oven	(13)	200	2000
Cr	graphite oven	(13)	100	1000
Cu	graphite oven	(13)	10	100
Cu	sample wire	(7)	200	20
Fe	graphite oven	(13)	10	100
Hg	graphite oven	(14)	15000	150000
Hg	sample boat	(16)	20000	20000
Hg	sample wire	(7, 19)	200	20
K	graphite oven	(13)	20	200
Mg	graphite oven	(13)	1	10
Mn	graphite oven	(13)	20	200
Na	graphite oven	(13)	10	100
Ni	graphite oven	(13)	1000	10000
Pb	graphite oven	(13)	50	500
Pb	sample boat	(16)	1000	1000
Pb	Delves-cup	(17)	100	1000
Sb	graphite oven	(14)	500	5000
Sr	graphite oven	(13)	500	5000
Tl	graphite oven	(14)	100	1000
Tl	sample boat	(16)	1000	1000
Zn	graphite oven	(13)	1	10
Zn	sample boat	(16)	30	30
Zn	sample wire	(7)	300	30

5) Sensibilidad y límites de detección

La existencia de una línea bien definida de absorción para cada metal, asegura una buena sensibilidad, la tabla I nos proporciona los valores para 40 elementos mas importantes que se pueden detectar por Absorción Atómica . Estos valores han sido tomados de la monografía realizada por SLAVIN (20) .

Otros elementos de importancia clínica o toxicológica tales como el Be, Cd, Ca, Cu, Fe, Li, Mn, K , Ag , Na y Zn pueden determinarse ampliamente con esta técnica.

6) Procedimientos analíticos

Generalmente el solvente, la muestra, y la solución se analizan sucesivamente. El solvente sirve como patrón de ajuste a cero del aparato.

Para muchas determinaciones como líquidos biológicos, suero, sangre y orina ,éstos se pueden nebulizar directamente a la flama del aparato. Las muestras de materiales secos como pelo, uñas, tejidos refrigerados, se hacen - combustionar en frascos sellados según la técnica de -
SCHONINGER .

LOS PROCESOS ELECTROQUIMICOS FUNDAMENTALES:

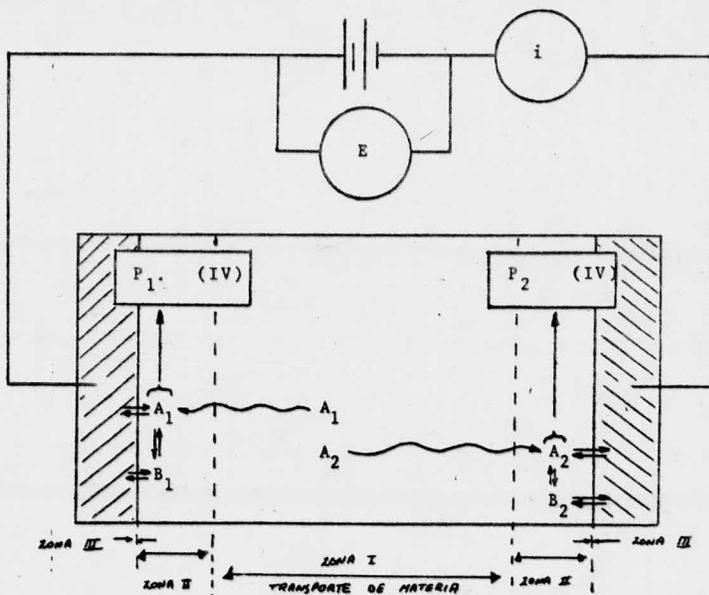
I. GENERALIDADES

Los métodos electroquímicos se basan en la transferencia de cargas ya sea a través de la interfase formada por los electrodos y la solución, o ya sea en el seno de una misma fase en donde las cargas se desplazan por medio de los iones o de los electrones.

Las diversas técnicas electroquímicas se caracterizan esencialmente por la naturaleza de la partícula portadora de la carga, así como también por la forma de transferencia. Estas diferentes formas de transporte se basan en la utilización de los fenómenos ligados a las diferentes partes que constituyen los sistemas electroquímicos globales.

En cada caso, se trata de minimizar los procesos que se llevan a cabo en las otras partes del sistema, de manera que podamos simplificar la interpretación cuantitativa de los resultados.

Figura 2.1



Los métodos conductimétricos : Consiste en medir la resistencia de la solución al paso de una corriente , las propiedades del sistema a las cuales éste método es sensible son esencialmente :

- la movilidad de las partículas bajo la influencia de un campo eléctrico.
- la carga y dimension de los iones.
- la concentración iónica .
- la polarización de las partículas disueltas en el solvente. Esta polarización esta en función de la constante dieléctrica del medio.
- las interacciones entre las partículas disueltas y el solvente .

Estos métodos permiten de determinar cuantitativamente los parámetros antes descritos, si se tienen las condiciones que permitan la realización de los procesos II y III de la Fig . 2.1. sin influenciar el paso de la corriente en el sistema.

Los métodos voltamétricos y potenciométricos : Estos métodos hacen intervenir esencialmente tres fenómenos fundamentales, a saber:

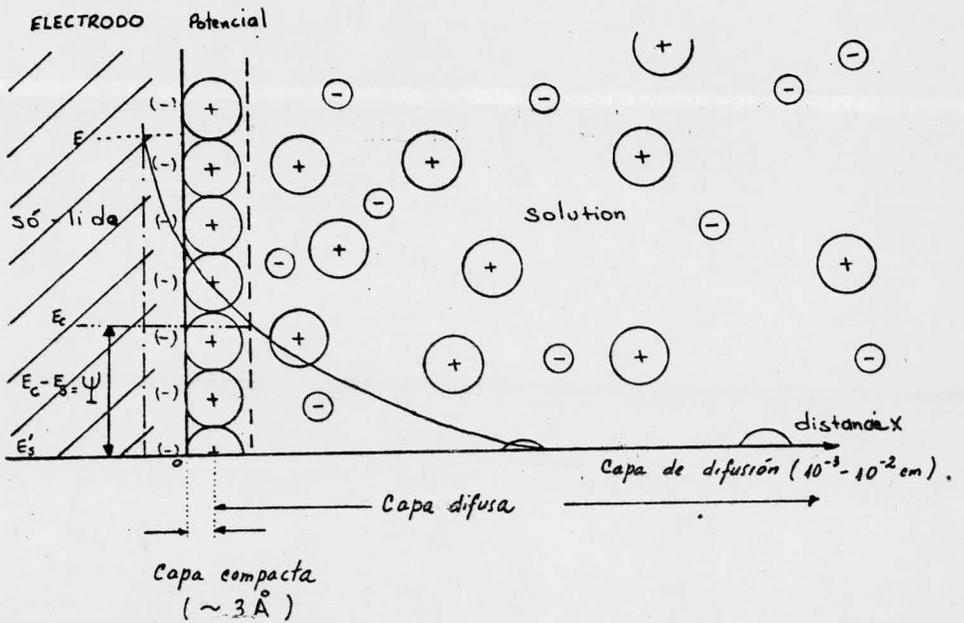
- el aporte de partículas desde el centro a la superficie del electrodo (en general, por difusión) . Este proceso se denomina transferencia de masa.
- el paso de las cargas de un lado al otro de la interfase, paso que se efectúa por la transferencia de un electrón proveniente de un electrodo metálico a un ión disuelto, o el proceso contrario. También se puede efectuar por incorporación de un ión positivo o negativo de la solución hacia la red cristalina de un electrodo constituido por un compuesto iónico. Este fenómeno se conoce como "transferencia de carga" .
- la formación de una doble capa por la acumulación de cargas de signos opuestos a cada lado de la interfase sin que ocurra ninguna transferencia de carga , esto constituye la formación de un verdadero condensador.

Estos métodos permiten determinar la concentración y la naturaleza de las partículas en solución, así como la naturaleza de las constantes cinéticas y termodinámicas de las reacciones químicas en los medios a estudiar.

En todos los casos, los resultados de las mediciones electroquímicas se encuentran influenciados por la constitución del medio en las cuales se realizan siendo éste una ventaja con respecto a los métodos espectroscópicos. Los métodos electroquímicos no proporcionan una información tan precisa como los métodos espectroscópicos en lo que respecta a la estructura molecular .

Figura 2.2 .

EFFECTOS DE LA DOBLE CAPA EN LA CORRIENTE CAPACITIVA



LOS METODOS VOLTAMETRICOS

I. DESCRIPCION DE ALGUNOS METODOS VOLTAMETRICOS :

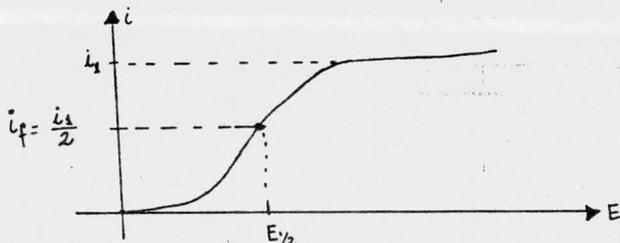
I.1. Los métodos polarográficos y su aplicación en el análisis cuantitativo .

Estas técnicas utilizan en general un electrodo a gota de Hg - en razón a su buena reproductibilidad.

I.1.1. Polarografía Ordinaria

La polarografía consiste en trazar la curva de $i = f(E)$ de un compuesto oxidable o reducible al medir la corriente faradaica, i_f , que corresponde a cada valor del potencial E impuesto al electrodo. En la práctica se le impone al electrodo una variación lineal del potencial en función del tiempo como lo muestra la figura (2.4)

La curva de $i = f(E)$ tiene la siguiente forma :



Para el caso de un electrodo de Hg a gota caída, podemos demostrar la relación de la corriente límite de una onda polarográfica (i_l) por medio de la ecuación de ILKOVIC .

$$i_l = \underbrace{0.732 nF \sqrt{D_d} m^{2/3} t_g^{1/6}}_K c_d \quad \text{I.8}$$

donde:

D_d = Coeficiente de difusión

m = altura de Hg en el capilar

t_g = tiempo de vida de una gota de Hg .

Podemos determinar la concentración c_d de una solución desconocida a partir de una curva patrón $i_l = f(c_d)$ efectuada con las soluciones standard, obteniéndose una recta a concentraciones de 10^{-1} a 10^{-5} Molar .

La ecuación de Ilkovic muestra que en una gota , la corriente faradaica límite (i_l) varía en función del tiempo, como se puede apreciar en la figura 2.3 .

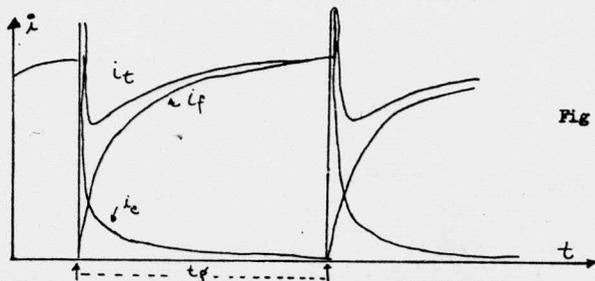


Fig 2.3

Esta variación se debe al aumento de la superficie de la gota en función del tiempo, que se produce en todos los puntos de la curva $i = f(E)$. Por esta razón; un polarograma presenta un aspecto de "dientes en punta".

Sabemos que paralelamente a la corriente faradaica (i_f), se produce una corriente capacitiva (i_c) produciéndose en un electrodo a un potencial dado E la siguiente relación:

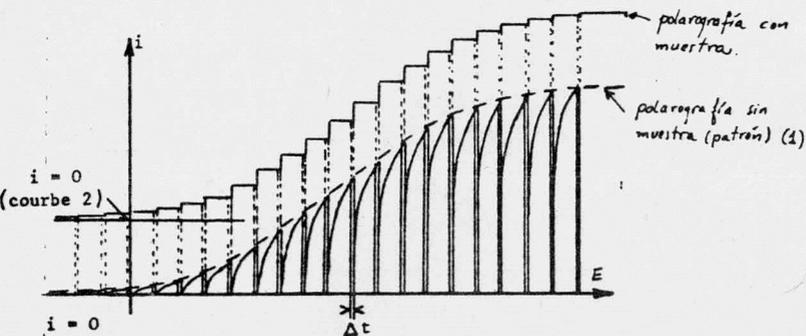
$$i_c = 0.57 c_d m^{2/3} (E - E_s) t^{-1/3} \quad 1.9$$

La corriente medida total (i_t) viene dada por la expresión:

$$i_t = i_c + i_f$$

El valor de i_c es independiente de la concentración c_d , i_f se enmascara en i_c cuando se trabaja con concentraciones muy pequeñas. Se ha visto que la corriente capacitiva limita la sensibilidad de la polarografía existiendo diversos procesos que se llevan a cabo para disminuir la influencia de la corriente capacitiva en estas determinaciones.

1.1.2. Polarografía con muestreo



En este tipo de polarografía, la corriente no se registra que por un tiempo bastante corto (t) como se muestra en la figura 2.4.

Vemos que en este caso la relación i_c / i_f es mínima y entonces $i_t = i_f$.

I.1.3 Polarografía a impulsión

En esta técnica la variación lineal del potencial utilizado en la polarografía ordinaria, se reemplaza por los impulsos rectangulares impuestos hacia el fin de la vida de la gota mercúrica, es decir; cuando la superficie de la gota (S) no varíe con respecto al tiempo;

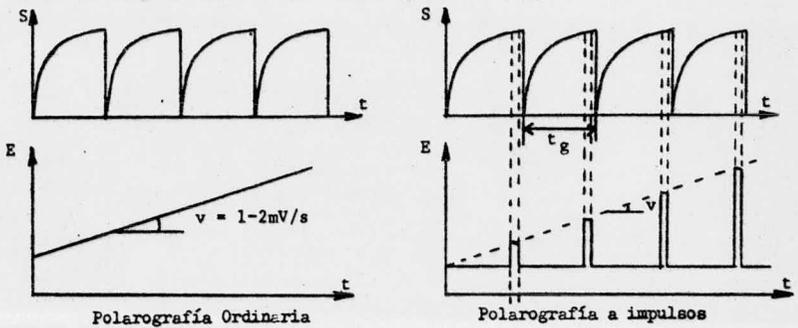
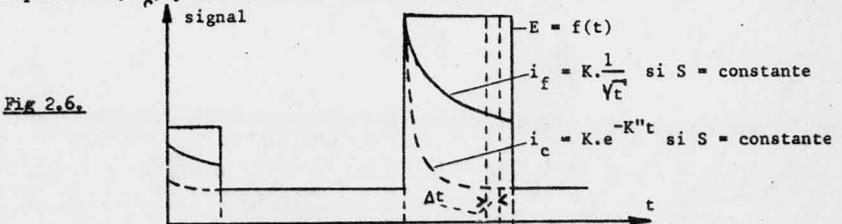


Fig. 2.5.

La altura de estos impulsos aumenta linealmente de una gota a otra, lo que permite efectuar los puntos del polarograma automáticamente, ya que a cada gota se impone un nuevo potencial y cada gota produce una corriente capacitiva (i_c) y una corriente faradaica (i_f). Fig 2.6.



La superficie de los electrodos puede considerarse como constante durante el tiempo de impulsión (40-50 microseg.), observándose que la corriente capacitiva disminuye exponencialmente con respecto al tiempo.

Se ha visto igualmente, que la corriente faradaica es proporcional a $1/t$ disminuyendo más despacio que la corriente capacitiva.

Para este método, el factor de sensibilidad se ha mejorado en un 100% en relación a los métodos antes expuestos.

Con la técnica antes expuesta se obtiene la curva $i = f(E)$ que es casi idéntica a la gráfica resultante en polarografía con muestreo.

Si en lugar de obtener la función $E = f(t)$, utilizamos impulsiones de amplitud constante superpuestas a una variación lineal de potencia, entonces podemos obtener una curva $i = f(E)$ análoga a la curva de la polarografía ordinaria (función derivada). La polarografía de impulsos derivados presenta la ventaja de obtener curvas en forma de picos, la cual nos sirve para mejorar la selectividad cuando se trabaja con mezclas de varios elementos.

1.1.4. Polarografía a tensión alternada

En este caso se modula la variación lineal del potencial con una tensión sinusoidal de amplitud débil y una frecuencia comprendida entre los 10-1000 Hz. De esta manera podemos descomponer y separar la i_c y la i_f de la corriente total, siendo este método bastante interesante desde el punto de vista de que se puede aplicar a los sistemas de reacción rápida. Los sistemas lentos no dan ninguna señal polarográfica, de esta manera podemos mejorar la selectividad en el caso de mezclas complejas.

1.1.5. Polarografía inversa

Esta técnica hace uso de un electrodo de superficie constante (gota suspendida de Hg) comprendiendo dos etapas:

- una preelectrólisis durante un tiempo determinado a potencial constante E_1 de tal forma que el depolarizador se reduzca en el electrodo. (Fig. 2.5)
- La disolución del compuesto reducido en la primera etapa al hacer variar el potencial linealmente en la escala de los potenciales positivos.

Figura 2.5

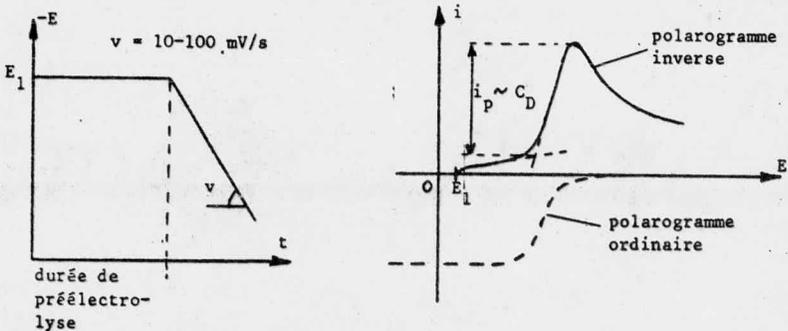
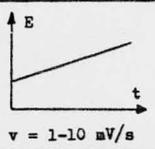
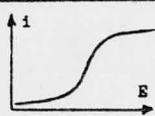
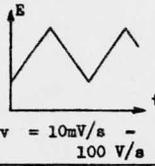
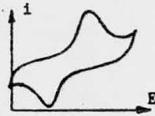
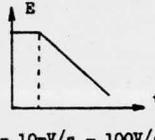
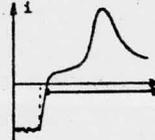
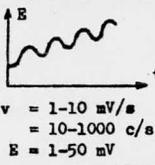
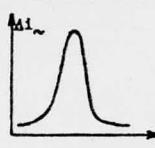
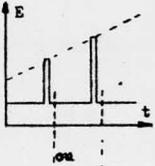
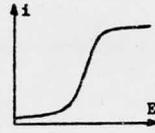
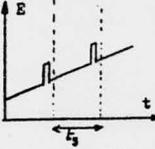
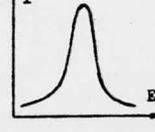


TABLE III- 3 CARACTERISTIQUES DE ALGUNOS METODOS POLAROGRAFICOS

Methodes	$E = f(t)$ imposé	$i = f(E)$ mesuré	Domaine de concentration (Moles/l)	Remarques *
Polarographie ordinaire	 $v = 1-10 \text{ mV/s}$		$10^{-5} - 10^{-2}$	$\Delta E_{\frac{1}{2}} \geq 100 \text{ mV}$ $C = 0,1 \text{ M}$
Voltammétrie cyclique	 $v = 10\text{mV/s} - 100 \text{ V/s}$		$10^{-4} - 10^{-2}$	$\Delta E_{\frac{1}{2}} \geq 100 \text{ mV}$ $C = 0,1 \text{ M}$
Polarographie inverse (anodic stripping)	 $v = 10\text{mV/s} - 100\text{V/s}$		$10^{-8} - 10^{-4}$	$\Delta E_{\frac{1}{2}} \geq 100 \text{ mV}$ $C = 0,1 \text{ M}$
Polarographie à tension sinusoïdale sur goutte tombante	 $v = 1-10 \text{ mV/s} = 10-1000 \text{ c/s}$ $E = 1-50 \text{ mV}$		$10^{-6} - 10^{-2}$	$\Delta E_p \geq 50 \text{ mV}$ $C = 1 \text{ M}$
Polarographie à impulsions sur gouttes tombantes			$10^{-8} - 10^{-3}$	$\Delta E_{\frac{1}{2}} \geq 100 \text{ mV}$ $C = 0,02 \text{ M}$
			$10^{-8} - 10^{-3}$	$\Delta E_p \geq 50 \text{ mV}$

* - $\Delta E_{\frac{1}{2}}$, ΔE_p = différence de potentiel minimum entre deux vagues (pics) pour qu'ils puissent être étudiés séparément.
 - C = concentration minimum d'électrolyte en solution aqueuse pour que la conductibilité soit suffisante.

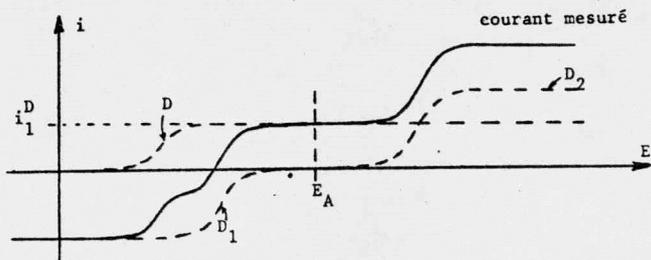
En razón de la operación de concentración del metal sobre el electrodo o efectuada en la primera etapa, este método es de 1000 a 10 000 veces más sensible que la polarografía ordinaria. Podemos utilizar las técnicas de la polarografía a impulsos o la polarografía alternante en la segunda etapa con el fin de mejorar la sensibilidad y la selectividad de este método. De una manera global podemos decir que la sensibilidad de estas polarografías se encuentran en el rango de 10^{-10} M.

Hay que hacer notar que este método se aplica a los iones susceptibles de reducirse hasta el estado metálico, por lo cual el metal es capaz de amalgamarse, principalmente tratándose de los metales pesados.

2.1 Mediciones amperométricas

Este método consiste en medir la corriente que pasa por un electrodo al reducirse; el potencial (E_A) manteniéndose constante. Si E_A se sitúa en los potenciales correspondientes a la corriente límite i_1^D del compuesto a dosificar (D), la medición absoluta de i_1^D permite la medición de la concentración c_D mediante una curva patrón.

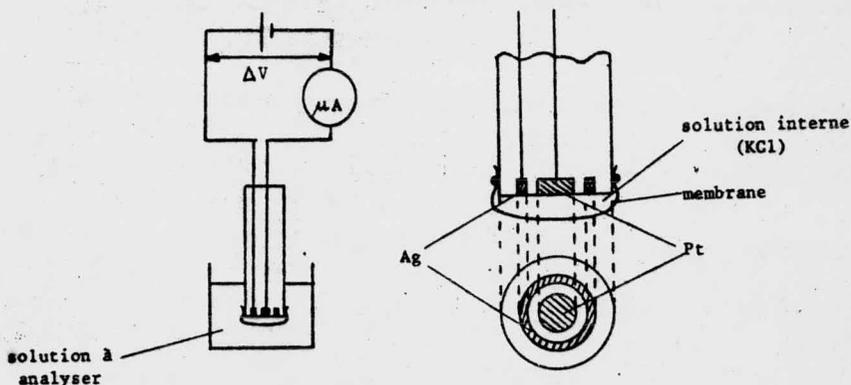
En este tipo de determinaciones la corriente producida por varios depolarizadores (D, D_1, D_2) se van adicionando como lo muestra la figura 2.6.



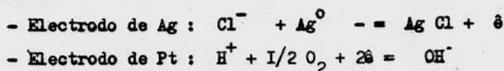
En general, es necesario efectuar un polarograma completo con el fin de poder escoger el potencial E_A en el cual se debe de medir la corriente. Las mediciones amperométricas directas son utilizables cuando todos los depolarizadores a excepción de D han sido eliminados con anterioridad. Bajo este principio que se basa la construcción del electrodo de oxígeno cuyo esquema se encuentra representado en la figura 2.7. La membrana del electrodo (generalmente de teflón o polietileno) es permeable a los gases sueltos (O_2, N_2, CO_2). Entre estas moléculas sólo el O_2 puede funcionar como depolarizador de la solución interna, eliminando las interferencias de la solución externa, la medición amperométrica es posible si se tiene

una reduccion del O_2 .

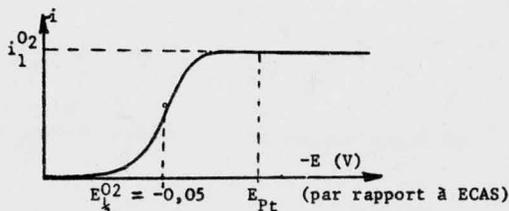
Figura 2.7



Las siguientes reacciones electroquímicas se realizan en el seno de la solución interna :



Gracias a la presencia del KCl en la solución interna , el electrodo de Ag funciona como un electrodo de referencia (Ag/AgCl / KCl) de potencial constante . El potencial del electrodo de platino E_{Pt} puede escogerse si tenemos un valor constante de V de tal manera que E_{Pt} corresponda a la corriente límite $i_1^{O_2}$:



En este caso la corriente medida en el circuito es directamente proporcional a la concentración de O_2 en solución .

Hay que hacer notar que las mediciones amperométricas directas se pueden aplicar al imponer un potencial modulado, como en el caso de la polarografía a tensión alternante, cuyas gráficas presentan la forma de picos . En emperometría se tiene que escoger un potencial que corresponda a la corriente máxima de éstos picos , con el fin de mejorar la sensibilidad de las mediciones que se efectúan en las determinaciones analíticas por métodos electroquímicos .

1.2.2. Otros métodos voltamétricos

Los métodos polarográficos pueden adoptarse en el análisis cuantitativo de diferentes compuestos a muy bajas concentraciones .

Sin embargo; existen otras técnicas que podemos aplicar en el estudio de las propiedades electroquímicas de los sistemas red-ox.

Estos sistemas se enumeran a continuación:

- Voltametría Cíclica: Su estudio matemático se debe a NICKOLSON ⁽²¹⁾ y se aplica en el estudio de los fenómenos de transferencia de carga y los fenómenos difusionales. En este método podemos observar los picos capacitivos y los picos faradaicos.

MATSUDA ⁽²²⁾ ha contribuido también al desarrollo de nuevas técnicas aplicando los métodos de tensión sinusoidal sobrepuesta:

- Cronopotenciometría : Estos métodos fueron ampliados por KUTA ⁽²³⁾ utilizando un electrodo estacionario, una corriente impuesta cte. , un aparato de registro de potencial . Este método se utiliza en la determinación de las constantes cinéticas mediante las reacciones de transferencia de carga.

- Cronoamperometría : Estos métodos han sido profundamente estudiados por P. DELAHAY ⁽²⁴⁾ ;

- Cronoculometría : Este método presenta la ventaja de tener una gran sensibilidad hacia los procesos de adsorción .

1.2.3. Métodos Coulométricos :

Los métodos coulométricos se basan esencialmente en la ley de Faraday

$$P/M = Q / nF$$

I-10

donde :

P= peso del compuesto electrolizado

M= masa molecular del compuesto

F = 96487 Coul / mol

n = No. de electrones utilizados en la oxidación o reducción de una molde depolarizador.

Q = Cantidad de electricidad utilizada en la óxido-reducción.

Dichos métodos se pueden clasificar como sigue:

- Coulometría a potencial controlado.

- Coulometría a corriente constante.

- En estos casos la corriente sirve de agente "titulador" en las

reacciones de dosificación, como en todas las reacciones analíticas , se

deben de satisfacer dos condiciones esenciales:

= el rendimiento de la corriente debe de ser del 100%

= El No. de Coulombios debe determinarse.

I. 3 LA RADIOQUIMICA EN LAS DETERMINACIONES ANALITICAS

Las sustancias radioactivas dan lugar a dos tipos de aplicacion: ya sea como indicadores radioactivos, o como fuente de radiacion ionizante. En el primero de los casos, la radioactividad es un simple medio analitico que permite "marcar" un género de moléculas y poder seguir su comportamiento.

En el segundo caso, las radiaciones emitidas por una fuente radioactiva constituyen un medio físico capaz de influenciar considerablemente el comportamiento de un sistema químico. En general el método de los indicadores, representa una técnica experimental que permite la observacion de la evolucion de un conjunto de elementos específicos: animales, objetos-grámulos o moléculas, dispersos en el medio complejo de otros elementos.

El procedimiento de "marcage" nos permite identificar un número reducido de elementos en la poblacion a tratar, para lo cuál es indispensable el observar:

- Que los elementos marcados se encuentren bien reparados entre la poblacion.
- Los elementos marcados deben ser idénticos a los otros elementos de la poblacion.

En un sentido riguroso, estas condiciones, sobretodo la segunda; son dificilmente realizables por el hecho mismo de marcar un elemento de la poblacion como método diferencial, desde el punto de vista experimental se tienen que aproximar estas condiciones con el fin de obtener resultados que puedan satisfacer a las necesidades del analisis químico. Desde el punto de vista de la Química; encontramos cuatro tipos de "marcage":

- Marcage físico
- Marcage isoquímico
- marcage isotópico
- marcage isomérico (nuclear) .

Marcage físico : Este tipo de metodología se utiliza en hidrología, donde se utiliza la Fluoresceína con el fin de marcar la trayectoria que siguen las aguas , también es empleado en medicina interna para medir el volumen de sangre.

Marcage isoquímico : El marcage isoquímico consiste en marcar una especie molecular por medio de moléculas homólogas que posean un comportamiento semejante desde el punto de vista químico. (Principio de Sincristalización en particular en el caso de K-Rb- Cs , halógenos y tierras raras).

Marcage isotópico: Se utilizan las moléculas que posean idéntica masa, ya sea por medio de un marcage con un isótopo estable o por medio de indicadores radioactivos sobre el sistema a estudiar.

Marcage isomérico : Este tipo de marcage es el que mas se ajusta a los requerimientos ideales, ya que el isómero nuclear posee la misma masa que los átomos que marca , obteniéndose un efecto isotópico despreciable .

1.3.1. Los indicadores radioactivos .

La principal ventaja de los métodos a base de indicadores radioactivos reside en su sensibilidad excepcional, lo cual permite el conteo de los átomos radioactivos a pesar de su ínfima masa . De esta manera un número pequeño de átomos marcados, de masa despreciable, pueden servir como indicadores de una masa macroscópica considerable. La masa \hat{m} de una substancia radioactiva pura de masa molecular M , marcada por un radionucleido de período T es igual a :

$$\begin{aligned}\hat{m} &= \hat{N} \frac{M}{N} = AT/\ln 2 \frac{M}{N} \\ &= 2.4 (10^{-24}) \text{ MTA} \\ &= 8.88 (10^{-14}) \text{ MTA}_{\text{Ci}}\end{aligned}$$

donde :

\hat{N} = Numero de moléculas radioactivas

N = Número de Avogadro

A = Actividad absoluta en desinteg/seg.

A_{Ci} = Actividad en Curies .

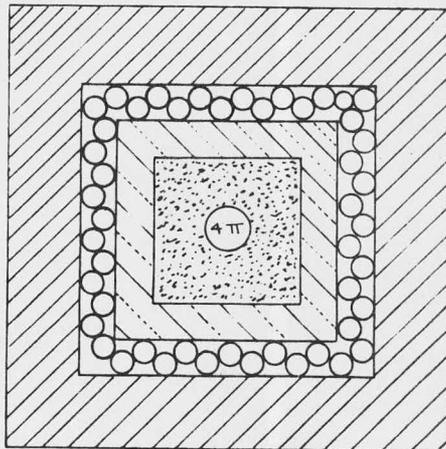
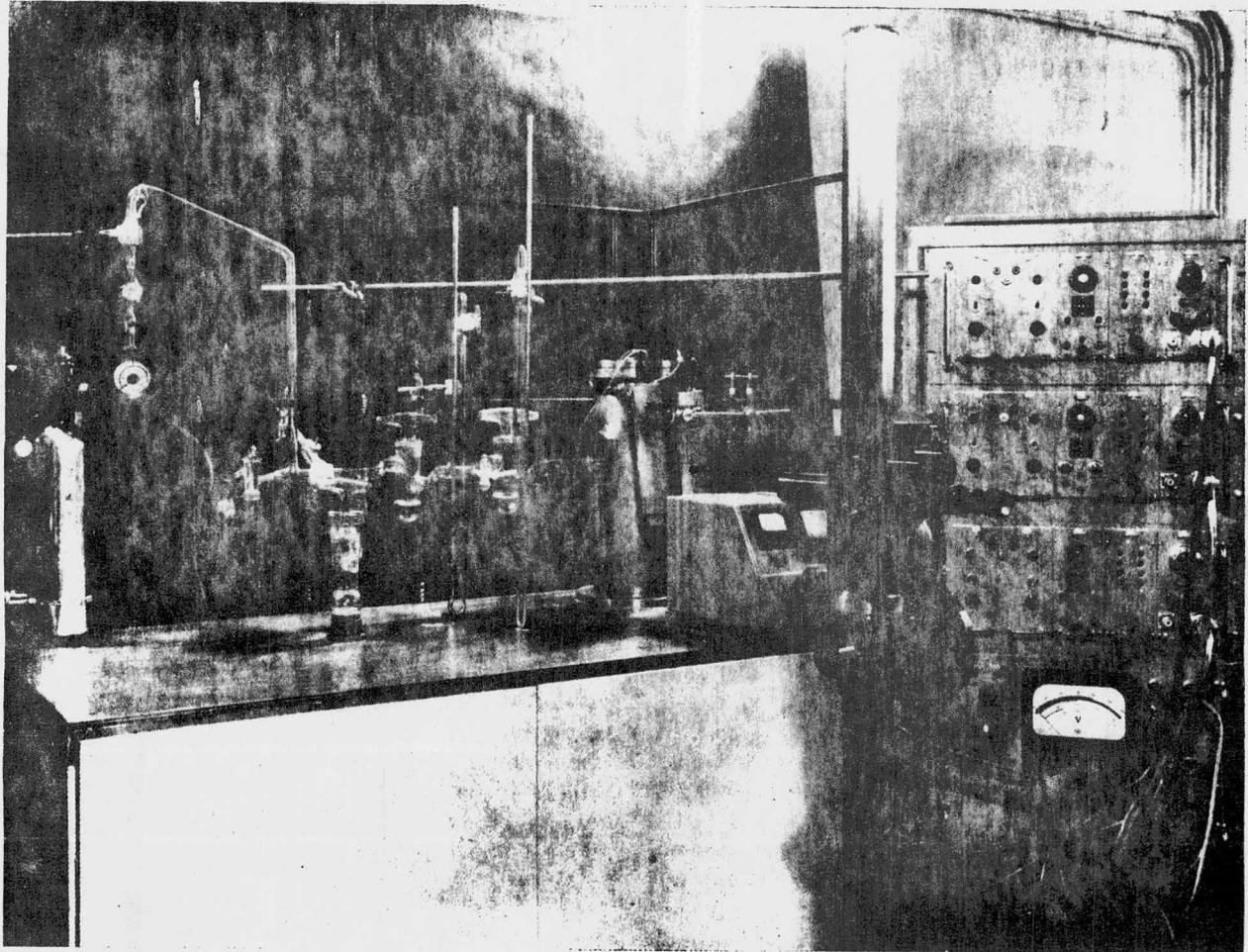
Debido a la extrema sensibilidad de este método, es bastante empleado en el estudio de las sustancias de trazas.

Otra de las ventajas de la utilización de los indicadores radioactivos, reside en la facilidad de ejecutar la medición de la radioactividad, siendo el costo de los aparatos menor al de un espectrógrafo de masas; asimismo las determinaciones son más rápidas que las efectuadas por los métodos de análisis tradicionales ya que el poder de penetración de las radiaciones ionizantes es tal, que las muestras no necesitan ser purificadas. Gracias a los espectrómetros BETA o GAMMA, la discriminación se puede efectuar aun en los casos de sustancias multi-marcadas.

T A B L A III-4

UNIDADES DE ACTIVIDAD		
Megacurie	Mci	$10^6 \text{ Ci} = 3,7 \cdot 10^{-16} \text{ seg}^{-1}$
Kilocurie	KCi	$10^3 \text{ Ci} = 3,7 \cdot 10^{-13}$
Milicurie	mCi	$10^{-3} \text{ Ci} = 3,7 \cdot 10^7$
Microcurie	$\mu \text{ Ci}$	$10^{-6} \text{ Ci} = 3,7 \cdot 10^4$
Nanocurie	nCi	$10^{-9} \text{ Ci} = 3,7 \cdot 10^1$
Picocurie	pCi	$10^{-12} \text{ Ci} = 3,7 \cdot 10^{-2}$

ASPECTO DE UN CONTADOR 4 π Pi
 PARA LA MEDICION DE MICROACTIVIDADES .



- | | |
|--|--|
|  Plomb - épaisseur 10 cm |  Acier - épaisseur 5 cm |
|  Couronne de compteurs en anticoincidence |  Paraffine - épaisseur 8 cm |

FIG. 8. — Blindage du compteur 4 π

1.3.2. Aspectos experimentales de los radioindicadores.

Con el fin de escoger un indicador radioactivo, es importante observar los siguientes criterios:

- Período del radionucleido : El período de un radionucleido no debe ser demasiado corto ya que es importante el observar las diferentes manipulaciones químicas que se deben de realizar.

- Naturaleza y energía del radionucleido: Este define el tipo de detector a utilizar ; sobretodo en lo que respecta a la energía pues una disminución en la energía del radioindicador se traduce en una pérdida del poder de los fenómenos de absorción y de autoabsorción, el costo y la complejidad de los aparatos de medición aumenta considerablemente , para los fotones γ de energía inferior a 100 keV, los rayos beta de energía máxima inferiores a los 250 keV , y los rayos alfa es necesario de construir instalaciones especiales y costosas con el fin de poder llegar a la precisión requerida.

- La actividad específica máxima disponible: Esta actividad juega un papel muy importante en la mayoría de los casos; ya que hay que tomar en cuenta las diluciones isotópicas que intervienen en el curso de las manipulaciones que resultan de las degradaciones químicas de las moléculas marcadas .

T A B L A III- 5

EFFECTOS ISOTOPICOS EN LAS CONSTANTES DE EQUILIBRIO

Equilibre				K_{exp}	K_{calc}	
H ₂	+	D ₂	\rightleftharpoons	2HD	3.28	3.25
H ₂	+	T ₂	\rightleftharpoons	2HT	2.5 a 2.9	2.56
D ₂	+	T ₂	\rightleftharpoons	2DT	-	3.82
H ₂ O	+	D ₂ O	\rightleftharpoons	2HDO	-	3.96
H ₂ O	+	T ₂ O	\rightleftharpoons	2HTO	-	3.42
D ₂ O	+	T ₂ O	\rightleftharpoons	2DTO	-	3.59
H ₂ O	+	HD	\rightleftharpoons	H ₂ + HDO	3.70	3.70
H ₂ O	+	HT	\rightleftharpoons	H ₂ + HTO	6.26	6.19
2NH ₃	+	ND ₃	\rightleftharpoons	3NH ₂ D	24.40	24.77
NH ₃	+	2ND ₃	\rightleftharpoons	3NH ₂ D ₂	24.08	24.22
¹² CO ₂	+	¹³ CO ₂	\rightleftharpoons	¹² CO ₂ ¹³ C	• 1.017	1.016
¹² CO ₂	+	¹³ CO ₂	\rightleftharpoons	¹² CO ₂ ¹³ C	• -	1.024
¹⁴ NH ₄ ⁺	+	¹⁵ NH ₄ ⁺	\rightleftharpoons	¹⁴ NH ₄ ⁺ ¹⁵ N	• 1.034	1.035
¹⁴ NO ₂ ⁺	+	¹⁵ NO ₂ ⁺	\rightleftharpoons	¹⁴ NO ₂ ⁺ ¹⁵ N	• -	1.09
¹³ CN	+	¹² CN	\rightleftharpoons	¹³ CN ¹² C	** 1.026	1.030
¹³ CN	+	¹² CN	\rightleftharpoons	¹³ CN ¹² C	** < 1	1.002
³⁴ SO ₄ ²⁻	+	³² SO ₄ ²⁻	\rightleftharpoons	³⁴ SO ₄ ³² S	• 1.019	1.019
³⁴ SO ₄ ²⁻	+	³² SO ₄ ²⁻	\rightleftharpoons	³⁴ SO ₄ ³² S	• 1.043	1.039
³⁷ ClO ₄ ⁻	+	³⁵ ClO ₄ ⁻	\rightleftharpoons	³⁷ ClO ₄ ³⁵ Cl	• -	1.077
⁸¹ BrO ₄ ⁻	+	⁷⁹ BrO ₄ ⁻	\rightleftharpoons	⁸¹ BrO ₄ ⁷⁹ Br	• -	1.097
¹⁷¹ IO ₃ ⁻	+	¹⁷¹ I	\rightleftharpoons	¹⁷¹ IO ₃ ¹⁷¹ I	• -	1.0028
¹⁷¹ IO ₃ ⁻	+	¹⁷¹ I	\rightleftharpoons	¹⁷¹ IO ₃ ¹⁷¹ I	• -	1.005

* a 0°C
** a 18°C

I. 3.3. Principios elementales de protección contra la radiación .

La manipulación de las sustancias radioactivas presenta dos tipos de riesgos distintos para el operador :

a).- La radiación interna del organismo, debida a su contaminación radioactiva por las sustancias manipuladas.

b).- La irradiación externa del organismo debida a las radiaciones emitidas durante las manipulaciones.

La irradiación interna es la mas peligrosa ya que la geometría de irradiación es de 4π , efectuandose ininterrumpidamente y dependiendo del período del radioelemento absorbido y del metabolismo de las sustancias marcadas inhaladas o ingeridas. En principio, tal irradiación no puede ser que accidental; aunque es fácil de tomar las precauciones debidas cuando se efectuan las manipulaciones,

Por medio de las instalaciones de seguridad adecuadas, y una disciplina estricta de trabajo, podemos evitar este tipo de accidentes hasta reducir al mínimo las concentraciones admisibles en el organismo. Por lo que respecta a la irradiación de rayos gamma (externa), ésta representa la irradiación menos peligrosa ya que esta limitada por el espacio y por el tiempo, sin embargo dada la gran capacidad de penetración de las radiaciones, se deben tomar las precauciones que amerita el caso al trabajar con radioelementos emisores de partículas gamma .

Existen diferentes métodos de protección que nos permite lograr un gran margen de seguridad con respecto a las dosis admisibles:

- 1). La interposición de pantallas protectoras entre la fuente radioactiva y el organismo.
- 2).- La aumentación de las sustancias radioactivas y el operador en lo que respecta a distancia de separación.
- 3).- La disminución del tiempo de manipulación con las sustancias radioactivas.

CAPITULO IV

EL ANALISIS POR ACTIVACION NUCLEAR EN LA QUIMICA
DEL AMBIENTE .

- I Instrumentacion
- II Procedimientos Analiticos
- III Precision y Sensibilidad : Diversas aplicaciones
en la polucion ambiental .

CAPITULO IV

EL ANALISIS POR ACTIVACION NUCLEAR EN LA QUIMICA DEL AMBIENTE .

Los elementos inorgánicos de trazas juegan un papel muy importante en las diferentes formas de vida que existen en la superficie del globo terrestre. Ciertos elementos como el Cu, Co, Mo y Selenio son elementos básicos para el desarrollo de la vida animal .

Los trabajos de UNDERWOOD (1) , MERTZ y CORTNAYER (2) , han demostrado la toxicidad de dichos elementos así como también sus vías de reacción a nivel celular para varios elementos tales como el As, Sb, Cd, Hg y Pb. Casi todos los elementos sometidos a un bombardeo de partículas dan origen a la formación de un radioisótopo; dicho radioisótopo emite una o varias radiaciones con energías particulares observándose que la actividad radioquímica decrece más o menos rápidamente.

La radiación y el período del radioisótopo permite un análisis cualitativo elemental y siendo la actividad del radioisótopo proporcional a la masa irradiada del isótopo estable podemos realizar un análisis cuantitativo.

El análisis por activación nuclear es un método empleado en las determinaciones cuantitativas y cualitativas de una gran cantidad de elementos de trazas presentes en el medio ambiente. Este método fue descrito por HEVESY y LEVI (3) en 1936 .

I.I INSTRUMENTACION EN EL ANALISIS DE ACTIVACION NUCLEAR .

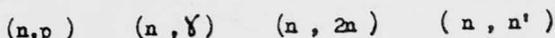
Las fuentes de irradiación provienen de los reactores nucleares aunque también se utilizan los aceleradores de neutrones y el uso de fuentes radioactivas de ^{252}Cf .

La activación por neutrones se aplica en la detección de 75 de los 81 elementos de la tabla periódica, con una sensibilidad en la región de partes por billón. La activación puede ser realizada mediante los siguientes métodos :

1) ACTIVACION TERNONUCLEAR : En este caso se utilizan los neutrones térmicos producidos por la fisión del ^{235}U con un moderador a base de grafito o de agua pesada , con el fin de efectuar una reacción en cadena controlada hasta poseer una energía cinética correspondiente a la temperatura del reactor (0, 025 eV , 25°C).

La fuente de neutrones de tipo isotópico que también se utiliza es la fisión espontánea del Californio 252 con un flujo de $10^7 - 10^9 \text{ n}$.

2) .- ACTIVACION DE NEUTRONES RAPIDOS : El costo de los aceleradores de partículas es moderado, empleando por ejemplo un acelerador de deuterones que presentan un espectro de energía continuo entre 1 - 6 MeV . Por medio de las reacciones nucleares obtenidas a partir de la aceleración de partículas cargadas, es posible producir neutrones rápidos de energía controlada , los cuales pueden ser monoenergéticos por medio de los siguientes mecanismos :



A estas energías (1- 20 MeV) los neutrones pueden activar los elementos ligeros tales como el oxígeno, nitrógeno y otros .

3).- ACELERACION DE PARTICULAS CARGADAS :

Las partículas cargadas se aceleran en un ciclotrón compacto a energía variable ya sea por :

a).- Radiación gamma , Bremsstrahlung photons de 3 a 45 Mev producidos por bombardeo de un blanco que contenga un alto número de protones (aceleradores Van de Graff, Betatron). Obteniendo e las siguientes reacciones :



b) Partículas cargadas como protones, deuteronnes, alfa y ^3He aceleradas en ciclotrones, Cockcroft-Walton , y aceleradores van de Graaf .

La utilización de estas partículas permite analizar superficialmente debido a la débil penetración de las partículas cargadas , así como también la determinación de los elementos de trazas como Be, B, C, N, O, F.

Se constata que la aceleración de partículas cargadas en un ciclotron permite realizar el análisis por activación de 15 reacciones nucleares .

El análisis por activación se divide en diversas etapas , las cuales pueden ser no destructivas . La sensibilidad de los métodos NIA para un elemento dado depende de muchos factores que pueden ser:

- 1).- La abundancia isotópica de los isótopos estables que se convierten en isótopos radio-activos.
- 2) .- La sección transversal de captura nuclear de los isótopos estables.
- 3).- El flujo disponible de neutrones
- 4).- La vida media del isótopo producido

- 6).-La forma de desintegración del isótopo radioactivo.
- 7).- El período de desintegración antes del conteo.
- 8) La eficiencia del detector utilizado con respecto al tipo de radiaciones a medir.
- 9).- La interferencia de otros elementos en la muestra o en la matriz formada.

T A B L A IV- 1

VENTAJAS Y DESVENTAJAS DE LOS METODOS DE ACTIVACION BASADOS EN LA FORMACION DE RADIOISOTOPOS DE CORTO PERIODO;		
	VENTAJAS	INCONVENIENTES
Método de activacion Isotopos de periodo largo . Isotopos de periodo Corto	Sensibilidad, pérdidas calculadas, no existe riesgo de contaminación.	Instrumentacion costosa Fuerte radioactividad Peligro de : - radiaciones externas - radiaciones internas Largas irradiaciones Contaminacion radioactiva
Método de activacion	Sensibilidad,pérdidas calculadas, sin riesgo de contaminación, dosificaciones rapidas, irradiacion muy corta duracion muy corta.	Instrumentacion costosa Peligro de radiaciones externas , métodos de
Métodos quimicos	No hay riesgos debido a la radioactividad, Instrumentacion poco costosa.	Pérdidas y contaminaciones dificiles de evaluar , menor sensibilidad.

I.2 MEDICION DE LOS RADIONUCLEIDOS

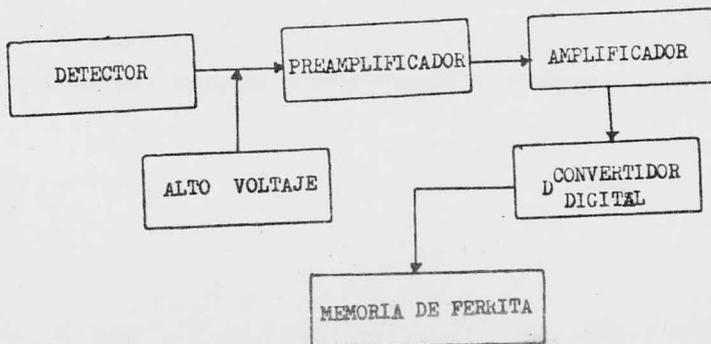
Existen varias técnicas con el fin de efectuar la medición de los radionucleidos producidos por irradiación, encontrándose los contadores proporcionales, contadores Geiger y las técnicas de scintilación líquida.

La mayoría de los radionucleidos producidos emiten rayos gamma con la misma energía que la espectrometría de rayos gamma, por lo cual este método es utilizado hoy en día en las determinaciones del análisis por activación nuclear. La espectrometría de rayos gamma se ha venido utilizando desde la aparición de los detectores a scintilación del tipo NaI (Tl) en 1948.

La introducción de los detectores sólidos del tipo GeLi aumentaron la resolución de estos métodos y la facilidad de aplicar la programación por computadoras. La resolución del detector de rayos gamma Ge(Li) depende principalmente de la naturaleza del ruido de fondo de cada elemento. La figura 3.2 nos representa el diagrama de un espectrometro Ge(Li).

T A B L A IV- 2

DIAGRAMA DE BLOQUE ELECTRONICO DE UN ESPECTROMETRO Ge(Li) de Rayos γ .



COOPER (4) ha discutido la capacidad de detección de los detectores Ge (Li) y los sistemas electrónicos que han tenido que desarrollarse en este tipo de aparatos. El analizador de canales múltiples tiene la función de coleccionar los datos espectrales de por lo menos 4096 canales en este tipo de dispositivos .

Cabe mencionar los trabajos publicados por SALMON (5) CRANDALL (6) , C.J. THOMPSON (7) ? , COOPER y PERKINS (8) .

1.2.1 PROCEDIMIENTOS ANALITICOS EN LOS ANALISIS POR ACTIVACION

Una de las ventajas que presenta el método analítico por activación nuclear es el hecho de que no es necesario tratar la sustancia a analizar antes de la irradiación, evitándose de esta manera una contaminación en los elementos a dosificar.

En el análisis de los materiales con elementos de trazas presenta algunos problemas de preparación antes de la irradiación, por esta razón se utilizan recipientes de polietileno para la determinación de los elementos no-volátiles; método que se emplea cuando se tiene un flujo alto y la irradiación se lleva a cabo a bajas temperaturas.

Para las muestras volátiles, generalmente se emplean recipientes de cuarzo para impedir pérdidas en la cantidad de elementos a determinar.

ROBERTSON (9) ha observado pérdidas considerables al tratar de determinar las concentraciones de In, Sc, Fe, Ag, U, y Co presentes en el agua de mar, esto se debe a los fenómenos de absorción entre los elementos antes citados y el polietileno del recipiente que los contiene, por este hecho , la adición de HCl hasta obtener un pH de 1.5 es conveniente de realizar con el fin de evitar los fenómenos de absorción.

EN general podemos enumerar los siguientes pasos , para el análisis por activación:

- 1).- Preparación de la muestra a determinar y preparación del elemento patrón de concentración conocida.
- 2).- Irradiación de la muestra patrón y de la sustancia problema a un flujo de neutrones igual, de tal manera que ambas sustancias reciban la misma cantidad de radiación.
- 3).- Observar el período de desintegración de los radioisótopos que no se pretendan medir.
- 4).- Tratamiento de la muestra después de la irradiación este paso para el análisis por activación nuclear consiste en transferir las muestras irradiadas a un contador de partículas.
- 5).- Efectuar la medición de la actividad del radionucleido.
- 6).- Efectuar la computación de los resultados analíticos generalmente por Computadora Digital.

2. PRECISION Y SENSIBILIDAD DE LOS ANALISIS POR ACTIVACION

Como se ha visto anteriormente , la precision de un análisis, depende de un gran número de factores que pueden intervenir directa o indirectamente en las dosificaciones de los elementos.

Hay que hacer notar que un error en el peso de las muestras de concentracion conocida, heterogeneidad de las muestras , y una falta de cuidado por parte del operador pueden causar grandes modificaciones en los resultados.

La sensibilidad de estos métodos en la mayoría de los casos llega a ser de 10^{-10} g teniendo la ventaja de poder realizar un análisis de multielementos sin destruccion de la muestra. En muchos de los problemas relacionados con la polucion ambiental, la alta sensibilidad de este método permite la determinacion de las concentraciones "normales " de los elementos considerados como agentes contaminantes .

La mayoría de las aplicaciones del análisis por activacion en los problemas del ambiente se realizan en diferentes campos, ya sea en la determinacion de elementos tóxicos en el aire, en las aguas o su aplicación en la determinación de los elementos de trazas en los materiales biológicos como lo expone LEDDICOTTE (10) y LUTZ (11).

2.1 . APLICACIONES EN LA POLUCION DEL AIRE .

La presencia de aerosoles que contienen elementos tóxicos diseminados en la atmósfera y concentrados principalmente en las areas urbanas e industriales , ha requerido de los métodos analíticos bastante sensibles con el fin de detectar la concentración de muchos elementos que se encuentran en baja concentracion.

IDDINGS y MOTT (5) han presentado una serie de trabajos en lo que concierne a la aplicacion del Analisis por activacion en los estudios de lacontaminacion atmosférica . PARKINSON (12) , KEANE (13) BRAR (1) y TUTTLE (3) proponen varias técnicas utilizando la espectrometría con detectores de NaI(Tl) .

PARKINSON y GRANT (12) efectuaron un estudio de los aerosoles y diversas partículas presentes en la atmósfera, y - determinaron varios elementos como Al, Na, Cl, I, Mg, y Mn colectados en papel filtro tipo Whatmann No. 41. KEANE y FISHER (13) han aplicado el análisis de rayos gamma con el fin de determinar Al, Cl, Mn, Na, y V.

T A B L A IV - 3

NATURALEZA DE ALGUNOS ELEMENTOS EN LA POLUCION AMBIENTAL

ELEMENTO	NATURALEZA DE LA POLUCIO.	FUENTE DE CONTAMINACION
P	Polucion acuática	Aguas de desecho, ferti- zantes
S	Polucion atmosférica	Combustión de hidrocarburos
V	Polucion atmosférica	Combustión residual de - hidrocarburos
Ni	Polucion atmosférica	Combustión residual de hidrocarburos.
Cu	Polucion acuática y atmosférica	Descargas industriales
Zn	Polutante de aguas y aire.	tratamientos minerales
Ge	Polutante atmosférico	Combustión de carbón.
As	Polutante de aguas y suelos	Insecticidas, herbicidas fosfatos.
Se	Partículas atmosféri- cas	Combustión de hidro- carburos.
Br	Aereosoles y partículas en el aire .	Gases de escape en auto- móviles.
Md	Polutante de aguas	Aguas de desechos
Cd	Polucion acuática y atmosférica	Desperdicios industriales
Hg	Polucion acuática y atmosférica	Fungicidas, herbicidas
Pb	Polucion acuática y atmosférica	Gasolinas, pinturas procesos minerales .

TUTTLE utiliza la espectrometría con el detector de NaI(Tl), en el cual se presentan los espectros de resolución basados en los métodos de los mínimos cuadrados para determinar el Al, Br, Ca - Cl, Mn, Na en muestras de aire provenientes de varias zonas industriales en los Estados Unidos.

La introducción de los detectores de Ge(Li) por COOPER (14) ha sido de gran utilidad en la determinación de 24 elementos en aerosoles. ZOLLER y GORDON (15) emplean varias técnicas que vienen reportadas en la literatura en la determinación de los elementos de vida-corta: Al, V, Cu, Mg, Ca, Ti, S, Cl, Br, Mn, In y los elementos de vida larga: Zn, Br, As, Ge, La, Sm, Eu, Sb, W, Au, Sc - Cr, Cd, Fe, Ni, Se, Ag, Ce, Ag, Ce, Hg y Th.

T A B L A IV - 4

Datos sobre las reacciones nucleares usadas en las determinaciones de varios elementos.

Comparison of sensitivity (in ng/g) of several analytical methods of trace element determination

Element	NAA (66)	Photometric ^a	Atomic absorption (86) ^b	Emission spectrography (85)
P	1.0	1.0	—	2 × 10 ⁴
V	0.05	10	20	50
Cr	10	7.0	5.0	50
Fe	450	200	10	500
Co	1.0	3.0	7.0	500
Ni	1.5	4.0	10	100
Cu	0.35	2.0	5.0	200
Zn	2.0	100	2.0	2000
Ge	2.0	20	1000	—
As	0.1	10	500	5000
Se	2.5	200	500	—
Br	0.15	—	—	—
Mo	5.0	10	100	50
Ag	5.5	5.0	5.0	100
Cd	2.5	3.0	1.0	2000
Sb	0.2	4.0	200	5000
Au	0.15	5.0	10	200
Hg	6.5	5.0	1.0 ^c	5000
Tl	30	20	200	200
Pb	100	6.0	10	50
U	0.5	300	1.2 × 10 ⁴	1000

^a Based on 1 ml cell, 1 cm path length.
^b Based on 1 ml solution needed for analysis.
^c Flameless atomic absorption value.

2.2 APLICACION DE LOS METODOS POR ACTIVACION NUCLEAR EN LOS

MEDIOS ACUATICOS :

El análisis por activación nuclear juega un papel muy importante en la detección de los agentes contaminantes de los ecosistemas acuáticos. Las diferentes transformaciones que sufren las sustancias a través de la cadena alimenticia, representa desde el punto de vista toxicológico una manera objetiva de la distribución de los elementos y su relación con la cadena trófica.

Hasta la fecha, se conoce muy poco sobre la distribución de los elementos en la cadena alimenticia tanto en los ecosistemas acuáticos como terrestres. HOGDAHL (16) y LUTZ (11) han recopilado una serie de métodos que permite la utilización de la Activación nuclear en los estudios de Oceanología, en este caso dada la baja concentración de los elementos de trazas presentes en los océanos (menor a 0.1 ppm.) y las altas concentraciones de Na, Cl, Br, las cuales restringen la determinación de éstos elementos.

T A B L A IV - 5

Nuclear data on nuclides used for measurement of elements of environmental interest (6, 7)

Element	(n, γ) Nuclide ^a formed	f _{ca} ^b	Predominant decay mode ^c	Most important gamma rays (keV) ^d
P	14d- ³² P	0.19	β ⁻	None
S	87d- ³⁵ S	0.0092	β ⁻	None
	5.1m- ³⁷ S	2 × 10 ⁻⁵	β ⁻	3105(94)
V	5.8m- ⁵² V	4.9	β ⁻	1434(100)
Ni	2.6h- ⁶⁵ Ni	0.0017	β ⁻	1115(15), 1482(25)
	13h- ⁶⁴ Cu	3.1	EC	511(β ⁺)
Cu	5.1m- ⁶⁶ Cu	0.71	β ⁻	1039(8.9)
	243d- ⁶⁵ Zn	0.23	EC	1116(52), 511(β ⁺)
Zn	13.8h- ^{69m} Zn	0.019	IT	439(100)
	83m- ⁷⁵ Ge	0.18	β ⁻	265(12)
Ge	11h- ⁷² Ge	0.015	β ⁻	211(32), 264(64), 416(31)
	26h- ⁷⁶ As	4.5	β ⁻	559(45), 657(6.2)
As	120d- ⁷⁵ Se	0.26	EC	136(57), 265(60), 280(25)
	17s- ^{77m} Se	2.0	IT	162(100)
Se	57m- ⁸¹ Se	0.05	β ⁻	103(99)
	4.4h- ^{80m} Br	1.5	IT	37(38)
Br	35h- ⁸² Br	1.6	β ⁻	554(71), 619(44), 777(84)
	67h- ^{99m} Mo	0.12	β ⁻	140(^{99m} Tc), 181(7.5), 740(14)
Mo	54h- ¹¹³ Cd	0.32	β ⁻	492(8), 528(28)
Cd	64h- ¹²² Sb	3.5	β ⁻	564(63)
	60d- ¹²⁴ Sb	1.4	β ⁻	603(98), 723(11), 169(52)
Sb	65h- ¹⁹⁷ Hg	1.3	EC	78(20)
	47d- ²⁰² Hg	1.2	β ⁻	279(81)
Hg	5.2y- ⁶⁰ Co	3.7	β ⁻	1333(100), 1173(100)
	3.3h- ²⁰⁹ Pb	0.008	β ⁻	None
Co	0.8s- ^{207m} Pb	0.007	IT	1060

FUKAI (17) ha utilizado las técnicas de pre-irradiación y preconcentración por evaporación para un número de elementos tales como el ^{24}Na , ^{36}Cl , ^{32}P , ^{82}Br . Por otro lado varios autores como SCHUTZ y TUREKIAN (18) han perfeccionado las técnicas para la determinación de multielementos. Estas técnicas permiten cuantificar alrededor de 18 elementos como por ejemplo: Rb, Cs, Ba, Au, Sb, Se, Ag, Co y Ni.

También se encuentran reportados en la literatura - los métodos radioquímicos para el In(119), Tl(31), As(124), Sb (125) Cr(126) y Mo (126) en aguas oceánicas. A éste sujeto RANCITELLI y Col. (19) han realizado varias determinaciones en tejidos de salmon.

FUKAI y MEINKE (20) han utilizado las técnicas de separación radioquímica aplicadas al análisis por activación con el fin de cuantificar el V, As, Mo, Re, y Au.

HALLER (21) y HAMAGUCHI han aplicado los métodos de activación nuclear para determinar diferentes compuestos como mHg , Cu y elementos de trazas en sangre (Ver Fig. 3.3).

T A B L A IV -6

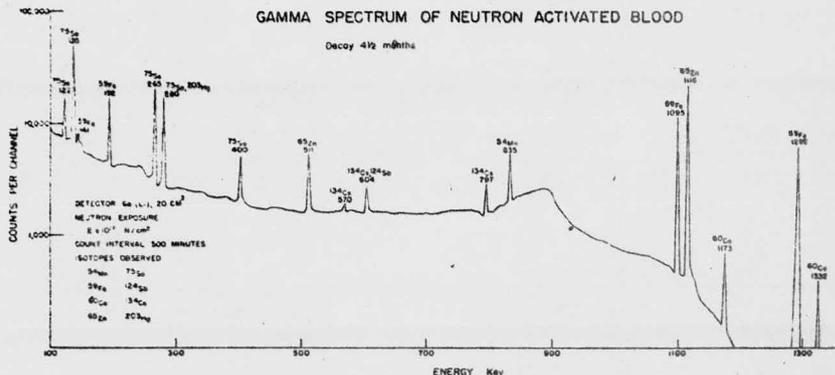


FIGURE 6 Ge(Li) gamma-ray spectrum of neutron activated blood (from Haller *et al.* [59]).

Varios autores como LEDDICOTTE y MOELLER (22) realizaron un análisis en las aguas naturales por medio de la RNAA efectuando la medición de 18 elementos , como se aprecia en la figura (Natural Water Analysis I y II) .

En general el análisis de las aguas naturales presenta varios problemas entre los que se destacan las pérdidas por absorción de los elementos a dosificar en las paredes del recipiente (generalmente de Polietileno). Dicho problema se puede atacar tomando las siguientes precauciones:

a).- Lavar los recipientes de polietileno con acetona y una solución de HNO_3 (4N) , con el fin de eliminar los agentes desmoldantes que pudieran quedar adheridos a la pared del recipiente.

b).- Lavar varias veces los recipientes con agua -deionizada procurando dejar llenos los tubos de polietileno por espacio de 24 hr.

c).- Efectuar la congelación de la muestra , una vez que ha sido tomada.

d).- Para radiaciones mas potentes , es conveniente el utilizar recipientes especiales de cuarzo.

Table 8

Elemental concentration in normal wood and a shake defect, $\mu\text{g/g}$ (dry weight)

Element	Normal wood	Shake defect
Na	320	153
Ca	4155	58910
Mg	572	4546
Al	18	7
Cl	563	138
K	374	2938
Mn	0.5	2.6
I	0.6	11
Ba	22	100

Neutron activation analysis detection limits^a
(based on a 1-hr irradiation at
 4.5×10^{13} n cm⁻² sec⁻¹)^b

Atomic number	Element	Detection limit, μ g	Atomic number	Element	Detection limit, μ g
11	Na	0.0003	47	Ag	0.0003
12	Mg	0.01	48	Cd	0.0004
13	Al	0.0005	49	In	0.000003
14	Si	3.0	50	Sn	0.001
16	S	7.0	51	Sb	0.0002
17	Cl	0.003	52	Te	0.002
19	K	0.01	53	I	0.00001
20	Ca	0.1	55	Cs	0.00005
21	Sc	0.001	56	Ba	0.0003
22	Ti	0.004	57	La	0.0004
23	V	0.00004	58	Ce	0.01
24	Cr	0.05	59	Pr	0.002
25	Mn	0.000004	60	Nd	0.0006
26	Fe	10.0	62	Sm	0.00003
27	Co	0.0003	63	Eu	0.000003
28	Ni	0.02	64	Gd	0.0006
29	Cu	0.0001	65	Tb	0.003
30	Zn	0.008	66	Dy	0.000002
31	Ga	0.0001	67	Ho	0.00007
32	Ge	0.003	68	Er	0.0001
33	As	0.0002	69	Tm	0.03
34	Se	0.002	70	Yb	0.0005
35	Br	0.0001	71	Lu	0.00002
37	Rb	0.02	72	Hf	0.001
38	Sr	0.0001	73	Ta	0.05
39	Y	0.02	74	W	0.0002
40	Zr	0.1	75	Re	0.00006
42	Mo	0.005	77	Ir	0.00002
44	Ru	0.001	78	Pt	0.01
45	Rh	0.0001	79	Au	0.00001
46	Pd	0.002	80	Hg	0.01

^aAdapted from Yule, H. P., *Anal. Chem.* **37**, 129 (1965), corrected to MURR flux.

^bOther experimental parameters: zero decay time, 7.5-cm-diam \times 7.5-cm-solid NaI(Tl) detector with 31% counting geometry, and 1.27-cm polystyrene beta absorber. Minimum detectable photopeak count rate taken as 100 cpm for $t_{\text{irr}} < 1$ hr and 10 cpm for $t_{\text{irr}} > 1$ hr.

^cThe detection limits for many of these elements can be increased by increasing the irradiation time. On the other hand, some of these detection limits may be limited by blank values for the collection and irradiation containers.

La aplicación de la activación nuclear en la determinación de los elementos de trazas en plantas y alimentos ha sido efectuada por varios autores entre los que se destacan: PETERSON (23) , NEWBURGER (24) y TANNER (25) .

DICHOS trabajos han sido aplicados en la -
cuantificación de V, Br, Mo, W en plantas y animales, cabe hacer notar los recientes trabajos reportados por JOHANSEN -
concernientes a la determinación de Hg en alimentos y en la leche materna .

CAPITULO V

PROCESOS QUIMICOS Y MODELOS DE LAS AGUAS
NATURALES , LA QUIMICA ACUATICA

- I Modelos Lacustres
- II Modelos Oceanicos
- III Modelos de Flujo Continuo
- IV Modelos de Particion
- V Modelos de Comportamiento y Control
de los Agentes Contaminantes

C A P I T U L O V I

PROCESOS QUIMICOS Y MODELOS DE LAS AGUAS NATURALES

APLICADOS A LOS PROBLEMAS DE LA POLUCION AMBIENTAL ;

I.1 . LA QUIMICA ACUATICA .

La Química Acuática esta relacionada con los procesos químicos que afectan la distribución y circulación de los compuestos - presentes en las aguas naturales , su estructuración y su comportamiento.

Por aguas naturales debe de entenderse las aguas del - oceano, estuarios, ríos, lagos , aguas subterráneas asi como las aguas que circulan a nivel de los suelos. El estudio de los medios acuáticos se ha acentuado debido a la presencia de los agentes contaminantes , observandose los mecanismos de los parámetros biológicos y geológicos que intervienen en estos sistemas. Las aguas naturales son , desde el punto de vista termodinámico ; sistemas abiertos , sistemas que presentan una dinamica continua, un intercambio de masa y energía .

En éste tipo de sistemas, los organismos y sus medios abióticos estan intimamente relacionados entre sí , de tal manera que los sistemas ecologicos que llegan a constituirse realizan un flujo constante de energía (Fotosíntesis) el cual es el responsable de la regulación - de los ciclos hidrológicos y geoquímicos .

Actualmente , dado el abuso de las substancias contaminantes en los medios acuáticos , nos enfrentamos ante una difícil situación , ya que las aguas han representado la forma mas fácil de transporte de millones de toneladas de material de desecho en ríos , lagos y oceanos ; sin embargo día a día nos damos cuenta de que el poder auto depurador de las aguas naturales tiene un límite , el cual no estamos lejos de alcanzar .Por lo tanto los hombres de ciencia concientes , se interrogan hasta que punto nos podremos sostener ya que las aguas contaminadas aumentan, acrecentando con ello pérdidas en el balance ecológico entre la actividad fotosintética y la actividad respiratoria de los medios que sufren una sobrecarga alimenticia proporcionada por los desechos de diferente naturaleza que se depositan diariamente .

Considero que estos argumentos nos deben de llevar a una reflexion profunda , la cual nos ha de motivar con el fin de comprender toda la Naturaleza, ya que el hombre dirige y modifica la Naturaleza no por la fuerza , sino por el conocimiento que tiene de los procesos que se llevan a cabo en ella .

I.2 . - LA FORMACION DE MODELOS ACUATICOS Y LA REGLA DE LAS FASES
DE GIBBS ;

La composicion química de las aguas naturales es el resultado de una extensa gama de reacciones químicas producidas por un cierto número de procesos fisicoquímicos , de esta manera podemos generalizar los procesos que rigen los estados físicos , químicos y biológicos de estos medios :

- Reacciones de Acido- Base .
- Equilibrio entre los procesos de diferentes fases (Relacion sólido, líquido, gas) .
- Reacciones de precipitación y disolucion de la fase sólida .(Sedimentos .)
- Reacciones de coordinacion entre los iones metalicos y los ligandos .
- Reacciones de óxido -reduccion .
- Procesos interfaciales (Fenómenos de adsorcion desorcion) .

Las aguas naturales son sistemas de alta complejidad que presentan características no - homogéneas , aunque exponen ciertas regiones con características uniformes. Citeros por ejemplo las regiones isotérmicas de los océanos , las regiones que presentan una densidad constante, la presencia de flora y fauna específica entre otros.

Los lagos y estuarios profundos sufren una estratificación periódica durante la cual el fondo o REGION HIPOLIMNICA sufre un - enfriamiento con respecto a la temperatura de la superficie o REGION Epilimnica . En ambas zonas podemos observar una diferencia en la vida del lago , la cual se refleja en el cambio de las propiedades físicoquímicas y en el tipo de organismos , esto lo podemos constatar en las regiones donde el invierno es bastante crudo , produciéndose una congelación de la superficie lacustre . Dicha capa es el factor que produce las condiciones anaerobias del medio , una disminución de la actividad fotosintética de las algas, así como una disminución de la biomasa .

Las aguas subterráneas presentan también diferencias cíclicas en función de la estación del año , producidas por la variación en concentración de los minerales disueltos. Desde el punto de vista analítico, es bastante difícil el especificar la complejidad real de los sistemas acuáticos naturales y es precisamente esta razón la que nos hace estructurar ciertos modelos que nos ayudan a comprender lo que pasa en la realidad.

Es obvio que la ponderación adecuada de las variables que intervienen en un sistema de la realidad, requiere de mucha precisión en particular aquellas variables que se relacionan con el análisis termodinámico como temperatura, presión y composición química.

Los técnicos especializados en los problemas ambientales se ven precisados a coleccionar una serie de datos analíticos de un sistema en particular en función del espacio o del tiempo requiriéndose para ello un trabajo esmerado en lo que respecta a los análisis químicos, como también a la presentación de los datos y su significación. Una vez efectuada la recopilación de la información analítica, el siguiente paso es de relacionar los datos que se tienen con los hechos observados (Actividades físicas, químicas y biológicas).

A pesar de la gran complejidad de los sistemas acuáticos no se ha llegado a tener un conocimiento profundo de todas las variables que se implican en estos procesos, sin embargo, podemos darnos cuenta de lo que sucede gracias a la creación de modelos de comportamiento.

Un MODELO DE COMPORTAMIENTO es un sustituto de un sistema real que se deriva a partir de éste al introducir una serie de simplificaciones más o menos drásticas, así estructuraremos a continuación los siguientes modelos :

- I) .- MODELOS LACUSTRES
- II) .- MODELOS OCEANICOS
- III) .- MODELOS DE FLUJO CONTINUO (STEADY STATE)

- IV).- MODELOS CERRADOS (BOX MODELS)

I) LOS MODELOS LACUSTRES

Una abundante literatura en química acuática - se tiene a disposición sobre el equilibrio de la solubilidad del carbonato de calcio (CaCO_3). Esto se debe a que el equilibrio de la calcita y de otros minerales carbonatados juegan un papel muy importante en el control de la composición de muchas aguas naturales .

Las aguas en contacto con los minerales carbonatados alcanzan rápidamente el equilibrio en contacto con el agua , uno de los autores que se ha dedicado a los equilibrios de los carbonatos y silicatos en los medios acuáticos es R.M. GARRELS y F.T. MACKENZIE (1)

Un lago desde el punto de vista termodinámico - no es un sistema cerrado ; sino que presenta constantemente intercambios de materia y energía entre los sedimentos , el medio acuático y la atmósfera, dichos intercambios están regidos por la composición de las aguas con rela

-cion al medio geológico . Las publicaciones de WHITE , HEM y WARING (2) dan una información detallada sobre la génesis de las aguas en las cuales se ha observado una marcada influencia de la Plagioclasa Cálcica , menos estable desde el punto de vista termodinámico que las rocas silíceas ; la influencia de las rocas sedimentarias y la concentración de (Ca^{+2}) , (Mg^{+2}) , (HCO_3^-) .

En la mayoría de los lagos la precipitación y disolución de la calcita juega un papel preponderante en el efecto tampon (pH) y en la composición mineral de las aguas, con el fin de establecer los modelos de comportamiento partiremos de la base que se estructura en el conocimiento de los equilibrios :

= Equilibrio de la Calcita :



- Equilibrio de los silicatos .

- Equilibrio del CO_2 atmosférico, alcalinidad de las, aguas según :



expresado en función de la presión parcial

P_{CO_2} .

I.2.1. Formacion de modelos en equilibrio .

La regla de las fases de Gibbs establecida como el número de grados de libertad o de variancias de un sistema , es el número defactores variables o variables internas independientes tales como la temperatura, presion, presion parcial, concentracion, o fraccion molar para las cuales se pueden escoger valores arbitrarios;

$$F = C - P + 2$$

donde

F : Número de variables independientes

P : Número de fases

C : Número de componentes o sea el número mínimo de sustancias que se requieran para duplicar el sistema .

De esta manera podemos llegara representar un sistema natural y un modelo en equilibrio :

ATMOSFERA	$\text{CO}_2(g)$	$V = V_g$
SOLUCION ACUOSA	FaSE ACUOSA	$V = V_{aq}$
SEDIMENTOS	$\text{CaCO}_3(s)$	Temp=T

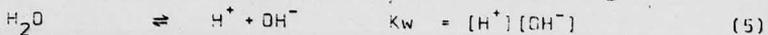
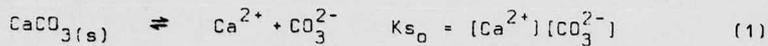
Las simplificaciones que podemos tener en el modelo en equilibrio seran :

- La reduccion drástica de los componentes químicos .
- La suposición de que la temperatura T se mantiene constante.
- La consideración de que se alcanza el equilibrio químico .

a).- Elaboracion numérica :

Condiciones de equilibrio :

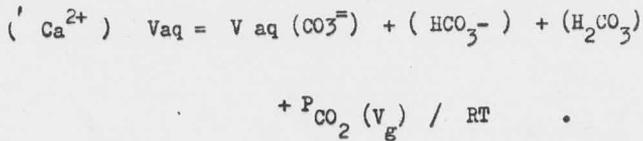
Equilibrium conditions:



CONDICIONES DE CARGA :



BALANCE DE MASA :



En este caso se tiene :

C : H_2O , $CaCO_3$

P : $CaCO_3(s)$, Fase acuosa , fase gaseosa .

F = I : T o P_{CO_2} o etc



Como podemos observar , todos los sistemas de un componente , pueden ser definidos por dos variables , generalmente P y T lo que indica que si cualesquiera de las dos fases pueden existir en equilibrio , sólo se podrá seleccionar una variable independiente T ó P .

II).- MODELOS OCEANICOS

EL balance de materiales desde el punto de vista geoquímico establece que todos los sedimentos derivan de las rocas ígneas, es decir :

$$\text{Rocas primarias} + \text{substancias volatiles} = \text{Sedimentos} + \text{Agua de mar} + \text{aire} .$$

Goldschmidt estableció que por cada litro de agua de mar 600 g de rocas ígneas habían reaccionado con 1 Kg de substancias volátiles : H_2O , HCl , CO_2 , etc . Durante este proceso se formó (600 gr de sedimentos mas 3 lt . de aire .

Tal es la base del modelo propuesto por SILLEN (3) , el cual adiciona otros componentes como silicio y Aluminio . Varios autores han observado la sorprendente uniformidad del agua de mar, y según se calcula la composición del agua marina se ha mantenido constante en los últimos 10^8 años .

TABLA I . Abundancia de las especies químicas en el
agua de mar (mol/l) .

(Na ⁺)	0.4793	(Cl ⁻)	0.5586
(K ⁺)	0.0104	(SO ₄ ⁻)	0.0289
(Mg ²⁺)	0.0544	(HCO ₂ ⁻)	0;00192
(Ca ²⁺)	0.0105	(CO ₃ ²⁻)	0.00024
Alcalinidad = (HCO ₃ ⁻) + 2 (CO ₃ ²⁻) = 2.40 · 10 ⁻³			
(H ₄ Si O ₄) = 1 (10 ⁻⁴)			
PH = 8.1			

La aplicación directa del modelo oceanico -
propuesto por SILLEN fué ampliamente estudiado por otros autores que reconocen la utilidad de este modelo.

KRAMER⁽⁴⁾ estructuró otro modelo tomando en cuenta los equilibrios de 9 sustancias inorgánicas en estado sólido :

Aluminosilicatos, Carbonatos , Fosfatos y sulfatos.

La Tabla 2 nos proporciona el valor de las concentraciones de estos equilibrios. Debido a que los cloruros no presentan una solubilidad que regule las concentraciones en el agua , se ha establecido que su presencia se deba a las emanaciones de gas cloruro de la capa terrestre .

TABLA 2 . MODELO OCEANICO DE KRAMER

CONCENTRACION DE EQUILIBRIO	FASE LIQUIDA	CONCENTRACIONES CONTROLANTES (SOLIDOS) :
0.45	Na ⁺	Na - Montmorillonita
9.7 (10 ⁻³)	K ⁺	K - Illita
0.5586 (definido)	Cl ⁻	0.55 (propuesto)
6.1 (10 ⁻³)	Ca ⁺⁺	Phillipsita
3.4 (10 ⁻²)	SO ₄ ⁼	SrCO ₃ - Sr SO ₄
6.7 (10 ⁻²)	Mg ⁺⁺	Clorita
2.7 (10 ⁻⁶)	PO ₄ ⁻⁻⁻	OH - Apatita
1.7 (10 ⁻³ atm)	CO ₂	Calcita
2.4 (10 ⁻⁵)	F ⁻	F- CO ₃ - Apatita
4.7 (10 ⁻⁹)	H ⁺	Proporcionado por la ecuacion de Electro-neutralidad .

Las diferencias relativas en las concentraciones de (Ca^{++}) , (Mg^{++}) , (Alcalinidad) , y (CO_2) entre los valores expuestos en la tabla I y los valores obtenidos para el modelo de Kramer , se deben esencialmente a la estimación de las constantes de Equilibrio . La independencia aparente de las concentraciones de las especies mayores en el agua de mar sugieren la aplicación de los modelos en equilibrio. Con respecto a la aparición de concentraciones de cloruros en el agua marina, Kramer justifica la presencia de (Cl^-) como un factor muy importante en la determinación de los componentes que constituyen dicho medio .

Otra extensión del modelo oceánico de Sillén , es el estudio realizado por HOLLAND⁽⁵⁾ especialmente dedicado a los factores que controlan la química de las aguas oceánicas . Holland considera que estamos muy cerca entre la aplicación de las variables que controlan la especiación química de las aguas oceánicas y los datos estratigráficos con el fin de determinar la composición química del océano en épocas bastante remotas . Esta relación nos puede llevar hacia una mejor comprensión de los procesos evolutivos de la atmósfera terrestre.

Holland tipifica las variables que pueden intervenir en la relación de composición química del sistema atmósfera-oceano :

- La constitución de un grupo primario de componentes: (Cl , N₂ , Gases Raros etc ..) controlados por la desgasificación de la tierra .
- La concentración de los cationes mayores , de H⁺ y pCO₂ , controlados por los equilibrios minerales .
- Las reacciones biológicas que controlan el contenido de oxígeno de la atmósfera y la formación de (SO₄⁼) en los océanos.

Los procesos que controlan la producción de O₂ atmosférico, se deben principalmente a la fotosíntesis de las plantas y la descomposición de la materia orgánica , la oxidación de los gases de origen volcánico y la oxidación de las rocas superficiales .

Holland sugiere que la presión de CO₂ (pCO₂) presente en la atmósfera ha sido tamponada por la coexistencia de la Clorita, Dolomita, Calcita y el cuarzo a través de las eras geológicas .

I.2.2 DESCRIPCION DE ALGUNOS MODELOS OCEANICOS .

MODELO I

Componentes : H_2O , CO_2 , CaO , MgO = 4

Fases : Fase gaseosa, fase liquida, $CaCO_3(s)$.
 $CaMg(CO_3)_2$ (Dolomita) =4

F = 2 : T = 25°C

$$P_{CO_2} = 10^{-3.5} \text{ atm .}$$

Desde un punto de vista formal, se deberían de escoger $CaCO_3(s)$ y $MgCO_3(s)$ como las fases sólidas . Según investigaciones recientes, se ha demostrado que $CaCO_3(s)$ y $MgCO_3(s)$ no son fases que coexistan termodinamicamente ya que :



Los cálculos (Tabla 3) resultan congruentes con los observados y el valor del pH calculado .

MODELO 2

Componentes : H_2O , CO_2 , CaO , MgO , HCl = 5

fases : Fase gaseosa, fase acuosa, $CaCO_3(s)$
 $CaMg(CO_3)_2(s)$ = 4

$$F = 3$$

$$T = 25^{\circ}C$$

$$P_{CO_2} = 10^{-3.5} \text{ atm.}$$

$$(Cl^-) = 0.12 \text{ M.}$$

En el modelo precedente, los valores de (Ca^{+2}) y (Mg^{+2}) son muy pequeños, sin embargo vemos que al adicionar HCl al sistema (Modelo 2), dichas concentraciones se modifican.

Por otro lado el pH y la alcalinidad bajan considerablemente. Si analizamos la naturaleza de los sedimentos marinos observaremos que no existen ni la dolomita ni la calcita, en vez de tener este tipo de compuestos específicos, los sedimentos calcareos consisten en su mayor parte en lo que se denomina "CALCITAS MAGNESICAS" representa

das por la fórmula : $Ca_x Mg_{(1-x)} CO_3$

donde x = la fracción mol de Calcio (valor que oscila entre 0.9- 0.95)

MODELO 3

COMPONENTES : H_2O , CO_2 , CaO , MgO , HCl = 5

FASES : Fase gaseosa, fase acuosa, $Ca_x Mg_{(1-x)} CO_3$ = 3

F = 4

T = 25°C

$P_{CO_2} = 10^{-3.5}$ atm

(Cl⁻) = 0.12 M

X = 0.92

Como podemos observar en el modelo 3, existe poca diferencia con los valores reales, el número de variables es muy grande, por lo que se propone hacer una reducción de variables por medio de:

- Primeramente parece ser que el P_{CO_2} no es verdaderamente una variable independiente.

- Ya que la mayoría del CO_2 está ligado a las rocas sedimentarias o disuelto en el océano, podemos afirmar que el contenido de CO_2 de la atmósfera está gobernado por el equilibrio heterogéneo entre el océano y los sedimentos.

MODELO 4 : MODELO DE SILLEN A pH FIJO .

COMPONENTES : H_2O , HCl , Al_2O_3 , Na_2O , SiO_2 , K_2O = 6

FASES : Fase gaseosa , solución acuosa , cuarzo (SiO_2)
Kaolinita ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$) ,
Illita ($K_2Al_4(Si_6Al_2O_{20})(OH)_4$) ,
Montmorillonita ($Na_{0.35}Al_{2.35}Si_{3.67}O_{10}(OH)_4$) = 6

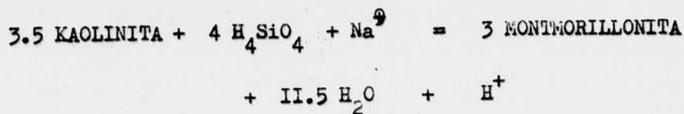
F = 2 Grados de Libertad T o (Cl^-) .

Para este modelo, el valor del pH es fijo , por lo que el equilibrio correspondiente se debe a los minerales arcillosos, entre ellos , la Sílice , material soluble en estado monomérico siendo uno de los pocos elementos que se encuentran en las aguas oceánicas a bajas concentraciones con un Tiempo de Residencia relativamente corto.

La mayor parte de la Sílice que se incorpora en los océanos , sufre varias reacciones para después desaparecer del seno de la solución . Varios autores entre ellos Mackenzie y Garrells suponen la posibilidad de varias reacciones :

- Incorporación de la sílice en los organismos
- Precipitación en forma de Silicatos de Magnesio .
- La síntesis de los materiales arcillosos .

MACENZIE y GARRELS han estudiado los procesos formativos de las arcillas en las aguas de ríos y océanos concluyendo que el H_4SiO_4 y el HCO_3^- reaccionan con los cationes :



$$K = \frac{(H^+)}{(Na^+) (H_4SiO_4)^4} \quad \begin{array}{l} 9.1 \leq \log K \leq 8.1 \\ 7.2 \leq pH \leq 8.1 \end{array}$$

Los valores para K (extrapolados a partir de las investigaciones a altas temperaturas) conducen a los valores de pH entre 7.2 y 8.2

TABLA 3

ESTUDIO DE LOS DIFERENTES MODELOS ACUATICOS

Parameter	Model 1	Model 2	Model 3
[Mg ²⁺]	7.5×10^{-4}	5×10^{-2}	5×10^{-2}
[Ca ²⁺]	1.5×10^{-4}	1×10^{-2}	1×10^{-2}
[HCO ₃ ⁻]	1.4×10^{-3}	1.8×10^{-4}	1.4×10^{-3}
[CO ₃ ²⁻]	2×10^{-4}	3×10^{-6}	2×10^{-4}
Alkalinity	1.8×10^{-3}	1.8×10^{-4}	1.8×10^{-3}
pH	8.16	7.25	8.16
[Cl ⁻]	-	0.12	0.12

MODELO 5

MODELO CERCANO A LA REALIDAD .

COMPONENTES : H_2O , CO_2 , CaO ? MgO , HCl , Al_2O_3

Na_2O ; SiO_2 , K_2O = 9

FASES : Fase Gaseosa , fase acuosa , $Ca_X Mg_{(1-X)} CO_3$

Cuarzo , Kaolinita , Illita , MONT_{morillonita}

Ca-Feldespato ($CaAl_2Si_2O_8$)

Clorita ($Mg_5 Al_2 Si_3 O_{10} (OH)_8$)

F = 2

T , (Cl^-) .

En este tipo de modelo se controlan casi todos los componentes mayores del agua de mar, se sobreentiende que en este modelo el equilibrio de los silicatos fija el valor del pH, el cual a su vez controla el P_{CO_2} .

El punto débil de este modelo es la consideracion de que el (H_4SiO_4) contribuye a la regulacion del pH.

III) MODELOS DE FLUJO CONTINUO ;

Los Modelos de flujo continuo (Steady State Models) son -
modelos que se aplican al estudio de los comportamientos de los
elementos en los sistemas globales .

Los modelos globales nos permiten conocer la distribución
global de los materiales existentes en los diferentes medios ya sea
la tierra, la atmósfera, el océano y sus sedimentos , así como también
encontrar las correlaciones necesarias que nos conduzcan a cuantificar
la influencia del Hombre en cuanto a la distribución y modificación de
los elementos . La generación de la polución a nivel mundial es una
función que depende esencialmente de la población, la industrialización
y el desarrollo específico de la tecnología , relaciones que presentan
un comportamiento exponencial .

La constitución de los modelos globales de comportamiento nos
permiten cuantificar matemáticamente la apreciación de la calidad
de un medio, la calidad de la vida de una manera global, en función
de las relaciones determinantes del sistema en cuestión.

FIGURA 2 MODELOS GENERALIZADOS PARA LA DESCRIPCION DE LOS SISTEMAS ACUATICOS .

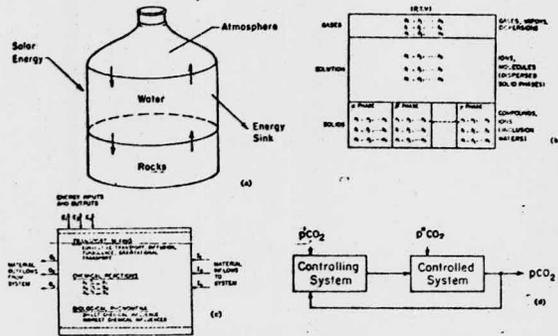


Figure 1. Generalized models for description of natural water systems
 (a) Mixing rocks, water, and atmosphere
 (b) Equilibrium models establish boundary conditions toward which aquatic environments must proceed, however slowly
 (c) Steady state model permits the description of the time-invariant conditions of dynamic and open systems
 (d) Living systems are controlled by negative feedback (homeostasis)

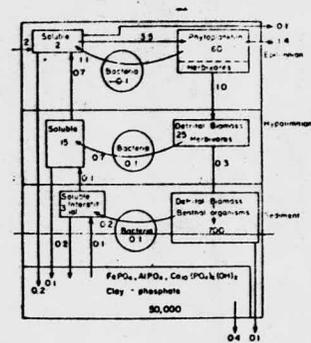


Figure 4. Simplified steady state model describing important steps in the limnological transformations of P in a lake
 The numbers in the boxes are $\mu\text{g P}$ per liter lake volume and the numbers on the arrows give exchange rates in $\mu\text{g P}$ per liter lake volume per day

RELACIONES DETERMINANTES

a) Relaciones Físicas :

- Ley de Conservación de la masa
- Fenómenos de transporte :
(Difusión, Turbulencia, Sedimentación
Intercambio gaseoso .)

b) Relaciones químicas :

- Equilibrios de reacción .
- Velocidades de reacción .
- Reacciones REDOX , Adsorción .

c) Relaciones Biológicas :

- Síntesis de la materia viva
- Análisis de la flora y fauna
- Variables interecológicas :
(Habitat, Ecosistemas, Ecotopología)

d) Relaciones Estocásticas

e) Medios matemáticos :

- Cálculo numérico, matricial, , diferencial e integral , Teoría de la Información .

FIGURA 3. CONCENTRACION DE ALGUNOS ELEMENTOS IMPORTANTES.

Concentration of Some Crucial Elements in Sea Water

Element	Parts per Million	Element	Parts per Billion
K	380	Fe	10
Mg	1,350	Cu	3
Ca	400	Zn	10
Cl	19,000	Mn	2
Na	10,500	Mo	10
B	4.6	Co	.27
F	1.3	Se	.09
Si	3.0	Cr	.05
I	.06	V	2
		Sr	3

Taken from: E. D. Goldberg in The Sea (ed. by M. N. Hill), pp. 4-5, (1963), J. Wiley, New York.

La Química de los océanos y de las aguas naturales depende de la cinética de los procesos fisicoquímicos así como de las reacciones bioquímicas efectuadas en función de las condiciones específicas de equilibrio.

Los modelos de flujo continuo, representan sistemas abiertos a sus ambientes próximos; esto justifica su aplicación en el estudio de océanos, lagos, ríos y aguas subterráneas, así como las relaciones existentes entre el océano-atmósfera, océano-continente. En estos sistemas la entrada y la salida se encuentran controlados por la velocidad de sedimentación, de esta manera la concentración de un elemento se mantiene constante.

El balance de masa efectuado a regimen permanente , nos conduce a que para cada concentracion de elementos (E) se cumpla :

$$\left\{ \frac{d(E)}{dt} \right\} \text{ entrada} = \left\{ \frac{d(E)}{dt} \right\} \text{ sedimentacion}$$

Los materiales de ENTRADA en los oceanos consisten esencialmente en materia disuelta en forma de partículas traídas hasta el océano por los aportes fluviales y los materiales de origen volcánico depositados directamente. La velocidad de sedimentacion está controlada por el cambio que sufre un elemento hacia especies químicas que precipitan o que se mantienen insolubles , siendo dos factores los que determinan la diversificación de las especies químicas en un medio dado :

- LA REACTIVIDAD QUIMICA DEL ELEMENTO
- EL TIEMPO DE RESIDENCIA .

El tiempo de residencia se define como el lapso en el cual los elementos se encuentran como formas constituyentes del oceano, expresion que viene definida por :

$$T = \frac{(E)}{d(E)/dt}$$

TABLA 4

TIEMPOS DE RESIDENCIA DE ALGUNOS
ELEMENTOS EN EL OCEANO;

Table 8-9 Residence Times of a Few Elements in Seawater

Element, E	Residence Time, years	-log [E], M	Log (Relative Oversaturation), [†] log ([E]/[E _{eq}])
Fe	1.4 × 10 ²	6.8	4 to 6
Al	1.0 × 10 ²	6.4	1
Mn	1.4 × 10 ³	7.0‡	
Si	8 × 10 ³	4.0	
Cu	5 × 10 ⁴	7.3	0 to 2
Zn	2 × 10 ⁵	6.8	-3 to 0
Sr	1.9 × 10 ⁷	4.0	0.0 to -0.9
Ca	8 × 10 ⁸	2.0	-0.4 to +0.5
Na	2.6 × 10 ⁸	0.35	

[†] Cf. P. Schindler in *Equilibrium Concepts in Natural Water Systems*, Advances in Chemistry Series, No. 67, American Chemical Society, Washington, D.C., 1967, p. 196. Schindler assumed the following solid phases and solutes in equilibrium with them. Fe: amorphous FeOOH(s) and α-FeOOH(s), Fe(OH)₂⁺ and Fe(OH)₃⁻. Al: α-Al(OH)₃(s), Al(OH)₄⁻. Cu: Cu₂O(s) and Cu_{0.003}Me(II)O_{1.997}(s), CuCO₃(aq). Zn: ZnO(s) and Zn_{0.003}Me(II)O_{1.997}(s), ZnSO₄(aq). Sr: SrCO₃(s) and (Ca_{0.999}Sr_{0.001})CO₃(s), Sr²⁺. Ca: CaCO₃ (calcite, s), Ca²⁺.

[‡] Present as Mn²⁺; the stable phase is MnO₂(s); relative oversaturation = 10⁶.
Reproduced with permission from American Chemical Society.

Como podemos observar en la tabla 4 , los elementos altamente sobresaturados (Al, Fe) tienen tiempos de residencia bastante cortos , sin embargo; los elementos que presentan una baja reactividad — como el Na, Sr, Li , presentan tiempos de residencia bastante largos, tal es el caso de Ni, Cu, Zn, Ba, entre 10⁴ y 10⁶ años .

El caso particular del Ca⁺² en las aguas — marinas presenta un tiempo de residencia de 8 (10⁶) años , esto se explica si consideramos de que las capas superiores del oceano se encuentran sobresaturadas de calcita , así tenemos que en la mayoría de los lagos el Ca se precipita y se redisuelve varias veces antes de que se llegue a incorporar

en los sedimentos .

El estudio de los modelos de flujo continuo , se aplica también a la determinación de la características de las aguas naturales de origen subterráneo, lagos y ríos. Se han efectuado diversas evaluaciones de los procesos de intercambio que se llevan a cabo en los ciclos hidrológicos y la atmósfera mediante la utilización de isótopos naturales o artificiales (C^{14} , Si^{32} , Fe^{55} , Pb^{210}) .

Las determinaciones geocronológicas de los sedimentos se han efectuado gracias a las técnicas radioisotópicas, con el fin de establecer la antigüedad de los sedimentos como se muestra en la tabla 5 .

Frecuentemente el Tiempo de Residencia se expresa en función del tiempo de residencia del agua , definiéndose así el concepto de TIEMPO DE RESIDENCIA RELATIVO (T_{rel}) .

$$T_{rel} = \frac{T_E}{T_{H_2O}} = \frac{(\bar{E})}{d(\bar{E})/dt \cdot T_{H_2O}}$$

FIGURA 5. TIEMPOS DE RESIDENCIA Y ABUNDANCIA DE LOS ELEMENTOS.

Table 5.3 (continued)

Element	Abundance, mg/l	Principal species	Residence time, years
C	28	HCO ₃ ⁻ ; H ₂ CO ₃ ; CO ₃ ²⁻ ; organic compounds	—
N	0.5	NO ₂ ⁻ ; NO ₃ ⁻ ; NH ₄ ⁺ ; N ₂ (g) organic compounds	—
O	857,000	H ₂ O; O ₂ (g); SO ₄ ²⁻ and other anions	—
F	1.3	F ⁻	—
Ne	0.0001	Ne (g)	—
Na	10,500	Na ⁺	2.6 × 10 ¹
Mg	1350	Mg ²⁺ ; MgSO ₄	4.5 × 10 ¹
Al	0.01	—	1.0 × 10 ¹
Si	3	Si(OH) ₄ ; Si(OH) ₃ O ⁻	8.0 × 10 ¹
P	0.07	HPO ₄ ²⁻ ; H ₂ PO ₄ ⁻ ; PO ₄ ³⁻ ; H ₃ PO ₄	—
S	885	SO ₄ ²⁻	—
Cl	19,000	Cl ⁻	—
A	0.6	A (g)	—
K	380	K ⁺	1.1 × 10 ¹
Ca	400	Ca ²⁺ ; CaSO ₄	8.0 × 10 ¹
Sc	0.00004	—	5.6 × 10 ¹
Ti	0.001	—	1.6 × 10 ¹
V	0.002	VO ₂ (OH) ₂ ²⁺	1.0 × 10 ¹
Cr	0.00005	—	3.5 × 10 ¹
Mn	0.002	Mn ²⁺ ; MnSO ₄	1.4 × 10 ¹
Fe	0.01	Fe(OH) ₂ (s)	1.4 × 10 ¹
Co	0.0005	Co ²⁺ ; CoSO ₄	1.8 × 10 ¹
Ni	0.002	Ni ²⁺ ; NiSO ₄	1.8 × 10 ¹
Cu	0.003	Cu ²⁺ ; CuSO ₄	5.0 × 10 ¹
Zn	0.01	Zn ²⁺ ; ZnSO ₄	1.8 × 10 ¹
Ga	0.00003	—	1.4 × 10 ¹
Ge	0.00007	Ge(OH) ₄ ; Ge(OH) ₃ O ⁻	7.0 × 10 ¹
As	0.003	HAsO ₄ ²⁻ ; H ₂ AsO ₄ ⁻ ; H ₃ AsO ₄ ; H ₂ AsO ₃	—
Se	0.004	SeO ₄ ²⁻	—
Br	65	Br ⁻	—
Kr	0.0003	Kr (g)	—
Rb	0.12	Rb ⁺	2.7 × 10 ¹
Sr	8	Sr ²⁺ ; SrSO ₄	1.9 × 10 ¹
Y	0.0003	—	7.5 × 10 ¹
Zr	—	—	—
Nb	0.00001	—	3.0 × 10 ¹
Mo	0.01	MoO ₄ ²⁻	5.0 × 10 ¹
Tc	—	—	—
Ru	—	—	—
Rh	—	—	—
Pd	—	—	—
Ag	0.00004	AgCl ₂ ⁻ ; AgCl ₃ ²⁻	2.1 × 10 ¹

Table 5.3 (continued)

Element	Abundance, mg/l	Principal species	Residence time, years
Cd	0.00011	Cd ²⁺ ; CdSO ₄	5.0 × 10 ¹
In	<0.02	—	—
Sb	0.0008	—	1.0 × 10 ¹
Sn	0.0005	—	3.5 × 10 ¹
Te	—	—	—
I	0.06	IO ₃ ⁻ ; I ⁻	—
Xe	0.0001	Xe (g)	—
Cs	0.0005	Cs ⁺	4.0 × 10 ¹
Ba	0.03	Ba ²⁺ ; BaSO ₄	8.4 × 10 ¹
La	1.2 × 10 ⁻⁸	—	4.4 × 10 ¹
Ce	5.2 × 10 ⁻⁸	—	8.0 × 10 ¹
Pr	2.6 × 10 ⁻⁸	—	3.2 × 10 ¹
Nd	9.2 × 10 ⁻⁸	—	2.7 × 10 ¹
Pm	—	—	—
Sm	1.7 × 10 ⁻⁸	—	1.8 × 10 ¹
Lu	4.6 × 10 ⁻⁷	—	3.0 × 10 ¹
Gd	2.4 × 10 ⁻⁸	—	2.6 × 10 ¹
Tb	—	—	—
Dy	2.9 × 10 ⁻⁸	—	4.6 × 10 ¹
Ho	8.8 × 10 ⁻⁷	—	5.3 × 10 ¹
Er	2.4 × 10 ⁻⁸	—	6.9 × 10 ¹
Tm	5.2 × 10 ⁻⁷	—	1.8 × 10 ¹
Yb	2.0 × 10 ⁻⁸	—	5.3 × 10 ¹
Lu	4.8 × 10 ⁻⁷	—	4.5 × 10 ¹
Hf	—	—	—
Ta	—	—	—
W	0.0001	WO ₄ ²⁻	1.0 × 10 ¹
Re	—	—	—
Os	—	—	—
Ir	—	—	—
Pt	—	—	—
Au	0.000004	AuCl ₄ ⁻	5.6 × 10 ¹
Hg	0.00003	HgCl ₂ ⁻ ; HgCl ₄ ²⁻	4.2 × 10 ¹
Tl	<0.00001	Tl ⁺	—
Pb	0.00003	Pb ²⁺ ; PbSO ₄	2.0 × 10 ¹
Bi	0.00002	—	4.5 × 10 ¹
Po	—	—	—
At	—	—	—
Rn	0.6 × 10 ⁻¹⁸	Rn (g)	—
Fr	—	—	—
Ra	1.0 × 10 ⁻¹⁰	Ra ²⁺ ; RaSO ₄	—
Ac	—	—	—
Th	0.00005	—	3.5 × 10 ¹
Pa	2.0 × 10 ⁻⁹	—	—
U	0.003	UO ₂ (CO ₃) ₂ ⁴⁻	5.0 × 10 ¹

I.2.3. MODELO LACUSTRE CON FLUJO CONTINUO

PARAMETROS DEL MODELO :

- Parametros a la entrada :

ϕ_i	Flujo	ϕ_i	(dm ³ /seg)
$(M)_{i(t)}$	Concentracion Total del elemento	$[M]$	(moles/dm ³)
$(M)_i$	Concentracion del elemento en forma de partícula		(moles/dm ³)
$(K)_{i(P)}$	Cantidad de masa en forma de partícula		(Kg/ dm ³)
A_i			
D_i	Coefficiente de distribucion		(dm ³ /kg)

- Parametros Intrínsecos :

V	Volumen		(dm ³)
$(M)_t$	Concentracion total del elemento	M	(moles /dm ³)
$(M)_p$	Concentracion del elemento disuelto	M	(moles/dm ³)
A	Cantidad de masa en forma de partícula		(kg/dm ³)
D	Coefficiente de distribucion		(Dm ³ /kg)

- Parámetros de salida :

$$(M_o) = (M)$$

En estos sistemas se toma en cuenta que existe una perfecta homogenización (mezclado), y que el agua a la salida tiene la misma composición química que el sistema lacustre.

- Parámetros de sedimentación :

La velocidad de sedimentación (S) de la materia en forma de partícula se puede obtener a partir de un balance de masa.

Velocidad in situ de de materia formada por la la actividad biológica (SiO_2 , desechos organicos, $CaCO_3$) . (kg/seg) .

La Velocidad de sedimentacion (S) viene dada por :

$$S = \phi_i (A_i - A) + B \quad (1)$$

La velocidad de sedimentacion del elemento adsorbido :

$$S_M = S D [M] \quad (2)$$

Los tiempos de residencia T_p , y el tiempo de residencia relativo (T_p') :

$$T_p = VA / (\phi A_i + B) \quad T_p' = T_p \phi / V \quad (3)$$

De la expresión (3) :

$$A = A_i T'_P + B/V \quad (4)$$

combinando la expresión (2) y (4) :

$$S_M = (A_i \phi + B) (I - T'_P) D (M) \quad (5)$$

De manera análoga S_M se puede calcular a partir de un balance de masas :

$$S_M = (M)_i \phi (I + A_i D_i) - (M) \phi (I + AD) \quad (6)$$

Combinando (5) y (6) :

$$(M) = (M)_i \frac{\phi (I + A_i D_i)}{\phi (I + A_i D) + DB} \quad (7)$$

a su vez combinando : (7), (2) y (4) :

$$(M)_t = (M)_i \frac{\phi (I + A_i D T'_P) + DB T'_P}{\phi (I + A_i D) + DB} \quad (8)$$

obteniendo finalmente una expresión para el tiempo de residencia relativo (T'_M) :

$$T'_M = \frac{\phi (I + A_i D T'_P) + DB T'_P}{\phi (I + A_i D) + DB} \quad (9)$$

Según investigaciones recientes se ha encontrado que la relación $V_m / V_r = 20$, , estudio efectuado con el carbono catorce, de esta manera para un sistema lacustre , o para un sistema oceanico con aportes fluviales podemos obtener :

$$g = I - \frac{20 \text{ Cs/Cr}}{I + 20 \text{ Cd/Cr}} \quad (i)$$

$$f = \frac{I}{I + 20 (Cd/cr - Cs/Cr)} \quad (ii)$$

$$f \cdot g = \frac{I}{I + 20 \text{ Cd / Cr}} \quad (iii)$$

El tiempo de residencia (T) para este modelo viene dado en función del llamado TIEMPO DE MEZCLADO (T_{mix}) el cual se ha estimado en 2000 años para los oceanos :

$$T = \frac{T_{mix}}{f \cdot g} \quad (iv)$$

TABLA 5

VALORES REPORTADOS DE LA APLICACION DE LOS
MODELOS DE PARTICION AL LAGO DE BIEL, SUIZA .

Elemento	Cs/Cr	Cd/Cr	g	f	T
P	0.25	5	0.95	0.01	$2(10^5)$
Si	0.05	1.6	0.97	0.03	$6(10^5)$
Ba	0.20	0.60	0.70	0.11	$3(10^4)$
Ca	30	30.3	0.01	0.16	$1(10^6)$
Na	$5(10^6)$	$5(10^4)$	-	-	$2(10^8)$

Como podemos observar en la table precedente,

los ELEMENTOS BIOACTIVOS se caracterizan por tener un valor de g bastante alto , mientras que los ELEMENTOS BIOINACTIVOS tienen valores de g que tienden a cero , asi hacemos notar que el Ca^{+2} posee un valor de $g= 0.01$ y un tiempo de residencia alto , lo cual indica la baja reactividad del elemento. Por el contraric el fósforo presenta un valor de g cercano a la unidad , siendo un elemento bioactivo en la eutroficación de los medios acuáticos .

IV) MODELOS DE PARTICION (BOX MODELS)

En el modelo precedente, se expuso un modelo a flujo continuo , sin embargo , este tipo de modelos presentan el inconveniente de que no se pueden aplicar cuando se debe trabajar con sistemas de alta complejidad, con un numero grande de subsistemas que en conjunto forman el sistema propiamente dicho .

W. BROECKER propuso el modelo de particion para los sistemas acuaticos , considerando dicho sistema como formado por un conjunto bien definido de zonas que presentan características específicas y entre las cuales se presentan diversas interacciones .

Podemos considerar las interacciones como la variacion de flujo, materia disuelta, sedimentos, pérdidas por evaporacion , aplicadas a las condiciones del estado estacionario (Steady State) .

La aplicacion mas importante de este modelo es la determinacion de los elementos que presentan características bioactivas en el sistema acuático, ya se trate de un sistema lacustre o de sistemas mas complejos como los oceanos .

EXPOSICION DEL MODELO : MODELO OCEANICO EN DOS PARTES

- Parametros Globales

- E_1 : Masa que entra al sistema gracias
a los aportes fluviales
- S_1 : Materia disuelta en la superficie
aportada hacia el fondo .
- E_2 : Cantidad de materia que emerge del
fondo hacia la superficie .
- S_2 : Cantidad de materia que sale del
sistema debido a la evaporacion .
- .

- Parametros de interrelacion

- P : Flujo de materia organica procedente de la superficie del oceano , la cual se destruye o se recircula , o se deposita en los sedimentos (f) .
- f : Fraccion de P depositada como sedimentos .
- g : Fraccion de un elemento que entra como componente de la superficie y que sale como partícula.

- Parametros de flujo

- V_m : Velocidad de transporte de la materia disuelta .
- C_s : Concentracion de material en la superficie .
- C_d : Concentracion de material en el fondo.
- V_r : Velocidad de transporte fluvial .
- C_r : Concentracion de material presente en el aporte fluvial .

- Relaciones cuantitativas : Balance de Masa

Condicion de flujo continuo : $E_1 + E_2 = S_1 + S_2 + P = 0$

Parametros globales :

$$E_1 = V_r C_r \qquad E_2 = 20 = V_m C_d$$

$$S_1 = V_m C_s \qquad S_2 = V_r (0) = 0$$

$$P = g(V_r C_r + V_m C_d)$$

$$g = I - \frac{V_m/V_r \quad C_s/C_r}{I + V_m/V_r \quad C_d/C_r}$$

$$f = \frac{I}{I + V_m/V_r (C_d/C_r - C_s/C_r)}$$

El producto $f \cdot g$ representa la fraccion de un elemen-

to que se incorpora a la superficie del oceano y que entra a formar parte de los sedimentos .

I. 3 ESTUDIO DE LOS MODELOS DE COMPORTAMIENTO PARA LA DETECCIÓN
Y CONTROL DE LOS AGENTES CONTAMINANTES .

Una vez expresada la teoría de los principales -
modelos de comportamiento ; estudiaremos dos casos particularmente intere-
santes , en los que se han aplicado los modelos de comportamiento.

El primer caso es el Lago de Lemán situado en
la parte sur de la Suiza , con una superficie de 581.3 km^2 , altitud -
media de 372 m y una profundidad máxima de 310 m .El Lago Lemán es un
lago de origen tectónico y glacial cuya profundidad media ha sido estima-
da en 152 m , se tomaron varias muestras de los sedimentos, con el fin de
analizarlos. Dichas muestras fueron horadadas con un diámetro de 13 cm ,
conteniendo principalmente minerales arcillosos con un tamaño de -
partícula entre 2 -4 micras y poseyendo una densidad de 0.6 g/cm^3 .

El Lago Lemán se encuentra alimentado por el
río Rhône que recorre 264 km representando una extensión de $10,403 \text{ km}^2$
teniéndose un régimen pluvial medio anual de 100 cm.

Cerca del curso del Rhone esta localizado el complejo industrial mas grande de este país en materia de productos químicos: el Complejo Industrial de Ciba Geigy , situada en la ciudad de Monthey.

Dicha industria tiene una capacidad de fabricacion de 180 ,000 ton /año divididos en la siguiente forma:

Colorantes y Productos químicos	47 070 ton/año
Materiales plasticos y aditivos	46 980
Productos farmaceuticos y agroquímicos	30 850
<hr/>	
TOTAL	124 900 ton/año

La fábrica cuenta con una estación de tratamiento de aguas , donde se realiza la autodepuracion biológica de las aguas antes de que estas sean incorporadas a las aguas del Rhône, sin embargo la industria ha tenido que hacer frente a innumerables problemas ,entre ellos el - tratamiento de las substancias no degradables o altamente tóxicas .

Hacia 1968 , se realizó un estudio concerniente a determinar el grado de polucion del río y del Lago Lemán .

Segun W.VERNER (8) la concentracion en mercurio en los sedimentos uel lago fue de 0,4 ppb ; es decir, cuatro veces mas la concentracion maxima permisible. Segun los estudios realizados por el mismo autor, el aumento en concentracion de Hg alcanzo su maxima cifra en 1970 , sus datos concuerdan con las cantidades de mercurio depositadas en el rio Rhone (0.500 - 1 kg/día en 1968 , 7kg en 1970) .

Las restricciones por parte de las autoridades sanitarias del pais dieron por consecuencia la construccion de una estacion de tratamiento de aguas la cual comenzo en 1970, entrando en servicio en 1972 . Actualmente dicha estacion trata las aguas de desecho de Ciba con una capacidad de 22 ,000 m³/ día y 8,000 m³/día de aguas debidas a la poblacion (20,000 equivalentes/habitante) obteniendose un rendimiento para polucion biodegradable del 92-94 % .

Las substancias no degradables o que presentan alta toxicidad son quemadas en tres tipos de hornos verticales , donde se combustionan las aguas madres, solventes incapaces de ser destilados, y los subproductos de fabricacion , trabajando a altas temperaturas (1000- 1500 °C).

CASO I Composicion residual :

<u>Componente</u>	<u>Polucion diaria</u>	<u>Tratamiento</u>
NaCl 30%	72 000 kg	Combustion
C ₆ H ₆ 0.04%	96 kg	Combustion
PO ₃ ⁼ 0.15 %	360 kg	Formacion de PO ₄ ⁼
Met-OH 0.35%	840 kg	Estacion de Trat.
TEA 0.03%	72 kg	Estacion de Trat.

CASO II Aguas madres en Agroquimica :

BASE : 115 TON/DIA

<u>Componente</u>	<u>Porcentaje</u>	<u>Tratamiento</u>
Dimetilfosfatosodico	6.5 %	Horno tipo A
Cloruro de calcio	6.0 %	
Formiato de sodio	1.0 %	
Dimetilformamida	10 %	
Subproductos	2%	

Los hornos fueron construidos con el fin de -

atacar los problemas que representa desechar los productos incapaces de ser aceptados por la estación de tratamiento. El horno tipo A tiene una capacidad de " 20 000 ton/ año y fue diseñado para quemar las aguas que contienen derivados fosforados y sus sales (Caso II).

El horno B se destina a la eliminación de los productos orgánicos clorados, y nitroderivados. El horno tipo C es un horno - universal, para residuos sólidos y líquidos de composición variable con una capacidad de 1200 ton/ año de líquidos y 900 ton /año en sólidos.

En los últimos dos años, Verner ha realizado el estudio de los sedimentos del Lago Lemán, con el fin de obtener una información detallada de la distribución de los agentes contaminantes, principalmente las concentraciones en mercurio. Algunos resultados obtenidos por el autor, se presentan a continuación. La tabla de matrices de correlaciones muestra el tratamiento de la información por medio de relaciones estadísticas entre los diferentes parámetros: Ph, arcillas, arena, batimetría, Si, Al, Ca, Cu, Hg, Ni, Co, V, H₂, Th, Zn. La representación de los datos tratados por covariancia vienen representados en la gráfica de Geoquímica y Granulometría.

MODELO DE COMPORTAMIENTO PARA EL LAGO DE BIENNE

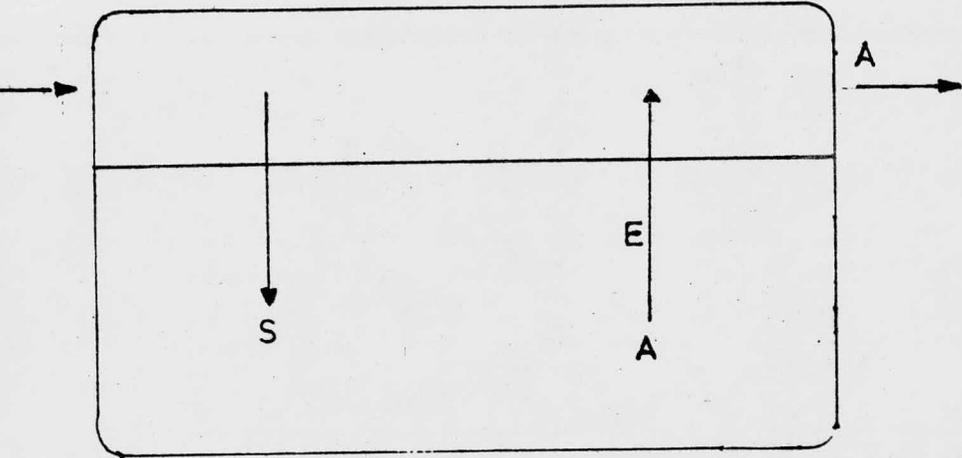
El lago de Bienne es un lago situado tambien en Suiza, en la parte noreste del pais, con una superficie de 39.6 km^2 , de aproximadamente 500 metros de largo, con una profundidad de 74 m (max) y una profundidad promedio de 30 mts.

Se realizaron una serie de controles en dicho lago, con el fin de agrupar las concentraciones promedio de varias especies quimicas para el periodo de estagnacion durante el verano de 1976.

TABLA A Concentraciones promedio de varias especies quimicas en micromoles/litro.

Especies	Entrada (Cz)	Salida (Ca)	Gradiente de concentracion
HPO_4^{2-}	3.23	1.92	0.234
NO_3^-	70.3	54.1	5.080
H_4SiO_4	77.0	21.0	1.76
HCO_3^-	$2.85 (10^3)$	$2.49 (10^3)$	53.3
Ca^{+2}	$1.50 (10^3)$	$1.29 (10^3)$	27.2

REPRESENTACION GRAFICA DEL MODELO



i) Calculo de los flujos

$$Z = \text{Flujo de entrada} = C_z Q$$

$$A = \text{Flujo de salida} = C_a Q$$

E = Flujo ascendente causado por la difusión

$$\text{"Eddy"} = D \frac{\Delta C}{\Delta x}$$

$$S = \text{Sedimentación} = (Z - A) + E$$

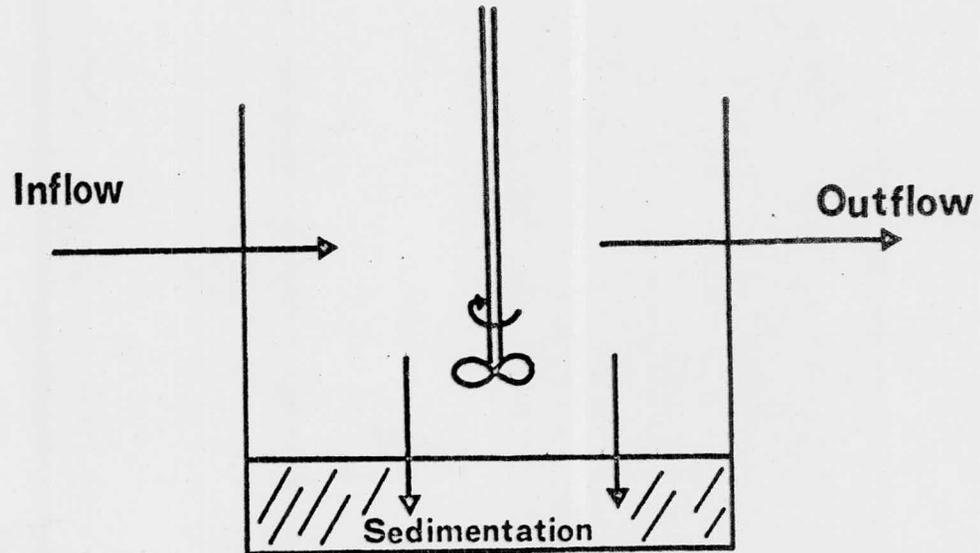
Q = Volumen de agua (Gasto) a la entrada
y a la salida = $198.8 \text{ m}^3/\text{seg}$

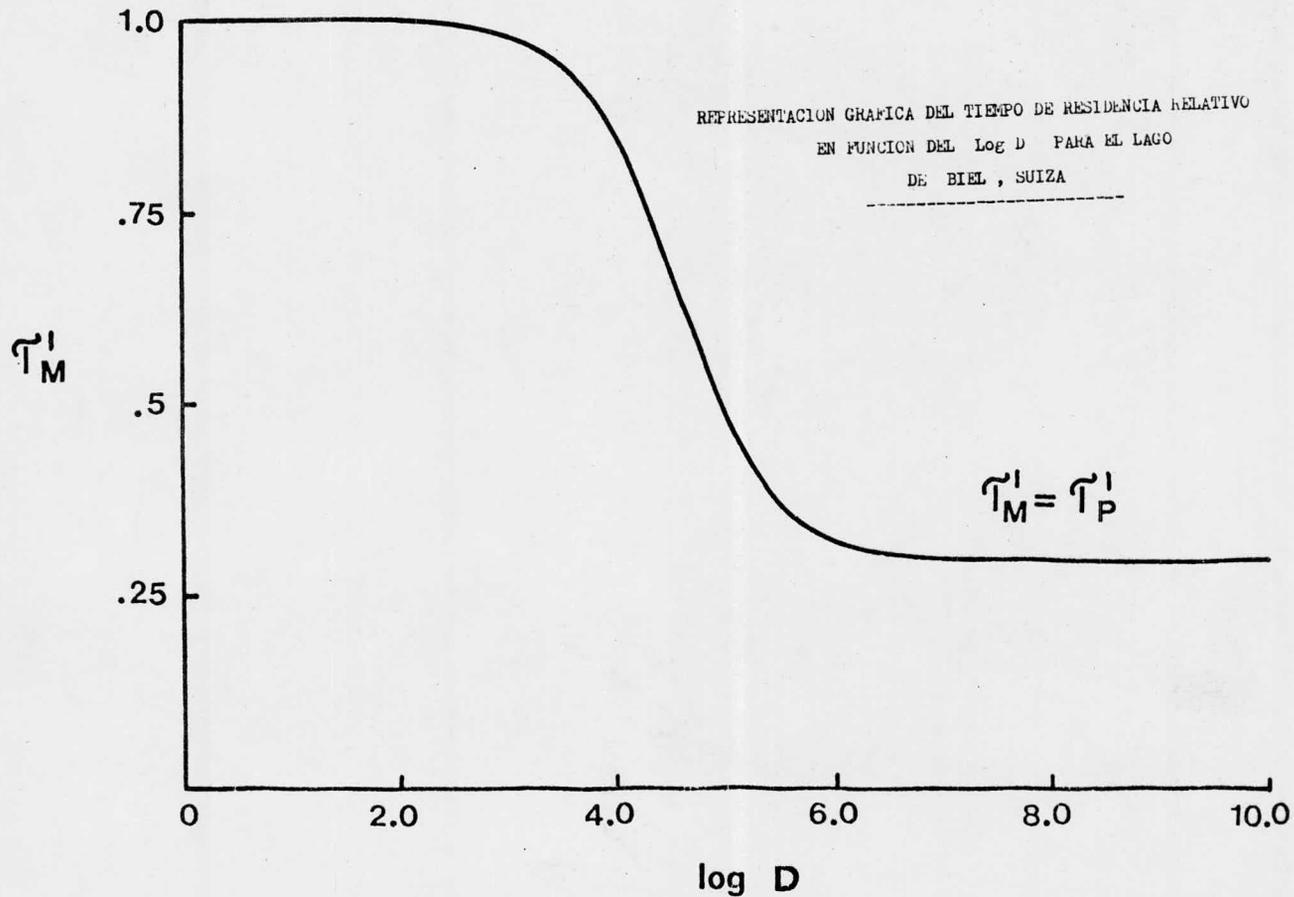
$\frac{\Delta C}{\Delta x}$ = Gradiente de concentración en miliMol/l m

D = Coeficiente de difusión Eddy = $0.15 \text{ cm}^2/\text{seg}$

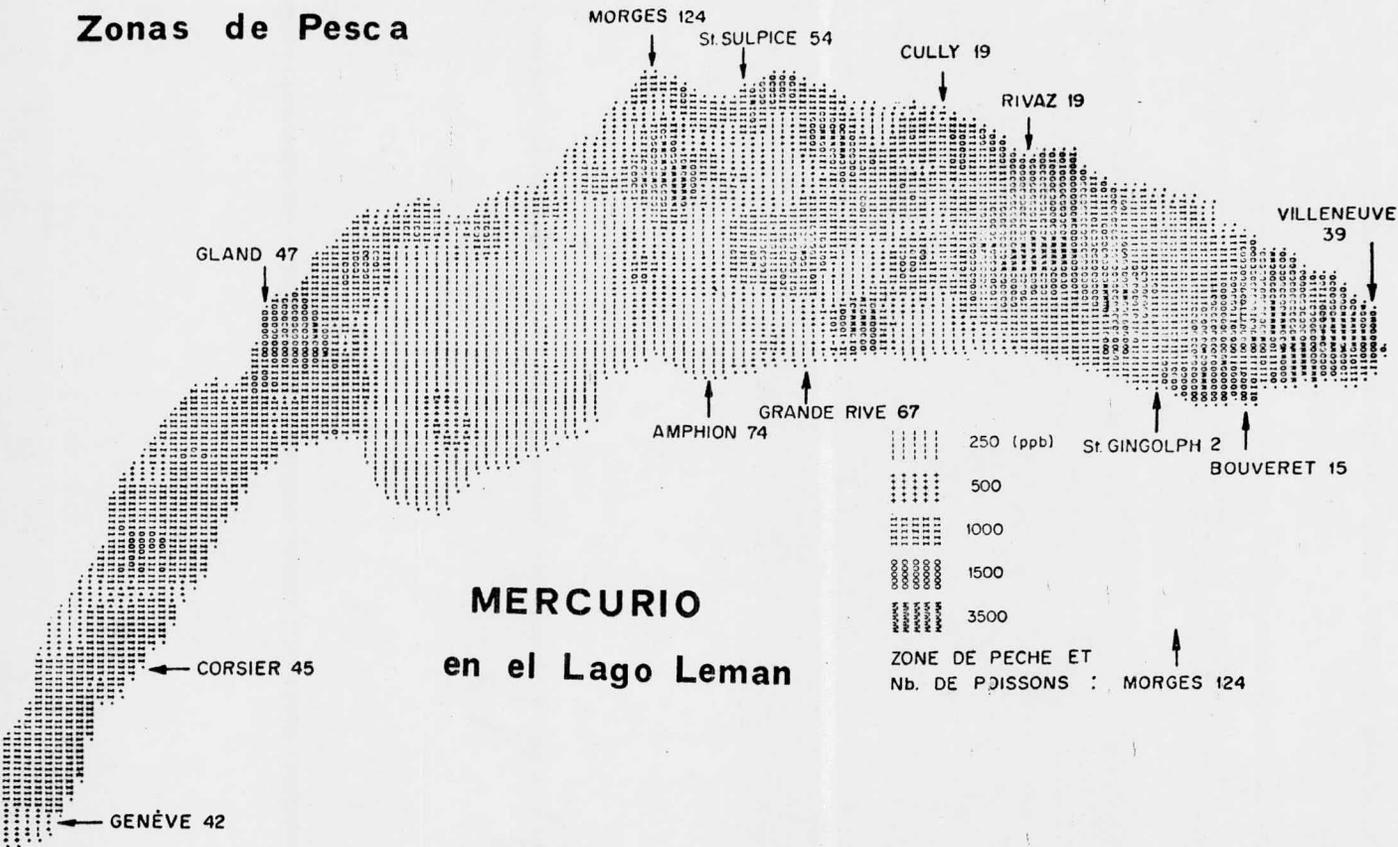
E/S = Movilidad de los materiales

MODELO LACUSTRE A FLUJO CONTINUO





Zonas de Pesca



MERCURIO en el Lago Lemán

250 (ppb) St. GINGOLPH 2
 500 BOUVERET 15
 1000
 1500
 3500

ZONE DE PECHE ET
 Nb. DE POISSONS : MORGES 124

C A P I T U L O VI

TOXICIDAD DEBIDO A LA PRESENCIA NO VOLUNTARIA DE UNA SUSTANCIA QUIMICA

- I Radioactividad en los alimentos
- II Los metales pesados
- III Los toxicos organicos en alimentacion
- IV Residuos de tecnologia
- V Residuos de tratamientos antiparasitarios
- VI Los métodos analiticos

I POLUCION DE LOS ALIMENTOS POR LAS
 LLUVIAS RADIOACTIVAS

La repetición de las experiencias nucleares ha impuesto el problema de las lluvias radioactivas en los alimentos.

La explosion de una bomba atómica a nivel del suelo o a baja altitud por la fisión del Uranio o del Plutonio dan origen a 170 radioisótopos de 35 elementos diferentes. Por otra parte, los accidentes en los reactores de las diversas centrales nucleares son focos que aportan igualmente la contaminación por radioactividad.

1) Contaminacion de los alimentos .

- Por lluvias locales :

Este tipo de contaminación se realiza varias horas después de la explosión ; en un radio de varios cientos de kilómetros, con aproximadamente el 80 a 100 % de la lluvia .

- Por lluvias posteriores

Los productos de fisión dispersos en la estratósfera caen lentamente a la superficie terrestre (5 años) .

2) Radioactividad de los alimentos

La contaminación radioactiva es mas o menos peligrosa en funcion de los diversos factores que se indican a continuacion:

A/ El período físico (Vida Media) o sea

la pérdida del 50% de la radioactividad.

Se ha observado que 48 h. despues de la explosión , la radioactividad de la biósfera disminuye hasta 1% de la radioactividad medida 1 h. después de la explosión.

Los isótopos que presentan una Vida Media larga constituyen el peligro mas importante para los organismos.

B/ La resorpcion intestinal.

La barrera intestinal juega el papel de filtro. El plutonio(1/2 vida 24-30 años) y los radionúcleos como las

tierras raras no se absorben por via oral y son eliminados rapidamente del organismo, siendo poco tóxicos.

Sin embargo existen tres isótopos que pueden ser absorbidos:

el Estroncio 89 y 90 .

el Iodo I31

el Cesio I37.

C/ La Vida media biológica o Período Biológico.

Aquí se trata de la duración de un elemento en el organismo . La vida media biológica es el tiempo que necesita el organismo para eliminar el 50% de una substancia.

	<u>Periodo físico</u>	<u>Periodo biológico</u>
Estroncio 89	50 días	10 años
Estroncio 90	28 años	10 años
Iodo I31	8 días	varias semanas
Cesio I37	27 años	115 días

3) Contaminacion radioactiva de los alimentos

El organismo contiene naturalmente varias substancias radioactivas al estado de trazas (Potasio 40). La contaminacion de los alimentos puede ser ya sea por contaminacion directa, o por absorcion de las substancias radioactivas contenidas en los suelos por lasraíces de los vegetales.

Los animales que se nutren de estas plantas fijan los tres isótopos capaces de pasar la pared intestinal, acumulandose en la carne; esto representa un peligro mas o menos grave:

Menor para Sr 89 y 90 ya que se fijan en los huesos.

Menor para el I I31 ya que se fija en la tiroides .

Grave para el Cs I37 ya que se fija en la carne de consumacion.

En el caso de la leche, el peligro es máximo pues los 3 elementos se pueden presentar.

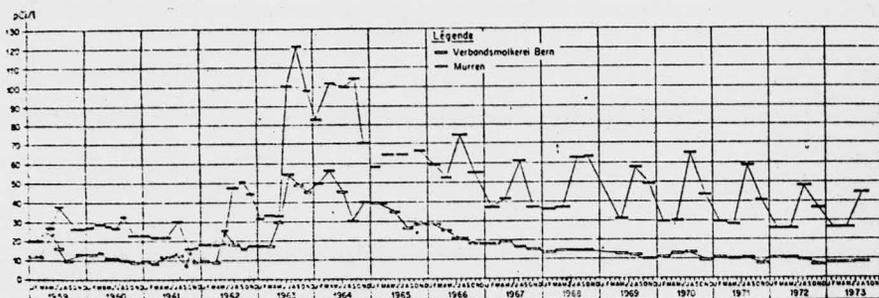


Fig. 1. Teneur en strontium-90 de lait de plaine (Verbandsmilcherei Bern) et de montagne (Murren 1650 m).

Contenido de Sr^{90} en leche de vaca

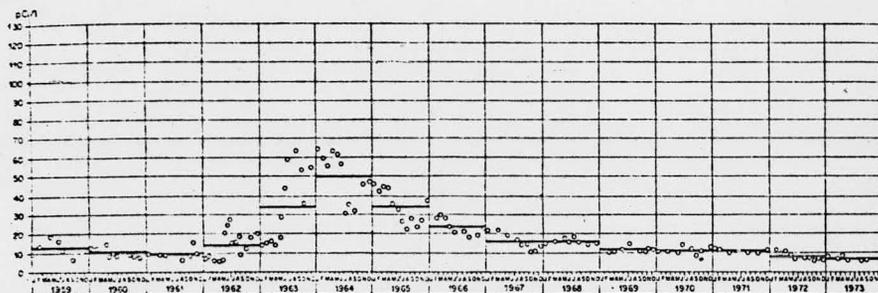


Fig. 2. Teneur en strontium-90 de lait en province de plaine (canton de Vaud).

De esta manera, entre los años 56 a 61 se notó una aumen-
cion de las lluvias radioactivas.

Durante este período, se observó un máximo de S.U. (micro-
microcuries de Sr 90 por gramo de Calcio; ya que el Sr se
acopla al Calcio).

T A B L A 1 .

Contenido de Sr 90 en el Esqueleto

	<u>1956-58</u>	<u>1959</u>	<u>1961</u>
Recién nacidos	0,5	1,1	0,72
Niños	1,1	4,3	2,6
Adolescentes	-	1,0	1,0

En el caso del Cesio , el período de este elemento lo hace
peligroso ya que se ha observado que el 50 % de este radio
núcleo se absorbe en un tiempo de 48 horas , fijandose en
la tiroides pudiendo provocar un cáncer tiroideo.

La cantidad de Sr 90 absorbido por via oral en Suiza, se ha
estimado entre 12 pCi por día y por habitante (100 pCi en
1964) . Según las normas de los especialistas la cantidad
máxima tolerable es de 200 pCi , limite que se ha fijado en
las normas de la Organizacion Mundial de la Salud.
De acuerdo con esto; la radioactividad de la leche permite
la evaluacion del grado de contaminacion de los alimentos
en general .

II

LOS METALES TOXICOS

Los alimentos pueden contener varios metales como el fierro, el cobre, arsénico, zinc, cobalto, en pequeñas cantidades las cuales no presentan ningún peligro de intoxicación.

Es más, estos metales se encuentran frecuentemente ligados a las proteínas; lo cual hace disminuir su efecto tóxico.

Por el contrario, estos mismos metales pueden presentar un riesgo de intoxicación si se presentan en cantidades apreciables en los alimentos. Los síntomas de intoxicación aguda hacen su aparición de 2 min a 2 horas después de haber ingerido un alimento contaminado:

- dolores de vientre
- náuseas
- vómitos .

A dosis mínimas los síntomas más frecuentes son :

- anemia
- vértigos
- irritabilidad
- insomnio .

La gravedad de la intoxicación depende del grado de resistencia de los individuos (Ideosincrosia) y de la dosis ingerida. La toxicidad en el Hombre puede ser causada ya sea por el metal o por sus derivados. El poder tóxico está frecuentemente ligado a la solubilidad de la sal metálica o a su grado de oxidación (Cr^{+6} -tóxico y Cr^{+3} no tóxico) .

Hay que hacer la distinción entre una toxicidad aguda, la cual puede causar trastornos inmediatos en el organismo, una toxicidad sobre-aguda (dosis letal) la cual puede provocar la muerte y la toxicidad producida por dosis acumulativas del tóxico en el organismo .

1) El origen de las intoxicaciones metálicas

a. Contacto de los alimentos con el metal durante :

- la preparación (mermeladas, acidas en bandejas de cobre)
- la conservación (conservas industriales soldadas al estaño, dicha soldadura puede contener Plomo) .

- el transporte o la distribución (alimentos transportados en recipientes metálicos oxidados)
- el consumo propiamente dicho (Vajilla barnizada mal cocida que deja en libertad el plomo al vaciar un alimento ácido, platos y copas de "estaño" contienen 25-30 % de Pb o 80 % de zinc .

b. Contaminación accidental debidas a falta de atención .

Algunos ejemplos :

- Chocolate con arsénico que se encontraba en el azúcar, sin poder precisar su origen .
- envenenamiento de Hyères en 1837 , debido a la ingestión de vino contaminado con arsénico conteniendo 0,16 g As/litro (error debido ala utilización de un saco de anhídrido arsenioso en lugar de sulfato de calcio .
- pan cocido en hornos calentados con madera de demolición, madera recubierta de pintura a base de Plomo.
- tóxicos mal manipulados (raticidas, insecticidas, herbicidas , destapacaños) .
- consumo de granos de trigo para cultivo tratados con organomercuriales.
- en Iraq en 1956 y 1960 grave intoxicación por granos de trigo tratados con sales de mercurio y que fueron lavadas e ingeridas por aves de corral sin notar ningun síntoma de intoxicación causando varias muertes al consumir la carne .
- envenenamiento indirecto (1970) en EUA , de tres niños que consumieron carne de puerco nutrido con granos tratados .

c. Contaminación por productos adicionados voluntariamente

- sulfato de cobre en los viñedos
- arseniato de plomo en manzanas (lucha contra las enfermedades criptogámicas)
- arseniato de cobre en polvo contra la dorifora.

Estos productos se han reemplazado por los pesticidas (Ver parte " Pesticidas ")

d. Contaminacion del ambiente

Desde mi punto de vista este es el caso mas grave ya que cuando se trata de un envenenamiento accidental debido a un error , a una falta de manipulacion , el accidente puede ser evitado o se puede remediar de una manera simple e inmediata.

Por el contrario , en la polucion del ambiente por los metales, el mal aparece de una manera perniciosa siendo demasiado tarde para tomar las medidas necesarias y la mayoria de las veces es irremediable.

Tomemos por ejemplo el célebre caso de Minamata en el Japon (1953) . Los habitantes presentaban los síntomas de un mal desconocido hasta entonces . Las investigaciones dieron como resultado el descubrimiento de una intoxicacion que relacionaba el consumo de pescado contaminado por el metilmercurio. Este mercurio provenia de una industria que sintetizaba cloruro de vinilo y acetaldehido donde se le utilizaba como catalizador . El contenido de mercurio en los pescados fué de 6 a 120 ppm .

Posteriormente aparecieron otros casos : Suecia (1967), Los Grandes Lagos de América del Norte (1970), el caso del Lago Léman en Suiza (1970) donde se encontraron también concentraciones elevadas en Hg, Pb y Cd .

Un grave problema a hacer notar en este tipo de contaminacion: el fenomeno de acumulacion en la cadena alimenticia , se ha encontrado que los pescados contienen 5000 veces mas la concentracion de mercurio que la existente en el agua en donde viven).

Segundo problema a subrayar: la transformacion del tóxico en el medio llega a producir substancias aun mas tóxicas tal es el caso del mercurio metilado gracias a las bacterias el cual presenta una tóxicidad superior a la toxicidad inicial. Este fenomeno nos conduce al estudio de los ciclos de los metales tóxicos en el ambiente .

A continuacion citaré dos ejemplos de transmision de los contaminantes de un medio a otro por medio de la cadena alimenticia :

- Intoxicacion por Cadmio (Rio Jintsu, Japon)

Aguas de drenaje de una mina → Río → Irrigación

→ Arros (0,35 a 3,3 ppm de Cd)

↓
Hombre (100-1000 microgramos absorbidos/ dia)

Resultados : 100 muertos, 120 enfermos graves, 300 personas
intoxicadas.

- Intoxicacion por Mercurio en Fribourg (Suiza)

Siembra de granos de

trigo tratados con

R-Hg-I

→

Pichones

(6 -10 ppm)

→

Cazadores

Después de esta vision general con respecto a las causas
de las intoxicaciones , examinaremos los diferentes metales
responsables y su legislacion correspondiente.

2) Los principales metales tóxicos

(Ver tablas de las paginas a continuacion)

Hay que citar igualmente el Tl , raticida (DL 1,2 g)

el Cr , (DL de varios decigramos)

el Zn ,(sulfato de Zn,DL 5 g)

el Bi , Mn, Cu .

III

LOS TOXICOS ORGANICOS

A la hora actual, los alimentos se encuentran empaquetados, y no se trata de minimizar las ventajas higiénicas u económicas que nos ofrece el empaque de estos productos, sino que hay que asegurarse que los materiales utilizados no sean susceptibles de provocar una alteración en el producto alimenticio.

El artículo 450 del Código expedido por la Organización Mundial de la Salud, prevé la utilización de los materiales plásticos en contacto con los alimentos especificando que dichos materiales no deben contener sustancias nocivas.

En este dominio hay que verificar que los empaques no contengan :

- derivados aminados (para el polietileno)
- agentes estabilizantes tóxicos (Pb, Ba y Cd para el PVC)
- agentes plastificantes (tricresil-fosfatos y PCB para el PVC)
- ignífugantes (fosfatos orgánicos para el acetato de celulosa)
- monómeros tóxicos (caso del estireno o del cloruro de vinilo monómero en el PVC).

Aparte de estos problemas de empaques, hay que hablar igualmente de los polutantes orgánicos del ambiente :

- el PCB (en aguas, quesos, pescados etc ..), sustancias asimilables a los organoclorados antiparasitarios.
- los hidrocarburos policíclicos.
- las sustancias orgánicas diversas : fenoles, aminas, solventes, benzina, y otros productos que tienen todos ellos propiedades cancerígenas.

IV RESIDUOS PROVENIENTES DE LA TECNOLOGIA

La tecnología de alimentos hace uso de una gran cantidad de sustancias químicas . Entre ellas se encuentran algunas con propiedades altamente tóxicas y por consecuencia no se debe de encontrar ninguna huella de estos tratamientos en el producto terminado.

de aquí algunos ejemplos :

1) Los solventes clorados

Utilizados frecuentemente para denicotinizar el tabaco o la obtencion de café descafeinado .

Las dosis letales son del orden de 2 -4 g por kg de peso; aunque en los casos de intoxicacion crónica, la dosis es mas baja .

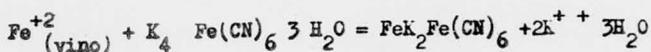
2) Los metales pesados

Un ejemplo clásico son los derivados organomercuriales utilizados en la conservacion de semillas o como fungicidas, como antisépticos en tecnología de alimentos .

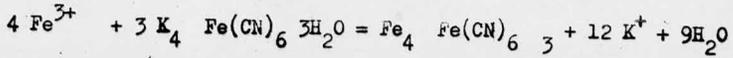
3) Productos diversos

Recientemente se encontro que las fibras de amianto en los vinos franceses , residuos que provienen de los filtros de amianto utilizados en la vinificacion pueden llegar a producir el cancer .

En el dominio de la Industria Vitivinícola , la utilizacion del ferrocianuro de potasio con el fin de evitar la precipitacion del fierro presente en el vino puede producir con un exceso de reactivo y en medio ácido la formacion del acido cianhídrico :



o la reacción siguiente :



ya que en el vino el hierro se encuentra en su mayor parte en forma ferrosa .

Entre los diversos productos citamos el Benzoc-3-4 -Pireno que aparece en los alimentos que han sido ahumados siendo el responsable de un buen número de cánceres en las personas que lo consumen abundantemente en jamones , pescado , carne y otros alimentos ahumados .

4) Los productos de conservación

En esta parte introduciremos los tratamientos antiparasitarios . En efecto, ciertos pesticidas son utilizados en la conservación de los alimentos . Voluntariamente no los clasifico en la parte de los Pesticidas ya que a nivel de la tecnología de alimentos no se puede hablar siempre de "residuos" después de haber usado estos productos.

Los agentes clasificados como aditivos son :

- Conservadores antiparasitarios

- Difenil y orto -fenil- fenol
- IPC , CIPC (antigerminativo)
- Resinas cumarona- indeno .

- Antiparasitarios

Estos productos se utilizan en la desinfección de silos y son bastante tóxicos :

- Bromuro de metilo
- Acido cianhídrico
- Hidrógeno fosforado PH_3 .

V RESIDUOS DE TRATAMIENTOS ANTI PARASITARIOS

La importancia económica de los agentes químicos usados en la protección de cultivos y cosechas contra los diversos predadores ya sean animales o vegetales no se puede despreciar en nuestro tiempo actual.

Sin embargo, conviene estar concientes del peligro que - representan estos agentes químicos tanto para la ecología como para el hombre, por otro lado hay que considerar la imperiosa necesidad de su utilización, cuando se sabe que el nivel de de pérdidas es del orden de 25% de los cultivos potenciales en Europa y en America del Norte y que en Africa y en Asia alcanzan de un 40 a 50%.

Los organismos nacionales e internacionales realizan un gran trabajo de información y de acción directa con el fin de promover el empleo racional de estos productos, todo esto en un margen "ecológico" donde la psicosis de los productos químicos se enfrenta al mito poético de lo - "natural" produciendo abusos mercantiles y políticos.

1) Qué es un " pesticida " ?

Denominamos pesticida (antiparasitario) a todo producto químico, ya sea o no mezclado a otras substancias que se utiliza :

- en la lucha contra los vectores de enfermedades humanas y de los animales en exclusion de medicamentos .
- en la lucha contra los enemigos de plantas y cosechas
- para la protección de los materiales almacenados

Los pesticidas agrícolas contienen por lo tanto uno o varios productos activos, impurezas de fabricación, agentes diluyentes y aditivos.

Actualmente, existe en el mercado mas de un millar de substancias activas que entran en la composición de 100,000 formulaciones .

2) Algunas "propiedades" de los pesticidas .

a. Toxicidad

La propiedad de un pesticida es ciertamente la de ser eficaz . El insecticida tiene que ser un tóxico para los insectos. Desgraciadamente , la mayoría de los insecticidas que se disponen , ejercen su acción tóxica en hombres y animales, sin considerar la destrucción de los insectos útiles . Los insecticidas llegan a atacar las aves, peces, los animales de caza y los domésticos.

La toxicidad varía según la clase , la naturaleza y el modo de acción del pesticida . Por ejemplo, un insecticida actúa por contacto , siendo bastante tóxico para los insectos y muy poco para los vertebrados sin embargo el mismo pesticida es bastante tóxico para los dos en inyección.

El DDT , por contacto, presenta una dosis letal media de 5 a 30 mg/kg para los insectos y de 300 a 3000 mg/kg para los vertebrados , mientras que por inyección, la dosis es del orden de 50 mg/kg en los dos casos.

Dicha toxicidad puede ser percibida en el hombre en tres niveles principales :

- Envenenamiento accidental : Haremos el mismo comentario que para los metales pesados, señalando por ejemplo un envenenamiento por un pesticida, Endrin , el cual causó varios centenares de muertos , confundiendo y mezclándolo en la harina .
- Acumulación y adición : ciertos pesticidas (principalmente los clorados) se acumulan lentamente , a medida de que se van ingiriendo , en las partes grasosas del organismo (capsulas suprarrenales, leche materna, grasas) y pueden ser descargados brutalemente (una dieta para adelgazar provoca una descarga rápida en el organismo a fuertes dosis).

Citemos igualmente los peligros debido a la adición de efectos , principalmente a los efectos sinérgicos.

b. Remanencia

La estabilidad de algunos de éstos compuestos es tal que mucho tiempo después de haberse empleado, se pueden detectar trazas de estos productos en las partes vegetales tratadas, en raíces y tubérculos debido a la difusión del pesticida en los suelos (el Aldrin se encuentra después de haber tratado el terreno por espacio de 7 años).

Esta remanencia esta condicionada por :

- los factores físicos : la tension de vapor, solubilidad en el agua, solubilidad en los lípidos, solubilidad en los aceites esenciales,
- los factores químicos : estabilidad con respecto a los agentes hidrolizantes, de oxidación, estabilidad fotoquímica .
- los factores biológicos : las brácteas de la alcachofa favoreizan la retencion de los pesticidas ; las enzimas vegetales pueden reaccionar con un pesticida (heptacloro) para transformarlo en un producto de mayor toxicidad y mas estable (heptacloro epóxido) .
- la acción con otros productos : la adición de aditivos y solventes en las preparaciones comerciales prolongan la remanencia.

c. Modo de acción.

Para que un insecticida sea eficaz, debe reunir dos propiedades . Poder penetrar en el organismo del insecto y perturbar algun proceso vital.

De acuerdo al modo de penetracion en el organismo , podemos distinguir :

- los insecticidas por contacto los cuales atraviesan la cuticula como el DDT y la Nicotina .
- los insecticidas por ingestion que una vez absorbidos por el insecto atraviesan la pared intestinal

(como los derivados arsenicales).

- los insecticidas gaseosos que actúan a nivel de las vías respiratorias (ácido cianhídrico, bromuro de metilo).

Notemos que los insecticidas pueden actuar simultáneamente siguiendo estos tres mecanismos .

Estos productos pueden tener una acción en la sangre provocando un aumento de leucocitos modificando así la estructura celular.

Ciertos compuestos clorados liberan ácido clorhídrico el cual destruye las células . La acción en el metabolismo del insecto representa la forma más eficaz .

El bloqueo enzimático en los mecanismos de oxidación, provoca la muerte del insecto (Inhibición de la colinesterasa por los insecticidas organofosforados).

El modo de acción de los fungicidas es más simple : consiste en un bloqueo en el proceso de la esporulación o en el desarrollo miscelar . Por lo que respecta a los herbicidas éstos actúan bloqueando la actividad fotosintética o modificando el equilibrio hormonal que controla el crecimiento (alargamiento de las células , por ejemplo) .

3) Las diferentes clases de pesticidas

Ver tabla correspondiente .

4) La lucha para la protección de los consumidores

- Autorización legal necesaria para emplear un pesticida
- Eliminación de las sustancias que presentan mayor agresividad para el hombre , la flora y fauna .
- Prohibición en la aplicación de un pesticida en un tiempo cercano de la cosecha.
- Creación de sistemas de control e información: laboratorios, normas , personal capacitado etc .

T A B L A 2 .

osis diaria aceptable (DDA) para los pesticidas organofosforados y carbamatos.

Compound	Maximum acceptable daily intake for man (mg/kg body weight)	Remarks	WHO/FAO references
azinphos-methyl	0.0025	the ADI is not applicable to the ethyl derivatives or to the oxygen analogue	<i>toxicology</i> : A57, p. 122; A59, p. 24; A66, p. 3; A70, p. 29 <i>residues in food</i> : A66, p. 8; A74, p. 3
bromophos	0.006	temporary evaluation: the compound is scheduled for re-evaluation in 1977	<i>toxicology</i> : A74, p. 8 <i>residues in food</i> : A74, p. 19 <i>safe use</i> : A54, p. 36
bromophos-ethyl	0.003		<i>toxicology</i> : A74, p. 42 <i>residues in food</i> : A74, p. 50
carbaryl	0.01		<i>toxicology</i> : A57, p. 132; A59, p. 31; A62, p. 31; A64, p. 15; A68, p. 45; A76, p. 141 <i>residues in food</i> : A62, p. 39; A64, p. 18; A66, p. 25; A68, p. 51; A70, p. 9; A76, p. 147 <i>safe use</i> : A54, pp. 45-46
carbofenthiol	0.005	temporary evaluation: the compound is scheduled for re-evaluation in 1978. ADI relates to carbofenthiol, its sulfoxide, and its sulfone, together with the corresponding oxygen analogue, if present, expressed as carbofenthiol.	<i>toxicology</i> : A74, p. 74 <i>residues in food</i> : A74, p. 82
chlorfenvinphos	0.002	expressed as the sum of <i>alpha</i> and <i>beta</i> isomers of chlorfenvinphos	<i>toxicology</i> : A72, p. 46 <i>residues in food</i> : A72, p. 56
chlorpyrifos ^a	0.0015		<i>toxicology</i> : A74, p. 150 <i>residues in food</i> : A74, p. 162; A78, p. 149
chlorpyrifos-methyl ^a	0.01		
coumaphos	0.0005	temporary evaluation: the compound is scheduled for re-evaluation in 1978	<i>toxicology</i> : A66, p. 69 <i>residues in food</i> : A66, p. 76; A74, p. 211
cyflomate ^b	0.1		<i>toxicology</i> : A66, p. 90 <i>residues in food</i> : A66, p. 96; A74, p. 219
cyanofenphos ^c	0.005	temporary evaluation: the compound is scheduled for re-evaluation in 1978	
demeton-S and related compounds	0.005	the total demeton-S-methyl, demeton-S-methylsulfon, and oxydemeton-methyl should not exceed this figure	<i>toxicology</i> : A57, pp. 75, 81; A59, pp. 67, 75; A64, p. 212; A76, pp. 195, 197 <i>residues in food</i> : A64, p. 72; A66, p. 221; A76, p. 217
diazinon	0.002	to be determined and expressed as the parent compound	<i>toxicology</i> : A57, p. 64; A59, p. 77; A67, p. 229; A70, p. 87 <i>residues in food</i> : A64, p. 81; A66, p. 112; A70, p. 95 <i>toxicology</i> : A59, p. 86; A62, p. 69; A64, p. 91; A70, p. 123 <i>residues in food</i> : A52, p. 84; A62, p. 76; A64, p. 53; A66, p. 77; A70, p. 136 <i>safe use</i> : A54, p. 45
echlorvos	0.004		
dimethoate	0.02	as dimethoate and its oxygen analogue expressed as dimethoate	<i>toxicology</i> : A57, p. 85; A59, p. 97; A62, p. 232; A64, p. 117 <i>residues in food</i> : A64, p. 120; A70, p. 239 <i>see also</i> : A54, p. 38
disulfathion	0.0015	<i>cis</i> - and <i>trans</i> -isomers of principal active isomers to be determined and expressed as sum of both	<i>toxicology</i> : A66, p. 130 <i>residues in food</i> : A66, p. 136; A74, p. 227
disulfoton	0.002		<i>toxicology</i> : A76, p. 241 <i>residues in food</i> : A76, p. 256
ethion	0.005	to be determined as ethion and its oxygen analogue and expressed as ethion	<i>toxicology</i> : A66, p. 154; A74, p. 255 <i>residues in food</i> : A66, p. 157; A68, p. 101; A70, p. 326; A74, p. 259
fenamiphos ^d	0.0006	refers to fenamiphos, its sulfoxide, and its sulfone, expressed as fenamiphos	<i>toxicology</i> : A78, p. 295 <i>residues in food</i> : A78, p. 307
fenchlorphos	0.01	refers to fenchlorphos and its oxygen analogue, to be expressed as fenchlorphos	<i>toxicology</i> : A66, p. 175 <i>residues in food</i> : A66, p. 180; A74, p. 283

^a Proposed ISO common name.

^b 2-chloro-4-(1,1-dimethylethyl)phenyl methyl methylphosphoramidate

^c Proposed ISO common name for O-(4-cyanophenyl) O-ethyl phenylphosphonothioate.

^d Proposed ISO common name for ethyl 3-methyl-4-(methylthio)phenyl [(1-methylethyl)phosphoramidate.

T A B L A 3 .

Dosis Diaria Aceptable (DDA) para los pesticidas organofosforados y carbamatos .

Compound	Maximum acceptable daily intake for man (mg/kg body weight)	Remarks	WHO/FAO references
fenitrothion	0.005	refers to fenitrothion and its oxygen analogue	<i>toxicology</i> : A68, p. 117; A78, p. 335 <i>residues in food</i> : A68, p. 124; A78, p. 349 <i>safe use</i> : A54, p. 36; A55, pp. 18-19
fensulfotión	0.0003	refers to fensulfotión, its oxygen analogue, the oxygen analogue sulfone, and the sulfone; to be determined and expressed as fensulfotión	<i>toxicology</i> : A74, p. 292 <i>residues in food</i> : A74, p. 302
fenthion	0.0005	temporary evaluation; this compound is scheduled for re-evaluation in 1978	<i>toxicology</i> : A72, p. 111 <i>residues in food</i> : A72, p. 120 <i>safe use</i> : A53, p. 15; A54, p. 38
formothion	0.02	ADI is applicable only to the parent compound. The metabolites dimethate and omethate should be referred to separately established ADIs	<i>toxicology</i> : A68, p. 149; A76, p. 281 <i>residues in food</i> : A55, p. 152; A74, p. 325; A76, p. 28;
leptophos ^a	0.001	temporary evaluation; this compound is scheduled for re-evaluation in 1978	
malathion	0.02		<i>toxicology</i> : A57, p. 90; A59, p. 136; A62, p. 17; <i>residues in food</i> : A52, p. 178; A64, p. 174; A66, p. 217 A55, p. 18; A70, p. 434; A76, p. 328 <i>safe use</i> : A53, p. 15; A54, pp. 40-41
methidathion	0.005		<i>toxicology</i> : A74, p. 328 <i>residues in food</i> : A74, p. 341
mevinphos	0.0015	<i>cis-</i> and <i>trans-</i> isomers to be determined and expressed as the sum of both	<i>toxicology</i> : A57, p. 95; A59, p. 148; A74, p. 387 <i>residues in food</i> : A74, p. 392
monocrotophos	0.0006		<i>toxicology</i> : A74, p. 424 <i>residues in food</i> : A74, p. 436
omethoate	0.0005	temporary evaluation; this compound is scheduled for re-evaluation in 1978	<i>toxicology</i> : A72, p. 152 <i>residues in food</i> : A72, p. 159
parathion	0.005		<i>toxicology</i> : A57, p. 103; A59, p. 153; A64, p. 216 <i>residues in food</i> : A54, p. 217; A68, p. 153; A70, p. 447
parathion-methyl	0.001	temporary evaluation; this compound is scheduled for re-evaluation in 1978. The ADI is applicable to the oxygen analogue as well	<i>toxicology</i> : A57, p. 109; A59, p. 158; A66, p. 242 <i>residues in food</i> : A68, p. 246; A74, p. 483
phosalone	0.006		<i>toxicology</i> : A74, p. 494 <i>residues in food</i> : A74, p. 501
phosphamidon	0.001	expressed as the sum of phosphamidon and its desethyl derivative	<i>toxicology</i> : A57, p. 100; A59, p. 169; A62, p. 233 A66, p. 255 <i>residues in food</i> : A66, p. 259; A68, p. 185; A74, p. 521 A78, p. 471
pirimphos-methyl	0.005	temporary evaluation; this compound is scheduled for re-evaluation in 1978	<i>toxicology</i> : A78, p. 475 <i>residues in food</i> : A78, p. 490
propoxur	0.02		<i>toxicology</i> : A76, p. 331 <i>residues in food</i> : A76, p. 343 <i>safe use</i> : A54, pp. 41-43; A55, pp. 17-18
thiometon	0.005	temporary evaluation; this compound is scheduled for re-evaluation in 1978. To be determined as thiometon-sulfone and expressed as thiometon	<i>toxicology</i> : A68, p. 211; A76, p. 398 <i>residues in food</i> : A68, p. 214; A76, p. 402
thiophanate-methyl	0.08	to be determined as thiophanate-methyl and its metabolite MBC and expressed in terms of the latter	<i>toxicology</i> : A76, p. 410 <i>residues in food</i> : A76, p. 422
trichlorfon	0.01	temporary evaluation; this compound is scheduled for re-evaluation in 1978	<i>toxicology</i> : A72, p. 184 <i>residues in food</i> : A72, p. 197

^a O-(4-bromo-2,5-dichlorophenyl) O-methyl phenylphosphonothioate.

T A B L A 4 . EFECTOS TOXICOLÓGICOS DE LOS METALES PESADOS .

METAL	COMPUESTOS	TOXICIDAD	ACUMULACION	UTILIDAD	PROD. CONTAMINADOS	LEGISLACION
Pb	Pb	2mg/dia	Sistema keratínico	recipientes	Alimentos cocidos 15 mg/dia	0,5 ppm
Saturnismo	sales de Pb (C_2H_5) ₄ Pb	DL 1g DL 5mg/m ³	higado cerebro	utensilios, pinturas, barnices esencias, soldaduras, elecciones colorantes farmacia agricultura	Ambiente	1 ppm frutas 0,3 ppm en legumbres .
Hg	Hg	no toxico	higado	Ind. eléctrica	Bebidas	0.5 ppm en
	HgS	" "	cerebro	" ucl cloro	alimentos	alimentos
Hidrgiris	Hg ₂ Cl ₂	" "	musculos	" colorantes	aire, agua	
-mo	Hg Cl ₂	DL 1g		2 papel	ambiente	
	Hg(CN) ₂	DL 0.13 g		Dientes		
	(Me) ₂ Hg	DL 0,3 mg/dia		Agricultura fotos, pintura		

METAL	COMPUESTO	TOXICIDAD	ACUMULACION	UTILIZACIONES	PRODUCTOS CONTAM.	LEGISLACION Alim.
As	As Acido arsenioso AsH ₃ Arsenicales organicos	No toxico (productos de oxidacion toxicos) DL. 200 mg 30 cm ³ de gas. Débil toxicidad Acumulacion	Higado Bazo Musculos Piel Pelo Cerebro	Medicina veterinaria Ind. vidriera Agricultura Lucha anti-parasitaria	Dulces Jarabes Glucosa Asociacion con:	0 en la vajilla - Art. 6 de OMS .
Sb	Sb Sb ₂ O ₃ Sb ₂ O ₅ Tartarato de Sb	No toxico mas toxico que el Sb ₂ O ₅ DL 5 00 mg.	silis Transpiracion	Medicamentos Impurezas de Sn , esmalte Ind. del hule (pentasulfito de antimonio) Emético	-As , utensilios en Estano, recipientes esmaltados, bebidas que pasan a traves de tuberia de hule .	Articulo (6) Ley General de los prod.alim. OMS (1975) .
Cd "itai-itai"	Cd	1 a 4 g -acumulacion	Higado Pancreas	Pigmentos Aleaciones llantas	Fertilizantes fosfatados de origen marino Aire, agua , ambiente en general .	0,05 ppm. en alim. conservados

CAPITULO VII

CONSIDERACIONES GENERALES SOBRE LA INVESTIGACION DE LOS PESTICIDAS EN LOS ALIMENTOS

- I Los pesticidas clorados en frutas y legumbres
- II Los pesticidas fosforados
- III Los fungicidas en frutas y legumbres
- IV Los pesticidas clorados en las materias grasas
- V Confirmacion de los resultados obtenidos por cromatografia gaseosa
- VI Los herbicidas , determinacion espectrofotométrica de las triazinas
- VII Analisis de los metales toxicos y referencias con respecto a los diferentes métodos.

I LOS PESTICIDAS CLORADOS EN FRUTAS
Y LEGUMERES

Principio

1) Caso general .

Los pesticidas se extraen (2x) por un solvente (acetonitrilo) a partir de una muestra de 50 g .

Se lleva a cabo una primera purificacion al disolver este extracto en un exceso de agua (600 ml) , extrayendo esta mezcla por un solvente no miscible al agua (hexano). Posteriormente se realiza una segunda purificacion al hacer pasar el extracto hexánico concentrado hasta varios mililitros sobre una columna de florisil.

Después elucion por una mezcla de hexano y 6% de éter, se determinan por Cromatografía en fase gaseosa.

2) Caso de legumbres secas, sazonzadores, harinas ,....

Reducir la muestra tomada segun su contenido en agua (10 g) .

Extraes 2 veces por medio de una mezcla acetonitrilo-agua (75/25).

3) Caso de las patatas

La extraccion se efectua al soxhletto empleando CHCl_3 .

4) Caso de los liquidos (aguas y limonadas, vinos , ...)

Extraccion por una mezcla a partes iguales de hexano y éter sulfurico. Para los vinos , extraer con cloroformo.

REFERENCIAS

R. Mestres , " Techniques de recherche et dosage des residus de Pesticides "

Actualidades de Quimica Analitica, Serie 21 ,
Masson & Cie , paj 101. 1975 .

S. Sandroni , Journal of Chromato. 55 (1971) . 385

R. Mestres , Annales des falsifications et de l'expertise chimique 721-722 (1974) 513 y 726(1975) 81

II LOS PESTICIDAS FOSFORADOS EN FRUTAS
Y LEGUMERES

Se pueden presentar dos casos principales según la solubilidad de los pesticidas fosforados en agua o hexano.

1) Fosforados solubles en hexano

Bromophos, Clorfenvinfos, melathion, azinfos-metil, -diazinon, parathion, fenitrothion, disulfoton, forato, Thionazin, dioxathion .

Extracción según el caso general de los pesticidas clorados y tomar una parte alícuota del extracto hexánico. Concentrar hasta varios ml y aplicar la cromatografía gaseosa con detector específico para el fosforo .

2) Fosforados solubles en agua

Maled, malaoxon, fosfamidon, phorato-sulfoxido, demeton, triclorfon, formothion, oxydemeton-oxido, thiometon, Phorato-análogos, demeton-S - metil, diomethoato, mevinfos, diclorofos, metil-demeton-metil , dimetoxon .

En éste caso , hay que extraer ya sea directamente por un solvente no soluble al agua (cloroformo) o extraer con acetona o acetonitrilo. Este solvente mezclado al agua se reextrae usando cloroformo o benceno. Posteriormente aplicar Cromatografía Gas-Liq , previa concentración.

NOTA

En la detección de los fosforados, no es necesario purificar en columna de fluoresil.

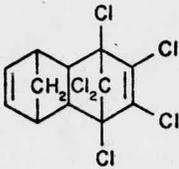
REFERENCIAS

- Journal officiel de la Rep. Francaise , diciembre 1968 . num. 68-191 , Represion de Fraudes .
- R. Mestres, Actualidades en Química Anal. S-21 , Ed. Masson.
- R. Ramasamy , Analyst, 12 (1969) 1075 .
- D.J. Sissions, Journal of Chromato. 48 (1970) 468 .

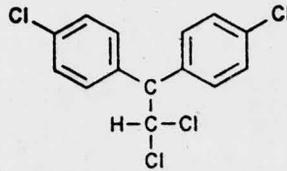
T A B L A I . ESTRUCTURAS QUÍMICAS DE ALGUNOS PESTICIDAS DE USO COMÚN :

A. CHLORINATED HYDROCARBONS

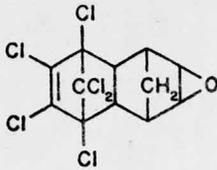
Aldrin or Isodrin



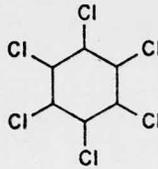
DDD (TDE)



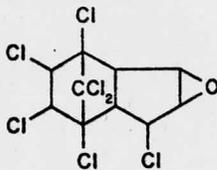
Endrin or Dieldrin



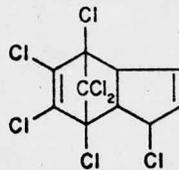
B.H.C. or Lindane



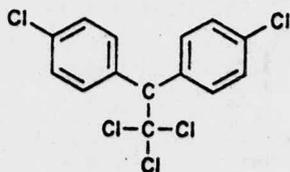
Heptachlor Epoxide



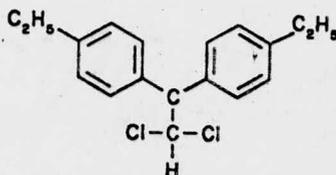
Heptachlor



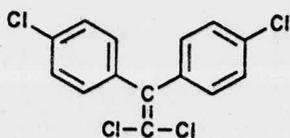
DDT (p, p' isomer)



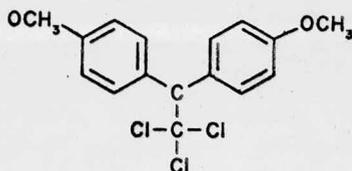
Perthane



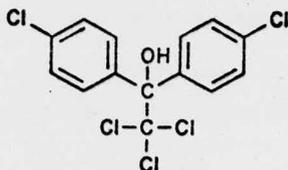
DDE (p, p' isomer)



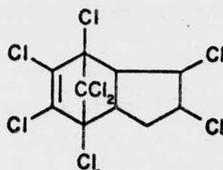
Methoxychlor



Kelthane

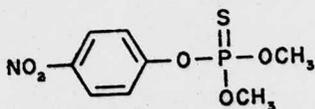


Chlordane

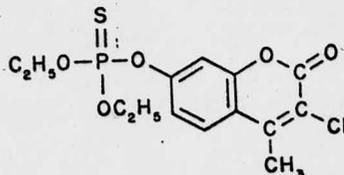


B. ORGANIC PHOSPHOROUS COMPOUNDS

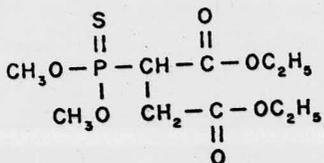
Methyl Parathion



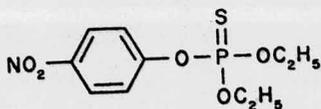
Co-Ral



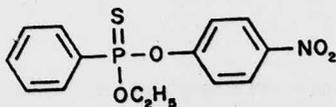
Malathion



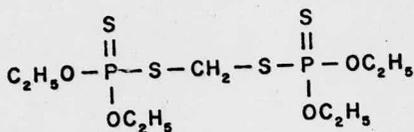
Parathion



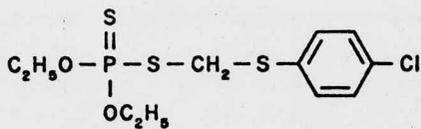
EPN



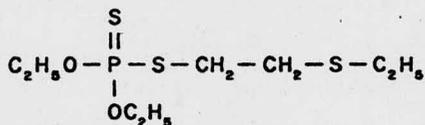
Ethion



Trithion

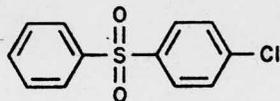


Di-Syston

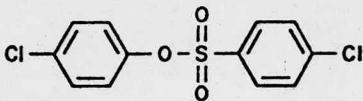


C. ORGANIC SULFUR COMPOUNDS

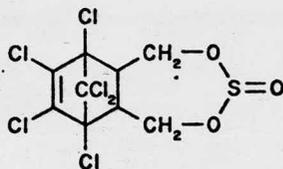
Sulphenone



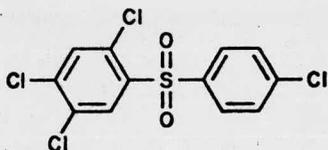
Ovex



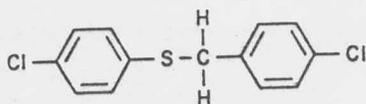
Thiodan



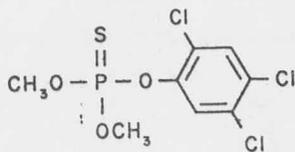
Tedion



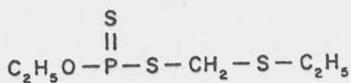
Mitox



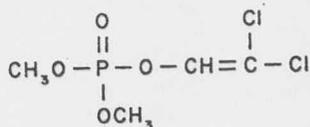
Ronnel



Thimet



DDVP



III LOS FUNGICIDAS EN FRUTAS Y LEGUMBRES

NOTA : Estos métodos se aplican igualmente a otros productos alimenticios : Vinos , mermeladas, cajetas, etc ...

1) Método general : test biológico

Estos test permiten diferenciar rápidamente la presencia de ciertos fungicidas. El principio es el siguiente :

Se siembra en un medio nutritivo (gelosa) esporas de un hongo (penicillium oxalicum) . Por medio de un papel - filtro estéril impregnado de un extracto de la muestra, es depositado en el medio nutritivo. Después de 24 h de incubación , una zona inhibida alrededor del disco indica la presencia de un fungicida. Esto permite la identificación cualitativa de los fungicidas siguientes : benomyl, tiabendazol, scler, o-difolantano, tetraclorofenol, eupareno, dithianon, captano y folpet a un nivel de 1 ppm. Para otros fungicidas la sensibilidad es de 10 ppm .

2) Los carbamatos

1) Los tiocarbamatos :

Los tiocarbamatos se hidrolizan en caliente a medio ácido, el sulfuro de carbono liberado se acarrea por una corriente gaseosa formando un complejo colorado con el reactivo .

Referencias :

Keppel, J. AOAC 52 (1969) 162

54 (1971) 528

Pease, J. AOAC 40 (1957) 1113

Piccinini , Boll. Lab. Prov. Italy 20 (1969) 134 .

3) Los derivados del ácido carbámico (benomyl)

Las tiadiazinas (tiabendazol)

Se extraen 25 g de frutas o legumbres con acetato de etilo en medio básico. Este extracto se purifica por extracciones sucesivas en medio ácido o básico y acetato de etilo

(el benomyl es soluble en los acidos diluidos e insoluble en las bases).

Posteriormente efectuar la medicion del espectro UV entre 350 y 200 nm , encontrandose los picos maximos a 282 para el BCM (derivado) y 275 nm para el benomyl.

Referencias :

R. Mestres , Anales de falsificacion y peritaje quimico.

691 (1970)

723 (1974) 585

Nota : El método para el tiabenzol es el mismo del benomyl .

III Los derivados del benceno .

HCN, PCNB, TCPN ,etc ...

Ver métodos clasicos para los pesticidas clorados .

IV Dicarboximidas (Folpet, captane, captafol)

Fenil substituidos (Dinocap, binapacril)

Estos fungicidas se extraen de la muestra con acetonitrilo .

La fase se reextrae por medio de una mezcla hexano-éter (F-C-C) o con hexano para el Binapacril ; posteriormente purificacion en florisil y deteccion por cromatografia gaseosa .

V Tratamiento contra lo agrario (Difenile y o-fenil-fenol)

La substancia activa se acarrea con vapor , se extrae con ciclohexano y se determina con cromatografia gaseosa .

REFERENCIAS

J. Vogel , Trabajos de Química de los alimentos e higiene.

54 (1963) 330

55 (1964) 84

56 (1965) 185

IV Los pesticidas clorados en las
materias grasas

1) Principio

La investigación de los pesticidas en quesos o productos lácticos se efectúa después de la extracción total de la materia grasa de la muestra a analizar, el contenido en dicha materia grasa se determina en el curso del análisis.

Se efectúa una primera purificación por partición doble con hexano-acetonitrilo, el extracto se purifica posteriormente en una columna de florisil.

La determinación de los pesticidas se realiza por GLC.

En el caso de fuertes concentraciones, se puede hacer una confirmación utilizando el TLC.

2) Caso de aceites o de mantequilla .

El principio es el mismo solo que la extracción de la materia grasa se efectúa disolviendo directamente 5g de mantequilla o de aceite en un matraz de 100 ml con hexano. Posteriormente aplicar partición doble con 25 ml etc

3) Caso de huevos, pescado

Se extraen 25 g de la sustancia con acetonitrilo en el ultraturax (3 veces). Después, dilución con agua y reextracción con hexano (ver principio de los clorados en frutas y legumbres).

4) Referencias

R. Mestres, El análisis de los residuos de pesticidas.
Actualidades de química anal. S-21, Masson
p. 74- 116 .

J. AOAC 44 (1961) 171

J. AOAC 46 (1963) 172

J. AOAC 49 (1966) 354

J. AOAC 52 (1969) 172

V CONFIRMACION DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS
POR CROMATOGRAFIA GASEOSA

Con el fin de confirmar los resultados de fuertes concentraciones de pesticidas en los productos alimenticios, se pueden utilizar los métodos siguientes:

1) Investigacion de clorados por cromatografia en placa fina al nitrato de plata

Después de concentrar el extracto purificado, se realiza una cromatografia del residuo sobre una placa de alumina impregnada de nitrato de plata. La elucion se efectua con hexano. Las manchas se revelan por irradiacion de luz UV a 254 nm . La sensibilidad es del orden de 0,5 micro g .

Referencia

D.C. Abbott y O.G. Tatton, Journal of Chromat . 42 (1969) 83

2) Purificacion acida

El extracto final, en solucion con hexano, se trata con H_2SO_4 concentrado. Previa separacion de las fases y lavado con hexano, efectuar GLC o concentrar para TLC. Por este proceso se eliminan las trazas de impurezas. No se pueden purificar mediante este procedimiento: DDT e isomeros , lindano e isomeros clordano, y el heptacloro-epoxido. Se transforman parcialmente el aldrin, endrine, heptacloro, el dieldrine y los derivados fosforados se destruyen con esta purificacion.

REFERENCIAS

P.G; Murphy , J.AOAC (1965) , 666 y 53 (1970) 1304

3) Purificacion de los extractos vegetales

Esta purificacion es necesaria por la riqueza de los productos naturales que interfieren en ciertos extractos (alcachofas, ajo, perejil, berros etc ..) .

El extracto se pasa por una microcolumna conteniendo 1 g de alumina- nitrato de plata (disolver 0,75 g $AgNO_3$ en 0,7 ml

CAPITULO III

LOS METODOS ANALITICOS DE MAYOR UTILIZACION EN LA DETERMINACION DE CONTAMINANTES .

- I La Absorción Atómica

- II Los métodos electroquímicos : Voltametría ,
Polarografía , Coulometría .

- III Los Métodos Radioquímicos : Métodos radioquímicos
de marcaje .

de agua ; agregar 4 ml de acetona y 10 g de Al_2O_3 ; agitar, dejar evaporar la acetona). Las impurezas se bloquean en este tipo de columnas.

REFERENCIAS :

Journal of Chromatography 67 (1972) 173

IV Investigacion de los organotiofosforados por placa fina .

El extracto obtenido se deposita sobre una placa de gel -silica y se usa como agente elutor el hexano, el agente revelador es tetrabromofenolftaleina - $AgNO_3$ - acido citrico .
la sensibilidad es de 0,5 microgramos.

REFERENCIAS

Journal Officiel de la Rep. Francaise , diciembre 1968 ,
No. 68 , 191 .

V Investigacion de los residuos del tipo clorofenoxido
en las aguas .

REFERENCIAS

Ann,Fals.Chim. 62 (1969) , 75-85 y 214- 220

Principio : Los ésteres, sales aminadas o metales alcalinos de los derivados del clorofenoxido se extraen del agua en medio acido por una mezcla de hexano -éter (50/50) .

Después de la saponificacion de los ésteres, los acidos clorofenoxido se metilan por el metanolclorhidrico .

Una vez terminada la metilacion se procede a la dosificacion por Cromatografia de Gas- liquido .

VI LOS HERBICIDAS DERIVADOS DE LA UREA

1) Método General : Identificación por TLC

Referencias de los métodos de identificación de las ureas substituidas , de los productos de hidrolisis y sus metabolitos.

REFERENCIAS

- J. of Chromatog. 49 (1970) 329
- D. Spenger, A. Jumar , "DC- Trennung und Detectionmethoden in der Gruppe der Carbamat - und Harnstoffherbizide ". Elsevier Ver. 1976 .
- J. of Chromatog. 43 (1969) 361
- Abbott & Wagstaffe " TLC identification of active ingredients of mixed herbicide formulation".
- J. of Chromatog. 44 (1969) 419 .

2) Método General : Espectrofotometria en aguas, suelos, legumbres y cereales .

3) Principio :

El método consiste en una hidrolisis cuantitativa de la urea substituida en medio fuertemente alcalino. Las aminas aromaticas obtenidas de esta manera se acarrearán con vapor de agua y se extraen por un solvente organico.

Las aminas se reextraen con ayuda de un acido diluido y se determinan por espectrofotometria , previa diazotacion acoplamiento con la N-(1 naftil) étilendiamina. La separacion de los compuestos azoicos formados se efectua por un paso sobre columna .

4) Descripcion detallada del método .

- i) R.L. Dalton , H.L. Pease JAOAC 45 (1962) 377
- ii) Ciba Geigy , Analytischen Abteilung , Agrochemical Div.

1) Método General : Identificación por TLC en frutas
legumbres y hierbas .

2) Principio

El método consiste en una extracción con - acetoniitrilo . Los insecticidas clorados se extraen con éter de petróleo y determinados mediante GLC . Los derivados de la urea así como sus metabolitos se extraen por medio del cloruro de metileno o con tetracloruro de carbono .

Una vez efectuada la purificación en columna de MgO- Celulosa- Florisil ; los derivados de la urea se identifican por TLC . La sensibilidad es de 0.05 - 5 ppm .

3) Referencias

- | | | | | |
|------------------------|-------|-----------|----------|-----|
| i) J.H. Onley & G. Yip | JAOAC | <u>52</u> | (1969) | 526 |
| ii) ibid . | | <u>52</u> | (1969) | 545 |

DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA DE LAS TRIAZINAS

1) Método General : Propazina , Atrazina, Simazina , Prometrina

2) Principio :

Las triazinas se extraen de legumbres con metanol, el extracto se purifica por CCM preparativa. Las bandas correspondientes a las triazinas se recuperan utilizando como eluyente el éter. Las triazinas se hidrolizan ; las oxitriazinas así obtenidas presentan sus espectros de absorción al UV con un máximo de 240 nm .

VII LA INVESTIGACION DE LOS METALES TOXICOS

1) Principio

En general, la muestra se mineraliza para que después los metales sean identificados por los diferentes métodos : absorción atómica, polarografía, colorimetría .

La mineralización se efectúa ya sea por vía seca (calcineración progresiva de la muestra) si el metal a dosificar no es volátil como el Cu; o ya sea por vía húmeda (ataque por ácido nítrico sulfúrico, perclórico, o por mezcla de ácidos) si el metal a dosificar es volátil (mercurio, arsénico). Varios tipos de instrumentos se utilizan en el laboratorio para esta mineralización :

i) Mineralización según Pien

Referencia : J. Pien , Annales des falsifications (1954) 266 .

Esta mineralización es interesante para los metales volátiles (Hg, As) pero por el contrario, lleva mucho tiempo si el número de muestras es grande. Otra contraindicación es que el volumen final es elevado , y esto interfiere en la sensibilidad de la dosificación .

Se puede remediar este último inconveniente por una extracción previa del metal a cuantificar (con Ditzona , por ejemplo).

ii) Mineralización en ampollita cerrada

Referencia : G. Cumont , Química Analítica 53 (1971) 634

Una pequeña cantidad de muestra (200 mg) se mineraliza en una ampollita de vidrio sellada , en medio nítrico o bajo presión .

Ventajas : rapidez, volumen mínimo , aplicable sobretodo a los metales volátiles .

Inconvenientes : - la muestra debe ser bastante homogénea (cantidades mínimas)

- Existe el peligro de hacer explotar la ampollita (tomar precauciones) .

3) Mineralizacion por fusion

Referencia : P. Wenger , Tratado de Quimica Analitica Cuantitativa Mineral , Biblioteca Universitaria Georg. (1946) .

La muestra a analizar se mezcla con carbonato de sodio-nitrato de potasio . La masa fundida se recupera con agua hirviendo. La Se filtra la parte insoluble , el liquido y residuos se examinan por separado .

4) Mineralizacion por calcinacion

La muestra se calcina progresivamente en una capsula de platino en un horno a 550°C . Se separan las cenizas con acido clorhidrico concentrado . Efectuar una evaporacion y obtener la muestra con agua destilada. Este tipo de mineralizacion no conviene a los metales volatiles .

5) Mineralizacion acida a reflujo

Este tipo de desagregacion se usa en la investigacion del plomo, cadmio, y zinc en los alimentos . Algunos gramos de muestra se atacan con 5 ml de acido nitrico en presencia de V_2O_5 , en un refrigerante.

Los acidos grasos residuales , se eliminan por congelacion o filtracion .

II DOSIFICACION DE LOS DIFERENTES METALES

1) Dosificacion del mercurio

i) Por absorcion atomica

La muestra se mineraliza por una mezcla de acido sulfurico/ permanganato de potasio , a baja temperatura (80°C). Después de la eliminacion por destruccion del exceso de permanganato por la hidroxilamina , el mercurio se reduce por el -cloruro estanoso y se cuantifica por absorcion atomica sin flama segun el método propuesto por Brandenberger .

Referencias :

- R. Brown , Spectrovision No. 26 (1971) , " Determination of low levels of mercury by cold vapour A A "

2) Método colorimétrico
.....

La muestra se mineraliza en un horno a 550°C y el mercurio volatilizado es atrapado por aspiración y barboteo en una solución ácida de permanganato de potasio. El mercurio iónico se extrae de la trampa (previa reducción con permanganato,) , auxiliándose con una solución de - Dithizona en cloroformo, a pH 1.

El dithizonato de mercurio formado se purifica por cromatografía en placa fina y después de la recuperación, se mide la extinción de la solución obtenida a 483 nm .

Referencias :
.....

- Cl. Corvi , Trabajos en Química Alimenticia e Higiene 63 (1972) 135

3) Dosificación de arsénico .

i) Colorimetría en papel . (método Gutzeit)
.....

El arsénico se reduce al estado de arsina , la cual - forma un compuesto coloreado con el cloruro mercurico depositado en el papel .

Referencia :
.....

- G. Charlot Los métodos de la Química Analítica (1966) 607 .

ii) Complejometría
.....

Referencia :. ver hoja anexa .

iii) Dosificación de Cd, Pb, Zn .
.....

Después de la mineralización según el párrafo I-5, la solución final se concentra sobre una placa caliente hasta reducirla a varios ml . Posteriormente se toma un volumen adecuado y se realiza la determinación por absorción atómica .

Arsénico

- Food chemical codex , 2a. Edición , p . 865
- W.L. Hoover , Journal of the AOAC , 57 , (1974) , 18
- M. Nagy , Deutsche Lebens . Runds. 70 , (1974) , 173

==Mercurio

- G. Cumont , Química Analítica , 53 (1971) , 634
- M.J. Fishman , Anal . Chem . 42 (1970) , 1462
- H. Brandenberger , Atomic Absorption Newsletter 7 (1968) , 53
- H. Brandenberger , idem 5 (1967) , ICI
- A. Montiel , Analisis 1 , (1972) , 66
- R. Braun , Unicam Atomic Absorption Method
- N. A. Smart , Residue Reviews , 23 , (1968) , 1

Cadmio - Plomo

- E.B. Saltzman , Anal. Chem , 25 (1953) , 493
- E.A. Childs , Journal of the AOAC , 57 (1974) , 14
- R.A. Baetz , Journal of the AOAC , 57 (1974) , 360
- E.A. Childs , Journal of the AOAC , 57 (1974) , 365

Antimonio

- Charlot , Los métodos de la Química Analit. Masson (1966) .

Zinc , Manganeso

- L. Erdey , Talanta 10 , (1963) , 531
- J. Deshusses & J. Vogel , Pharm. Acta Helv. (1962) , 401
- Pye Unicam Atomic Absorption Methods .

Cobalto

- J. Vogel , D. Monnier , W. Haerdi , Helv. Chim. Acta V (1960) , 1255

Selenio

- J. Rodier , Analisis químico y físico del agua , Dunod, Paris (1971) , 268 .
- K.L. Cheng , Anal. Chem. 28 , (1956) , 1738 .
- M. Inhat , Journal of the AOAC 57 , (1974) , 373 .

Insecticidas

ORGANOCICLORADOS

ORGANOCICLORADOS

- Grupo del DDT
- Grupo del HCH
- Grupo del Clordano
- Derivados de la esencia de terbutina

ORGANOFOSFORADOS

- = A acción externa
- Sistémicos

CARBINOLES

Dicofol, Clorobenzilato, ...

SULFONAS Y SULFONATOS

- Acaricidas

CARBAMATOS

Carbaryl, Metomyl etc...

ACARICIDAS DIVERSOS

Fungicidas

CARBAMATOS

Derivados del ácido carbámico (Benomyl)
Derivados del ácido tiocarbámico (tiofonato)

DERIVADOS DEL BENCENO

(PCBN)

FENIL SUSTITUIDOS

(Dinocap)

QUINONA

(Clorofenil)

FTALIMIDAS

(Dicarboximidato, folpet, captano, captafol)

AMINAS

Diclorano

DIAZINAS

TIADIAZINAS

(Tiabendazoles)

OXIQUINOLINAS

(Etoxiquina)

GUANIDINAS

Herbicidas

COMPUESTOS FENOLICOS

(DNOC)

ARIL-OXIACIDOS

(fenoxiacético)

CARBAMATOS

DERIVADOS DE LA UREA

DIAZINAS

(Lenacil, bromacil)

TRIAZINAS

AMIDAS (propanilo)

SALES CUATERNARIAS DE

ALONIO (Diquat)

BENZONITRILAS

DIVERSOS

Diversos

NEMATICIDAS

RODENTICIDAS

MOLUSCICIDAS

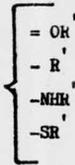
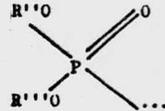
SINERGETICOS

SUSTANCIAS DEL

CRECIMIENTO ;

NOMENCLATURA DE LOS ESTERES FOSFORICOS

SOLUBLES EN AGUA



FOSFATOS (Fosdrina, DDVP, Dibrom, Iapp)
 FOSFONATOS (Triclorofon)
 FOSFORAMIDATOS (Rueleno)
 FOSFORTIOLATOS (Sistox, Metasistox)

SOLUBLES EN HEXANO



FOSFOROTIOMATOS (Paration, Diazinon, Ronnel, Co-Ral, Baytex, Metilpatation)
 FOSFORODIOMATOS (Trition, Metiltrition, Tiometon, Thimet, Delnav, Malation, Etion, Dimtoate, Guthion, Etilguthion)

CAPITULO VIII

IDENTIFICACION DE LAS SUBSTANCIAS TOXICAS EN EL MEDIO

· AMBIENTE

(Estudio Bibliográfico)

- I Metales Pesados
- II Nitrosaminas
- III Hidrocarburos Aromáticos
- IV Bifenilos Clorados
- V Ozono y Peroxiacetilnitratos
- VI Clorodioxinas .

C A P I T U L O VIII

IDENTIFICACION DE LAS SUBSTANCIAS TOXICAS EN

EL MEDIO AMBIENTE .

I.1 .- IDENTIFICACION DE LAS SUBSTANCIAS CARCINOGENAS, TERATOGENICAS Y MUTOGENICAS ;

Antes que los compuestos sintéticos se produjeran a nivel industrial, gracias al desarrollo de una tecnología avanzada que tuvo su origen a principios de siglo, algunos agentes contaminantes se encontraban presentes en el ambiente, en plantas y animales. Al acrecentar la producción de nuevas sustancias y la explotación de los diferentes recursos, se incrementó la presencia de diferentes sustancias provenientes de minas, yacimientos y de la industria de transformación.

Actualmente, antes de fabricar un nuevo producto, se llevan a cabo una serie de pruebas con el fin de investigar el grado de toxicidad que pueda tener dicha nueva sustancia en el ambiente. Este tipo de pruebas consisten en una serie de estudios que permiten la evaluación de los compuestos fisiológicamente activos como son: productos farmacéuticos, pesticidas, colorantes, pigmentos y polímeros.

En lo que corresponde a la Industria Farmacéutica; podemos decir que la contaminación se lleva a cabo in situ afectando los diferentes núcleos biológicos como son el Hombre, los animales y plantas. Los químicos utilizados en Agricultura, presentan un mayor grado de agresividad ya que están directamente relacionados con el ambiente: suelos, aire, agua y cosechas y por consecuencia el transporte de dichas sustancias hacia otros medios.

EL estudio bibliográfico que se presenta a continuación tendrá como objetivo el proporcionar la información de base en lo que respecta a los métodos más comúnmente utilizados en la detección de los agentes contaminantes como se describen a continuación:

- I).- METALES PESADOS
- II).- NITROSAMINAS
- III).- HIDROCARBUROS AROMATICOS POLICICLICOS
- IV).- BIFENILOS POLICLORADOS
- V).- OZONO Y PEROXIACETILNITRATOS
- VI).- CLORODIOXINAS

La Investigacion bibliografica se enfocara a los métodos analíticos mas avanzados como son la Cromatografía Gas -líquido (GLC)

Cromatografía de capa fina (FLC), Cromatografía de gas- líquido y la espectrometría de masas (GLC- MS), la Espectroscopía de Masas con desorción de campo (FDMS), la cromatografía plasmática (PC), la espectroscopía de absorción atómica (AAS), Espectroscopía de microondas (MWS), espectroscopía de fluorescencia de rayos X (XRFS), el Análisis por Activación Nuclear (NAA), Métodos polarográficos (PP, IP, Dp), los métodos potenciométricos (PM), y los métodos de quimiluminescencia (CHLM).

Los estudios realizados en los animales y el Hombre han reportado resultados alarmantes en lo que respecta a los efectos cancerígenos, teratogénicos y mutogénicos de las sustancias antes enumeradas demostrándose un alto poder de alteración en lo que corresponde al control de la reproducción celular produciendo en los seres vivos un desarrollo anormal. El desarrollo fetal de los animales consiste en una proliferación celular balanceada que produce una diferenciación equilibrada a nivel metabólico (DNA, RNA); el uso de ciertas drogas como los salicilatos, los antibióticos, insulina, hidrocortisona, estrógenos, acriflavina, quinina, cafeína, clorpromazina, exceso de vitamina D, vienen reportadas en la literatura como verdaderos agentes teratogénicos.

En los últimos años la contaminación de los fenilos policlorados (PCB) en el océano representa un problema que se está tratando de controlar ya que este compuesto al igual que otros insecticidas como el DDT, han atravesado diversas cadenas tróficas afectando un número considerable de especies incluyendo al Hombre.

X X

Los estudios realizados en animales y en el hombre, reportan resultados alarmantes en lo que respecta a los efectos carcinógenos y teratogénicos de muchas sustancias como son los aditivos utilizados en la conservación de alimentos, colorantes, saborizantes y las diferentes drogas alopáticas. Desde el punto de vista teratológico, se clasificado una serie de sustancias capaces de modificar el control de la reproducción celular; produciendo un desarrollo anormal a nivel - genético.

El desarrollo fetal consiste en la proliferación celular balanceada, su diferenciación y migración; este proceso se ve afectado al emplear ciertas sustancias de uso común por el hombre como

Salicilatos, Penicilina, tetraciclina, Insulina, Corticosteroides, Estrogenos, Acriflavina, Quinina, Nicotina, Cafeína, Pesticidas (BHC, DDT, ALDRIN, DIELDRIN, ENDRIN), PCB, Captan, Captafol, Acetaldehído, Tionazina, Carbofurano, Fenosulfotión etc.

Se ha observado que los pesticidas poseen un potencial de toxicidad muy elevado tanto para el agricultor que los utiliza; como para el consumidor de frutas y legumbres. La toxicidad crónica que se produce por ingestión de dosis pequeñas de esta familia de compuestos es bastante considerable en lo que respecta a su poder cancerígeno, como los efectos teratogénicos que llegan a ocasionar a nivel de la genética celular.

En los últimos años, se ha notado la presencia de ciertos pesticidas en el océano, tal es el caso de los Policlorobifenilos (PCB), en los cuales se puede apreciar la velocidad de difusión entre los ecosistemas acuáticos hacia otros sistemas biológicos, mediante el transporte que se efectúa a través de la gran cadena trófica.

*

I).- METALES PESADOS

Los metales pesados tales como el Hg, Pb, Cd , se distribuyen ampliamente en el ambiente debido a lamarcada explotación de estos metales en la Industria y en la Agricultura.

Dichos elementos constituyen un grupo muy importante de contaminantes atmosféricos los cuales afectan a los animales, las plantas y el Hombre.

I.1).- El Mercurio.

El mercurio y sus sales fueron utilizados en la Antigüedad para diferentes usos : como medicamento, para la fabricación de amalgamas, como pigmento de coloración en la decoración y como veneno. Actualmente su empleo se ha generalizado : material eléctrico, instrumentos, industria farmacéutica, elaboración de papel , pinturas, como catalizador, en Agricultura y en muchas otras ramas de la Industria.

Dicha utilización masiva de mercurio y sus derivados, ha sido la causa de un número considerable de envenenamientos accidentales. GOLDWATER (I) , STORRS y col. (2) citan varios casos de envenenamiento en Iraq, Pakistan, Guatemala y Estados Unidos.

Recientemente, los peligros que presenta el empleo del mercurio se manifestaron bajo otra forma : la polucion del Ambiente. El problema se descubrió con el trágico caso de Minamata en el Japon (1953) presentandose varios pescadores gravemente intoxicados por haber consumido pescado fresco que contenia metilmercurio. (L. KURLAND (3)). Se han observado un sinnúmero de casos por intoxicacion mercuriana, citemos por ejemplo los casos de intoxicacion masiva ocurridos en Suecia en 1967, y en el Canadá en 1970 . Actualmente el mundo entero se encuentra sensibilizado debido a lapolucion mercuriana presentandose una serie de problemas a atacar. Entre estos citemos los problemas analíticos, el ciclo del mercurio en la naturaleza , el origen, la redistribucion y concentracion

del Mercurio en el Ambiente. Desde el punto de vista analítico, la dosificación del Hg se efectúa bajo la forma de Mercurio Total, es decir; la concentración del mercurio orgánico más la concentración de mercurio mineral.

Las publicaciones con el fin de dosificar el mercurio total son numerosas, existiendo una serie extensa en la literatura. Podemos distinguir los métodos clásicos, químicos, de los métodos que recurren a la instrumentación físico-química más elaborada. Según los métodos clásicos la muestra a analizar se mineraliza por medio de los ácidos fuertes (Sulfúrico, nítrico, perclórico) o por medio de oxidantes como el Permanganato de potasio o el perhidrol (4-16) (43). La extracción del mercurio resultante se efectúa por medio de la Ditiizona, formando una serie de compuestos que han sido estudiados ampliamente por IRVING (18).

La dosificación del mercurio en forma iónica se puede llevar a cabo mediante otros agentes complejantes (19-27). GUTEMAN (28), ARL y col. (29) reemplazan la mineralización por vía húmeda por una combustión según el método Schöniger. MUSCAT (30), CORVI (31), y otros autores hacen uso de un horno con el fin de volatilizar el mercurio directamente a partir de la muestra.

Los métodos que recurren a la instrumentación físico-química más elaborada, permiten igualmente la dosificación del Mercurio total; citemos por ejemplo a OLLE LINDSTROM (26) que usa la Espectrometría de flama (FS), BECKNELL (30) por activación nuclear, RUZICKA (33) por la Dilución radioisotópica subestequiométrica, JEFFUS (34) mediante la Espectrometría de Masas y muchos otros autores (35-41) por una técnica reciente: la Absorción Atómica.

En los últimos años, las investigaciones se han encauzado con el fin de diferenciar el mercurio mineral del mercurio orgánico. WESTOOD (42-45), NEWSOME (46), KAMPS (47), UTHE (48) utilizan la cromatografía en capa delgada o la cromatografía en fase gaseosa con el fin de determinar el metil-mercurio.

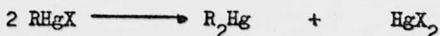
TATTON⁽⁴⁹⁾ generaliza la investigación y la identificación de los diferentes organomercuriales bajo la forma de ditiozonatos. MAGOS⁽⁵⁰⁾, ha determinado el contenido de mercurio en sangre humana bajo las dos formas, inorgánica e orgánica. BARLETT⁽³³⁾ utiliza la cromatografía en papel, con el fin de separar los organomercuriales.

La diferenciación entre mercurio orgánico-mercurio mineral ha retenido nuestra atención ya que se ha observado que según la naturaleza del derivado :

- La toxicidad es diferente ⁽²⁴⁻²⁵⁾.
- El grado de absorción, de excreción y fijación del mercurio por el organismo varía considerablemente.
- Los métodos de dosificación son diferentes.

Por lo tanto, es necesario de dosificar separadamente el mercurio mineral del mercurio orgánico siendo este el caso que se presenta en Farmacia donde el mercurio iónico se cuantifica en presencia de un exceso de organomercuriales.

Cada cuantificación necesita una metodología especial, la cual debe ser aplicada según sea el caso. Por lo que respecta a la estabilización de la unión carbono-mercurio CHAIRMAN⁽¹⁾, SIDGWICK⁽²⁾, WHITEMORE⁽³⁾ y sus colaboradores estudiaron la reacción de los diversos organomercuriales:



reacción que se produce en general de derecha a izquierda, sin embargo; el equilibrio se desplaza hacia la derecha si complejamos la sal formada (HgX_2) por medio de los ligandos fuertes (halogenuros, SCN^- ...) o bien precipitándolo como sulfuro de mercurio.

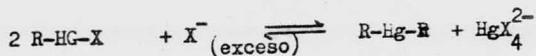
Esto confirma los resultados de HOFMANN (4) que desde 1899 observo que la mezcla $HgX_2 - R_2Hg$ era menos estable que el compuesto $RHgX$. WHITEMORE y SOBATZKI (3) provocaron esta transformación del organomercurial en presencia de HgX_2 y por otra parte con el compuesto simétrico R_2Hg en el seno de una solución alcohólica del organo mercurial en presencia de un yoduro a ebullición.

Estos autores llegaron a la conclusión que esta reacción no se producía al emplear el yoduro de feniletilmercurio o cuando el producto formado R_2Hg es más soluble que el arilmercurio $RHgX$ original. JENSEN y RICKBORN (5) proponen diferentes mecanismos de sustitución electrofílica en los organomercuriales. Se ha estudiado la ruptura de la unión carbono-mercurio en presencia de protones, de esta manera SCHORLEMMER (6) sintetiza el etano por la acción del ácido sulfúrico sobre el dietilmercurio.

OTTO (7) demuestra que una reacción semejante de ruptura de la unión carbono-mercurio en los diarilmercurios. Recientemente BROWN y BUCHANAN (8) se interesaron en la investigación de este tipo de ruptura en presencia de protones. Esta protodemercurización de los organomercuriales fue ampliamente estudiada por A. GORGIA (51) :



En esta reacción no hay formación de organomercuriales, de manera contraria a la reacción de "simetrización" :



REUTOV (10) y WINSTEIN (11) han demostrado que la ruptura de la unión C-Hg por el yodo en presencia de yoduro se efectúa gracias a la formación del ion I_3^- .

2).- P L O M O

El Plomo ocupa el segundo lugar como polutante atmosférico - y dada su importancia toxicológica, existe una abundante literatura en lo que respecta a su determinación; LEVINE, DUBOIS y MONKMAN ⁽⁵²⁾ describen los métodos polarográficos con el fin de detectar el Plomo presente en el aire, siendo este método bastante sensitivo y preciso.

La utilización de la Voltametría por agotamiento anódico - revisada por NEEB ⁽⁵³⁾ se aplica a los análisis de muestras procedentes de la atmósfera, MATSON ⁽⁵⁴⁾, LEROUX y MAHMUD ⁽⁵⁵⁾ reportan la utilidad de la Fluorescencia de Rayos X en la cuantificación de Pb. ZDROJEWSKY y col. ⁽⁵⁶⁾ hacen uso de la espectrometría de absorción atómica, MATOUSER y BRODI ⁽⁵⁷⁾ han utilizado un colector de partículas que consiste en un filtro millipore con un tamaño de pore de 0.22 micrones obteniéndose una sensibilidad absoluta de $1.7 (10^{-11})$ g de Pb que representa 0.1 micro g./m^3 de plomo contenidos en una muestra de aire de 200 ml.

ARAS y Colaboradores ⁽⁵⁸⁾ describen el método por activación neutrónica con el fin de determinar las concentraciones a escala nanogramica de diferentes elementos presentes en la Atmósfera. La concentración de catorce elementos se han determinado por estos métodos: Pb, Na, Cl, Ca, Ti, Cr, Ni, Zn, As, Br, Zr, I, Cs irradiando las muestras por un haz de electrones a 35 MeV.

STORY y KRATZER ⁽⁵⁹⁾ reportan un método radioquímico como técnica selectiva que permite la determinación del Pb en un rango de - concentraciones que varia desde 0.01 - 1 microgramo, haciendo uso del radioisótopo ^{212}Pb como marcador. Para la determinación del Pb presente en la sangre; HWANG y col; ⁽⁶⁰⁾ han hecho uso de la técnica de absorción atómica sin flama requiriéndose un volumen de 2.5 microlitros de sangre para su determinación.

5) C a d m i o

El Cadmio es un elemento que se ha extendido en el aire - como resultado de la incineración de ciertos productos que lo contienen como son : llantas, recipientes a base de plástico, como subproducto de la refinación de otros metales , principalmente el Zn.

SCHROEDER⁽⁶¹⁾, NILSSON⁽⁶²⁾, LOURIA y BROWDER⁽⁶³⁾

han realizado un estudio exhaustivo sobre los efectos toxicológicos del Cd en los seres vivos, investigando la presencia de este elemento en tejidos biológicos analizados por espectroscopía de absorción atómica (64,65) y por espectroscopía de activación nuclear (66,(67) , por Colorimetría (68) y mediante la utilización de los métodos polarográficos (69) .

NORRIS y WEST⁽⁷⁰⁾, han aplicado las técnicas de la espectrometría por fluorescencia atómica para la cuantificación a nivel de Multielementos : Zn,Cd,Ni y Co . Los límites de detección reportados por esta técnica son :

<u>Elemento</u>	<u>Límite de detección</u>	<u>Long. de Onda</u>
Zn	0.003 ppm.	213.8 nm
Cd	0.002	228.8
Ni	0.020	232.0
Co	0.020	240.7

Entre los métodos mas recientes que permiten la cuantificación de Cd, Hg, Pb, Co, Se y As se encuentran las técnicas de Excitación Plasmática Inducida por Microondas (MWIPE) reportadas en la Literatura por LICHTÉ y SKOGERBOE (71), quienes hicieron un estudio comparativo entre los límites de detección de varios métodos analíticos:

<u>Método</u>	<u>Límite de detección</u>	<u>Ref. Bibliográfica</u>
Absorción Atómica	0.005 microg/ml Cd	73
Espectrom. de Campo Exit.	2	72
MWIPE (Radiofrecuencia)	0.03	78
EPI (Microondas)	0.0004	71

4).- Berilo

HARDY y KRELLY realizaron un estudio sobre los efectos toxicológicos del Berilo en 1950 cuando este elemento se tenía que emplear en la fabricación de tubos fluorescentes; dichos autores reportan los efectos locales que se producen al contacto con las sales de Berilo .

Las sales solubles de Berilo llegan a producir ulceraciones granulomatosas de la piel, conjuntivitis y rinitis cuando se tienen bajas concentraciones del elemento en contacto con la piel o mucosas, sin embargo la intoxicación prolongada de sus sales llegan a producir cuadros de intoxicación aguda que producen estados de disnea intensa, hiperuricemia y necrosis hepática centrolobular.

Los principales métodos de análisis del Berilo han sido en primer lugar la Espectroscopía de Masas (SSMS) (78) y los métodos espectroscópicos con Eriocromocianina (79) y con Cromazurol-S-Zerfiramina (80) . La Cromatografía de gases con previa extracción del metal mediante la formación de compuestos quelantes de trifluoroacetyl-acetona ha sido una técnica que se destaca por su alta sensibilidad en la determinación del Berilo en ultratrazas .

NOWEIR y CHOLAK (81) han realizado un estudio sobre la cuantificación del berilo en muestras de orina y sangre, tejidos celulares y polvos presentes en la atmósfera en un rango de concentración de 10^{-10} g por medio de la Cromatografía Gas-Líquido .

5); A r s é n i c o

El Arsénico se ha venido determinando por la Espectrometría de Absorción Atómica (AAS) a una longitud de onda de 193.7 nm con una sensibilidad del orden de 0.3 microg/ml, por medio de las técnicas de la Absorción Atómica Infrarroja (NFAA) obteniéndose una sensibilidad del orden de $6 (10^{-10})$ g. Al hacer uso de estas dos técnicas se han obtenido las siguientes sensibilidades:

<u>ELEMENTO</u>	<u>SENSIBILIDAD</u>
As	$4 \cdot 10^{-9}$ g
Se	$5 \cdot 10^{-9}$
Sb	$5 \cdot 10^{-9}$

Cabe mencionar la gran utilidad de la Espectroscopía Electrónica en los Estudios Ambientales en lo que se refiere a la determinación del As presente en los suelos como lo han hecho HERCULES y HERCULES (82) SIEGBAHN (83), y ultimamente TURNER (84).

Por otro lado, varios autores han realizado una revisión de los aspectos cuantitativos y cualitativos de la Espectrografía de Rayos X como técnica que permita la determinación de éste metal en los medios acuosos y atmosféricos como lo ha expuesto SWARTZ (85). La determinación del As(III) presente a concentraciones de ppb han sido investigadas por MYERS y OSTERYOUNG (86) utilizando la Polarografía Pulsante Diferencial (PPD) observándose una sensibilidad que supera a los métodos tradicionales incluyendo el método del dietilditiocarbamato de plata, método usado por GUTZEIT (87).

II) .- LAS NITROSAMINAS

Varios compuestos ocupan un lugar preponderante en la polucion ambiental , entre ellos especificamente la familia de las Nitrosaminas. El hombre de nuestra época se ve constantemente amenazado como resultado de la agresion que recibe diariamente : hidrocarburos, - colorantes químicos a base de Anilina, el empleo de productos detergentes aplicados en los metodos industriales del tratamiento de las aguas , la fabricacion de pan en hornos de petroleo , la influencia de los fertilizantes presentes en las tierras de cultivos . Todos estos factores aunados a el ritmo de vida que exige la vida moderna estan produciendo mutaciones alarmantes en la evolución psicobiológica del ser humano : EL CANCER.

El cáncer y los problemas de la polucion ambiental son dos factores que se correlacionan intimamente , a este sujeto existe una extensa literatura , entre las cuales se ha escogido la mas reciente y la mas significativa aparecida en las revistas de la ORGANIZACION MUNDIAL DE LA SALUD .

WASSERMAN (87) y EISENERAND (88) han reportado diversas substancias que se destacan por su alto poder carcinógeno , mutagénico y teratogénico entre las cuales se encuentran la familia de las nitrosaminas, segun los estudios realizados por dichos autores en alimentos conservados, pescado ahumado, carne ahumada , harina de trigo, leche , quesos y vino.

Las nitrosaminas se forman quimicamente por la interaccion de los nitritos , los oxidos nitrosos y las aminas secundarias en medios acidos ; tales reacciones se llevan a cabo en el jugo gástrico de varias especies animales incluyendo al Hombre (89) , "in vitro " a Ph neutro en presencia de bacterias entéricas (enterobacilos) (90) .

Varios autores como LIJINSKY (91), SANDER & SCHWEINBERG (92) constatan el poder carcinógeno de las nitrosaminas formadas a partir de aminas ingeridas y nitritos. Con respecto a los métodos analíticos utilizados en la determinacion de esta familia de compuestos se encuentran :

- Los métodos polarográficos propuestos por HEATH (93) y HEYNS (94) .
- Los métodos espectrofotométricos utilizados por EISENBRAND (95) y ENDER .
- La Cromatografía en capa delgada aplicada por: PREUSSMAN (96) y KROLER (97) .
- La Cromatografía Gas-Líquido propuesta por FIDDLER (98) y ALTHORPE (99) .
- Los métodos de Cromatografía de Gases- Espectrometría de Masas (GC-MS) aplicados por TELLING (100) .

Varios autores como SEN (101) , ISSENBERG y TANNENBAUM (102) , CROSBY y col. (103) han expuesto recientemente los procedimientos necesarios en la determinación de las Nitrosaminas Volátiles presentes en los productos alimenticios , estos métodos han sido ampliados por OSBORNE (104) para la Cromatografía de Gases- Espectrometría de Masas , obteniéndose niveles de detección de 1 - 2 Partes por billón .

ABRAMSON (105) ha realizado trabajos bastante interesantes haciendo uso de la espectrometría de masas con el fin de determinar los elementos tóxicos en concentración de trazas presentes en el ambiente , incluyendo las nitrosaminas, el PBC , Metilmercurio , Dietilestilbestrol, y la familia de los Pesticidas clorados .

III).- HIDROCARBUROS POLICICLICOS CLORADOS -

La identificación y estimación de los hidrocarburos policíclicos aromáticos presentes en el ambiente , han tenido una atención - muy especial varios especialistas en Química del Ambiente quienes han demostrado las propiedades carcinogénas de estos compuestos, notablemente el Benzo-alfa-pireno, el dibencen-antraceno, y el benzofluoranteno.

Los métodos analíticos que se disponen para la determinación de esta familia de compuestos consisten primeramente en las técnicas de - separación de los grupos policíclicos seguidos por la determinación de las especies individuales. La Cromatografía en columna, en papel y en placa delgada se han utilizado con el fin de aislar los compuestos policíclicos según lo expone SAWIKI y ETANEY (106) los cuales aplican después de la separación la dosificación de los compuestos por absorción de rayos U.V. o por los métodos fluorométricos.

En los últimos años , MAJER y PERRY (107) han mejorado los métodos de la espectrometría de masas aplicados a la determinación de los compuestos policíclicos aromáticos. A estos autores, cabe añadir los trabajos realizados por KARGERET (108) quien usa la 2,4,7, TRINITROFLUORENONA en la separación de hidrocarburos aromáticos por cromatografía Sólido-líquido. PELLIZZARI & SPARCINO (109) describen los métodos cromatográficos a altas presiones y recientemente LOVING (110) reporta el diseño de operación entre la Cromatografía de fase líquida y la espectrografía de masas con el fin de aplicarlas a la determinación de mezclas de multicomponentes en hidrocarburos, pesticidas y compuestos policíclicos.

Se ha empleado un esfuerzo considerable en el desarrollo de los métodos analíticos de los HAP en el aire, los aerosoles, productos alimenticios y los derivados del petróleo. Estos métodos implican la extracción de las muestras con los solventes apropiados, la purificación de los extractos por Cromatografía Líquida y el análisis de la fracción de los HAP por Cromatografía en Fase Gaseosa (CFG) con medición espectrofotométrica - en UV o la Espectrofluorimetría de las sustancias separadas.

La combinación de la Cromatografía Líquida a Alta Presión (CLHP) con la detección por Espectrofluorimetría, podrá ser una técnica rápida y sensible para el análisis de los HAP en condiciones tales que se puedan mejorar la resolución de los sistemas cromatográficos actualmente empleados. Actualmente, solo las mezclas tipo son separadas ya que las técnicas de CLHP no permiten la separación de mezclas "reales" que contengan más de cien compuestos.

La técnica más eficaz, actualmente utilizada para el análisis de los HAP consiste en la combinación de la CFG con la Espectrometría de Masas (SM), las cuales permiten realizar una separación y una identificación adecuadas, siendo la detección bastante sensible para la mayor parte de los HAP cancerígenos presentes en las muestras de diversos orígenes. Al usar las columnas capilares y las columnas ordinarias rellenas de fases estacionarias termoestables, se pudo separar, identificar y dosificar más de cien HAP en concentraciones de 10 nanogramos a 10 microgramos.

Una evolución bastante prometedora es la utilización de los cristales líquidos nemáticos como fase estacionaria en el análisis de HAP CFG-SM, debido a su alto poder de separación de los isómeros geométricos, tales como el Benz(a) Pireno, Benz(e) pireno, ambos compuestos poseen un poder cancerígeno bastante diferente. A continuación se presentan una serie de compuestos y sus fórmulas, así como las gráficas correspondientes a su determinación por los métodos de CFG/SM.

Table II. Major Components in GF Fraction GF-C

GC Peak No	Compound
1	Naphthalene
2	2-Methylnaphthalene
3	1-Methylnaphthalene
4	1- and 2-Methylnaphthalene
5	2,6- and 2,7-Dimethylnaphthalene; 1-Vinylnaphthalene
6	1,3- and 1,6-Dimethylnaphthalene; 2-Vinylnaphthalene
7	2,3-, 1,4-, and 1,5-Dimethylnaphthalene
8	Acenaphthylene; 1,7-Dimethylnaphthalene
9	Acenaphthene; 1,8-Dimethylnaphthalene
10	Dibenzofuran
11	1-Methylacenaphthylene
12	Fluorene; Methylacenaphthylene
13	9-Methylfluorene; Methylacenaphthylene
14	Methylacenaphthylene; Methylacenaphthene
15	Ben[fl]indene
16	2- and 3-Methylfluorene; Dimethylacenaphthylene
17	1- and 4-Methylfluorene; Dimethylacenaphthylene
18	Phenanthrene
19	Anthracene
20	2- and 3-Methylphenanthrene; 2-Methylanthracene
21	1- and 9-Methylphenanthrene; 1-Methylanthracene
22-25	Dimethylphenanthrenes; Dimethylanthracenes
26	Fluoranthene
27	Acphenanthrylene
28	Pyrene
29	8-Methylfluoranthene; 1,2-Benzofluorene
30	1- and 2-Methylfluoranthene; 2,3- and 3,4-Benzofluorene
31	2-Methylpyrene
32	1- and 4-Methylpyrene
33-36	Dimethylfluoranthenes; Dimethylpyrenes; Methylbenzofluorenes
37	Benzo[ghi]fluoranthene; Dimethylpyrenes; Dimethylfluoranthenes; Methylbenzofluorene
38	1,2-Benzanthracene; Chrysene; Triphenylene
39	2- and 3-Methylchrysenes; Methyl-1,2-benzanthracene; Methyltriphenylene; Methyl[ghi]fluoranthene
40	1-, 4-, and 6-Methylchrysenes; Methyl-1,2-benzanthracenes; Methyltriphenylenes
41, 42	Dimethylchrysenes; Dimethyl-1,2-benzanthracenes; Dimethyltriphenylenes
43	Benzo[b, j, and k]fluoranthenes
44	Benzo[a]fluoranthene
45	Benzo[a and e]pyrenes
46	Perylene; Methylbenzo[b, j, and k]fluoranthenes
47	Methylbenzo[a and e]pyrenes
48	Pentatriacontane

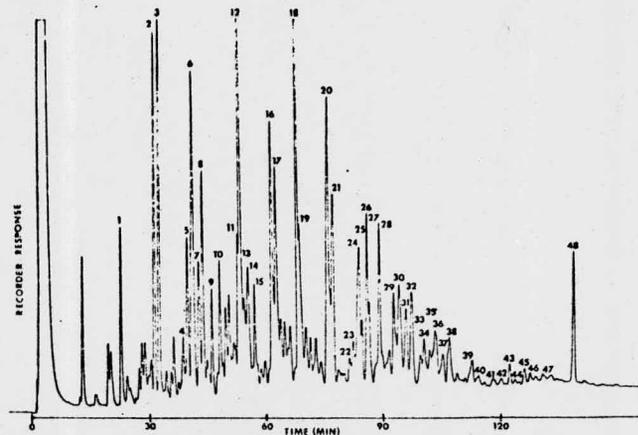
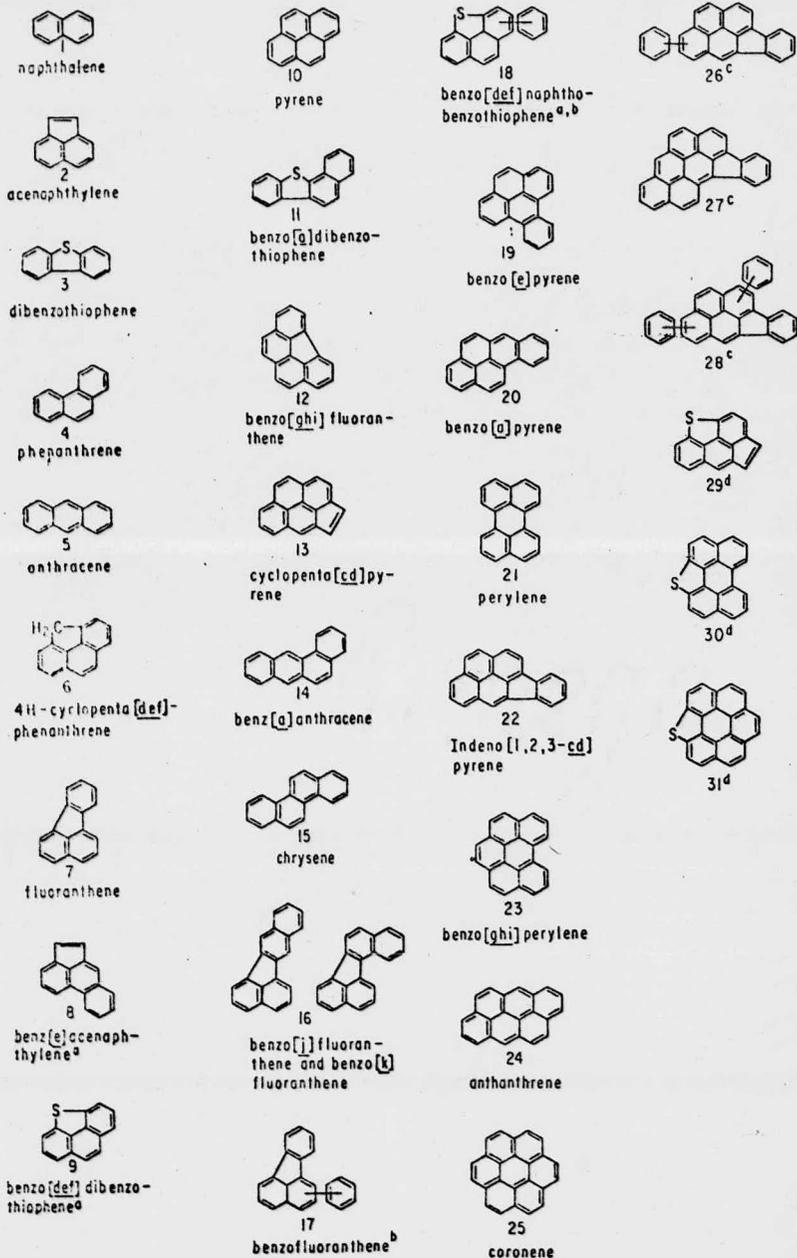


Figure 4. Gas chromatogram of PAH constituents in GF-C fraction derived from experimental cigarettes (identification in Table II)

T A B L A 2 .

Determinación de los Principales Constituyentes de los HAP por Cromatografía de Gases . (Según JANINI,1975)



Villes	Année	Mois	BghiP	BaP	BeP	BkF	P	Cor	Per	Anth	Total
Atlanta	1959	Fév.	8,9	7,4	4,7	6,0	6,0	4,3	1,1	0,52	38,92
Birmingham	1959	Fév.	18	25	10	13	17	3,5	5,5	2,2	94,2
Détroit	1959	Fév.	33	31	23	20	25	6,4	6,0	2,0	146,4
Los Angeles	1959	Fév.	18	5,3	8,1	5,7	6,0	12	1,6	0,16	56,86
Nashville	1959	Jan.	17	25	14	15	30	4,6	4,4	1,8	111,8
New Orleans	1959	Fév.	7,3	4,1	6,4	3,9	2,3	27	0,8	0,10	27,6
San Francisco	1959	Jan.	7,5	2,3	2,9	1,7	1,9	4,9	0,34	0,10	21,64
Atlanta	1958	Juil.	5,1	1,6	1,5	1,3	0,73	2,5	0,40	0,2	13,3
Birmingham	1958	Juil.	8,3	6,4	5,9	4,6	2,1	2,4	2,1	0,25	32,05
Détroit	1958	Juil.	9,5	6,0	5,3	4,9	2,8	1,8	1,7	0,38	32,38
Los Angeles	1958	Juil.	2,3	0,5	0,63	0,45	0,27	2,2	0,034	0,03	6,41
Nashville	1958	Juil.	3,4	1,4	1,2	1,0	0,58	1,3	0,21	0,06	0,15
New Orleans	1958	Juil.	4,6	2,0	3,1	1,8	0,34	2,5	0,39	0,1	14,8
San Francisco	1958	Juil.	2,6	0,25	0,54	0,24	0,09	1,6	0,043	0,022	5,39

T A B L A 3 . Hidrocarburos policíclicos contenidos en las partículas en suspensión
en el aire de algunas ciudades de E.U.A. en $\mu\text{g}/1000\text{ m}^3$ (según SAAWA¹⁰⁶).

BghiP = benzo-ghi-pérylène
BaP = benzo-a-pyrène
BeP = benzo-e-pyrène
BkF = benzo-k-fluoranthène

P = pyrène
Cor = coronène
Per = pérylène
Anth = anthantrène

IV);= BIFENILOS POLICLORADOS (PBC) .

En los ultimos cuarenta años, esta familia de compuestos ha sido utilizada comercialmente en la fabricacion de plastificantes, fluidos hidraulicos, aceites para transformadores eléctricos, y aditivos de pinturas entre otros usos. La presencia de este tipo de substancias se detecto hacia 1966 con el caso " YUSHO " en el Japon , un episodio mas de la intoxicacion por compuestos químicos ^(III) .

TATSUKAWA y WARIMOTO ^(II2) han cuantificado la acumulacion de estos productos en los fondos marinos, en el aire, suelos y otros medios; estudiando los mecanismos de la degradacion de estas substancias por los microorganismos y los efectos que se producen en peces, pájaros y en el Hombre. Este tipo de compuestos policlorados son dificiles a analizar , dada la heterogeneidad de su naturaleza , por lo qual se ha optado por eliminar todos los átomos de cloro facilitandose de esta manera su dosificacion.

HUTLINGER y col. ^(II3) describen el análisis de los hidrocarburos aromáticos clorados por cloracion exhaustiva estudiando los aspectos estructurales de los derivados perclorados del Bifenilo, Naftaleno, terfenilo Dibenzofurano, Dibenzodioxina y DDE .

La cromatografía plasmática en el análisis de trazas de estos compuestos ha sido ampliamente investigada por KARASEK ^(II4) quien hace uso de un espectrómetro de masas interfacial que permite la obtencion de picos de cada molécula iónica en un plasmagrama. Las técnicas mas modernas reportadas en la Literatura han sido introducidos por O'HAYER & WINEFORDER ^(II5) quienes usan la Fosforimetría de fuente pulsante (PSF) .

Autores	Ciudades	Con entrada de 3,4 B.P. en $\mu/1000 \text{ m}^3$.		Año de los muestreos . s
		Verano	Invierno	
WALLER (126)	Cannock	4	32	1949
	London	12	147	
	Sheffield	20	78	
CAMPBELL (127)	Bottle	10	170	1955
	Wrescham	13	73	
	Llanegfries	3	14	
	Oslo	0,9	15	
CAMPBELL (39)	Copenhagen	5,4	15,4	1956
STOCKS (128)	Liverpool	14	73	1958
	Merseyside	27	142	
HOFMANN (129)	Los Angeles	0,4	13	1958
SAWICKI (42)	Atlanta	1,6	15	1958
	Birmingham	6	74	
	Cincinnati	2	26	
	Détroit	3,4	31	
	Los Angeles	0,4	13	
	Nashville	1,4	55	
	New Orleans	2	6	
	Philadelphia	2,5	19	
	San Francisco	0,3	75	
SARINGER (130)	Budapest	17,5	141	1958
RONDIS (131)	Liège	11	99	1959
PAVELKA (132)	Milan	0,5	335	1959
VALORI (133)	Rome	10	145	1959
FRANK (134)	Stockholm	1,1	10	1960
SAWICKI (42)	Atlanta	0,9	14	1960
	Birmingham	3	62	
	Cincinnati	1,2	18	
	New Orleans	0,6	7	
	South Charles	0,6	12	
HETTICHE (135)	Hamburg	10	390	1961-63
ZANETTI (136)	Bologna	6	212	1961
	Milan	0	29	
DE GRAAF (137)	Rotterdam	0,8	38	1961
SKRAMOVSKY (138)	Prague	13	170	1962
LOUW (139)	South Africa	10	28	1963

T A B L A 4 . Concentraciones de 3,4 Benzo-Pireno en el Aire
de diferentes ciudades en verano e invierno .

Ciudades estudiadas	Ciudades estudiadas																			
	CHICAGO	CINCINNATI	LOS ANGELES	NEW ORLEANS	PHILADELPHIE	WASHINGTON	BLACKHALL tunnel	WINDSOR	HAMILTON	TORONTO	OTTAWA	SAULT Ste MARIE	LOS ANGELES	ATLANTA	BIRMINGHAM	NEW ORLEANS	SAN FRANCISCO	CINCINNATI	DETROIT	PHILADELPHIE
Benzo-a-pyrène	630	670	110	320	470	530	29	74	66	28	30	67	93	700	1200	350	230	1200	1500	110
Benzo-e-pyrène	570	430	180	470	370	510														
Pyrène	380	310	65	200	250	200	119													
Pérylène	69	75	15	27	55	57														
Benzo (ghi)perylène	1110	1070	690	790	900	1020														
Anthranthrène	40	35	10	16	32	53	16													
Coronène	280	180	330	210	320	260	35													
Benzanthrène	280	130	43	140	230	210														
Chrysène	450	290	150	300	350	490														
Fluoranthène	250	230	43	120	180	200	73													
1-2 benzo-pyrène							19													

Microgramos por gramo de partículas
 FOSTER (122)

Microgramos por m³
 de aire. WALKER (123)

Microgramos por gramo de partículas
 KOCH (124)

Microgramos por gramo de partículas
 HUEPER (125)

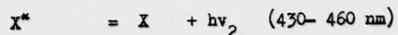
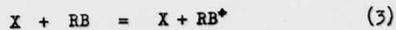
V) OZONO y NITRATO DE PEROXIACETILO

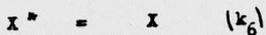
El ozono y el peroxiacetilnitrato se han identificado como fuertes oxidantes en la polucion del aire , STOKINGER (II6) y CAMPELL (II7) han reportado el grado de toxicidad de estos compuestos.

La reaccion quimiluminescente entre el ozono y la Rodamina B se aplico con el fin de cuantificar su concentracion por varios autores , principalmente BERSIS y VASSILIOU (II8), recientemente mejorada por HODGERSON (II9) y GUICHERIT (I20). El ozono atmosférico se ha medido por tres técnicas diferentes de luminescencia :

- El método de la Rodamina B .
- Las técnicas de RENEGER (I2I) .
- La aplicacion de la luminescencia en fase gaseosa .

La emision de luminescencia química de la mezcla Ozono - Rodamina B en presencia de acido acético fue estudiada por BERSIS , haciendo reaccionar el ácido Gálico y ozono (OZ) . El mecanismo propuesto por este autor es el siguiente :





La Rodamina B reacciona con el ozono para formar una substancia intermediaria (A) la cual reacciona posteriormente con el ozono para producir las especies electronicamente excitadas X^* . Estas especies transfieren simultaneamente su energía a RB o emiten a una longitud de onda de 430 - 460 nm , pudiendose desactivar por conversión interna . La RB excitada por transferencia de energía , emite una longitud de onda fluorescente de 570 -590 nm .

VI LAS CLORODIOXINAS

Las clorodioxinas tales como la 2,3,7,8 Tetra - clorodibenzo-paradioxina (TCDD) se llegan a formar en la síntesis de pesticidas. Las concentraciones encontradas de TCDD como contaminante varían desde 1 - 30 ppm en ciertos herbicidas como el 2,4,5, T produciendo efectos teratogénicos en ciertos mamíferos .

Ya que las dioxinas se forman apartir de la condensacion de los fenoles clorados bajo condiciones específicas de temperatura y de pH , no se ha encontrado las condiciones que ayudan a la formacion de éstos compuestos. En 1976 en Seveso , Italia se presentaron serios problemas de contaminacion por éste producto que escapó a la atmósfera y catorce días después se registraron los efectos tóxicos del contaminante en animales y el hombre , produciendo : quemaduras generalizadas en la piel , conjuntivitis crónica , quemaduras del tracto digestivo y muerte súbita en personas que ingirieron frutos contaminados.

Los especialistas en materia de polucion, notablemente un médico vietnamita proporcionaron una serie de datos que se aplicaron sobre los individuos contaminados , ya que se ha presentado el mismo tipo de agresividad toxica con compuestos de la misma familia (Dioxinas) en el Viet-nam a raíz de la guerra .

Entre los métodos mas comunes utilizados en la cuantificación de las clorodioxinas se encuentran La cromatografía en fase gaseosa , la cual permite la determinación del TCDDn en grasas y aceites (122) , en aceite de maíz (123) , en ciertos pesticidas - derivados de los clorofenoles (124) , tales son los estudios reportados por WOOLSON y colaboradores . Los límites de detección para la técnica de CFG en el caso de las clorodioxinas es de 20 ppb .

2. CONCENTRACION MAXIMA PERMISIBLE . Efectos sinérgicos .

2.1 . Concentraciones Máximas Permisibles .

En lo que se refiere a los polutantes atmosféricos , se clasifican una serie de polutantes gaseosos y en forma de partícula , - denominados Dispersiones Atmosféricas. Bajo el nombre de dispersión atmosférica se agrupan todos los procesos que sufren los contaminantes gaseosos y partículas entre su emision y su recepcion a nivel del - suelo, extendiendose en las diferentes capas de la atmósfera y la superficie de la tierra.

Estos diferentes procesos son respectivamente : el transporte, la dilucion , la tranformación química y otros mecanismos de eliminación. El transporte se efectua en la direccion media del viento y segun la altitud que se estudia encontramos diferentes regiones y sus corrientes características : vientos superficiales o vientos de circulacion general.

La dilucion de los polutantes es el resultado de una doble accion de la elongacion longitudinal que presentan los penachos de los efluentes (chimeneas) , proporcional a la velocidad del viento y de una difusion turbulenta tridireccional , provocada directamente por la turbulencia atmosférica. Por reaccion química en la atmósfera , hay una disminucion de la concentracion de un polutante específico acompañado de la produccion de nuevos polutantes mas o menos tóxicos.

Por otros mecanismos de eliminacion la atmósfera es "lavada" ya sea por la acción de los hidrometeoros o por corrientes de convección. En la mayoría de los casos, hay que definir la escala espacio-temporal en que las dispersiones atmosféricas de los polutantes emitidos por un foco productor . El foco productor de las emisiones se representa por el orificio de una chimenea de altura variando entre una decena hasta mas de una centena de metros . Ya que los efluentes disponen de cierta energia cinética y térmica, el penacho de humo alcanza rapidamente cierta altura desde el nivel de emision.

A continuación se definirán las concentraciones máximas permisibles de diversas sustancias contaminantes de la atmósfera y se darán una breve exposición de los efectos sinérgicos de las sustancias en cuestión :

Anhidrido Sulfuroso

Según las directivas propuestas por la Comisión Internacional de la Higiene del Aire, organismo perteneciente a la Organización Mundial de la Salud, los valores límites observables para el SO_2 son : (1976) .

a) En promedio semi-horario

Verano : 0,3 ppm o sea $0,75 \text{ mg/m}^3$
Invierno : 0,50 ppm o sea $1,3 \text{ mg/m}^3$

b) En promedio diario

Verano : 0,2 ppm o sea $0,5 \text{ mg/m}^3$
Invierno : 0,3 ppm o sea $0,75 \text{ mg/m}^3$

Acido Clorhídrico

Las normas de la CIHA exigen un valor límite de $0,7 \text{ mg/m}^3$ en promedio semi-horario. Este valor está considerado a la hora actual como demasiado elevado. Sin embargo varios países como la República Federal de Alemania, Los Estados Unidos, Suecia y otros países toman un valor de $0,5 \text{ mg/m}^3$ en promedio semi-horario (12 horas) .

Polvos en la atmósfera .

No existe actualmente un valor límite oficial en lo que respecta a la emisión de partículas , aunque en el campo de la reglamentación mundial, este valor se toma como admisible siendo de $0,5 \text{ mg/m}^3$ en promedio semi-horario .

- Fluor y SO₂

Se ha encontrado que el Fluor aumenta la capacidad toxica del SO₂. Este efecto ha sido constatado en los arboles de pino. (142)

- NO₂ y SO₂

Las concentraciones débiles de estos dos gases , aumentan su poder toxico. Estas observaciones se han encontrado en los estudios sobre el tabaco (143) .

2.2 Los Efectos Sinérgicos .

Cada vez es mas frecuente , en lo que concierne a los problemas de la polucion , de considerar no solamente los agentes polutantes por separado, sino que se consideraran igualmente los efectos sinérgicos posibles.

Se trata de un problema que depasa el proposito de esta monografia , pero que presenta una gran importancia a medida que los espectros de los contaminantes se van extendiendo. En particular los focos emisores de las dispersiones atmosféricas se sitúan generalmente a cierta distancia de los grandes centros urbanos, donde el radio de accion de numerosos polutantes tiene su origen.

Recordemos la definicion del Efecto Sinérgico :

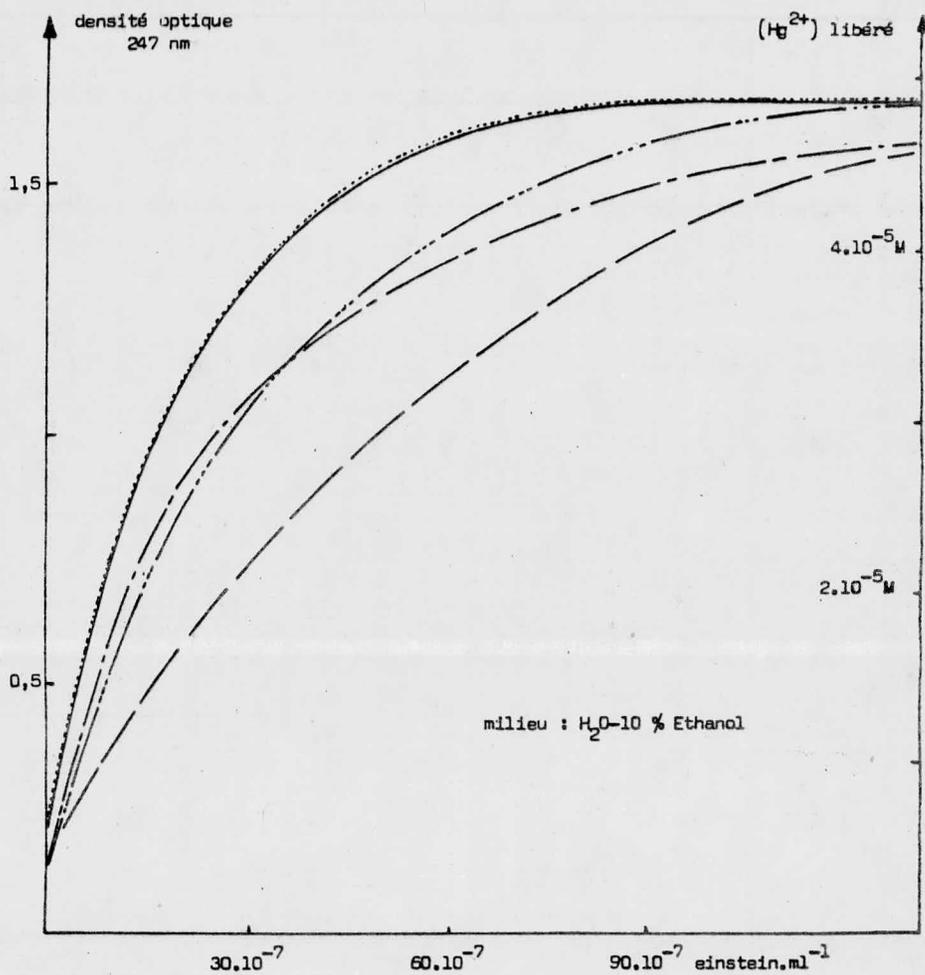
Existe un efecto sinérgico cuando la respuesta de un organismo cualquiera , a diferentes estímulos no se representan como la suma de la respuesta de cada estímulo , sino que la respuesta total es mas fuerte , mas débil o cualitativamente diferente de la suma de las respuestas producidas por cada estímulo.

Los efectos sinérgicos engloban muchos mecanismos posibles, ya sea de reacciones químicas, por cooperacion, por union, por desplazamiento , por potencializacion y por medio de reacciones biológicas. Los organismos que sufren las primeras consecuencias de éstos fenomenos son los organismos vegetales, animales y el hombre . (140)

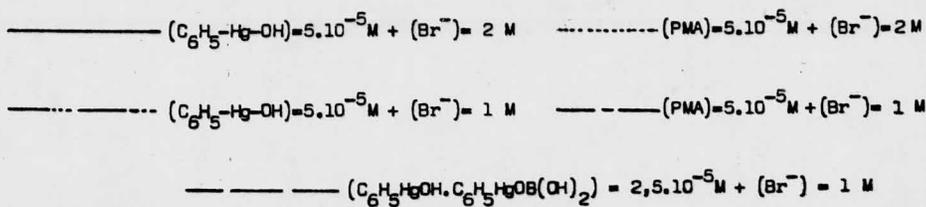
Citemos los efectos sinérgicos mas conocidos :

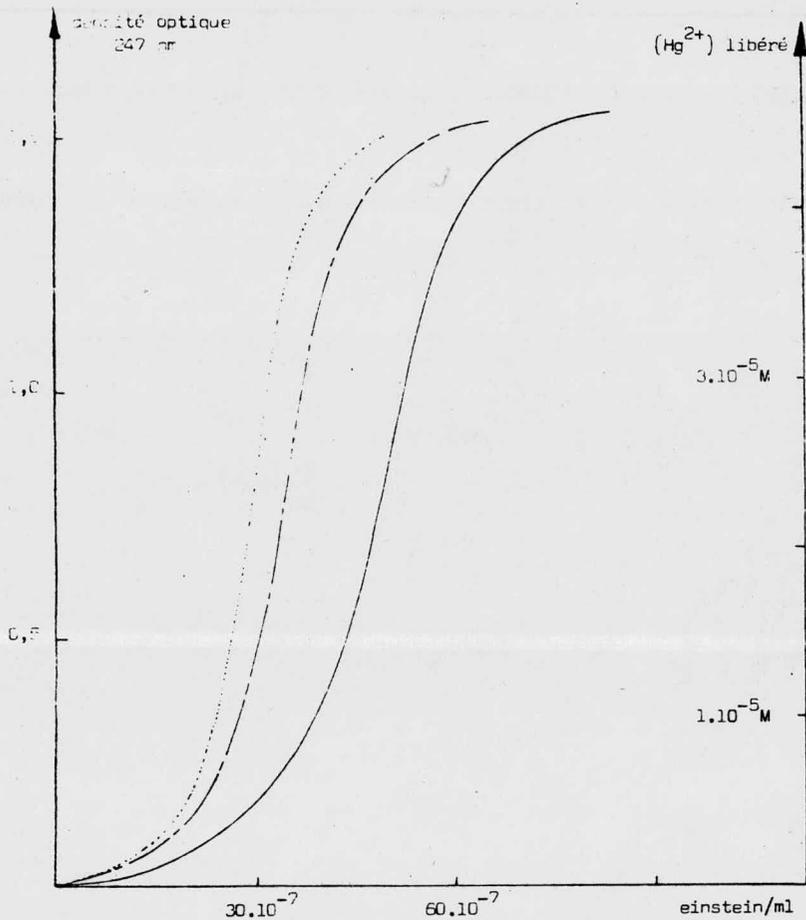
- SO₂ y polvos

Normalmente el SO₂ se reabsorbe por las vias respiratorias superiores. Transportado por las particulas finisimas en suspension presentes en el aire, pueden penetrar en los pulmones , agravando las enfermedades de origen respiratorio. (141) .



FOTOLISIS DE LOS ORGANOMERCURIALES



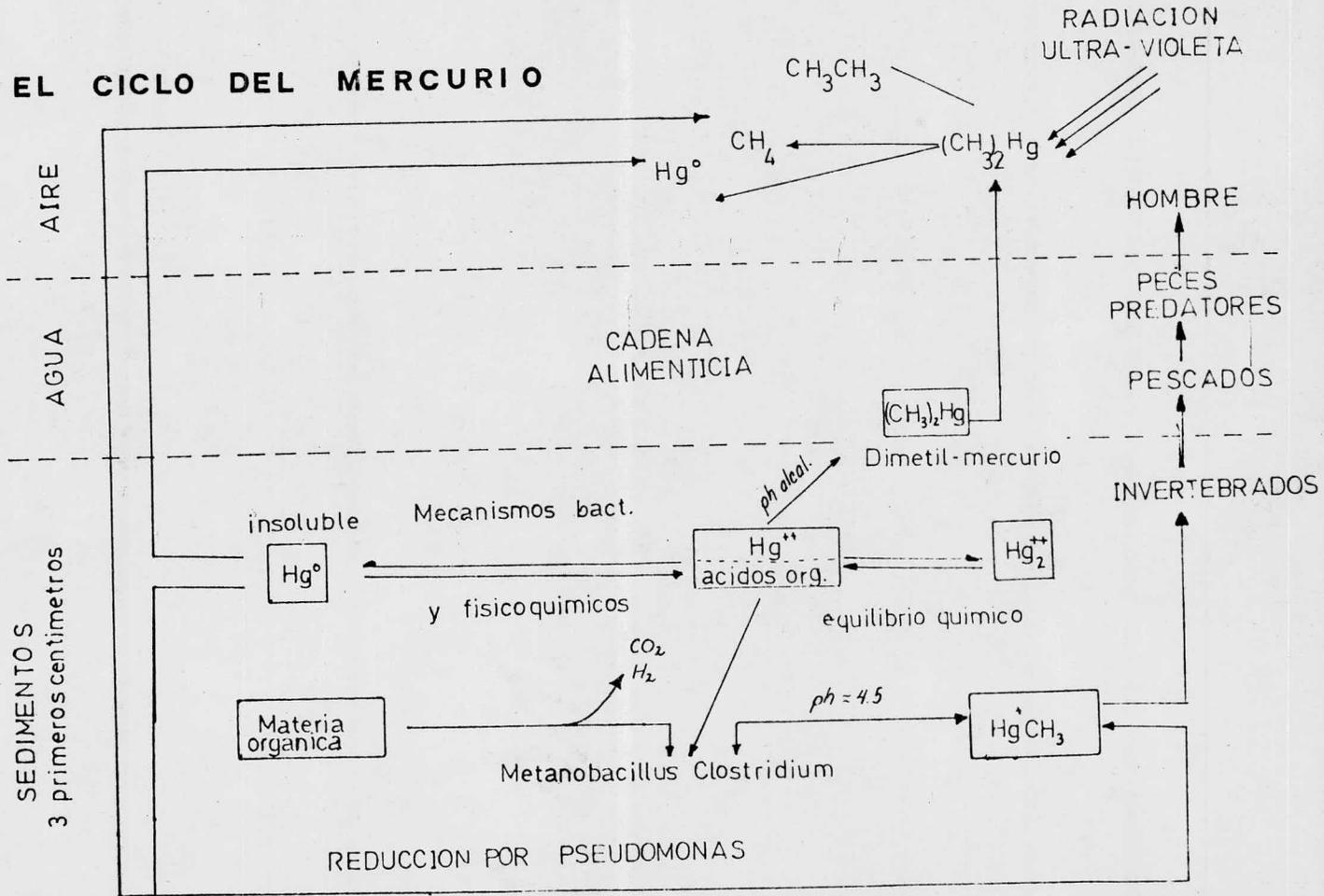


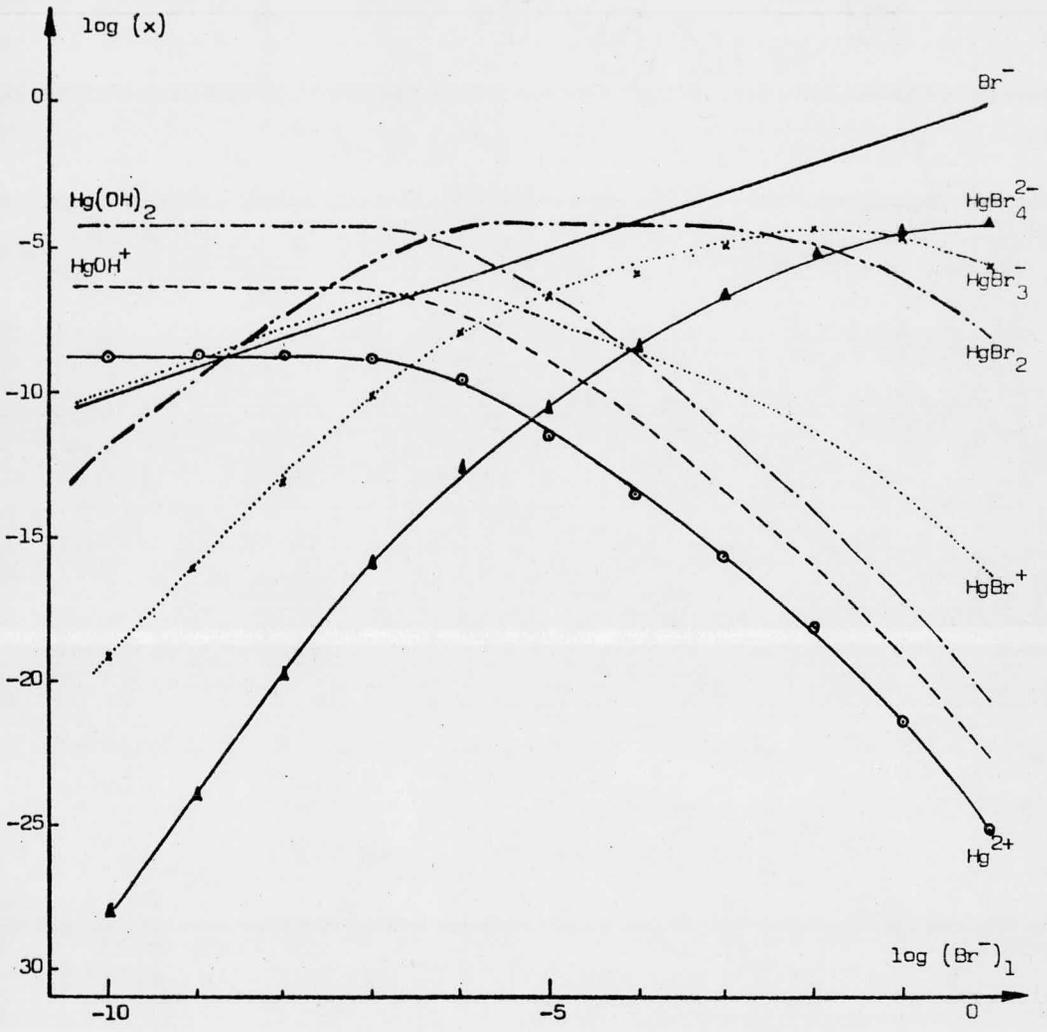
Fotólisis del Dimetilmercurio

$[(\text{CH}_3)_2\text{Hg}] = 5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; milieu : H₂O-10 % Ethanol ; 25°

- (Br⁻) = 1 M
- - - - - (Br⁻) = 2 M
- (Br⁻) = 3 M

EL CICLO DEL MERCURIO





Distribución de las partículas de Hg

$$(\text{Hg}^{2+})_t = 5 \cdot 10^{-5} \text{ M. ; pH } 5$$

Hg^{2+} , HgBr^+ , HgBr_2 , HgBr_3^- , HgBr_4^{2-} , HgOH^+ et $\text{Hg}(\text{OH})_2$

3 EFFECTOS GENERALES DE LAS EMISIONES POLUTANTES EN LA
VEGETACION

3.1 Efectos patológicos sobre la vegetación.

La acción de los polutantes sobre las plantas, se puede traducir ya sea por un daño superficial directo de los tejidos epidérmicos en hojas y flores, o ya sea por un efecto tóxico que se ejerza en el interior del parenquima, según la naturaleza y concentración del contaminante. Los gases tóxicos penetran al interior del parenquima por medio de las estomas inhibiendo las funciones de los mecanismos que realizan la apertura de las mismas, como en el caso del SO_2 .

Se ha observado que es al mediodía, cuando la actividad fotosintética alcanza su máximo valor, que se producen los daños más considerables debido a que los diferentes órganos de las plantas se encuentran en su estado de actividad óptima. El medio en el cual viven las plantas juega un papel muy importante en cuanto a los efectos de sensibilidad que producen los contaminantes. Las inmisiones tóxicas no ejercen únicamente una acción destructora de las células vegetales, sino también diferentes inhibiciones en el metabolismo propio de la planta. El Anhidrido Sulfuroso puede llegar a producir en la vegetación diversas alteraciones en la elaboración de los elementos orgánicos, como la inhibición de ciertas enzimas como la Enolasa y la Colinesterasa y la el aumento de otras enzimas como la Peroxidasa, en el caso de la polución debido a la presencia de compuestos fluorados.

Cuando un contaminante determina una reacción desfavorable en la planta, ya sea por la aparición de una clorosis, la formación de una necrosis, una disminución de las funciones de asimilación, una baja en la acumulación de las reservas y en general; una disminución del rendimiento, existe sin duda, la acción nociva de algún contaminante.

3. 2. LISTA DE LAS PLANTAS SENSIBLES

Los especialistas en materia de polución ambiental, hacen hincapié en los fenómenos que presentan las diversas especies vegetales ante la acción de los contaminantes, principalmente aquéllos que se difunden rápidamente, como es el caso del SO_2 atmosférico, del Fluor y de los Oxidos de Nitrógeno .

Se ha llegado a establecer una lista de las familias de vegetales que presentan una gran sensibilidad a los contaminantes, entre las mas sensibles ; se puede citar la familia de las Poligonáceas, Quenopodiáceas, Cariofiláceas, Berberidáceas, Rosáceas y Vitaceas .

Podemos utilizar la lista de sensibilidad de las diversas especies vegetales ,efectuadas por diferentes autores , para formar lo que se denomina una SERIE DE PLANTAS TEST . (144)

- Gas Amoniaco (NH_3) : Mostaza (Brassica juncea), Girasol (Heliantus annus) .
- Anhidrido Sulfuroso (SO_2) : Alfalfa (Medicago Sativa) , Frijol (Phaseolus vulgaris) , Sorgo (Hordeum vulgare) , Avena (Avena Sativa) , Chicharo (Lathyrus odoratus) , Espinaca (Espinacera Oleracea), (Convulvulus arvensis) etc.
- Cloro (Cl_2) : Alfalfa (Medicago sativa) , Maiz (Zea Mays) , Roble (Quercus spinosa) , Castaño (Aesculus hippocastrum) , cebolla (Allium cepa) .

- Acido Clorhídrico (HCl) : Betavel (Beta vulgaris),
Melisa (Larix spinosa), Tomate (Lycopersicum -
Esculentum) .

- Etileno : Frijol (Phaseolus vulgaris),
geranio (Dianthus Cariophyllus), Tagete (Tagetes -
erecta), Orquidea (Cattleya spinosa) .

- Fluoro - derivados : Fresa (Freesia spinosa),
Chabacano (Prunus armeniaca), Gladiolas (Gladiolus sp.)
Uva (Vitis vinifera), Pino (Pinus Ponderosa), -
Ciruelo (Prunus domestica), tulipan (Tulipa Gesneriana).

- Hidrogeno Sulfuroso (H₂S) : Aster (Aster Macrophilus),
Trébol (Trifolium sp.), Pepino (Cucumis Sativus) , -
Tabaco (Nicotiana Tabaccum) .

- Nitrato de Peroxiacetilo (PAN) : Dalia (Dalia Sp.),
Petunia (Petunia Hybrida), Lechuga (Lactuca Sativa) ,
Avena (Avena sativa) y Tomate (Lycopersicum esc.) .

- Oxido Nítrico (NO₂) : Azalea (Rhododendron sp.);
Lechuga (Lactuca sativa), Tabaco (Nicotiana Glut.) .

- Ozono (O₃) : Petunia (Petunia Hyb.), Alfalfa -

(Medicago distica), Trébol (Trifolium Pratense),
Maíz (Zea Mais), Espinaca (Spinacera oleracea),
Tabaco (Nicotiana Tabaccum) .

- Vapores de Mercurio : Frijol (Phaseolus sp.),
Xalis (Oxalis sp.), Girasol (Helianthus sp.) .

La susceptibilidad de las plantas a los gases fluorados es de 100 a 1000 veces mas elevada que para el anhídrido sulfuroso. Concentraciones de 0,0001 ppm de fluor en el aire ambiente puede causar graves daños a las gladiolas . En los Estados Unidos (145) se ha recomendado el valor límite de $0,005 \text{ mg F/m}^3$ de aire en el caso de los fluoruros solubles.

Por lo que respecta al NH_3 , la Asociación de Ingenieros Alemanes (VDI) ha fijado para 1976 a $1 \text{ mg NH}_3/\text{m}^3$ de aire como la concentración media para una inmisión de 24 h . En ciertos países de Europa y en EUA , concerniente a los valores maximos admisibles de inmisión para las fabricas de incineración de basura , los polvos atmosféricos llegan a contener : óxido de zinc, de sodio, de potasio, asi como cantidades importantes de aluminio, calcio, silicio, fierro, y cromo . La Asociación de Ingenieros Alemanes (145) ha establecido los siguientes maximos permisibles :

Plomo :	0.003 mg/m^3	de aire (24 h) .
Zinc :	$0,100 \text{ mg/m}^3$	de aire (24 h) .
Cadmio :	$5 (10^{-5}) \text{ mg/m}^3$	de aire (24 h) .
NO_2 :	0.1 mg/m^3	de aire (24 h) .
NO :	0.5 mg/m^3	de aire (24 h)
PAN :	0.05 mg/m^3	de aire (24 h) .
Etileno :	0.5 ppm	

Por lo que respecta a la polucion de los suelos por los elementos pesados , existen varias normas actualizadas que han sido reportadas por THE MACAULAY INSTITUTE OF SOIL RESERCH (146) en lo que respeca al control de los lodos en las estaciones de depuracion de las aguas, lodos de utilizacion en agricultura. Los valores reportados en ppm son :

Cromo : 0.9 -170 ppm
Cobre : 2.9- 460 ppm
Níquel: 6.8 - 320ppm
Zinc : 230 - 7000 ppm .

En los Países de la Europa Central (Alemania , Suiza, Belgica , Holanda ,etc) se han tomado los siguientes valores , en lo que respecta a la incorporacion de las aguas usadas en los afluyentes de mayor cauce (rios internacionales , lagos) :

Cadmio : 0,1 ppm	Cobalto : 0,5 ppm
Cromo III : 2 ppm	Cobre ; 0,5 ppm
Cromo VI : 0.1 ppm	Mercurio: 0.01 ppm
Níquel : 2 ppm	Plomo : 0,05 ppm
Zinc : 2 ppm .	

CONCLUSIONES

Las actividades artesanales de la antigüedad y de la Edad Media , así como las emisiones provenientes de los hogares domésticos han determinado la polución atmosférica. En el transcurso del siglo XIII y XIV , la historia de la polución se ve acrecentada sensiblemente por ciertas emanaciones , en particular el anhídrido sulfuroso . Hacia fines del siglo XIX y principios del XX , el aumento considerable de las industrias metalúrgicas y químicas determinaron , hasta hoy en día un aumento sensible de las emisiones contaminantes.

Las diferentes investigaciones efectuadas sobre los efectos de los diversos contaminantes , en la vegetación , los animales y el hombre , ha tomado gran importancia a partir de la Primera Guerra Mundial y actualmente se ha tomado conciencia de la importancia de estos problemas y la necesidad imperiosa de dar solución a éstos, con el fin de preservar las condiciones de existencia de las generaciones actuales y futuras. Los textos legislativos cada vez mas numerosos tienden a imponer , en particular a la industria y a otras ramas de la actividad humana ; la obligación de retener las emisiones nocivas .

La repartición equilibrada entre las zonas industriales y urbanas , las zonas agrícolas y las de recreación se tendrán que planificar tratando de lograr un desarrollo armonioso de la población humana y la naturaleza con el fin de hacer frente a las obligaciones primarias y de los bienes de consumación que representan la base fundamental de toda sociedad humana .

B I B L I O G R A F I A

CAPITULO I

- 1 ODOM S.J. Science , 164 262 (1969) .
- 2 SILLEO L.G. "Oceanographics" M. Sears Amer. Assoc. for
Advancement of Science Wash.D.C. (1961) .
- 3 MASON R. Principles of Geochemistry Wiley N.Y. (1966) .
- 4 MOROWITZ Energy Flow in Biology Academic Press N.Y. (1968)
- 5 CALVIN & BOGSHAM . The Photosynthesis of Carbon Compounds
Benjamin N.Y. (1962) .
- 6 McCARTY P.L. Thermodynamics of Biological Synthesis "2a"
Int. Water Pollution Cong. Tokyo (1965) .
- 7 VACCARO y HICKS Limnol. Oceanog. 13,356 (1968) .
- 8 JANNYSH y CAREY Current Concepts in Aquatic Microb. Limnol.
17,25,(1969) .
- 9 GOLDSESMITH J.S. Geochemistry - Oxford Univ. Press (1954).

CAPITULO II

- 1 MORRISON G.H. " Trace Analysis" Physical Methods Ed. Wiley
(1972) .
- 2 PINTA M. "Recherche et Dosage des Elements des Traces" Ed.
Dunod (1962) .
- 3 KOCH G. , "Handbuch der Spurenanalyse " Ed. Springer (1964) .
- 4 ACS ; Advances in Chemistry No. 123 ; "Trace Elements in
The Environment " (1973) .
- 5 SCHWATZ K. " Trace Element Metabolism in Animals " C.F. Mills
Ed, E85 ,Livingstone Edingurgh (1970) .

CAPITULO III

- 1 WOODSON ,T.T. : Rev. Sci. Inst . 10 , 308 (1939) .
- 2 WALSH , A. : Spectro Cim. Acta 7,108 (1955) .
- 3 ALKEMADE , C.T.J. y J.K.Milatz : J.Opt.Soc. Am. 45,583 (1955) .
- 4 WILLIS ,J.B. : Nature 207,715 (19657).
- 5 KAHN , H.L. : Atomic Absorption Newsletter 7,5 (1968) .
- 6 BOLING ,E.A. : Spectrochim. Acta 22, 425 (1966) .
- 7 BRANDENBERGER ,H. : Chimia 22,449 (1968) .
- 8 RUSSELL , B.J. : Spectrochim Acta 10, 83 (1959) .
- 9 GATEROUSE , B.M. : Spectrochim. Acta 16, 602 (1960) .
- 10 GOLEB , J.A. : Anal. Chim. Acta 28, 457 (1963) .
- 11 L'VOV , B.V. : Spectrochim. Acta 17, 761 (1961) .
- 12 MASSMANN , H. : Spectrochim Acta 23B, 215 (1968) .
- 13 WELZ,B. : Z. Anal . Chem. 252,111 (1970) .
- 14 MANNING , D. C. : Atomic Absorption Newsletter 9,65 (1970) .
- 15 WEST T.S. & WILLIAMS : Anal. Chim . Acta 45,27 (1969) .
- 16 Kahn , PETERSON G.E. : Atomic Absorption Newsletter 7,35 (1968).
- 17 DELVES ; H. T. : Analyst 95, 431 (1970) .
- 18 BRANDENBERGER ,H . : Atomic Absorption Newsletter 7,53, (1968)
- 19 BRANDENBERGER , H . y H. BADER , Helv. Chim Acta 50 , 1409 (1967) .
- 20 SLAVIN , W . : Atomic Absorption Spectrometry , John Wiley Intersc.
N. Y. (1968) .
- 21 NICHOLSON R.S. y I. SHAIN : Anal . Chem . 36 , 706 (1964) .
- 22 MATSUDA H. , Z. Electrochimie 62, (9) 977 (1958) .
- 23 KUTA J. y J. HEYROVSKY : Principles of Polarography p.61 .
Publishing House of Czechoslovak Academy of Sciences,
Praga , (1965) .
- 24 DELAHAY P. New Instrumental Methods in Electrochemistry p 146 ,
Interscience N. Y, (1954) .

CAPITULO IV

- 1 UNDERWOOD E.S. " Trace Elements in Human and Animal Nutrition"
3 a. Ed. Academic Press N.Y. (1971) .
- 2 MERTZ y CORTNAYER W. Newer Trace Elements in Nutrition .-Marcel
Dekker Inc . N.Y. (1971) .
- 3 HAVESY G. y LEVI H. Kgl Danske Videniskab Selskab . Mat. Fys. Medd.
14, (5) , 24, (1936) .
- 4 J.A. COOPER : USAEC Report BNWL-SA- 3972 (1971) .
J. A. COOPER , L.A. RANCITELLI . Journal Radioanal. Chem . 6,147(1970) .
- 5 L.SALMON y M.G. CREEVY . " Nuclear Techniques in Environmental
Pollution Proc. " Symposium .Salzburg .
26-30 Oct. 1970 , 47 (IAEA, Viena 1971) .
- 6 CRANDALL J.L. , Isotopes Radiat. Technol. 7,306(1970) .
- 7 THOMPSON C;J. , Nucl. Appl. 6,559 (1969) .
- 8 COOPER J.A. y PERKINS : USAEC Report BNWL-SA-3527 (1971) .
- 9 ROBERTSON D.E. Anal. Chem. 40, 1067 (1968) .
- 10 LEDDICOTTE G.W. , Methods Biochem Anal . 19,345 (1971) .
- 11 LUTZ G.J. , NBS Technical Note 467 , part 1 y 2 (National Bureau
of Standars ,1971) .
- 12 PARKINSON T.F. y L.G. GRANT , Nature , 197, 476 (1963) .
- 13 KEANE J.R. y E.M.R. FISHER , Atmos Environ. 2, 603 (1968) .
- 14 J.A. COOPER , Journal Radiochem istry 6, 148 (1970) .
- 15 ZOLLER W.H. y GORDON G.E. Anal. Chem 6-42, 257 (1970) .
- 16 O. HOGDHAL , Activation Analysis in Geochemistry and Cosmochemistry.
Universit tsforlaget , Oslo (1971) .
- 17 R. FUKAI , Proc. Int. Symposium : Application of NNAA in Oceano-
graphy . Bruselas , (1968) , 41 (IRSNB) ,
- 18 D.F. SCHUTZ y K.K. TUREKIAN : Geochim Cosmochim Acta 29,259 (1965) .
- 19 RACINTELLI L.A. : USAEC Report . BNWL -1051 (2) , 146 (1969) .
- 20 FUKAI y MESIKE : Limnolog. et Oceanography ,4 ,398,(1959) .
- 21 HALLER y HAMAGUCHI H.   : J. Atom. Energy Nucl. Soc. Japon
2, 317 , (1960) .
- 22 G.W. LEDDICOTTE y W. MOELLER , USAEC ? Report ORNL-CF-61-5-118 .
- 23 PETERSON G. y H. HENKE : Arch. Toxicolog. 23, 293 (1969) .

- 23 PETERSON G, y H. HENKE : Arch . Toxicolog. 23,293 (1968) .
- 24 NEWBURGER M. , Trans . Amer. Nucl. Soc. 11,54 (1968) .
- 25 TANNER S.G. , Science , 175 ,1121 (1972)^.

CAPITULO V

- 1 GARRELS R.M. y McKenzie F.T. : Solutions , Minerals and Equilibria , Harper and Row , N.Y. (1965) .
- 2 WHITE D.E. , HEM J.D. y WARING G; " Chemical composition of Subsurface Waters " U.S. Geolog. Surv. Profess. Papers , 440 -F (1963) .
- 3 SILLEN L.G. , " Equilibrium Concepts in Natural Water Systems" Advances in Chemistry Series , No. 67 , American Chemical Soc. , Washington,D.C. (1967) .
- 4 KRAMER J. , Geochim Cosmochim . Acta , 29, 921 (1965) .
- 5 HOLLAND H.D. , " The HISTORY of the Ocean Water and its Effect on the Chemistry of the Atmosphere " Proc. Nat. Acad. Sci. U.S. , 53,1173, (1965) .
- 6 GOLDBERG H. The Sea p.5 J. Wiley Ed. New York (1963) .
- 7 SCHINDLER P. , " Heterogeneous Equilibria Involving Oxides Metal Hydroxides and Metal Hydroxides Salts in Aqueous Solutions " in Equilibrium Concepts in Natural Water Systems, Advances in Chem. No 67 Anales de la American Chemical Soc. (1967) .
- 8 VERNET J.P., y JOHNSTON L.M. : Heavy metal pollutants in the sediments of the Rhone river " Conferencia Internacional sobre el Transporte de los Productos - Quimicos en los Ecosistemas Acuaticos . Ottawa , Canada (1975) .

CAPITULOS VI y VII .

(Ver referencias bibliográficas en el mismo capítulo) .

CAPITULO VIII

- 1 GOLDWALTER L.J. , Mercury in the Environment , Scient.Amer.
224,15 (1971) .
CHARMAN, HAIGLES & LUGOLD , J. Chem. Soc. 2523 (1959).
- 2 STORRS B. , THOMSON J. , FAIR G. , DICKERSON M.S. , BARTHEL W.
& SAULDING J.E. : Organic Mercury Poisonning , Morbidity and
Mortality 19,25 (1970) .
- 3 KURLAND L. , World Neurology 1,370 ,(1960) . / Whitmore & Sobaski
J. Am. Chem. Soc. 55,1128 (1933) .
- 4 ELMORE J.W. , J.A.O.A.C. 29,387 , (1946) ./ Hofmann K.A. :
Ann. 305 , 196, (1899) .
- 5 PIEN J. , Annales de falsifications , 266,(1959) / Jensen F.
& Rinckborn B. , Electrophilic Substitution of Organic
Mercurials , 40 , (1968) .
- 6 KLEIN A.K. , J.A.O.A.C. 35,537,(1952) ./ Schorlemmer C.,Annal
Chem . 132 , 243, (1864) .
- 7 ABBOT D.C. : Analyst ,82, 206,(1957) ./Otto ,Annal.Chem .
154,188 (1870) .
- 8 EPPS E.A. J.A.O.A.C. 49,793, (1966) ./ Brown R, Aust. J.
Chem. 18,1507, (1965) .
- 9 SMART A. Y HILL ARC , Analyst , 94, 143 (1969) .
- 10 BARRET F;R; Analyst 8L , 294 , (1956) .
- 11 ROTH F.J. : J.A.O.A.C. 40, 302 ,(1957) .
- 12 NAGY M. : Deutch. Lebensmittel Rundschau 67,297,(1971) .
- 13 MATSUSHIMA R. : J. Amer. Chem. Soc. : 94 , (2622, (1972) .

- 14 WAWSHINEK O. , Arch. Toxikol . 29,107, (1972) .
- 15 GOLDBERG D.M. & CLARKE S; J. Clinical Pathol. 23,178,(1970) .
- 16 WOIDICH H. & PFANNHAUSER W. : Zeit. fur Lebensmittel Untersu-
chung - Forschung 149 , 1 , (1972) .
- 17 MONNIER D. & GORGIA A. , Anal. Chim. Acta 54, 497, (1971) .
- 18 IRVING A. : Anal. Chim Acta -Paises Bajos- 45, 243,(1970) .
- 19 PARKER C.A. : Photoluminescence of solutions (1968) London .
- 20 JERNELOV A. , Chem. Fallout , Cap 4, (1969) .
- 21 GOLFWATER L.J. , Mercury in the Environement , Scient Amer.
224, (15) , (1971) .
- 22 STORRS B. Morbidity and Mortality 19,25,(1970) .
- 23 KURLAND L. World Heur. I, 374, (1960) .
- 24 BROWN J.R. , Med. Ser. J. of Canada 23,1089, (1967) .
- 25 SWENSON A. & UFALSON , Occupational Health Review , 15,5 (1963) .
- 26 LINDSTROM O. Anal .Chem . 31.,461, (1959) .
- 27 KOTHNEG E; Amer. Ind. Hyg. Ass. J. , USA , 31, 476,(1970) .
- 28 GUTEMMAN , J. Agricol. Food. Chem. 8,306 (1960) .
- 29 CARL A. & COLIN M. J.A.O.A.C. 54, 741 (1971) .
- 30 MUSCAT V.I. , VICKERS T.J. : Anal . Chem 44, 218 (1962) .
- 31, CORVI Cl. , Trabajos de Quimica Alim . 63 , 135 (1972) .
- 32 BECKNELL D.E. , Anal . Chem . 43,1230 , (1971) .
- 33 RUZICA J. , Talanta 16,157 (1969) .
- 34 JEFFUS M. J.A.O.A.C. 55 , 96 (1972) .
- 35 MONTIEL A. , Analisis , 1, 66 (1972) .
- 36 IWAO OKUNO , J.A.O.A.C. 55 ,96 (1972) .
- 37 CAVALLARO A. , Boll. Laboratori Prov. Italia 22 , 169 ,(1971) .

- 38 CUMONT G. *Chimie Analytique* , 53 , 635 (1971) .
- 39 BRANDENBERGER H. & BADER , *Atomic Absorption Newsletter*
6 , 101 (1967) .
- 40 MUNNS R.K. & HOLLAND D.C. *J.A.O.A.C.* 54, 202 (1971) .
- 41 MESSMAN B.B. & PIERCE J.O. , *Am. Ind. Hyg. Ass. J.*
31, 701 (1970) .
- 42 ROOK H.L. , GILLS T.E. , LAFLEUR P.D. *Anal. Chem.* 44.1114 (1972).
- 43 MALAIYANDI M. & BARRETTE J.P. , *J.A.O.A.C.* 55,951(1972) .
- 44 WESTOO G. , *Acta Chemica Scandinavia*, 20,2131 (1976) .
- 45 WESTOO G. , *Acta Chemica Scandinavia*, 21, 1790 (1967) .
- 46 NEWSOME W.H. , *J. Agric. Food Chem.* 19 , 567 (1971) .
- 47 KAEPS , *J.A.O.A.C.* 55,966 (1972) .
- 48 UTHE L. , *J.A.O.A.C.* 55, 583 (1972) .
- 49 TATTON J. , *J. of Chromatog.* 44,284 (1969) .
- 50 MAGOS L. *J.A.O.A.C.* 55, 423 (1972) .
- 51 GORGIA A. , Tesis No. 1526 de la Universidad de Ginebra.
- 52 LEVINE L.J. : *J. Ind. Hyg. Toxicol.* , 27,171 (1945) .
- 53 NEEB R; : *Angew. Chem. Intern. Ed.* , 1,196(1962) .
- 54 MATSON W.R. , : *Proceedings of the University of Missouri*
4th. Annual Conference on Trace Substances in
Environmental Health , June (1970) .
- 55 LEROUX J. & M. MAHMUTH : *J. Air Pollution Control Ass.*
20, 402 (1970) .
- 56 ZDROJEWSKI , A.N. , QUICKERT, L.DUBOIS , : *Intern. J. Environ.*
Anal. Chem. 2,63(1972) .
- 57 MATUSEK J.P. : *Anal. Chem.* ,45,1606 (1973) .
- 58 ARAL N.K. , W.H. FULLER , G.E.GORDON : *Anal. Chem.* 45,1481(1973) .
- 59 STARRY J. & J. KRATZER : *Inter.J. Environ. Anal. Chemistry*
2, 79 (1972) .
- 60 HWANG J.Y. & C.J. MOKELER : *Anal. Chem.* 45,795 (1973) .

Table I. Equilibrium Models;

a: CO_2 and CaCO_3 Solubility Models

	1	2	3
Phases	Aqueous Solution $\text{CO}_2(\text{g})$	Aqueous Solution Calcite(s) ^d	Aqueous Solution $\text{CO}_2(\text{g})$ Calcite(s)
P Components	2 $\text{H}_2\text{O}, \text{CO}_2$	2 $\text{H}_2\text{O}, \text{CO}_2, \text{CaO}$	3 $\text{H}_2\text{O}, \text{CO}_2, \text{CaO}$
C	2	3	3
F	2	3	2
Variables ^c	$t = 25^\circ\text{C}$ $-\log p_{\text{CO}_2} = 3.5$	$t = 25^\circ\text{C}$ $-\log p = 0^b$ $[\text{Ca}^{2+}] = C_T^d$	$t = 25^\circ\text{C}$ $-\log p_{\text{CO}_2} = 3.5$
Composition			
pH	5.7	9.9 ^e	8.3
pHCO_3^-	5.7	4.1	3.0
pCa		3.9	3.3
pH_2SiO_4			

^a From Stumm and Morgan (1).^b H_2CO_3^* is treated as a nonvolatile acid. The system is under a total pressure of 1 atm.^c By specifying p_{CO_2} , the total pressure p is determined ($p = p_{\text{CO}_2} + p_{\text{H}_2\text{O}}$). For the calculation, constants valid at $P = 1$ atm were used.Application of Phase Rule^ab: Aluminum Silicates and CaCO_3

	4	5	6
Phases	Aqueous Solution $\text{CO}_2(\text{g})$ Kaolinite Ca-montmorillonite	Aqueous Solution $\text{CO}_2(\text{g})$ Kaolinite Ca-montmorillonite Calcite	Aqueous Solution $\text{CO}_2(\text{g})$ Kaolinite Ca-montmorillonite Calcite Ca-feldspar
P Components	4 $\text{H}_2\text{O}, \text{CO}_2, \text{CaO}$ $\text{Al}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2$	5	6
C	5	5	5
F	3	2	1
Variables ^c	$t = 25^\circ\text{C}$ $-\log p_{\text{CO}_2} = 3.5$ $S[\text{Ca}^{2+}] = [\text{H}_2\text{SiO}_4]^d$	$t = 25^\circ\text{C}$ $-\log p_{\text{CO}_2} = 3.5$	$t = 25^\circ\text{C}$
Composition			
pH	7.4	8.3	9.0
pHCO_3^-	3.9	3.0	3.4
pCa	4.2	3.3	3.7
pH_2SiO_4	3.2	3.6	3.7
			$-\log p_{\text{CO}_2} = 4.5$

^a This additional constraint is necessary for defining the system; other conditions could be specified.^c $p\text{CO}_2^* = 4.1$.

- (61) SCHROEDER ,H.A. : Environment , 13,18 (1971) .
- 62 NILSSON , R. : "Aspects on the toxicity of Cd and its -
Compounds " , Ecological Res. Committee Bull.
No.7 Swedish Natural Science Res. Council ,
Stockolm ,(1970) .
- 63 LOURIA D.B. y A.A. Browder : Annals of Int. Med. 76, 307 (1972).
- 64 DELVES ,H.T. : Analyst , 95, 431 (1970) .
- 65 LEHNERT ,G.G. &T.HASS : Brit. J.Ind. Med.26 , 156 (1960) .
- 66 LEHNERT , G , : Z. Klin. Chem. , 6,174 (1960) .
- 67 LIEBERMAN , K. W. & K.K. KRAMER : Anal . Chem . 42,266 (1970).
- 68 FRITZE , K. : J. Radioanal. Chem . 1 , 463 (1963) .
- 69 ANAL. METHOD COMMITTEE , Analyst 94, 1153 (1969) .
- 70 NORRIS J.D. & T,WEST : Anal. Chem. 45, 226(1963) .
- 71 LICHTE ,F.E. : Anal . Chem. 45,339 (1973) .
- 72 FARREL R.F. : Anal. Chem. , 31 , 1550 (1959) .
- 73 GHERSINI ,G : TALANTA , 18;442 ,(1971) .
- 74 KORTE , N.E. : Anal . Chem. 45 , (530) (1973) .
- 75 Mc.DONALD C.W. : Anal. Chem. 45, 983 (1973) .
- 76 NORVA ,E. : Anal. Chem. Acta , 58,47 (1972) .
- 77 IWANTCHEFF ,G. : "Das Dithizon und Seine Anwendung "
Verlag, Chemie , Weinheim (1958) .
- 78 BANKERT ,S.F. : Anal. Chem. 45, 692 (1973) .
- 79 LICHTE F.E. : Anal. Chem. 45, 693 (1973) .
- 80 PICKET ,E. : Rev. Sci. Instrument. 4L, 28(1970) .
- 81 DICKSON ,G. : Rev. Sci. Instrum. 41 , 1021 (1970) .
- 82 HERCULES S.H. : Inter. J. Environ. Anal. Chem. 1,169 (1972) .
- 83 SIEGBAHN ,K. : "Esca. -Atomic, Molecular and Solid State
Structure studied by means of Electron Spec. "
Almqvist and Wiksells , Uppsala (1967) .

- 84 TURNER D. W. : Annual Rev. Phys.Chem . 21 ,107 (1970) .
- 85 SWATRS , Jr. W.E. Anal (43 M, 45 , 788A (1973)) .
- 86 MYERS D. J. & J. OSTERYOUNG : Anal. Chem. , 45,267 (1973) .
- 87 GUTZEIT & WASSERMAN , A.E. : N. Nitroso Comp. Analysis
IARC. Sci. Publ. Nov. 3, Lyon, France (1972) .
- 88 EISENBRAND , G.Z. : J. Chromatog. 51 ,304 (1970) .
- 89 ROSS W.D. : Talanta . 15 , 87 (1968) .
- 90 TAYLOR M. C. : Anal. Letters 1, 735 (1968) .
- 91 LIJINSKI , W.E. : N-Nitroso Comp. Analysis and Formation .
IARC PUB. No. 3 Lyon , France (1972) .
- 92 SANDER J.F. : Z. Physiol Chem. 349 , 429 (1968) .
- 93 HEATH D.F. : Analyst ,80, 613 (1955) .
- 94 HEYNS , K. : Z. Lebensmittel Untersuch 115 , 76 (1971) .
- 95 EISENBRAND G. : J. Chromatog. 51,304 (1970) .
- 96 PREUSSMAN R.D. : Nature 201, 503 (1964) .
- 97 KROLER E. , : DEUTSCH. Lebensmittel Rdsch. 63 ,303 (1969) .
- 98 FIDDLER W. : J. Assoc. Off. Anal. Chem. 54, 1160 (1971) .
- 99 ALTHROPE J. : J. Chromatog. 53, 371 (1970) -
- 100 TELLING G.M. , J. Agr. Food Chem. 19, 937 (1971) .
- 101 SEN S. P. & SMITH , J. Assoc. Off. Anal. Chem. 57,47 (1969) .
- 102 ISSEMBERG P. & S. TANNENBAUM , N-Nitroso Compounds Anal.
and Formation " . IARC Sci. Pub. No.3 Lyon
France (1972) .
- 103 CROSBY & FOREMAN , "N-Nitroso Compounds Analysis and Formation
IARC . Sci . Pub. No.30 Lyon,France (1972) .

- 104 OSEBORN D.R. , "N-Nitroso Compounds Analysis and Formation "
IARC Sci. Pub. No. 3 , Lyon France (1972) .
- 105 ABRAMSON F.P. : Anal. Chem. 44, 28 (1972) .
- 106 SAWICKI E. , Atmos. Environment , 1, 131 (1967) .
- 107 MAJER J.R. Pure Appl. Chem. 24, 285 (1970) .
- 108 KARGER B. L. , Anal. Chem. 45, 496 (1973) .
- 109 PELLIZARI E.D. , Anal. Chem. 45 , 378 (1973).
- 110 LOVING & MCKINNEY : Anal .Chem. 45, 1558 (1973) .
- 111 JENSEN ,S. , New Scientist , 32 ,612 (1966).
- 112 KARATZUNE N. & TATZUKAWA M. , ZAKA , Env. Health Perspect
1,(1972) 119 .
- 113 HUTZINGER O. , International J. Environ. Anal. Chem. 2,95(1972).
- 114 KARASEK F.W. , Anal. Chem. 45, 576 (1973) .
- 115 O'HAVER T. C. , Anal.Chem. 38, 602 (1966) .
- 116 STOKINGER H.E. , Arch. Env. Health 10, 719 (1975) .
- 117 CAMPBELL K.I. & CLARCK C. , Arch. Env. Hlth. 20,22 (1970) .
- 118 BERSIS D. & VASSILIOU E. , Analyst , 91, 499 (1966).
- 119 HODGERSON J.A. , K.H. KHOST , Anal. Chem. 42,1795 (1970) .
- 120 GUERICHT R. , Z. Anal. Chem. 256 ,177 (1971) .
- 121 REINEGER M.A. , Russ,Chemical Rev. 39 ,529 (1970) .
- 122 EPSTEIN S. ; Photoactivation of polynuclear hydrocarbons-
-Arch Env. Health ,10 , 233 (1965) .
- 123 WALLER R.E. ; Air Pollution in Road Tunnels - Brit. J. Ind.
Medicine , 18,250 (1961) .
- 124 MOORE (G.E.) : Polynuclear Aromatic Hydrocarbons in Urban Atm.
in Ontario - Air Control Assoc. - 16, No. 9, (1966).
- 125 HUEPER W.C. : Carcinogenic Biossays on Air Pollutants -
-Arch. Patholog. (Chicago), 74,89 (1962) .

- 126 WALLER R.E. : - The Benzopirene content of Town Air -
Brit. J. Cancer , 6 , 8 (1952) .
- 127 CAMPBELL S.M. - The Degree of Air Pollution in Norwegian
Towns - Brit. J. of Cancer , 10, 481 (1956) .
- 128 STOCKS P. : - A Study of Polycyclic Hydrocarbons and Trace
Elements in Smokes in Meyerside and other locali
ties - Air-Water pollution Control Assoc. 15,113,(1965) .
- 129 HOFMANN B. : Citado por J.M. Begeman en - J. Air Pollution
Control , 4 , 141 (1961) .
- 130 SARINGER M. : - Determination of 3,4 Benzopyrene in City Air -
Egeszudományi Szemle 7,25 (1963) .
- 131 RONDIA D. : - Effects of Fogs in Feb. 1959 on the Concentration
of Polycyclic Hydrocarbons - Arch. Belg. Med. Soc.
18 , 220 , (1960) .
- 132 PAVELKA F; : - The 3,4 Benzopyrene content in the atmosphere
from Milan - Amministrazione Provinciale di Milano
(111-119) , (1959) .
- 133 VALORI P. : - Detection and Det. of Polycyclic Hydrocarbon in
Atmospheric Dusts of the City of Rome -
Nuovi Ann. Ig. Microbiologi 14, 434 (1963) .
- 134 Frank A. : Some Studys on 3-4 B-pirene in Stockolm -
Nord. Hyg. T. 43,42 (1962) .
- 135 HEITCHE H.O. - Benzopirene und spurenelementen in Grosstadluft
Air & Water Pollution Control , 8 , 185.(1964) .
- 136 ZANNETTI M. - Benzopirene in urban Air in Bologna - Nuovi Ann.
DE Microb. 12,100 (1961) .
- 137 DE GRAFF H. - Kreuringdienst van Waren , Kotteerdam .
- 138 KANOUSKI V. : - CO, Bodem., Wasser und Lucht Paises Bajos (1971) .
- 139 LOUW C. : - Acta Unio. Inter. Contra Cancrum. - The quantitative
determination of Pollutants in the air of Southafrican
Cities - Am. Indust. Hyg. Assoc. J. 26, 520 (1965) .

- 140 LODGE , J. P : Environmental Synergisms - The problem defined
in environmental problems - B.R. Wilson (1968).
- 141 RYLANDER R . : Particles and SO₂ - Synergistic Effects
for pulmonary damage - Proceedings for the
3th. Int. Clean Air Congress. Dusseldorf
(1973).
- 142 Directivas del Dpto. Federal del Interior : Boletin Federal
de Higiene Publica - Sup B. No.2 ,(1965).
- 143 BOVAY , E. : Agriculture et Pollution de l'Environnement.
- Recherche Agronomique en Suisse - (1972).
- 144 PILET , P. E . : One atmospheric pollutant : The SO₂ .
Pollution Atmospheric No. 55 , (1972)
- 145 KELLER , R. M. : Eine Wechselwirkung zwischen Wald und
Luft . Gewässerschutz Lufthygiene .
Dez. 1972 , no. 97 , 1973 .