



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

***DIAGNÓSTICO DE PLAGUICIDAS Y FENOLES COMO
PARTE DE LA ESTRATEGIA PARA LA RESTAURACIÓN
DEL RÍO MAGDALENA***

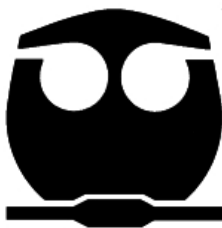
T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

QUÍMICA FARMACÉUTICA BIÓLOGA

PRESENTA:

JAZMÍN RENTERÍA MARTÍNEZ



MÉXICO, D.F.

2009



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.

Jurado designado para obtener el grado:

Presidente: María Antonia Dosal Gómez
Vocal: José de Jesús García Valdés
Secretario: Isaura Yáñez Noguez
Primer suplente: Gloria García Ramírez
Segundo suplente: Ernesto Sánchez Mendoza

La presente tesis se desarrollo en el edificio 5 del Instituto de Ingeniería, UNAM campus Ciudad Universitaria, México, D.F.

Asesor del Tema:

M. en C. Isaura Yáñez Noguez

Asesor del Técnico:

Dra. María Teresa Orta Ledesma

Sustentante:

Jazmín Rentería Martínez

AGRADECIMIENTOS

*“Los entendidos resplandecerán como el resplandor del firmamento;
y los que enseñan la justicia a la multitud,
como las estrellas a perpetua eternidad” Daniel 12:3*

A mi Padre Dios por mostrarme que el verdadero, incondicional, justo y más puro amor existe y se encuentra en Él. Por cada promesa cumplida a través de su hijo Jesucristo y por las que vendrán. Por darme una vida con propósito donde sobreabunda la gracia. Por enviar a su hijo y saciar mi sed espiritual con su palabra. Gracias Señor.

A mis padres Francisco y Maribel, porque de la situación más difícil en la que les tocó vivir salieron adelante para crecer con amor y respeto a sus hijos. Gracias papá por tu vida sacrificante y por estar a mi lado en todo momento. Gracias mamá por orar por mí siempre y estar allí para escucharme. Los amo.

A mi hermana Alejandra por ser la más hermosa compañera que he tenido, que cuida de mí desde pequeña y me brinda su apoyo día a día.

A mis mananos Javier, Israel y Carlos por ser más que mis hermanos pues fueron mis amigos que con paciencia esperaban por mí para regresar a casa y aún cedían su turno en la compu para que éste y muchos trabajos fueran realizados.

A mis nenas Mariel y Giselle que siendo pequeñas y sin comprender el por qué llegaba tarde a casa, sin ningún rencor, me recibían con un gran abrazo y una hermosa sonrisa. A mis otras nenas Janeth, Sarahi y Karen, mis pequeñas amigas.

A mis abuelos Francisco y José Guadalupe que no pudieron ver terminada esta etapa de mi vida pero que estoy segura se alegrarían junto conmigo. A mi abuelita Leonides y a mi mamá Juanita hermosas mujeres que lucharon por servir a sus hijos.

A mis tí@s en México y Estados Unidos, a cada uno de ellos con especial cariño por que de alguna u otra forma me apoyaron durante toda la carrera.

A mi familia en la fe que Dios en su misericordia me permite tener, porque en ella me dio hermanas y hermanos que sirven con la palabra por amor a Jesucristo.

A mis amigas Sara, Irazú y Karen, (preparatoria, universidad y tesis respectivamente) por los hermosos y no tan hermosos momentos que hemos compartido juntas, aprendiendo una de la otra.

A la Doctora María Teresa Orta Ledesma por permitirme participar en este proyecto y en muchas actividades más como parte de mi crecimiento profesional.

A la Maestra Isaura por su enseñanza y dirección en este proyecto, por sus consejos y correcciones, por su apoyo, su comprensión y por la confianza que tuvo en mi desde el principio, pero sobre todo por su hermosa amistad.

A Lupita Urquizar y Adriana Ramírez de las que recibí gran apoyo y enseñanzas durante mi estancia en el Instituto de Ingeniería.



Capítulo 1. ÍNDICE.

Capítulo 1. ÍNDICE	1
Capítulo 2. RESUMEN	4
Capítulo 3. INTRODUCCIÓN	5
Capítulo 4. ANTECEDENTES	7
4.1. Plaguicidas.....	7
4.1.1. Definición de plaguicidas.....	7
4.1.2. Clasificación de los plaguicidas.....	8
4.1.3. Características de los plaguicidas.....	10
4.1.4. Contaminación del agua por plaguicidas.....	12
4.1.5. Importancia del análisis de plaguicidas.....	12
4.1.6. Legislación de plaguicidas.....	14
4.2. Fenoles.....	16
4.2.1. Definición de fenoles.....	16
4.2.2. Clasificación de los fenoles.....	17
4.2.3. Características de los fenoles.....	18
4.2.4. Contaminación del agua por fenoles.....	18
4.2.5. Importancia del análisis de fenoles.....	20
4.2.6. Legislación de fenoles.....	21
4.3. Fundamentos de cromatografía de Gases.....	22
4.4. Preparación de muestras.....	26
4.4.1. Microextracción en Fase Sólida (SPME).....	27
4.5 Descripción de la zona de estudio.....	30
4.5.1. Clima.....	31
4.5.2. Hidrografía.....	31
4.5.3. Uso del suelo.....	33



4.5.4. Actividades económicas.....	33
Capítulo 5. HIPÓTESIS.....	36
Capítulo 6. OBJETIVOS.....	37
Capítulo 7. JUSTIFICACIÓN.....	38
Capítulo 8. METODOLOGÍA.....	40
8.1. Recorridos de Campo.....	40
8.2. Muestreo.....	40
8.3. Preparación de los estándares, optimización de técnicas analíticas y control de calidad de las muestras (extracción y detección).....	41
8.3.1. Plaguicidas.....	43
8.3.2. Fenoles.....	44
8.4. Extracción de los analitos a partir de muestras ambientales mediante Microextracción en Fase Sólida.....	44
8.4.1. IN-SPME para la extracción de plaguicidas.....	44
8.4.2. IN-SPME para la extracción de fenoles.....	45
8.5. Condiciones cromatográficas para la cuantificación de los analitos.....	45
8.5.1. CG-EM para la identificación y cuantificación de plaguicidas.....	45
8.5.2. CG-EM para la identificación y cuantificación de fenoles.....	46
8.6. Evaluación de resultados.....	47
8.5.1. Análisis cualitativo.....	47
8.5.3. Análisis cuantitativo.....	48
Capítulo 9. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	49
9.1. Recorridos de Campo.....	49
9.2. Muestreo.....	52
9.3. Preparación de los estándares, optimización de técnicas analíticas y control de calidad de las muestras (extracción y detección).....	54
9.3.1. Plaguicidas.....	55
9.3.2. Fenoles.....	61



9.4. Extracción de los analitos a partir de muestras ambientales mediante Microextracción en Fase Sólida	67
9.4.1. IN-SPME para la extracción de plaguicidas.....	67
9.4.2. IN-SPME para la extracción de fenoles.....	70
Capítulo 10.CONCLUSIONES.....	71
Capítulo 11.RECOMENDACIONES.....	73
Capítulo 12.BIBLIOGRAFÍA.....	74
Capítulo 13. ANEXO.....	80



Capítulo 2.RESUMEN

Se realizó la evaluación de compuestos orgánicos volátiles (plaguicidas organoclorados y compuestos fenólicos) en el agua superficial y residual del río Magdalena, durante el periodo de estiaje, (enero-abril de 2008).

El método utilizado para el análisis de plaguicidas y fenoles fue la microextracción en fase sólida (Solid Phase Micro Extraction, SPME por sus siglas en inglés) acoplado a cromatografía de gases/espectrometría de masas. Éste presentó una linealidad en intervalos de concentración de 0.5 a 10 µg/L y coeficientes de correlación (r^2) de 0.8894 a 0.9996 para los plaguicidas; mientras que el intervalo de concentración de 5 a 50µg/L y coeficientes de correlación de 0.9241 a 0.9991 fue para los fenoles.

Se analizaron muestras en 19 puntos es el cauce del río Magdalena, cada una de las muestras tomadas se examinó por triplicado tanto para evaluar el contenido de plaguicidas como de fenoles, de los cuales no se encontró la presencia de estos últimos pero si de algunos plaguicidas organoclorados como el 4,4'-DDE, 4,4'-DDD, endrin, el α -BHC, β -BHC y el δ -BHC.



Capítulo 3. INTRODUCCIÓN

La creciente actividad industrial desarrollada en los últimos 50 años en el Valle de México, ha traído consigo una serie de problemas ambientales que sobrepasaron la capacidad de restauración natural, afectando cuerpos de agua, suelo y aire. En el caso particular del agua, esta incapacidad provocó que sólo sobreviviera el río Magdalena.

Este río nace en el territorio de la Delegación Cuajimalpa, atraviesa en su mayor parte por la Delegación Magdalena Contreras y se alimenta por un gran número de manantiales (Gaceta Oficial del Distrito Federal, 28 de enero de 2005). El agua del río Magdalena ha servido como fuente de abastecimiento de agua potable desde tiempos inmemoriales y actualmente más de 150 000 habitantes se ven beneficiados por ella. Sin embargo, el río Magdalena también se ha visto afectado por la presencia de asentamientos regulares e irregulares al margen del río que han afectado el hábitat natural así como la calidad del agua en el mismo.

La presente tesis forma parte de investigaciones que se incluyen en el programa de rescate del río Magdalena, realizadas en el Instituto de Ingeniería. En el desarrollo del trabajo de tesis se realizó un recorrido de reconocimiento del área de estudio, desde el nacimiento del río hasta su entubamiento. Posteriormente se eligieron los sitios, la periodicidad y la realización de los muestreos.

El trabajo experimental consistió en la evaluación de la calidad del agua superficial, a lo largo del río, a través del estudio de parámetros analíticos. Particularmente se determinó la presencia de plaguicidas y fenoles en los diferentes sitios de estudio.

Para extraer los plaguicidas y fenoles se utilizó una técnica innovadora, rápida, barata, ecológica y muy sensible llamada micro-extracción en fase sólida. La determinación e identificación de plaguicidas y fenoles se llevó al cabo mediante el análisis por Cromatografía de Gases/Espectrometría de Masas.

Los resultados mostraron la presencia de plaguicidas organoclorados en el río Magdalena y no se detectaron compuestos fenólicos ni en el agua superficial ni en la residual. Los



resultados obtenidos exponen la importancia de la aplicación del Plan Maestro para la restauración del río Magdalena y sobre todo, para que en éste se incluya el análisis de plaguicidas.



Capítulo 4. ANTECEDENTES

4.1. Plaguicidas

4.1.1. Definición de plaguicidas

El hombre ha mantenido una lucha constante con aquellos seres vivos que, en forma de plagas, han afectado la producción de los alimentos causando enfermedades en el ganado, las plantas cultivadas y la población. Las primeras citas al uso de plaguicidas como instrumento de control datan del año 900 a. de C. y hacen referencia al uso del azufre en tratamientos contra insectos.

En el siglo XVII aparece en el mercado el primer insecticida natural, la nicotina, un alcaloide obtenido de las hojas de tabaco y en 1850 la rotenona extraída de las raíces de la planta derris, y el pireto, de las cabezuelas del crisantemo. No obstante, es a partir de 1939, con el descubrimiento por parte de Müller de las propiedades del dicloro-difenil-tricloro etano (DDT), cuando comienza una nueva etapa en el campo del control de plagas en general y en particular, en la salud pública. (Frutos, 1994).

Según la Organización para la Alimentación y la Agricultura (Food and Agriculture organization, FAO por sus siglas en inglés) y la Organización Mundial de la Salud (OMS) un plaguicida se define como “cualquier sustancia o mezcla de sustancias destinadas a prevenir o controlar especies de plantas o animales indeseables, abarcando también cualquier sustancia o mezcla de sustancias destinadas a ser utilizadas como reguladoras del crecimiento vegetal, como defoliantes o como desecantes” (Frutos, 1994).

Sin embargo, de este grupo se excluyen los medicamentos y productos farmacéuticos, que se emplean para combatir parásitos externos. Dentro de este grupo, se consideran plaguicidas, atendiendo a su función, los insecticidas, los acaricidas, los molusquicidas, los herbicidas, los repelentes, los atrayentes, etc.



4.1.2. Clasificación de los plaguicidas

Los plaguicidas se clasifican en tres formas diferentes: por su ruta de ingreso para ejercer su acción letal, por su blanco de acción y por sus características fisicoquímicas. De acuerdo a su ruta de ingreso o camino para ejercer su acción letal se pueden clasificar en:

- De ingestión. Aquellos que precisan ser ingeridos (por ejemplo, los arseniatos) para ejercer los efectos letales.
- De contacto. Basta con que los organismos entren en contacto con el producto para que lo absorban y ejerza su acción tóxica (por ejemplo el DDT y otros clorados, muchos fosfóricos y carbámicos).
- Por inhalación. Los vapores del producto producen su acción por inhalación al alcanzar a la plaga (por ej. Lindano).
- Sistémicos. Aquellos que actúan sobre la plaga a través de su absorción por el huésped parasitado (tejidos animales).

Por su blanco de acción los plaguicidas se clasifican en la forma mostrada en el cuadro 4.1

Cuadro 4.1 Clasificación de los plaguicidas según su blanco de acción.

<i>Plaguicida</i>	<i>Blanco de acción</i>
Insecticida	Insectos
Fungicida	Hongos
Molusquicida	Moluscos
Ovicida	Huevecillos
Herbicida	Maleza
Acaricida	Ácaros
Rodenticida	Roedores
Nematicida	Nematodos

Fuente: <http://www.semarnat.gob.mx/>

Atendiendo a los criterios fisicoquímicos se pueden clasificar en nueve grandes grupos; por su amplia difusión destacan especialmente: los plaguicidas organoclorados, los carbamatos, los compuestos órgano fosforados y los piretoides. (Ver cuadro 4.2) (Frutos, 1994).



Cuadro 4.2 Clasificación Físicoquímica de los plaguicidas.

<i>Grupo</i>	<i>Plaguicidas</i>	
1. Organoclorados	Derivados del hexaclorociclopentadieno	Aldrin
	Derivados del 2,2-difeniletano	DDT
	Derivados del ciclohexano	Lindano
	Esteres fosfóricos	
	Ortofosfatos	Diclorvos
	Pirofosfatos	TEPP
	Esteres tiofosforicos	
	Fosfotionato	Fenotrotion
	Fosfotiolatos	Metasistox
2. Organofosforados	Esteres ditiofosforicos	Malation
	Amidas de acido ortofosforicos	Crutomato
	Fosfonatos	Triclorfon
3. Carbamatos	N-metil carbamatos	Carbaril
	N-N dimetil carbamatos	Dimetan
4. Derivados arsenicales	Arseniato de plomo, de calcio	
5. Compuestos de fluor	Fluoruro sódico, Fluorsilicato de bario	
6. Dinitrofenoles	DNOC	
7. Tiocianatos orgánicos	Lethane, Thanine	
8. Fumigantes	Bromuro de metilo, cloropicina	
9. Insecticidas naturales	Nicotina, piretrinas	

Fuente: Frutos, 1994.

Entre estos criterios los plaguicidas también se pueden clasificar por su persistencia, que se define como la capacidad de retener sus características físicas, químicas y funcionales en el medio en el cual son transportados o distribuidos, durante un período limitado después de su emisión. Los plaguicidas que persisten más tiempo en el ambiente, tienen mayor probabilidad de interactuar con los diversos elementos que conforman los ecosistemas como se muestra en el cuadro 4.3 (CICOPLAFEST, 1998).

Cuadro 4.3 Clasificación de los plaguicidas de acuerdo a su persistencia.

<i>Persistencia</i>	<i>Tiempo</i>
Ligeramente persistente	Menor de 4 semanas
Poco persistente	De 4 a 26 semanas
Moderadamente persistente	De 27 a 52 semanas
Altamente persistente	De 1 a 20 años
Permanentes	Mayor de 20 años

Fuente: Catálogo Oficial de Plaguicidas, CICOPLAFEST, 1998.



4.1.3. Características de los plaguicidas

Derivados clorados

Se caracterizan por poseer uno o varios átomos de cloro en su estructura química, son compuestos poco solubles en agua y poco volátiles. Su alta persistencia se debe a su difícil descomposición y fácil integración a los niveles tróficos mediante su absorción por la piel el tubo digestivo o el aparato respiratorio; también se acumulan en el tejido graso y se eliminan mediante el riñón (Smith y Helmick, 1993).

Como un punto de partida de la nueva era de los plaguicidas de síntesis orgánica se encuentra el DDT; este compuesto es el más permanente de todos los insecticidas comúnmente usados, debido a su insolubilidad en agua, a su baja presión de vapor y su resistencia a la luz y la oxidación. Es un insecticida de acción prolongada, estable en la mayoría de las condiciones ambientales y con metabolitos resistentes a la acción microbiana. Se le considera como el más importante de los plaguicidas, que en 1994, detuvo la epidemia de tifo en Nápoles y que eliminó de la isla de Cerdeña a los mosquitos transmisores de la malaria (Jiménez, 2001).

El DDT puede acumularse en los peces en cantidades 10000 veces superiores a las presentes en el agua circundante. A pesar de que está prohibido en algunos países, en los tropicales aún se emplea no sólo en la agricultura, sino también en la lucha anti vectorial. En México es de uso restringido. Es carcinógeno (Jiménez, 2001).

El heptacloro es un insecticida de amplio espectro, su uso se ha prohibido y restringido en muchos países. En la actualidad se usa contra termitas, es bastante persistente en el suelo donde se transforma principalmente en su epóxido; ambos se han encontrado en agua para beber en concentraciones de nanogramos por litro. Se ha demostrado actividad teratogénica, mutagénica y carcinogénica en animales (Jiménez, 2001).

El lindano (hexaclorociclohexano HCH) es utilizado desde hace mucho tiempo. La principal fuente de su contaminación se debe a la aplicación directa para el control de mosquitos, seguido de su empleo en actividades agrícolas, forestales y, en menor grado, el vertido de descargas industriales (Jiménez, 2001).



Derivados Fosfóricos

Un poco después, los compuestos organofosforados aparecieron en el mercado, y ahora constituyen una clase de insecticidas muy importante y numerosa. Estos plaguicidas no son persistentes, se hidrolizan con mucha facilidad y no dejan residuos significativos ni tampoco de larga duración. Además de que combaten una serie de plagas contra las que los derivados clorados son poco eficaces y han encontrado una amplia aplicación en tratamientos locales para proteger animales en sitios ganaderos o en almacenes; también se emplean en el control de tratamientos de plagas urbanas, por ejemplo el malation con el que se ha formulado lociones contra las piojos (Frutos, 1994).

Derivados Carbámicos

Estos compuestos suelen presentar una mayor persistencia que los derivados fosfóricos, y su acción sobre las plagas suele ser más diversa que otros grupos insecticidas. Tienen a descomponerse con rapidez en el medio ambiente. Su toxicidad varía de sumamente tóxica a relativamente no tóxica (Smith y Helmick, 1993).

Piretroides

La actividad insecticida de las piretrinas naturales extraídas de la flor de pelitre (*Chrysanthemum cinaerifolium*) es conocida desde hace mucho tiempo, pero los insecticidas a base de su extracto fueron comercializados a partir de los años sesentas. Estas poseen un gran efecto sobre moscas y mosquitos. Se utilizan mucho en el control de plagas urbanas como insecticidas ambientales y domésticos, sin embargo, en agricultura han tenido poca aplicación, debido a su rápida degradación por la luz y el calor (Frutos, 1994).

Otros plaguicidas

A demás de la amplia gama de plaguicidas que han utilizado desde hace mucho tiempo, hay otros productos para el control de organismos y plantas perjudiciales o indeseables como los molusquicidas, rodenticidas y herbicidas. Estos últimos, son selectivos a cultivos, tienen una aplicación muy concreta y propiamente agrícola y son principalmente utilizados en el tratamiento de terrenos urbanos donde deben destruir toda la mala hierba existente.



4.1.4. Contaminación del agua por plaguicidas

La contaminación del agua por plaguicidas ocurre de dos maneras; de forma directa por aplicaciones dirigidas al control de larvas en el curso del agua (larvicidas), o de manera indirecta, por arrastre aéreo o por existencia de lixiviados en el entorno, esta actividad pone en peligro la existencia de la fauna acuícola, especialmente de la ictiofauna.

Cuando se aplican sufren procesos de degradación y transformación parciales o totales, que conducen a la formación de nuevos productos. Durante su aplicación se produce un depósito que es eliminado progresivamente, con mayor o menor rapidez, en función de factores tales como la tasa de crecimiento vegetal, condiciones ambientales (lluvia, viento, humedad), propiedades fisicoquímicas del plaguicida (volatilización y solubilización) y degradación química. Los compuestos organoclorados pueden depositarse como sedimento en los ríos contaminados a la cadena alimentaria acuícola (Frutos, 1994).

Aunque los plaguicidas han ayudado a la humanidad en el control de plagas, también han causado un gran número de alteraciones, como son el cáncer, mutaciones y abortos espontáneos. Los plaguicidas y productos químicos agrícolas no son constituyentes comunes de las fuentes puntuales de contaminación, sino que se incorporan como consecuencia de escurrimientos de parques, campos agrícolas y tierras abandonadas. Las concentraciones de estos productos químicos pueden dar como resultado la muerte de peces, contaminación de carne de pescado y el deterioro del suministro de agua (Jiménez, 2001).

4.1.5. Importancia del análisis de plaguicidas

El uso indiscriminado de los plaguicidas puede provocar alteraciones ecológicas aún no determinadas. Su difusión hacia los sistemas ambientales (acuático, terrestre, y aéreo), su capacidad para acumularse (organoclorados) a lo largo de la cadena trófica unido a la toxicidad de cada compuesto, constituyen los principales peligros que conlleva el uso de estas sustancias químicas para el medio ambiente y la salud humana.



Estos productos son muy activos por su naturaleza química y son capaces de actuar no sólo sobre las plagas para lo que son utilizados, sino también de actuar adversamente sobre el ser humano. Su acción puede ser:

1. Por contacto directo ya sea por ingestión o por inhalación. Esto se da principalmente en la población que manipula habitualmente estas sustancias ya sea en la fabricación, comercialización y/o aplicación.
2. De forma indirecta, por difusión ambiental y en la cadena alimentaria.

En los plaguicidas organofosforados y los carbamatos, presentan básicamente inconvenientes de toxicidad aguda lo que obliga a una manipulación controlada con adecuadas medidas de protección; sin embargo no se han encontrado problemas a largo plazo ya que tienen una persistencia en el medio ambiente limitada. Aunado a esto el bajo costo y manejo sencillo han contribuido a una creciente demanda en el mercado (Frutos, 1996).

Los plaguicidas organoclorados representan un gran problema debido a su capacidad para acumularse en la cadena trófica. Su efecto persiste a mediano y largo plazo debido a que las especies carnívoras almacenan residuos en el organismo a causa del alimento consumido por los herbívoros que, a su vez, los han concentrado a partir de la biomasa vegetal ingerida. La intoxicación aguda en humanos se caracteriza por náuseas, vómito, dolor gástrico y manifestaciones neurológicas que incluyen dolor de cabeza temblor y mareos (Jiménez, 2001) (ver cuadro 4.4).

Cuadro 4.4 Mecanismos de acción tóxica de los plaguicidas en humanos.

Compuestos arsenicales	Bloquean las enzimas oxidasas y fosfatasas. Irritación cutánea.
Compuestos fluorados	Dilatación del sistema cardiovascular. Reaccionan con el ácido clorhídrico, liberando ácido fluorhídrico en el estómago.
Compuestos dinitro	Incremento del metabolismo basal, glucogenólisis aeróbica. Y disminución del glucógeno hepático y muscular.
Organoclorados	Sustancias liposolubles: se acumulan en el tejido adiposo, actuando en el hígado, el corazón y el cerebro.
Organofosforados	Fosforilación de enzimas de la sangre y tejidos (acetilcolinesterasas) por lo que la acetil colina se acumula en la sinapsis del sistema nervioso.
Carbamatos	Inhibe la acetilcolinesterasa.

Fuente: Frutos, 1994.



El Centro Internacional de Investigaciones del Cáncer (IARC) continúa estudiando, dentro del programa *Evaluation of carcinogenesis risk to human*, la acción tóxica irreversible de plaguicidas que ha considerado como potenciales cancerígenos para el ser humano, entre ellos el DDT, el hexaclorobenceno, el nitrofen entre otros, debido a que en pruebas de capacidad de mutación se ha comprobado que al menos cien plaguicidas tienen efectos mutágenos y representan un riesgo potencial para la salud de las personas.

Dado el riesgo a la salud humana que esto implica, la OMS ha recomendado la siguiente clasificación de los plaguicidas según su toxicidad.

Cuadro 4.5 Valores que indican la categoría toxicológica de plaguicidas en humanos.

<i>Categoría</i>	<i>Tipo toxicológico</i>	<i>DL₅₀ en mg/kg de masa corporal</i>
Extremadamente tóxico	I	< 5.0
Altamente tóxico	II	5.0-50.0
Moderadamente tóxico	III	50.0-500.0
Ligeramente tóxico	IV	> 500.0

Fuente: Catálogo Cicoplafest, 1998.

4.1.6. Legislación de plaguicidas

Con motivo de una lucha global contra aquellos Contaminantes Orgánicos Persistentes (COPs) que amenazan la salud humana y el medio ambiente se llevó al cabo una convención internacional, donde se aceptó el Convenio de Estocolmo sobre Contaminantes Orgánicos Persistentes. El 23 de mayo de 2001, México firmó el Convenio durante el desarrollo de la Conferencia de Plenipotenciarios en Suecia, tras sostener reuniones con representantes de diversos sectores de la sociedad mexicana y acordar la conveniencia de su firma (Secretaría de la Convención de Estocolmo, 2008). Este convenio entró en vigor el 17 de mayo de 2004. En él se establecen medidas para eliminar la producción y uso de sustancias químicas tóxicas, persistentes y bioacumulables en los organismos.

Los COP's son mezclas y compuestos químicos a base de carbono, principalmente productos y subproductos de la actividad industrial, de origen relativamente reciente, entre los que se incluyen compuestos como los policlorobifenilos (PCBs), plaguicidas como el



DDT y sustancias tóxicas como las dioxinas (Secretaría de la Convención de Estocolmo, 2008).

Como parte del Convenio México adoptó el Plan Nacional de Implementación del Convenio de Estocolmo, el cual se emitió en octubre de 2007. La Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT) es responsable de coordinar las acciones para elaborar el Plan y ejecutarlo.

La Comisión Intersecretarial para el Control del Proceso y Uso de Plaguicidas, Fertilizantes y Sustancias Tóxicas (CICOPLAFEST) se limita a controlar y normalizar la comercialización de estos productos con la finalidad de evitar que la aplicación indiscriminada ocasione daños al ambiente y a la salud del hombre (Jiménez, 2001).

La CICOPLAFEST tiene como integrantes a la Secretaría de Agricultura, Ganadería, Desarrollo Rural, Pesca y Alimentación (SAGARPA), Secretaría de Salud (SSA), Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT) y la Secretaría de Economía (SE). Dentro de sus estrategias facilita el cumplimiento de la Ley Federal sobre Metrología y Normalización en relación con la emisión de Normas Oficiales Mexicanas que integren los contenidos básicos de las Normas Técnicas en materia de sustancias químicas. Sus acciones se apoyan en la Ley General de Salud, la Ley Federal de Sanidad Vegetal para el manejo adecuado de plaguicidas y fertilizantes en la agricultura y medidas fitosanitarias, así como la Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente (Sagarpa, 2008).

La CICOPLAFEST elaboró la lista de plaguicidas prohibidos y restringidos en México (cuadros 4.6 y 4.7 respectivamente), conforme al Diario Oficial de la Federación. En el cuadro 4.6 se mencionan los plaguicidas cuya importación, fabricación, formulación, comercialización y uso han sido prohibidos en México conforme al Diario Oficial de la Federación del 3 de enero de 1991. En el cuadro 4.7 se muestran los plaguicidas que aún están autorizados pero cuyo uso ha sido restringido según el catálogo oficial de plaguicidas publicado en el Diario Oficial de la Federación el 19 de agosto de 1991.



Cuadro 4.6 Plaguicidas prohibidos en México.

<i>Plaguicidas Prohibidos</i>	
Acetato o propionato de fenil	Endrin
Mercurio	Erbon
Acido 2,4,5-T	Formotion
Aldrin	Fluoroacetato de sodio (1080)
Cianofos	Fumisel
Cloranil	Kepone/Clordecone
DBCP	Mirex/Monuron
Dialifor	Nitrofen
Dieldrina	Schradan
Dinoseb	Triamifos

Fuente: Instituto Nacional de Ecología, www.ine.gob.mx

Cuadro 4.7 Plaguicidas restringidos en México.

<i>Plaguicidas Restringidos</i>	
DDT	Metoxicloro
BHC	Mevinfos
Aldicarb	Paraquat
Dicofol	Pentaclorofenol
Forato	Quintozeno
Lindano	

Fuente: Instituto Nacional de Ecología, www.ine.gob.mx

4.2 Fenoles

4.2.1. Definición de fenoles

A los compuestos con un –OH unido a un anillo bencénico se les conoce como fenoles. Históricamente, a principios de 1914 la Primera Guerra Mundial fomentó la preparación industrial de grandes cantidades de fenol sintético, éste se necesitó como materia prima para fabricar ácido pícrico (2,4,6-trinitrofenol). Actualmente, se fabrican más de 2 millones de toneladas de fenol al año en Estados Unidos en producción de resina de baquelita y en adhesivos para sujetar la madera laminada. El fenol también es la materia prima para la síntesis de los fenoles clorados y para los conservadores de alimentos Hidroxitolueno Butilado e Hidroxianisolbutilado (BTH y BHA respectivamente por sus siglas en inglés) (Mc Murry, 2008).



4.2.2. Clasificación de los fenoles

El fenol y sus derivados halogenados son importantes productos industriales y naturales. Fuentes naturales incluyen: la madera de pino, la orina de los herbívoros como fenol sulfato y alquitrán de hulla (Bruit, 2001). Sólo el 4% son producidos naturalmente y el 96% restante son de origen sintético. Así pues los compuestos fenólicos se clasifican según su origen:

Fenoles naturales

Son un grupo de sustancias químicas orgánicas de importancia biológica, se encuentran formando parte de algunas estructuras celulares de las plantas y árboles, mientras que otros se forman como productos del metabolismo celular (metabolitos secundarios, entre ellos flavones y flavonoles) o bien son producidos por algunos vegetales como compuestos bactericidas (Torres, 2002).

Fenoles sintéticos

Los fenoles sintéticos son todos aquellos fabricados por el hombre o liberados como resultado de las diversas actividades industriales. En los Estados Unidos aproximadamente el 2% del total de la producción de compuestos químicos orgánicos son fenoles y constituyen una materia prima clave en diversas industrias. Entre los compuestos fenólicos sintéticos está el hidroxibenceno, el cual es una sustancia cristalizada, incolora, de olor característico. Es cáustico (corrosivo) y tóxico, y se emplea como desinfectante.

Entre los fenoles sintéticos, los más comunes son los clorofenoles, cuya toxicidad y persistencia en el ambiente es alta; dentro de esta categoría se encuentran el pentaclorofenol (PCP) y el tetraclorofenol (TCP) utilizados ambos en la preparación de plaguicidas (fungicidas y herbicidas), en la industria de la pulpa del papel y como en conservadores de la madera. Estos fenoles también se forman durante los procesos de desinfección de las aguas residuales (Torres, 2002).

Otros fenoles sintéticos incluyen el p-nonilfenol (PNP) que es una mezcla de alquilfenoles que se usa para producir surfactantes aniónicos en la industria de los detergentes.



4.2.3. Características de los fenoles

Los compuestos fenólicos se caracterizan por tener un núcleo aromático unido a un grupo hidroxilo, bajo esta definición quedan incluidos el fenol, los fenoles di y trihidricos, los ácidos hidrobenczoicos, nitrofenoles, clorofenoles, aminofenoles, metoxifenoles, fenoxifenoles, alquilfenoles y algunos productos resultantes de la degradación de los plaguicidas. Las propiedades de cada compuesto fenólico dependen de la naturaleza de los grupos funcionales sustituidos en el anillo bencénico (Torres, 2002). En el cuadro 4.8 se describen los usos de los compuestos fenólicos mas utilizados por el hombre.

4.2.4. Contaminación del agua por fenoles

Las rutas de entrada de los compuestos fenólicos a los ecosistemas acuáticos está dada por las descargas domesticas, industriales o por procesos naturales; donde los compuestos fenólicos pueden diluirse, foto-oxidarse, ser absorbidos por los organismos (algas, moluscos y peces), sufrir una descomposición microbiana o acumularse en los sedimentos (Torres, 2002).

La contaminación del medio marino por fenoles es causada principalmente por la descarga de aguas residuales más que por la degradación natural de la materia orgánica. Destacan entre éstas las aguas industriales procedentes del procesamiento del carbón, refinerías, productos de celulosa y madereras, tintóreas y la manufactura de plaguicidas plásticos y resinas; aún si las aguas de desecho industriales son tratadas por medio de una cloración se forman otros fenoles como el clorofenol, di y triclorofenol (Torres, 2002).

Una vez que los compuestos fenólicos se localizan en el agua se pueden diluir con la misma o dispersarse en función de la fuerza y dirección de las corrientes existentes en el ambiente marino; de igual forma son susceptibles de experimentar cerca de la superficie acuática un proceso de fotoxidación, que comprende la hidroxilación del anillo, su condensación y dimerización y, por último, una eliminación foto inducida (Torres, 2002). Aunado a esto los fenoles pueden adsorberse a las partículas suspendidas y precipitarse posteriormente. Por lo tanto, los compuestos fenólicos en los ecosistemas marinos pueden estar tanto en la columna de agua como en el sedimento (Torres, 2002).



Cuadro 4.8 Usos de los fenoles.

<i>Compuesto</i>	<i>Uso/fuente</i>	<i>Comentarios</i>
2,4,6- triclorofenol	Se usa para producir 2,3,4,6-tetrafenol y pentaclorofenol. Es germicida, bactericida, conservador de madera y defoliante.	
2,4-diclorofenol	En síntesis orgánica es un intermediario frecuente.	
2,4-dimetilfenol y 2,4-xilenol	Se usa en la producción de antioxidantes fenólicos, desinfectantes, solventes, fármacos, insecticidas, fungicidas, plastificantes, óxido de polifenilo, lubricantes y gasolina.	
2,4-dinitrofenol	Se usa en la obtención de colorantes, especialmente colores de azufre, ácido pícrico y ácido picrámico. En la conservación de tablonos y en la fabricación del revelador fotográfico amidol.	
2-clorofenol	Se usa en síntesis orgánica para la obtención de colorantes.	
2-nitrofenol	Se usa en síntesis orgánica y en la elaboración de plaguicidas.	
4,6-dinitro-o-cresol	Es ampliamente utilizado en la agricultura como herbicida y plaguicida. En la Industria de colorantes.	No se produce en los Estados Unidos.
4-nitrofenol	Se usa en la síntesis de materia colorante y plaguicidas.	
fenol	Se usa en la fabricación de explosivos, fertilizantes, pinturas, removedores de pinturas, caucho, asbesto, conservador de madera, resinas sintéticas, textiles, drogas, fármacos, perfumes, baquelita y otros plásticos. Es desinfectante de petróleo, piel, papel, jabón, juguetes y agricultura.	La concentración de fenol en agua potable no debe exceder de 300 mg/L.
p-cloro-m-cresol	Se usa como un germicida externo y conservador de pinturas, tintes, textiles, pieles y cosméticos.	No existen criterios.
Pentaclorofenol	Es comercialmente producido como bactericida, herbicida, molusquicida y fungicida. Su uso principal es para conservar la madera y sus derivados.	No tiene uso autorizado en México como plaguicida.

Fuente: Jiménez, 2001.

La forma en que los compuestos fenólicos actúan en los ecosistemas marinos abarca también su absorción por diversos organismos; o bien, al acumularse en los sedimentos pueden estar sujetos a los procesos de degradación efectuados por los microorganismos presentes en el sistema ya que los organismos acuáticos acumulan los compuestos fenólicos cuando hay una administración continua de estos al medio (Torres, 2002).



Además de su efecto sobre los organismos, los fenoles representan un problema estético para el ambiente acuático ya que alteran las características de sabor y olor, particularmente los diclorofenoles que se forman durante el tratamiento de las aguas residuales. Una concentración de 28µg/L de fenol desarrolla un olor intenso y un color que va desde tonalidades amarillas hasta cafés; con el objetivo de evitar los problemas estéticos provocados por las descargas de aguas negras con altos contenidos de fenoles, la EPA estableció un reglamento donde fija los límites permisibles para la descarga de aguas residuales (Torres, 2002); en el cuadro 4.9 se describen los criterios de calidad de estas aguas.

Cuadro 4.9 Criterios de calidad del agua para compuestos fenólicos de acuerdo a la EPA.

<i>Compuesto</i>	<i>Bases</i>	<i>Criterio (mg/L)</i>
Fenol	Para prevenir olores y sabor en el agua y vida acuática.	0.05
2-clorofenol	Para prevenir el manchado.	0.01
2,4- diclorofenol	Para prevenir el manchado.	0.02
3-clorofenol	Para prevenir el manchado.	4.00
4-clorofenol	Para prevenir el manchado.	1.00
diclorofenoles	Para prevenir el manchado.	0.02
triclorofenoles	Para prevenir el manchado.	0.4
tetraclorofenoles	Para prevenir el manchado.	1.00
monoclorocresoles	Para prevenir el manchado.	0.1
diclorocresoles	Para prevenir el manchado.	0.02
triclorocresoles	Para prevenir el manchado.	0.4
tetraclorocresoles	Para prevenir el manchado.	1.00
pentaclorofenol	Protección de la vida acuática.	0.50
2,4-dimetilfenol	Prevenir olores, carcinógeno.	28.00
4-nitrofenol	Protección de la vida acuática.	100.00
3-nitrofenol	Protección de la vida acuática.	500.00
2-nitrofenol	Protección de la vida acuática.	250.00
2,4-dinitrofenol	Protección de la vida acuática.	10.00
4,6-dinitro-o-cresol	Protección de la vida acuática.	3.00
Otros dinitro cresoles	Protección de la vida acuática.	3.00
Dinitrofenoles	Protección de la vida acuática.	3.00
Trinitrofenoles	Protección de la vida acuática.	3.00
Tetranitrofenoles	Protección de la vida acuática.	3.00

Fuente: Torres, 2002.

4.2.5. Importancia del análisis de fenoles

El uso del fenol se ha generalizado en la producción de resinas sintéticas, tintes, productos farmacéuticos, plaguicidas, agentes curtientes sintéticos, perfumes, aceites lubricantes y disolventes; actualmente no se conocen fuentes naturales de fenoles halogenados que compitan con los aportes antropogénicos de los fenoles. Debido a sus



grandes índices de producción y uso, los fenoles y diversos derivados halogenados son ampliamente investigados en muestras ambientales, en particular en los sistemas acuáticos (OMS, 1994).

El grupo de clorofenoles se utiliza como biocidas de amplio espectro en todo el mundo, los productos de residuo se encuentran presentes en el medio ambiente y por esta razón es importante vigilar estos compuestos en el agua potable. La mayoría de las personas pueden verse expuestas a bajos niveles de clorofenoles en agua potable clorada. Los clorofenoles están presentes en agua potable como resultado de la cloración de los fenoles, como subproductos de la reacción de hipoclorito con ácidos fenólicos, como los biocidas o compuestos de degradación de los fenoxi-herbicidas (Simoes, 2007).

Según la literatura, los clorofenoles más representativos en aguas tratadas son el 2-clorofenol, el 2,4-diclorofenol y el 2,4,6-triclorofenol. Estos compuestos pueden ser un problema de salud pública debido a sus efectos carcinógenos que dependen del grado de cloración de los anillos fenólicos; aunque en niveles de concentración consideras no tóxicas, es evidente su influencia en las características organolépticas del agua. (OMS, 1993).

4.2.6. Legislación de fenoles

Los fenoles y sus derivados fenólicos han sido incluidos en la lista de compuestos altamente contaminantes de la Unión Europea (European Union, EU por sus siglas en inglés) y la EPA (Mousavi, 2007).

Hasta 1971 las normas internacionales para el agua potable de la Organización Mundial de la Salud (OMS) no mencionaban a los clorofenoles. Inicialmente los Lineamientos para la calidad del agua potable (OMS, 1984) sugería que por razones organolépticas estos compuestos no debían estar presentes a una concentración mayor de 0.1 µg/L (y el contenido de fenoles totales en agua cruda clorada debía mantenerse debajo de 1µg/L). Posteriormente se recomendó una guía basada en valores de salud donde las concentraciones eran de 10 µg/L para el 2,4,6-triclorofenol aunque en la tercera edición ya tenían un valor máximo permitido de 0.2 mg/L (Simoes, 2007).



La Agencia para la Protección Ambiental (EPA, 2004) y la Organización Mundial para la Salud (OMS, 1993) ha clasificado a la mayoría de estos compuestos como contaminantes prioritarios. Sin embargo, la legislación Europea (Directiva 98/83/CE del consejo) no establece parámetros para este grupo de compuestos en agua de consumo humano. Recientemente, debido a la creciente preocupación con los disruptores endocrinos en el medio ambiente, algunos compuestos fenólicos fueron clasificados dentro de este grupo de sustancias (CEC, 1999, 2001) y esto conlleva un nivel adicional de preocupación en lo que ellos refiere (Simoes, 2007). La EPA recomienda que el nivel de fenol en aguas superficiales (lagos, arroyos) no exceda 3.5 mg/L para evitar consumir agua o peces contaminados.

Por todas estas razones agua cruda y tratada debe ser con frecuencia evaluada, y es importante desarrollar un método de análisis capaz de monitorear estos compuestos en ella.

4.3 Fundamentos de cromatografía de Gases

La cromatografía de gases/espectrometría de masas es una herramienta analítica muy útil para el análisis de compuestos orgánicos volátiles, tiene aplicaciones medioambientales en el análisis de numerosos contaminantes orgánicos del aire, el agua natural y el agua residual (Jiménez, 2001).

La cromatografía de gases se puede clasificar de dos formas: por el tipo de columnas utilizadas y por la fase estacionaria.

- En una columna empaquetada, la fase estacionaria está constituida por partículas empaquetadas dentro de una columna de acero inoxidable con un diámetro interno de 3 a 6 mm y una longitud de 0.5 a 5 m. En una columna capilar la fase estacionaria se encuentra sobre una superficie de vidrio de borosilicatos con un diámetro interno de 0.1 a 0.5 mm y una longitud de hasta 100m.
- La fase estacionaria puede consistir en varios sólidos porosos (cromatografía de gas-sólido), donde la retención de los analitos se debe al equilibrio proporcionado por la adsorción y desorción sobre la superficie del sólido. Otra opción es recubrir las partículas de la fase estacionaria con cierto número de líquidos con un alto



punto de ebullición (cromatografía de gas líquido). La separación de los analitos depende de las diferentes fracciones de tiempo en las que se mantienen disueltos en la fase estacionaria líquida (Rubinson, 2000).

Las partes integrantes de un cromatógrafo de gases son (ver figura 4.1):

1. Gas portador o gas acarreador
2. Inyector
3. Horno
4. Columna
5. Detector
6. Registrador

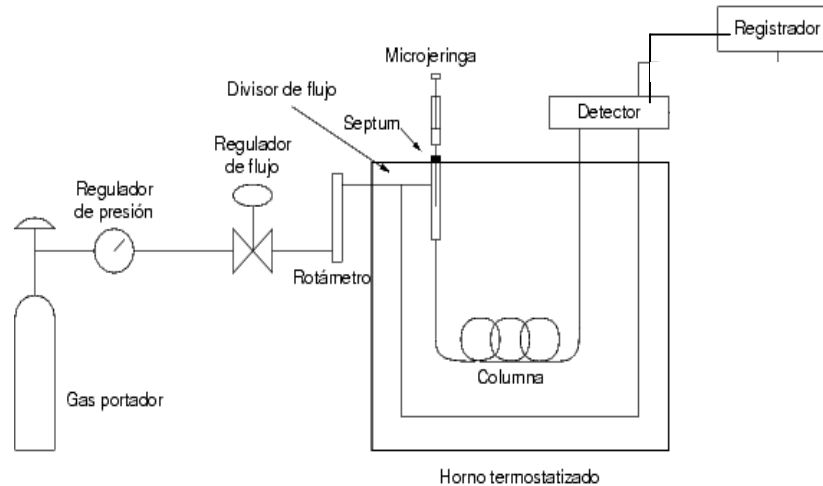


Figura 4.1 Cromatógrafo de Gases
Fuente: www.google.com

Gas portador o acarreador (Fase móvil)

Las fases móviles más frecuentes son He, Ar y N₂, ya que son químicamente inertes y libres de impurezas tanto para la muestra como para la fase estacionaria. (Harvey, 2002).

Inyector

Es un dispositivo donde la muestra es introducida a la columna, el puerto de inyección se calienta a temperatura lo suficientemente alta para conseguir una vaporización rápida de la mezcla sin causar degradación térmica. Las muestras se inyecta con una jeringa a



través de un sello de hule o silicón que se encuentra en el puerto de inyección (Yáñez, 2000).

Horno

Tiene como función controlar la temperatura de la columna por lo que cuenta con materiales aislante necesarios para llevar al cabo un calentamiento gradual según las necesidades del análisis. La temperatura óptima de la columna depende del punto de ebullición de la muestra y del grado de separación requerido (Harvey, 2002).

Columna

Es el lugar donde la fase estacionaria permanece físicamente retenida. Las muestras inyectadas en el gas acarreador interaccionan con la fase estacionaria y se establece un equilibrio de distribución de cada componente entre la fase gaseosa y la sólida. Al fluir el gas por la columna, cada compuesto de la muestra es retenido en la fase estacionaria de manera diferente provocando la separación de los analitos que, después de varios equilibrios de distribución, salen de la columna y llegan al detector en tiempos diferentes. (Mc Master, 1998).

Las columnas capilares se clasifican según se inmovilice la fase estacionaria:

- WCOT (Wall Coated Open Tube): cuando la fase estacionaria consiste en una película de material recubriendo la superficie interior de la columna.

Para aumentar la capacidad de la columna puede incrementarse la superficie situando material de empaquetamiento en la pared:

- SCOT (Support Coated Open Tube): Posee partículas de soporte en su pared, éstas son realmente las que se recubren con la fase líquida.
- PLOT (Porous Layer Open Tube): tiene una fina capa de polímero poroso depositado en una superficie interna (Rubinson, 2000).

Detector

Es un dispositivo colocado a la salida de la columna cromatográfica que produce una señal proporcional a la cantidad de materia que emerge de ésta. (Rubinson, 2000).



En condiciones ideales un detector debe tener las siguientes características:

- Límites de detección bajos
- Intervalos de temperatura comprendida desde la temperatura ambiente hasta al menos 400 ° C
- Alta fiabilidad y manejo sencillo
- Una respuesta lineal para una amplia gama de concentraciones de solutos,
- Capacidad para responder a todos los solutos
- Estabilidad y reproducibilidad
- Selectividad para una clase concreta de ellos y ausencia de sensibilidad frente a los cambios en la velocidad de flujo y la temperatura
- No destructivo de la muestra (Skoog, 2001).

Registrador: las señales del detector pasan a través de un amplificador o electrómetro que está conectado a un aparato automático que representa gráficamente la señal, de manera que cada producto aparece como un pico a cada determinado tiempo. El gráfico resultante es un cromatograma, que se emplea para determinar la identidad o concentración del componente, siempre y cuando se ocupe un estándar analizado bajo las mismas condiciones (Yáñez, 2000).

La cromatografía de gases a menudo se combina con otras técnicas selectivas como la espectroscopia. Los métodos resultantes se denominan métodos acoplados, que proporcionan una herramienta para identificación de los componentes de mezclas complejas, tal es el caso de la espectrometría de masas (CG/EM).

En el espectrómetro de masas los iones se generan por impacto de electrones o por ionización química, a partir de la muestra eluída y luego se mantienen en un campo de radiofrecuencia. A continuación los iones atrapados se expulsan hacia un detector multiplicador de electrones (Skoog, 2001).

Las tres partes básicas de un espectrómetro de masas son (ver figura 4.2):



- Fuente de ionización: es la zona donde se introducen las moléculas, se evaporan, se ionizan, y se aceleran.
- Analizador: se separan los iones de distintas masas, de modo que diferentes tipos de iones llegan al transductor a diferentes tiempos.
- Transductor/detector: amplifica la corriente de iones enviada por el analizador produciendo una señal de salida. La señal de salida de la corriente iónica frente al tiempo es impresa como la corriente iónica frente a la masa.

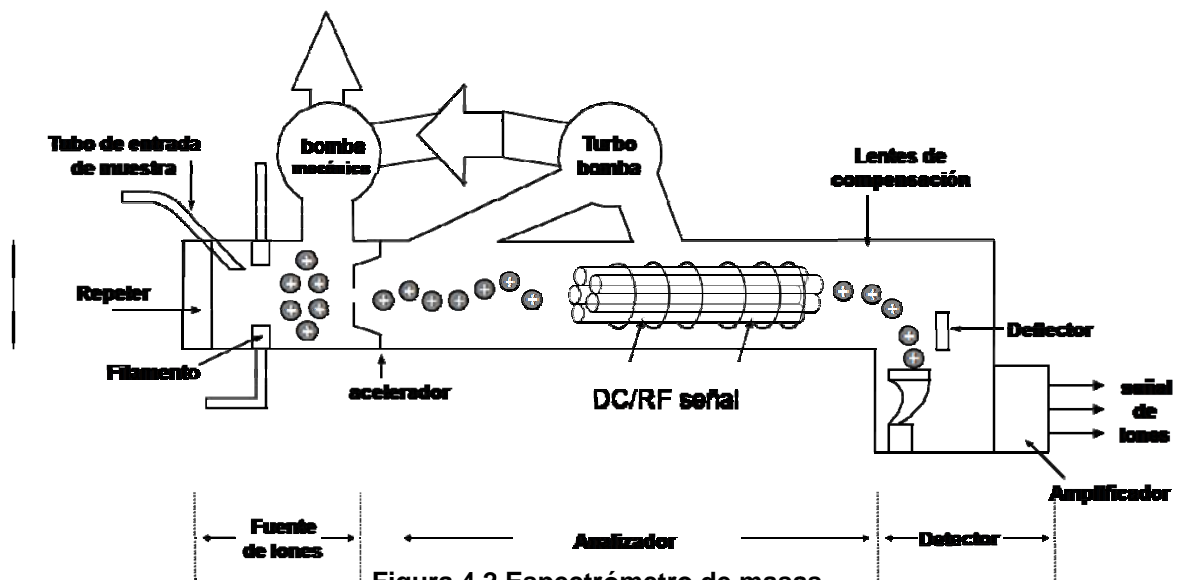


Figura 4.2 Espectrómetro de masas
Fuente: Yáñez, 2007.

4.4 Preparación de muestras

La cromatografía de gases puede utilizarse para separar analitos en matrices complejas. Sin embargo, no todas las matrices susceptibles en teoría de ser analizadas con CG pueden inyectarse directamente en el aparato.

Para desplazarse por la columna, los componentes de la muestra deben ser volátiles ya que los solutos de poca volatilidad pueden ser retenidos por la columna y continuar eluyendo en análisis posteriores provocando interferencias; por tanto para el análisis de muestras por cromatografía de gases se realiza una preparación previa a la inyección donde los compuestos de interés son extraídos de la matriz de origen.



En la preparación de las muestras podemos encontrar diferentes técnicas que, dependiendo de los compuestos analizar, el tipo de matriz y del material con que se cuenta en el laboratorio presentan diferentes ventajas.

Los métodos de extracción de muestras acuosas mayormente utilizados para el análisis de plaguicidas y fenoles son aquellas técnicas que dependen del uso de disolventes como son la extracción líquido-líquido (Liquid Liquid Extraction, LLE por sus siglas en inglés) y la extracción en fase sólida (Solid Phase Extraction, SPE por sus siglas en inglés). La más reciente técnica utilizada en muestras líquidas para estos y muchos más compuestos es la microextracción en fase sólida (Solid Phase Microextraction, SPME por sus siglas en inglés) (Chunzhou, 2005).

El principio de la extracción líquido-líquido consiste en la distribución o partición de una muestra entre dos disolventes inmiscibles donde los analitos y la matriz presentan diferentes solubilidades. La principal ventaja es la amplia disponibilidad de disolventes puros y el manejo de equipos de bajo costo (Dean, 1998).

La extracción en fase sólida es una técnica que concentra y purifica los analitos mediante retención en una fase sólida. Los analitos son retenidos selectivamente en el sorbente, y posteriormente eluidos con un volumen pequeño de disolvente. El sorbente es usualmente empacado dentro de pequeños tubos o cartuchos. Las muestras líquidas son procesadas en cartuchos y las muestras sólidas en discos que se pueden montar en un equipo de filtración. De ésta se obtienen altas recuperaciones, se puede automatizar con facilidad, es de bajo costo y permite la extracción simultánea de varias muestras; sin embargo, aun requiere del uso de disolventes aunque en menor volumen (Yáñez, 2007).

4.4.1. Microextracción en Fase Sólida (SPME)

La microextracción en fase sólida fue desarrollada a principios del los años 90 por el grupo de investigación de J. Pawliszyn. La SPME se basa en la extracción de los analitos de una matriz de la muestra mediante una fibra de sílice fundida que está recubierta de un sorbente, en la mayoría de los casos polimérico, seguida de la desorción de los analitos mediante temperatura o un disolvente orgánico; la fibra es de un tamaño bastante



pequeño y de geometría cilíndrica que permite ser incorporada en una jeringa, de esta manera, la manipulación es sencilla y segura (Arthur, 1990), (ver figura 4.3).

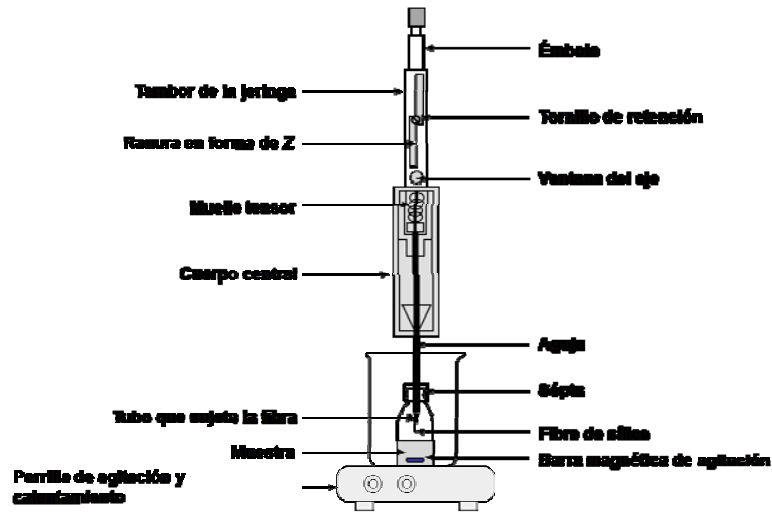


Figura 4.3 Dispositivo para Microextracción en Fase Sólida

Fuente: Yáñez, 2007

El procedimiento para la extracción de los analitos consiste en perforar el septo con la aguja del dispositivo y exponer la fibra a la muestra durante un tiempo para que se establezca el equilibrio de distribución para la extracción de los analitos de la matriz, al finalizar se retrae la fibra para posteriormente insertarla en el inyector del cromatógrafo de gases y exponer la fibra durante un determinado tiempo (desorción) donde los analitos extraídos son desorbidos por acción del calor y transferidos a la columna para el análisis (ver figura 4.4), (Alpendurada, 2000).

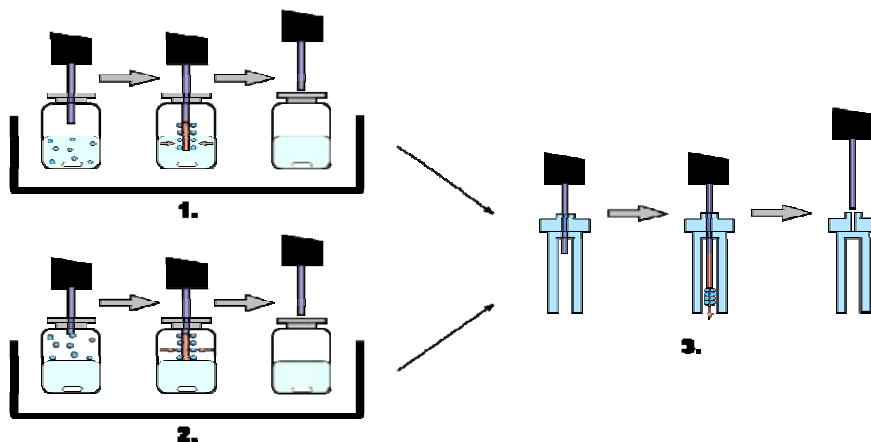


Fig. 4.4 Esquema del proceso de SPME-GC: (1) inmersión directa; (2) HS-SPME; (3) desorción térmica en GC.

Fuente: Yáñez, 2007.



Ventajas frente a las técnicas de pre concentración mencionadas anteriormente:

- Técnica simple
- Presenta bajo costo
- Puede ser automatizada
- Requiere pequeños volúmenes de muestra
- Generalmente no precisa de uso de disolventes orgánicos
- Fácilmente transportable lo que la hace una técnica muy adecuada para realizar análisis de campo
- Se puede utilizar en todo tipo de muestras

Como inconveniente se puede mencionar que debido a la limitada capacidad de las fibras en ocasiones no se tienen unos límites de detección bajos (Alpendurada, 2000).

El principio en que se basa la SPME es en la partición de los analitos entre la matriz de una muestra y el recubrimiento de la fibra. Así el transporte de los analitos desde la matriz de la muestra hasta la fibra comienza cuando la fibra entra en contacto con la muestra y la extracción se considera completa cuando la concentración de analito ha alcanzado el equilibrio de distribución entre la muestra y la fibra. Existen básicamente dos modos de extracción posible en SPME, introduciendo la fibra directamente en la muestra (inmersión) o bien en el espacio libre sobre el líquido con agitación (headspace) (Peñavaler, 2002).

El modelo matemático que explica la dinámica del proceso de absorción cuando la fibra se introduce directamente en la muestra fue desarrollado por Louch y en él se confirma la relación lineal que existe entre la cantidad de analito absorbida por la fibra en el estado de equilibrio y la concentración de éste en la muestra. Esta afirmación se muestra reflejada en la siguiente ecuación:

$$n = \frac{K_{fs} V_f C_0 V_s}{K_{fs} V_f + V_s} \quad (1)$$

donde n son los moles de analito absorbidos por la fibra, V_f y V_s son los volúmenes de fibra y de muestra respectivamente, K_{fs} es el coeficiente de partición del analito entre la fibra y la muestra y C_0 es la concentración inicial de analito en la muestra. En la ecuación



(1) se asume que la matriz de la muestra es una única fase homogénea y no se considera el efecto del espacio libre sobre la superficie acuosa. El modelo matemático del proceso de SPME cuando los analitos se extraen del espacio de cabeza fue desarrollado posteriormente y las ecuaciones y conclusiones a las que se llega son similares a las de la extracción por inmersión pero teniendo en cuenta una tercera fase gaseosa. En las condiciones de trabajo de la SPME, generalmente se cumple que $V_s \gg K_{fs} V_f$ ya que en la mayoría de los casos V_f es mucho más pequeño que V_s por lo que la ecuación (1) se transforma en la siguiente:

$$n = K_{fs} V_f C_0 \quad (2)$$

En la ecuación (2) se puede observar que la cantidad de analito extraída (n) es directamente proporcional a la concentración de analito en la muestra e independiente del volumen de muestra (Peñavaler, 2002).

4.5 Descripción de la zona de estudio

El río Magdalena es un escurrimiento perenne que tiene una longitud de entre 19 y 20 km. Nace en el sur-poniente del Distrito Federal, en la sierra de Las Cruces, al oeste del Cerro de La Palma en la delegación Cuajimalpa, en su recorrido aguas abajo atraviesa las Delegaciones Álvaro Obregón, Magdalena Contreras y Coyoacán y en los límites de esta última con la delegación Benito Juárez, incorpora su caudal al que fue el río Churubusco, hoy entubado en toda su longitud e incorporado al sistema de drenaje de la ciudad de México. El agua que fluye por el río Magdalena es producto de los escurrimientos de arroyos y ríos intermitentes y perennes alimentados por las precipitaciones pluviales y el agua de lluvia que después de percolarse escurre por numerosos manantiales.

Por sus diferentes características, hidrológicas, climáticas, bióticas y de uso y propiedad del suelo la cuenca del río se dividió en tres partes principales para su estudio la zona rural y la zona urbana, y entre estas dos se encuentra la zona de transición. Para la zona urbana el límite bajo altitudinal se hizo coincidir con el límite de suelo de conservación, mientras que el límite bajo de la zona urbana termina en la confluencia con el río Churubusco (PUEC, 2008).



4.5.1. Clima

En la zona rural se aprecian tres tipos de clima (INEGI): semifrío húmedo con abundantes lluvias en verano, semifrío subhúmedo con lluvias en verano y un clima templado subhúmedo con lluvias en verano. El primero ocupa una pequeña porción en el extremo oeste. El segundo, domina la mayor parte del territorio hasta y el tercero se presenta en la parte baja de la zona rural (PUEC, 2008). Los fenómenos meteorológicos más intensos de la cuenca de la ciudad de México se han registrado en la delegación Magdalena Contreras: Las granizadas tienen lugar con mayor frecuencia en la temporada de lluvia, su promedio anual es de 4.3 días. La niebla se presenta también en esta temporada y comprende además los meses de noviembre y diciembre (PUEC, 2008).

La zona rural se localiza en el área del Distrito Federal que registra los rangos más altos de precipitación pluvial según información recabada durante 56 años (1941-1997) (*Las Subcuencas Hidrológicas del Distrito Federal*. Dirección General de Proyectos Ambientales, 1997).

La temperatura media anual varía entre los 10°C y los 25°C. Las temperaturas más bajas 10 a 11°C se presentan entre agosto y febrero, el mes más caluroso es mayo con una temperatura promedio es de 13.75 °C. El clima es muy homogéneo, domina el templado subhúmedo con lluvias en verano y solo una pequeña porción en el límite norte de suelo de conservación está presente el clima semifrío con abundantes lluvias en verano (PUEC, 2008).

4.5.2. Hidrografía

La Cuenca Natural del Río Magdalena (CNRM) es la superficie que (haciendo abstracción de la urbanización) conduce los escurrimientos por la topografía natural hacia un cauce principal. La cuenca natural está formada por 6 subcuencas las cuales son enlistadas en el cuadro 4.10



Cuadro 4.10 Subcuencas del Magdalena.

<i>Subcuenca</i>	<i>Total (ha.)</i>	<i>Participación %</i>
Río Magdalena	3,384	35.4%
Río Eslava	4,299	49.2%
Barranca El Rosal	664	3.7%
Río San Jerónimo	301	0.0%
Río San Ángel	810	0.8%
Río San Ángel Inn	1,630	10.8%
CNRM	11, 088	100.0%

Fuente: Elaboración propia con base en plano de subcuencas, 2007.

Actualmente, dos de los afluentes del río Magdalena, el río San Ángel Inn y el río San Ángel ya no descargan en el cauce principal. Esta transformación radical implica también la segregación de las áreas de escurrimiento natural reduciendo en 22 % (2, 440 ha.) la superficie de la CNRM (PUEC, 2008).

Los principales afluentes del río Magdalena que actualmente descargan en el cauce principal son tres:

- Río Eslava. Al sur de la Delegación Magdalena Contreras, en sus límites con la Delegación Tlalpan, las elevaciones de los cerros Nezehuiloya; Cerro Panza y Cerro Triangulo marcan el inicio de la subcuenca del río Eslava. La importancia del Eslava como tributario del Magdalena se debe a que en época de lluvias aporta el 50% del caudal que conduce el Magdalena a su salida de la delegación, durante su recorrido recibe las descargas de la colonias Pedregal, Chichicarpa, Ejidos del Pedregal, Barrio Las Calles y Plazuela del Pedregal antes de descargar en el río Magdalena.
- Barranca El Rosal. Nace al este del Cerro La Palma, al internarse en suelo urbano sus afluentes pasan por las colonias El Ocotil, Tierra Colorada, Laderas de Sayula, Huaytla, Ampliación Potrerillo, El Rosal, El toro, Pueblo Nuevo Bajo, Lomas Quebradas y San Jerónimo Aculco y desemboca en la Presa Anzaldo.
- Río Coyotes o San Jerónimo. Su cuenca se encuentra totalmente urbanizada, recibiendo los escurrimientos de colonias como: Vista Hermosa y Lomas Quebradas. Tanto en este río como en el Eslava se han construido colectores



marginales para mejorar su funcionamiento y reducir los índices de contaminación. Descarga en el cauce del Magdalena a la altura de la Presa Anzaldo.

4.5.3. Uso del suelo

La población de la zona rural del río Magdalena está asentada en suelo de conservación. Se estima que en el año 2006 había en el área de estudio 52, 774 habitantes.

Los asentamientos en suelo de conservación han definido una nueva frontera entre el suelo urbanizado y el suelo forestal que va más allá del límite establecido por el suelo de conservación; incluso hay asentamientos irregulares que han traspasado esta frontera y han ocupado suelo declarado como Área Natural Protegida (ANP), en la zona Forestal Cañada de Contreras (Programa General de Ordenamiento Ecológico del DF – 2000) (ver cuadro 4.11) (Fernández, 2002).

Según Fernández Eguiarte (2002) la población que ocupa el suelo del ANP no pertenece a los estratos económicos más pobres, ya que en estas zonas los terrenos no se invaden sino se adquieren, y ello obliga a que la familia tenga que contar con ingresos para pagar su costo.

Cuadro 4.11 Tasa de cambio de uso del suelo de conservación para asentamientos irregulares, 2004-2006.

	Año		Tasa promedio anual 2004-2006
	2004	2006	
Superficie ocupada por asentamientos irregulares (ha.)	283.67	330.13	23.23

Fuente: Dirección General de Medio Ambiente y Ecología, 2004.

4.5.4. Actividades económicas

De acuerdo a las actividades económicas que se realizan en la zona rural, el sistema económico se concreta en tres subsistemas: subsistema de servicios (eco-turismo), subsistema agrícola y subsistema pecuario y un apartado de otras actividades, entre las que se encuentran las actividades extractivas (hongos, tierra de hoja, té, etc.) y la



comercialización de suelo comunitario ejidal de conservación para usos urbanos (PUEC, 2008).

El subsistema agrícola en la zona rural de la cuenca del río Magdalena, está integrado por dos tipos de procesos:

Agricultura de temporal con cultivos anuales

Se practica aprovechando la temporada de lluvias de los meses de junio-septiembre, de baja incorporación de tecnología y asesoría técnica, difícilmente produce excedentes comerciales por lo que está más dirigida al autoconsumo y al aprovechamiento del forraje para el ganado (PUEC, 2008).

Agricultura ecológica

Es promovida entre los núcleos comunitarios por la Secretaría del Medio Ambiente-Distrito Federal (SMA-DF). La misma secretaría la conceptualiza de la siguiente manera: “La agricultura ecológica está basada en la producción ambientalmente amigable que promueve la conservación de los agro-ecosistemas, de la biodiversidad, de los recursos fitogenéticos; promueve y preserva la cultura y tradición de los habitantes del suelo de conservación relacionados con la producción agrícola; no admite la utilización de agroquímicos sintéticos, plaguicidas, aguas negras, hormonas sintéticas, ni organismos genéticamente modificados” (PUEC, 2008).

El enfoque de la agricultura ecológica permite la producción en fresco de hortalizas, frutas, frutillas, plantas de ornato, hierbas para infusiones (té), flores, así como su transformación y procesamiento; además, procura la producción de insumos con lo que se reduce la dependencia de insumos externos a los sistemas productivos y se promueve la creación y multiplicación de experiencias productivas (PUEC, 2008).

El turismo social es el que tradicionalmente ha visitado la Magdalena, compuesto en gran parte por la población del área de influencia zonal, es el turismo familiar de fin de semana, semana santa y períodos vacacionales, usa generalmente la zona de los dinamos y el área de comedores del segundo dinamo, llega en vehículo, bicicleta o caminando (PUEC, 2008).



No obstante la zona urbana es una fuente importante de contaminación debido a la presencia de asentamientos urbanos. El transporte de los plaguicidas en el ambiente es muy complejo, y si bien en algunos casos las transferencias ocurre en áreas muy cercanas, en algunos casos, el transporte de plaguicidas ocurre a grandes distancias. El origen de los fenoles en las aguas superficiales se debe principalmente al vertimiento indiscriminado de residuos líquidos industriales (PUEC, 2008).



Capítulo 5 HIPÓTESIS

Debido a que en la cuenca del río Magdalena se observan actividades agrícolas para el autoconsumo, zonas para el comercio de alimentos, fosas sépticas para el uso de pobladores y turistas, y la presencia de descargas clandestinas de agua residual; existe una elevada probabilidad de que dichas actividades representen un riesgo de contaminación por plaguicidas y fenoles en el cauce del río Magdalena.



Capítulo 6. OBJETIVOS

Objetivo General:

Determinar los niveles de contaminación del río Magdalena en relación a los compuestos orgánicos volátiles mediante Cromatografía de Gases/Espectrometría de masas.

Objetivos particulares:

- Identificar y cuantificar plaguicidas y fenoles presentes en el agua superficial del río Magdalena, mediante Microextracción en Fase Sólida acoplada a Cromatografía de Gases/Espectrometría de masas.
- Identificar y cuantificar plaguicidas y fenoles presentes en el agua residual del río Magdalena, particularmente en el tramo de la zona urbana, mediante Microextracción en Fase Sólida acoplada a Cromatografía de Gases/Espectrometría de masas.



Capítulo 7. JUSTIFICACIÓN

El crecimiento acelerado de las ciudades alrededor del mundo han provocado grandes cambios en lo que a materia ambiental se refiere; muchos de los territorios en los que éstas se han desarrollado han acabado con gran parte de los recursos naturales que de inicio se contaba. Sin embargo, en la actualidad la promoción de proyectos en pro de una relación estable entre el ambiente natural y la ciudad han ido en aumento debido a las necesidades de los individuos por una mejora de la calidad de vida.

La presente tesis forma parte del “Plan maestro de rescate integral del río Magdalena”, un plan que pretende armonizar las diferentes necesidades, intereses y estrategias para garantizar la existencia del río Magdalena en el futuro.

La recuperación del río Magdalena requiere de una perspectiva que sistematice las diferentes tareas de rescate del río en todo el año y a lo largo de todo su cauce. No es posible proponer medidas aguas arriba que no contemplen sus impactos aguas abajo, ni comenzar tareas de recuperación aguas abajo sin haber realizado el trabajo adecuado en la cuenca alta.

El plan maestro busca ser un instrumento de referencia que permita sumar nuevas iniciativas en la recuperación ambiental e hídrica de la ciudad. Para convertirse en este referente, el plan usará metodologías de integración multidisciplinaria que permitan el sinergismo de diferentes áreas del conocimiento en un objetivo común: rescatar el río Magdalena. Dentro de los proyectos de recuperación es primordial evaluar la calidad del agua en todo el cauce del río y, por ende, determinar y cuantificar de los niveles de contaminantes orgánicos como plaguicidas y fenoles que puedan afectar al río.

El crecimiento demográfico de la zona, aunado al aumento en actividad económica a lo largo de la cuenca del río Magdalena, en especial la agricultura así como el crecimiento demográfico, han modificado las condiciones naturales del cauce y generando problemas graves de contaminación debido a las descargas de aguas residuales.



Por tal motivo la pronta aplicación del plan maestro para la restauración y saneamiento del río Magdalena es necesario.

Dentro del “Plan maestro de manejo integral de la cuenca del río Magdalena”, recientemente han surgido propuestas de plantas de tratamiento en la zona urbana como respuesta al estudio del índice de la calidad del agua (ICA) evaluado a lo largo del río. Los resultados señalan que la zona rural cuenta con un ICA que refleja una buena calidad del agua, pero en la medida en que el agua sigue su curso hasta entrar en la zona urbana, esta calidad comienza a deteriorarse.

Sin embargo, el índice de la calidad del agua sólo contempla parámetros fisicoquímicos y microbiológicos dejando a un lado la posible presencia de compuestos altamente tóxicos para el humano y dañinos para el medio ambiente como son los plaguicidas y los fenoles. Además de que no existía hasta antes del desarrollo de este macroproyecto, un estudio integral de calidad del agua en el río Magdalena, tampoco existe información de la determinación de plaguicidas y fenoles en todo el cauce del río.

En este contexto, para llevar al cabo el plan maestro donde se dé orden y sentido del manejo, conservación, uso y restauración de lo que la cuenca requiere, es preciso que dentro de los parámetros analizados, se integre el estudio de plaguicidas y fenoles como posibles contaminantes, debido a que la distribución espacial de estos contaminantes implica grandes riesgos potenciales para la salud.

Así también, es de primordial importancia que se evalúe la presencia de estos contaminantes ya que el agua superficial del río (zona rural) se potabiliza para el consumo humano y que, como parte del plan maestro, se pretende aprovechar el agua potable y comercializarla embotellada. En el caso de la zona urbana es importante que se considere la evaluación de estos contaminantes para que las propuestas de las tecnologías de tratamiento proporcionen una remediación integral en materia de aguas contaminadas con estos compuestos.



Capítulo 8. METODOLOGIA

8.1. Recorridos en campo

Para la evaluación de la calidad del agua del río Magdalena se propuso un recorrido de campo para el reconocimiento completo del cauce del río Magdalena y parte de la cuenca por parte del personal que integra el grupo de trabajo multidisciplinario para poner en marcha el “Plan maestro de rescate integral del río Magdalena”. Este recorrido partió desde el nacimiento del río Magdalena dentro del territorio de la delegación Cuajimalpa hasta su entubamiento y posterior descarga en el río Churubusco, esto con la finalidad de identificar los sitios de muestreo representativos para su estudio.

Para la selección de los sitios de muestreo en agua superficial se consideraron los criterios de macrolocalización y microlocalización que se enlistan en el cuadro 8.1, de acuerdo a lo recomendado en los documentos del Handbook Water Quality Monitoring 1996 y National Handbook of Water Quality Monitoring 1996 referidos en el Handbook of Water Quality Monitoring, USA.

Cuadro 8.1. Criterios para la selección de sitio de muestreo de agua superficial.

<i>Macrolocalización</i>	<i>Microlocalización</i>
<ul style="list-style-type: none">• Accesible• Alejado de zonas de vandalismo• Suelo más impermeable a lo largo del río.• Alejado de obstrucciones• Alejado de una descarga de drenaje.• Zona bien definida, donde se asemeje a una recta y se tenga una sección transversal uniforme.	<ul style="list-style-type: none">• Considerar una velocidad media del arroyo.• Lugar donde se espere una buena mezcla del agua que lleva el río.(mayor turbulencia y altas velocidades)

Fuente: Handbook of Water Quality Monitoring, USA.

8.2. Muestreo

Los muestreos en los puntos seleccionados se llevaron al cabo durante la época de estiaje, específicamente en los meses de febrero a abril de 2008, para cada uno de los sitios se llevaron al cabo 3 muestreos en total. Cabe recalcar que en un día no era posible el muestreo de todo el río por lo que se dividieron los muestreos por zona, intercalando un



muestreo en la zona rural y otro muestreo en la zona urbana. Cada uno de los sitios de muestreo se hizo la medición de pH y temperatura.

La metodología de muestreo fue realizada de acuerdo a las especificaciones que se establecen para las técnicas analíticas utilizadas, particularmente la que refiere la metodología de microextracción en fase sólida. Para la determinación de plaguicidas y fenoles en las diferentes muestras fue necesario preparar viales perfectamente limpios y desorbidos a 180°C, a cada uno de los cuales le fue agregado el 25 % de cloruro de sodio respecto al volumen de muestra.

Colecta de muestra para el análisis de plaguicidas y fenoles: Las muestras se tomaron introduciendo una probeta a una profundidad de aproximadamente 30 cm por debajo de la superficie del río considerando que en este punto hubiera una velocidad de flujo media. Para el análisis de plaguicidas, 15 mL de muestra fueron transferidos a viales de 20 mL previamente preparados. De inmediato fueron perfectamente sellados utilizando un arillo metálico y un septo de 20 mm PTFE/silicona (Agilent 93010719) para evitar la volatilización de los analitos. Para el análisis de fenoles, el volumen de muestra fue de 50mL que fueron colocados dentro de un vial y en este caso fue necesario ajustar el pH de las muestras a 4 utilizando ácido clorhídrico

Todas las muestras fueron debidamente etiquetadas en el momento del muestreo con los siguientes datos: punto de muestreo, fecha, parámetro a analizar (plaguicidas o fenoles) y nombre del analista. Las muestras fueron transportadas en hieleras a 4°C al laboratorio de Ingeniería Ambiental del Instituto de Ingeniería donde se colocaron en el congelador para su posterior análisis.

8.3. Preparación de los estándares, optimización de técnicas analíticas y control de calidad de las muestras (extracción y detección).

Para la optimización de las técnicas de extracción y cuantificación fue necesario llevar al cabo un análisis exhaustivo de la bibliografía recopilada tanto para plaguicidas (ver anexo 13.1), como para fenoles (ver anexo 13.2), debido a que la técnica de SPME para la extracción tanto de plaguicidas como de fenoles, es uno de los métodos más recientemente desarrollados para tal fin, el cual es un procedimiento libre de solventes



que no requiere aparatos complicados. No obstante deben considerarse diversas variables tales como pH, concentración de cloruro de sodio, velocidad de agitación, temperatura de extracción, tiempo de extracción, volumen de muestra, extracción en el espacio sobre la superficie acuosa o por inmersión, tiempo y temperatura de desorción, además del tipo de fibra a utilizar.

Las variables mencionadas fueron optimizadas durante el desarrollo del presente trabajo, ya que, aunque existe bibliografía al respecto, la mayoría se refiere a muestras sintéticas y nuestra finalidad fue detectar los analitos en muestras ambientales. Por tanto, fue necesario realizar ensayos en condiciones variables a partir de la bibliografía. La finalidad fue establecer los límites de detección y de cuantificación tanto para plaguicidas como para fenoles.

Inicialmente se prepararon diferentes estándares con concentraciones conocidas tanto de plaguicidas como de fenoles y se analizaron en diferentes condiciones hasta que se obtuvieron las óptimas y se fijaron los límites de detección y cuantificación. Una vez estandarizadas las variables en la metodología de extracción se procedió a preparar las curvas de calibración para el análisis de las muestras.

La optimización de las técnicas de extracción y de cuantificación permitió establecer las condiciones de análisis de las muestras, dichas condiciones fueron las mismas que se utilizaron para la preparación de las curvas de calibración.

Es importante mencionar que para las técnicas tanto de extracción como de detección y cuantificación se consideraron los límites permisibles según los Criterios Ecológicos de Calidad del Agua (ver anexo 13.3) y los criterios de calidad del agua para compuestos fenólicos de acuerdo a la EPA (Cuadro 4.11). El objetivo fue asegurar que las técnicas a utilizar fueran las adecuadas para la detección de las concentraciones esperadas tanto en las muestras de agua superficial como de agua residual del río Magdalena.

Para asegurar que la selección del método analítico fuera la adecuada, se consideraron algunos criterios numéricos de calidad que permitieron aseverar que las muestras ambientales fueron analizadas de manera correcta. Los criterios seleccionados fueron la precisión, el límite de detección y el límite de cuantificación.



La precisión del sistema se evaluó mediante las abundancias de los picos correspondientes a 3 inyecciones de una solución estándar que contenía todos los plaguicidas a una concentración de 5µg/L, con los datos obtenidos se calculó la media (\bar{x}), la desviación estándar (S) y el coeficiente de variación (CV). De esta forma se realizó el mismo procedimiento para determinar la precisión del método sobre la identificación de los compuestos fenólicos utilizando soluciones a una concentración de 20µg/L.

Los límites de detección (LD) y límites de cuantificación (LC) se calcularon utilizando la desviación estándar del resultado obtenido del análisis de 10 muestras blanco independientes de acuerdo a las ecuaciones (1) y (2) respectivamente:

$$(1) LD = \frac{b + 3S_{y/x}}{m}$$

$$(2) LC = \frac{b + 10S_{y/x}}{m}$$

Donde $S_{y/x}$ corresponde a la desviación estándar de la respuesta, m es la pendiente de la curva de calibración y b el promedio de las respuestas.

8.3.1. Plaguicidas

La cuantificación de los plaguicidas se llevó al cabo teniendo como referencia curvas de calibración preparadas a partir de estándares comerciales compuestos de una mezcla de plaguicidas (Supelco 47915-U) a una concentración inicial de 20 µg/mL. Para obtener las concentraciones de la curva fue necesaria la preparación de una solución stock a una concentración de 100 µg/L a partir de la cual se tomaron alícuotas para preparar la curva a las siguientes concentraciones: 0.5µg/L, 1µg/L, 5µg/L y 10µg/L en viales de 20 mL con un volumen de agua bidestilada de 15 mL (el mismo volumen de las muestras). Las curvas de calibración fueron analizadas con una periodicidad mensual y para cada análisis se introdujo un blanco de prueba que consistió en el análisis de agua bidestilada bajo las mismas condiciones de la curva.



8.3.2. Fenoles

Para la cuantificación de los fenoles se llevó al cabo teniendo como referencia curvas de calibración preparadas a partir estándares comerciales compuestos de una mezcla de fenoles (Supelco 4-7899) a una concentración inicial de 500 µg/mL. Para obtener las concentraciones de la curva fue necesaria la preparación de una solución stock a una concentración de 1000 µg/L a partir de la cual se tomaron alícuotas y se preparó la curva a diferentes concentraciones 5µg/L, 10µg/L, 30µg/L, y 40µg/L en viales de 60 mL con un volumen de agua bidestilada de 50 mL (el mismo volumen de las muestras). Las curvas de calibración fueron analizadas con una periodicidad mensual y para cada análisis se introdujo un blanco de prueba que consistió en el análisis de agua bidestilada bajo las mismas condiciones de la curva.

8.4. Extracción de los analitos a partir de muestras ambientales mediante Microextracción en Fase Sólida

El material utilizado para el análisis de las muestras fue perfectamente lavado con detergente en agua corriente y enjuagado por 24 horas con agua destilada; en seguida se lavó con acetona y se llevo a desorción a una temperatura de 180°C por dos horas, cabe hacer mención que el material volumétrico no se sometió a desorción.

La extracción de los analitos se realizó utilizando la técnica SPME seguida del análisis cromatográfico; para fines prácticos en lo subsecuente, la técnica será referida como IN-SPME-CG-EM.

8.4.1. IN-SPME para la extracción de plaguicidas

La extracción de los plaguicidas se llevó al cabo utilizando IN-SPME, las muestras se colocaron en un baño de agua con una temperatura controlada de 30°C y en agitación a 500 rpm. La fibra utilizada fue una 100µm PDMS (Polidimetilsiloxano) proporcionada por Supelco (57300-U), la cual se colocó por inmersión dentro de la muestra y se dejó expuesta por 60 minutos para adsorber los plaguicidas con las condiciones de temperatura y agitación mencionadas. Posteriormente la fibra fue retraída y colocada en el puerto de inyección del CG-EM por un tiempo de 5 min a una temperatura de 250°C, a



fin de desorber los plaguicidas extraídos y proceder a su detección, identificación y cuantificación.

8.4.2. IN-SPME para la extracción de fenoles

Para la extracción de los fenoles, se llevó al cabo la misma técnica de IN-SPME pero con una fibra de 85µm Poliacrilato PA (Supelco 57304). Las condiciones fueron las siguientes: se trabajó en un baño de agua a una temperatura controlada de 35°C y una velocidad de agitación de 550 rpm durante 40 minutos. El tiempo de desorción en el CG-EM fue de 5 minutos a una temperatura de 270°C.

8.5. Condiciones cromatográficas para la cuantificación de los analitos

El análisis cromatográfico se realizó en un cromatógrafo de gases (Agilent Technologies 6890) acoplado a un espectrofotómetro de masas (Agilent Technologies 5973).

Para la detección tanto de plaguicidas como de fenoles, se utilizó una columna de separación DB-5ms de sílice fundido con una longitud de 30 metros, un diámetro interno de 0.25mm y un espesor de película de 0.25 µm. El gas acarreador en el análisis fue helio con 99.9995% de pureza. Para la desorción de los analitos se utilizó un inserto de vidrio con 0.75 mm de diámetro interno (Supelco 26375).

8.5.1. CG-EM para la identificación y cuantificación de plaguicidas

El análisis de plaguicidas se llevó al cabo con condiciones de operación del CG-EM: la temperatura del inyector fue de 250°C, el espectrofotómetro de masas se programó a una temperatura de 280°C. El programa de temperatura del horno fue el siguiente: temperatura inicial de 50°C (0 min), 30°C/min 200°C (0min), 10°C/min 250°C (1min) 10°C/min 280°C (3min). Para la identificación de los plaguicidas el espectrómetro de masas se operó en modo selectivo de iones (Selective Ion Monitoring, SIM por sus siglas en inglés) con un voltaje de 70Ev. Los iones selectivos monitoreados para cada uno de los plaguicidas se presentan en el cuadro 8. 2.



Cuadro 8.2 Iones selectivos para el análisis de plaguicidas por modo SIM.

<i>Compuesto</i>	<i>iones selectivos (m/z)</i>			
α -BHC	181	219	109	69
β -BHC	181	212	109	80
γ -BHC	181	219	109	71
δ -BHC	181	219	109	67
heptacloro	100	272	65	
aldrin	66	263	91	
heptacloro epoxido	353	81	273	
α -endosulfan	195	207	241	
4,4'-DDE	246	318	176	
dieldrin	79	263	39	
endrin	81	263	67	
4,4'-DDD	235	165	199	39
4,4'-DDT	235	165	199	36
endrin cetona	67	250	345	

8.5.2. CG-EM para la identificación y cuantificación de fenoles

En el caso del análisis de fenoles, el CG-EM fue programado con las siguientes condiciones: la temperatura en el puerto de inyección fue de 270°C, y del detector selectivo de masas (espectrómetro de masas) fue operado a 280°C; en el horno el programa de temperaturas fue el siguiente: 60°C como temperatura inicial durante 4.0 min, incrementándose 8.0°C/min hasta llegar a 115°C y permaneciendo 5.0 min, con un gradiente de aumento de temperatura de 12.0°C/min hasta llegar a 175°C (0 min), un segundo gradiente que aumenta 30.0°C/min hasta alcanzar 250°C y permanencia de 2.0 min. Para la identificación de los fenoles, el espectrómetro de masas se operó en modo de selectivo de iones (Selected Ion-Monitoring, SIM por sus siglas en inglés) con un voltaje de 70Ev (Cuadro 8. 3).



Cuadro 8.3 Iones selectivos para el análisis de compuestos fenólicos por modo SIM.

<i>Compuesto</i>	<i>iones selectivos (m/z)</i>				
2,4-dimetilfenol	162	63	115	145	
2,4-diclorofenol	162	63	112	147	
2,6-diclorofenol	107	142	77		
4-cloro-3-metilfenol	196	97	160	180	
2,3,4-triclorofenol	196	97	132	160	173
2,4,6-triclorofenol	196	97	132	160	146
2,3,5-triclorofenol	196	97	132	160	118
2,3,6-triclorofenol	28	191	43		
2,3,4,5-Tetraclorofenol	232	194	131	166	124
2,3,4,6-tetraclorofenol	232	131	166	196	157
2,3,5,6-tetraclorofenol	198	28	51	73	105
3,4,5,-triclorofenol	266	165	202		
pentaclorofenol	211	163	147		
Dinoseb					

8.6. Evaluación de resultados.

Los analitos presentes en los estándares utilizados, así como los detectados en las muestras, fueron identificados a través del detector selectivo de masas (espectrofotómetro de masas), mediante la comparación del espectro de masas de un analito desconocido contra un espectro de masas de una librería comercial, la librería utilizada en el presente estudio fue la Wiley275. Los datos fueron registrados y presentados como un cromatograma a través de un software especializado (Hewlett Packard Chemstation versión B.02.05); en el cual, los picos representan los analitos presentes en la muestra analizada.

8.6.1. Análisis cualitativo.

El análisis cualitativo permite determinar la identidad, ausencia o presencia de un analito en la muestra problema. El análisis cualitativo se hizo básicamente, mediante la comparación de los tiempos de retención en que los analitos (picos) de los estándares fueron retenidos en la columna cromatográfica, contra los tiempos de retención de los picos eluidos a través de la columna en las muestras ambientales. No obstante, la identificación de los picos en los estándares fue corroborada mediante la comparación con la librería Wiley275. Es importante mencionar que cualquier modificación en las



variables de operación del equipo cromatográfico afectaría los tiempos de retención, por lo que es importante que se conserven las condiciones óptimas de extracción y de operación del cromatógrafo de gases y el detector selectivo de masas.

8.6.2. Análisis cuantitativo.

Para determinar la concentración de los analitos, el análisis cuantitativo se llevó al cabo mediante la interpolación de las abundancias (área bajo la curva proporcional a la cantidad de analito que pasa por el detector) de cada analito de las muestras ambientales, en las curvas de calibración procesadas, las cuales teóricamente deben tener un regresión lineal al representar graficamente en el eje de las “x” la concentración conocida y en el eje de las “y” las abundancias para cada concentración.



Capítulo 9. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

9.1. Recorridos en campo

El recorrido del río Magdalena permitió establecer los puntos de muestreo significativos para abarcar la cuenca del río en su totalidad. Se delimitaron tres zonas a lo largo del río, las cuales son muy notorias: zona rural (nacimiento y suelo de conservación), zona de transición (inicio de asentamientos humanos y zona comercial) y zona urbana (asentamientos humanos, industriales, hospitales y entubamiento del río en algunos tramos).

Cabe hacer mención que en la zona rural, el agua se observó muy limpia con cierto caudal, en la zona de transición se observaron algunas descargas clandestinas de agua doméstica y en la zona urbana el río está convertido prácticamente en drenaje debido a numerosas descargas de agua residual con algunos tramos entubados y otros en los que el agua se observa estancada. En todo el trayecto del río se establecieron 19 sitios estratégicos de muestreo que abarcaron los 20 km desde el nacimiento hasta el entubamiento del mismo.

En el cuadro 9.1 se indica la ubicación de cada uno de los sitios de muestreo los cuales se encuentran georeferenciados por Sistemas de Posicionamiento Global (Global Positioning System, GPS por sus siglas en inglés) con la finalidad de tener la ubicación exacta de los puntos de muestreo complementada con una descripción visual del área.

A este respecto, la figura 9.1 presenta, a través de un mapa y de manera gráfica la ubicación de los puntos de muestreo seleccionados en las tres zonas delimitadas en la cuenca del río Magdalena.

En cada sitio de muestreo se realizó la medición del pH y temperatura (ver cuadro 9.2) para conocer las condiciones iniciales de las muestras a tomar.



Cuadro 9.1 Puntos de muestreo de agua superficial en el río Magdalena

<i>Número</i>	<i>Ubicación</i>	<i>Coordenadas Norte</i>	<i>Coordenadas Oeste</i>
1	Nacimiento del río	19°14'.649"	99°19'.961"
2	Primer presa de concreto Cieneguillas.	19°14'.596"	99°19'.917"
3	Cuarto dinamo	19°15'.935"	99°17'.653"
4	Atlitic. Al final de la comunidad	19°17'.100"	99°16'.394"
5	Zona de captación de la planta potabilizadora	19°17'.20.93"	99°15'.88"
6	Después de la primera planta potabilizadora	19°17'.369'	99°15'.889"
7	Antes de la zona de captación de la nueva planta potabilizadora. La Cañada.	19°17'.990'	99°15'.048"
8	Después de nueva planta potabilizadora.	19°18'.033"	99°14'.885"
9	Boulevard Benito Juárez. A un lado de la estación de autobuses.	19°18'0.93"	99°14' 53.45"
10	A un lado de la ciclista y el deportivo Primero de Mayo.	19°18'.221"	99°14'.235"
11	Antes del río Eslava.	19°18'.208"	99°14'.235"
12	Después del río Eslava.	19°18'.227"	99°14'.242"
13	Foro cultural.	19°18'.258'	99°13'.983"
14	Block Buster.	19°18'.618"	99°13'.495"
15	Callejón río Magdalena.	19°18'.709"	99°13'.496"
16	Final del callejón río Magdalena	19°18'.654"	99°13'.4841"
17	Atrás del hotel Camino Real del Pedregal. Bajando por Nayarit (cerca de Periférico).	19°18'.8451"	99°13'.317"
18	Presa Anzaldo	19°18'.893"	99°13'.277"
19	Avenida Churubusco y Avenida Coyoacán	19°19'.233"	99°13'.173"

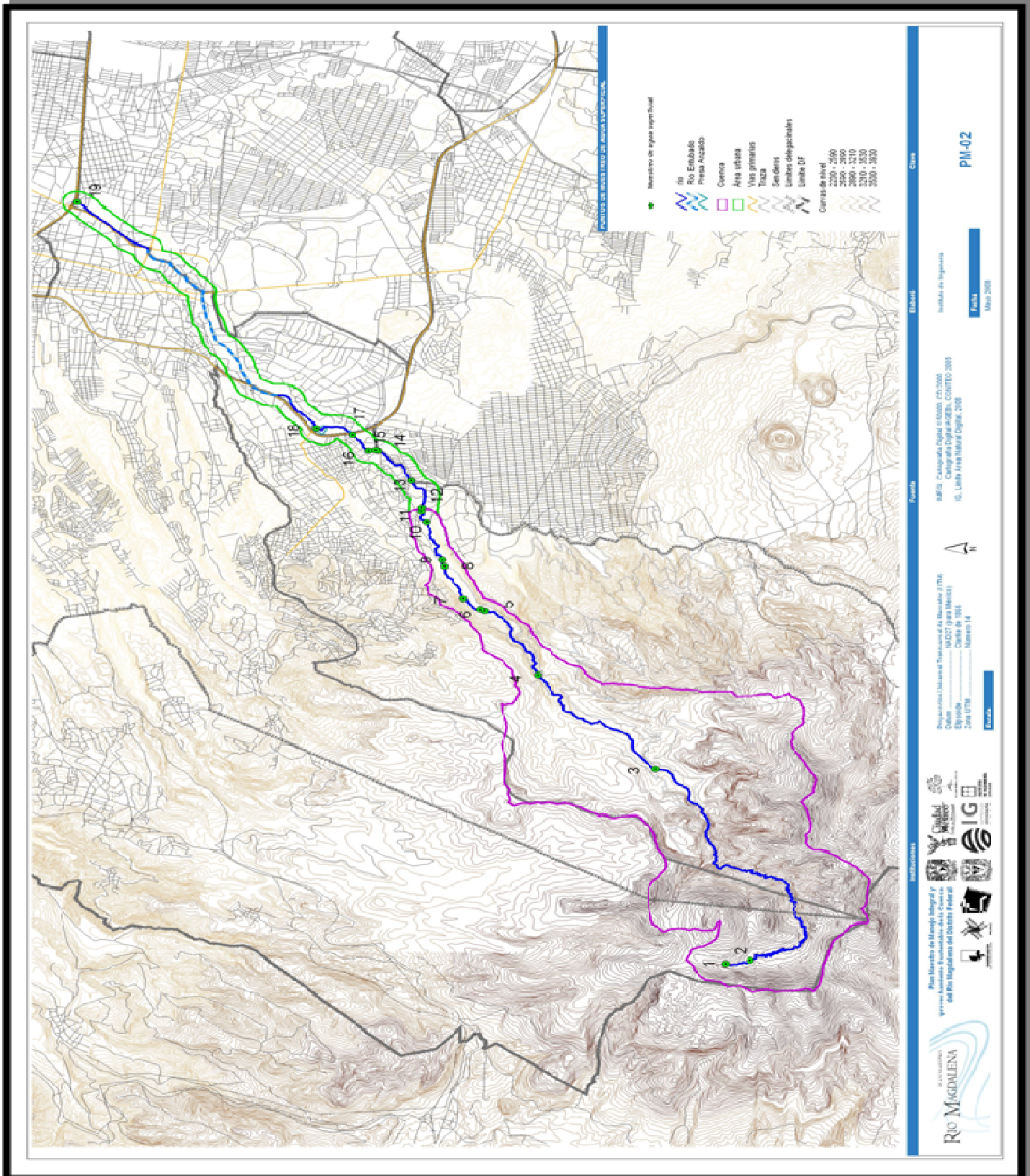


Figura 9.1 Representación geográfica de los puntos de muestreo.



9.2 .Muestreo

Los muestreos se realizaron en todo el cauce del río desde el nacimiento hasta su entubamiento, en las zona rural (figura 9.2), zona de transición (figura 9.3) y zona urbana (figura 9.4). Las características del agua que se observaron en el río (figuras 9.5, 9.6 y 9.7), obligaron a definir dos tipos de agua, en la zona rural y de transición se catalogaron como agua superficial, sin embargo dadas las características del agua en la zona urbana se catalogaron como agua residual. Se tomaron muestras para la extracción de plaguicidas y fenoles (figuras 9.8 y 9.9) para ambos tipos de agua.



Figura 9.2 Zona rural en la cuenca del río Magdalena.



Figura 9.3 Zona de transición en la cuenca del río Magdalena.



Figura 9.4 Zona urbana en la cuenca del río Magdalena.



Figura 9.5 Muestreo en la zona de rural en la cuenca del río Magdalena.



Figura 9.6 Muestreo en la zona de transición en la cuenca del río Magdalena.



Figura 9.7 Muestreo en la zona de urbana en la cuenca del río Magdalena.



Figura 9.8 Toma de muestra para la determinación de plaguicidas.



Figura 9.9 Toma de muestra para la determinación de fenoles.



En la tabla 9.2 se muestra el pH medido en los 19 puntos de muestreo; a partir del conocimiento de este resultado las muestra para compuestos fenólicos fueron acidificadas hasta pH=4.

Cuadro. 9.2 Caracterización de las muestras tomadas en campo en la zona de estudio.

<i>Número</i>	<i>Descripción</i>	<i>Temperatura</i>	<i>pH</i>
1	Nacimiento del río.	8	7.2
2	Primer presa de concreto.	8.3	7.5
3	Cuarto dinamo.	8.5	7.6
4	Atlitic. Al final de la comunidad.	10.2	7.8
5	Zona de captación de la planta potabilizadora.	11.1	7.8
6	Después de la primera planta potabilizadora	12	7.9
7	Antes de la zona de captación de la nueva planta	13.3	7.8
8	Después de nueva planta potabilizadora.	8.9	7.6
9	Boulevard Benito Juárez. A un lado de la estación de	10.4	7.7
10	A un lado de la ciclista y el deportivo	11.5	7.5
11	Antes del río Eslava.	13	7.7
12	Después del río Eslava.	13.1	7.6
13	Foro cultural.	12.9	7.6
14	Block Buster.	11.9	7.4
15	Callejón río Magdalena.	14.3	7.6
16	Final del callejón río Magdalena	14.2	7.5
17	Atrás del hotel Camino Real del Pedregal.	16.9	7.6
18	Presa Anzaldo	19.1	7.6
19	Avenida Churubusco y Avenida Coyoacán	19.9	7.5

9.3.Preparación de los estándares, optimización de técnicas analíticas y control de calidad de las muestras (extracción y detección).

Para evaluar la efectividad del método de IN-SPME-CG-EM en la detección y cuantificación de plaguicidas y fenoles en muestras de agua superficial y residual provenientes de río Magdalena, fueron evaluadas diferentes condiciones de extracción y detección. Una vez optimizada la técnica se procedió a la elaboración de curvas de calibración para cada analito a diferentes concentraciones conocidas. Así mismo se llevó al cabo la determinación tanto de los límites de detección como de cuantificación para cada uno de ellos.



9.3.1. Plaguicidas

En el cuadro 9.3 se muestran las condiciones óptimas para la identificación y cuantificación de 13 plaguicidas organoclorados por los métodos acoplados de IN-SPME-CG-EM

Cuadro 9.3 Condiciones óptimas para identificación y cuantificación de plaguicidas organoclorados por la técnica IN-SPME-CG-EM.

Plaguicidas organoclorados	
SPME	
Muestra	15 mL en viales de 20mL
Fibra	100µm Polidimetilsiloxano, Cat. Supelco 57300-U
Extracción	Inmersión, 60 min, baño de agua 30°C, agitación 500rpm, 3.75g NaCl
Desorción	5 min 250 °C
Matriz	Agua
CG 6890	
Temperatura interna	250 °C
Temperatura del detector	280 °C
Gas acarreador	Helio 99.9995%(ultra alta pureza)
Columna	DB5-MS (30m longitud.x 0.25mm d.i. x 0.25 µm película)
Inyección	Desorción SPME
Inserto de inyección	Splitless para SPME (Supelco 26375)
Constante de flujo	1mL/min
Velocidad promedio	36 cm/s
Split venteo	1.3 mL/min 2.00 min
Programa de temperatura en el horno	50°C (0 min), a 30°C/min hasta 200°C (0 min), a 10°C/min hasta 250°C (1 min), a 10.0° C/min hasta 280 °C (3 min). Run time: 17.00 min
MSD 5973	
Tune	Autotune
Voltaje electro multiplicador	70 eV
Modo	SIM
Rango scan	35m/z – 300 m/z

Curvas de calibración para cuantificar plaguicidas.

A continuación se presentan las curvas de calibración (figuras 9.10 a 9.22) obtenidas a partir de la preparación de estándares comerciales de plaguicidas. Las cuales, fueron la base para cuantificar los plaguicidas presentes en el cauce del río Magdalena.

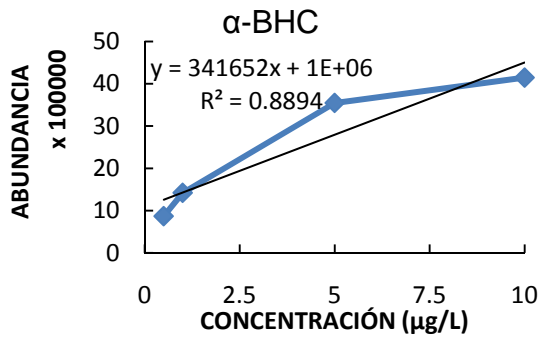


Figura 9.10 Curva de calibración para el análisis cuantitativo de α -BHC .

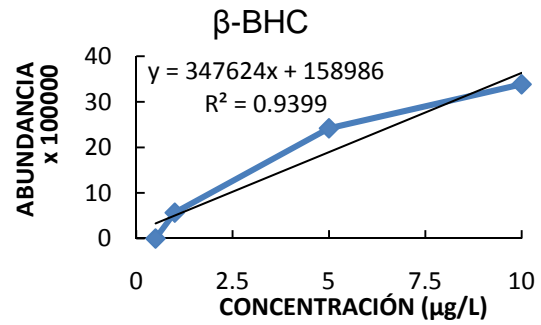


Figura 9.11 Curva de calibración para el análisis cuantitativo de β -BHC.

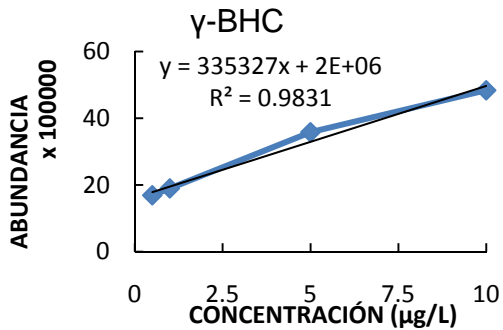


Figura 9.12 Curva de calibración para el análisis cuantitativo de γ -BHC.

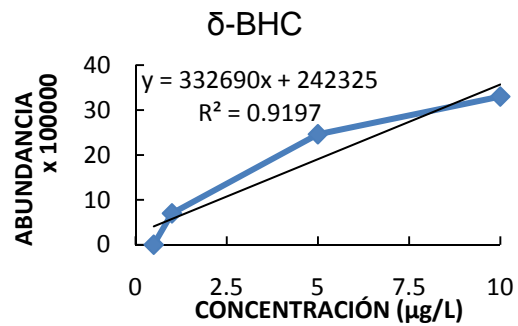


Figura 9.13 Curva de calibración para el análisis cuantitativo de δ -BHC.

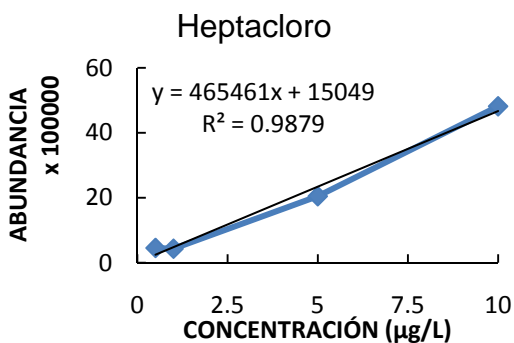


Figura 9.14 Curva de calibración para el análisis cuantitativo de heptacloro.

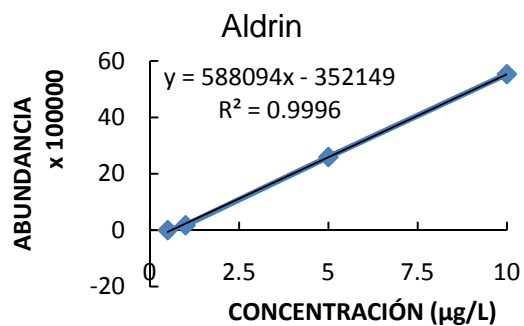


Figura 9.15 Curva de calibración para el análisis cuantitativo de aldrin.

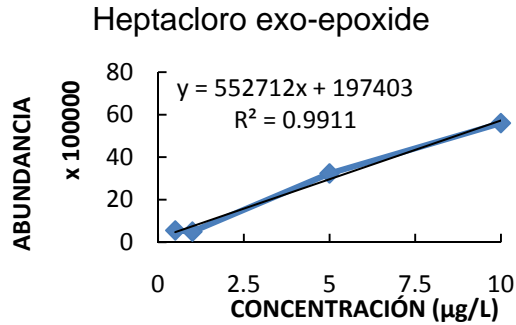


Figura 9.16 Curva de calibración para el análisis cuantitativo del heptacloro epoxido.

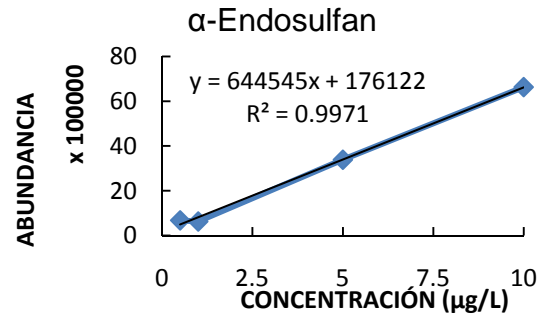


Figura 9.17 Curva de calibración para el análisis cuantitativo de α -Endosulfan.

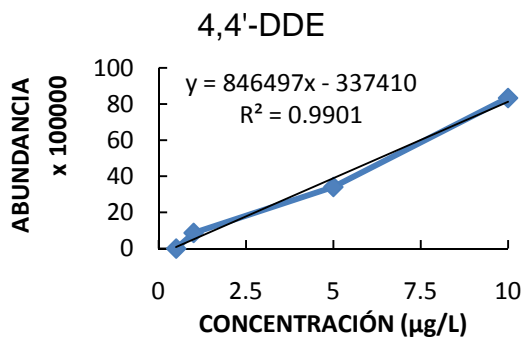


Figura 9.18 Curva de calibración para el análisis cuantitativo de 4,4'-DDE.

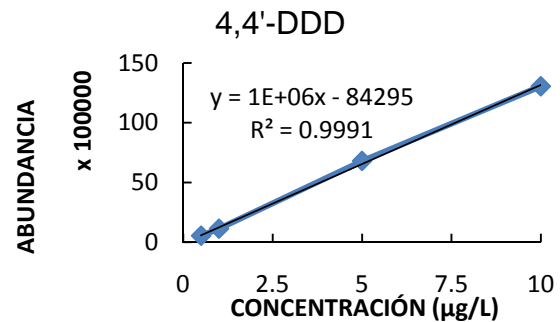


Figura 9.19 Curva de calibración para el análisis cuantitativo de 4,4'-DDD.

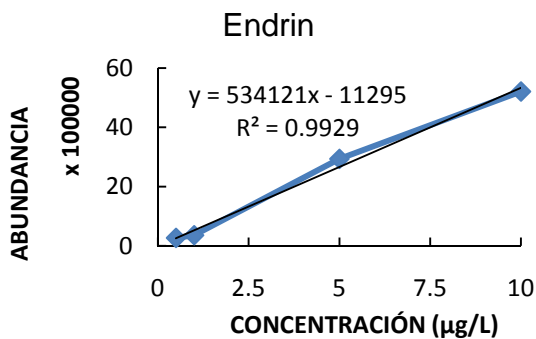


Figura 9.20 Curva de calibración para el análisis cuantitativo de endrin.

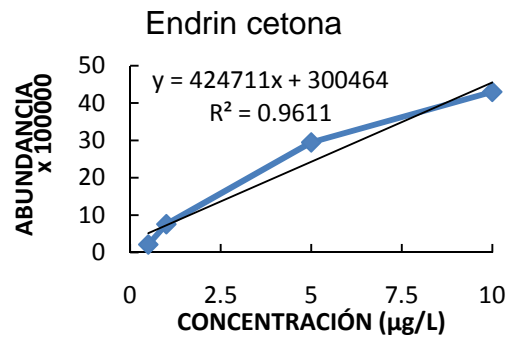


Figura 9.21 Curva de calibración para el análisis cuantitativo de endrin cetona.

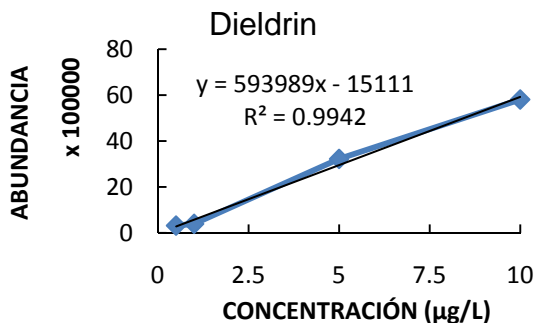


Figura 9.22 Curva de calibración para el análisis cuantitativo de dieldrin.

El estudio de la linealidad a diferentes concentraciones es uno de los trabajos preliminares que son requeridos para el montaje de métodos cromatográficos. El primer dato que se obtiene de la linealidad, es el coeficiente de correlación (R^2) que nos dice cual es la proporción de las variables en los datos, dicho coeficiente explica la capacidad del método utilizado para el análisis requerido.

De esta manera, el análisis de las curvas de calibración para los 13 plaguicidas organoclorados, permitió ver que solo del compuesto α -BHC se obtuvo una $R^2 = 0.8894$ la cual fue la más baja calculada para los plaguicidas; mientras que para los compuestos β -BHC, γ -BHC, δ -BHC, Heptacloro y Endrin cetona se obtuvo una $R^2 \geq 0.9$; por otro lado el aldrin, el heptacloro epoxido, el 4,4-DDE, el dieldrin, el endrin y el α -endosulfan presentaron mejores coeficientes de correlación ya que estos fueron mayores a 0.99, lo cual puede apreciarse de las figuras 9.10 hasta la 9.22. En el caso del DDT, éste sólo pudo ser detectado a concentraciones superiores a $5\mu\text{g/L}$, por lo que no se obtuvo una curva de calibración con los suficientes puntos.

Los límites de detección y cuantificación se calcularon mediante tres réplicas. El cuadro 9.4 presenta los valores correspondientes para cada uno de los plaguicidas. En todos los compuestos, menos el DDT, el límite de cuantificación es mucho menor que la más baja concentración utilizada en la curva de calibración, siendo pues estas las concentraciones más pequeñas a las que se pueden realizar medidas cuantitativas de manera precisa.

La precisión del método está representado como el coeficiente de variación, el cual según muestra la tabla son relativamente altos, sin embargo según la bibliografía consultada, los



valores obtenidos se encuentran dentro de los intervalos mencionados por diversos autores (Hernández, 2004), (Martínez, 2008).

Cuadro 9.4 Límites de detección, límites de cuantificación y precisión en IN-SPME-CG-EM para plaguicidas organoclorados.

<i>Plaguicida</i>	<i>Límites de detección μg/L</i>	<i>Límites de cuantificación μg/L</i>	<i>Coefficiente de Variación</i>
α-BHC	0.03	0.08	4.1
β- BHC	0.03	0.08	17.7
γ-BHC	0.03	0.09	10.6
δ-BHC	0.03	0.09	34.2
Heptacloro	0.02	0.06	4.3
Aldrin	0.02	0.05	15.6
Heptacloro epoxido	0.02	0.05	35.6
alfa-Endosulfan	0.01	0.05	46.7
4,4'-DDE	0.01	0.03	56.8
Dieldrin	0.02	0.05	35.7
Endrin	0.02	0.05	27.1
4,4'-DDD	0.01	0.03	6.0
4,4'-DDT	-	-	-
Endrin cetona	0.02	0.07	25.2

Lo anterior permite aseverar que la técnica de IN-SPME-CG-EM es una técnica eficaz y apropiada tanto para la detección como para la cuantificación de los plaguicidas organoclorados y que las diferentes muestras de agua superficial y residual tomadas del río Magdalena fueron evaluadas correctamente. En la figura 9.23 se aprecia el cromatograma obtenido para plaguicidas organoclorados a partir de la muestra de referencia en modo SCAN del CG/EM.

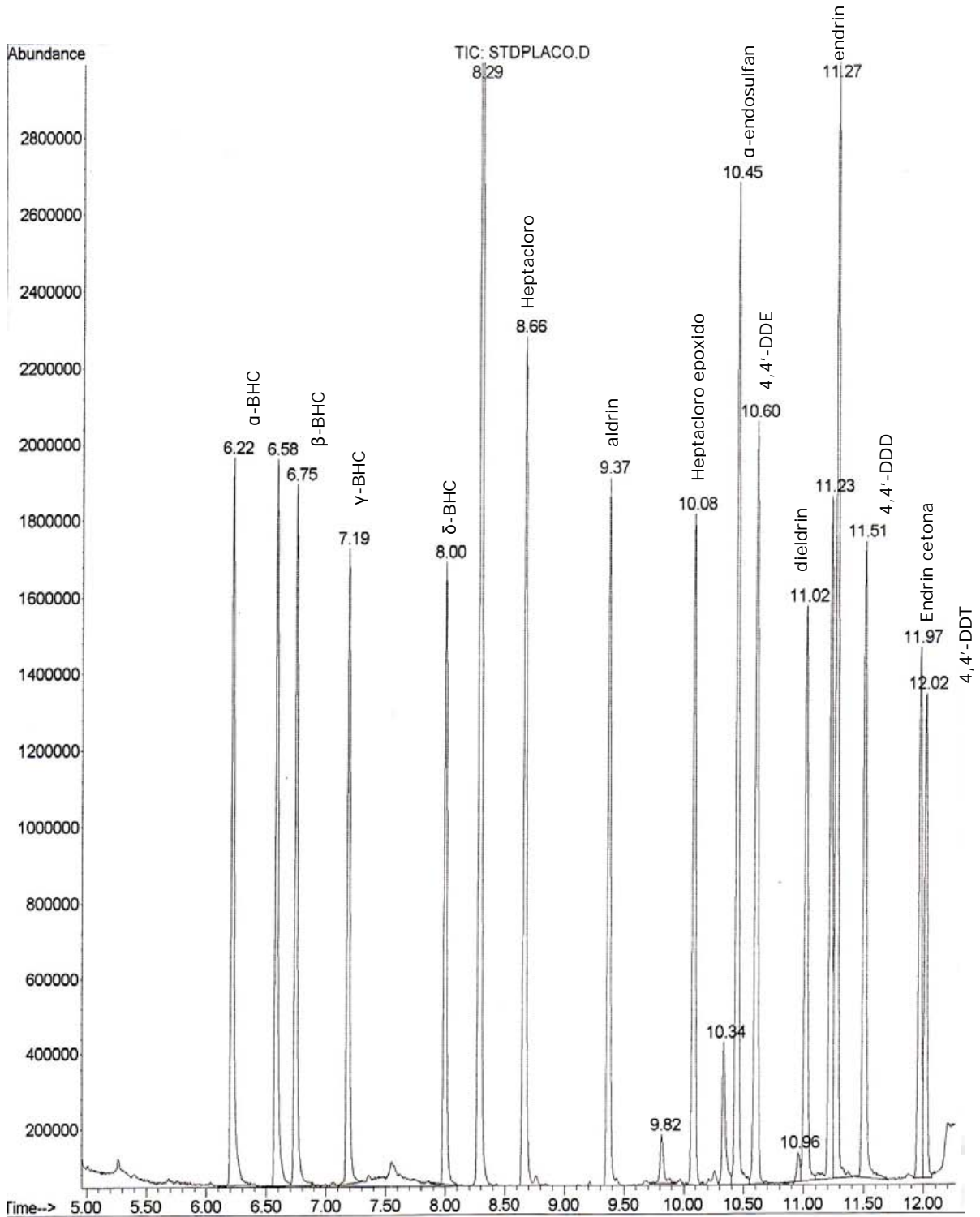


Figura 9.23 Cromatograma de plaguicidas organoclorados obtenido a partir de la preparación de referencia.



9.3.2. Fenoles

En el cuadro 9.5 se pueden apreciar las condiciones óptimas para la identificación y cuantificación de compuestos fenólicos por la técnica IN-SPME-CG-EM.

Cuadro 9.5 Condiciones óptimas para identificación y cuantificación de compuestos fenólicos por la técnica IN-SPME-CG-EM.

Fenoles	
SPME	
Muestra	50 mL en viales de 60mL
Fibra	85µm Poliacrilato, Cat. Supelco 57304
Extracción	Inmersión, 40 min, baño de agua 35°C, agitación 550rpm, 12.5g NaCl
Desorción	5 min 270 °C
Matriz	Agua
CG 6890	
Temperatura interna	270 °C
Temperatura del detector	280 °C
Gas acarreador	Helio 99.9995%(ultra alta pureza)
Columna	DB5-MS (30m longitud x 0.25mm d.i. x 0.25 µm película)
Inyección	Desorción SPME
Inserto de inyección	Splitless para SPME (Supelco 26375)
Constante de flujo	1mL/min
Velocidad promedio	37cm/s
Split venteo	1.3 mL/min 2.00 min
Programa de temperatura en el horno	60°C (4 min), a 8.0°C/min hasta 115°C (5 min), a 12°C/min hasta 175°C, a 30.0° C/min hasta 250 °C (20 min). Run time: 25.38 min
MSD 5973	
Tune	Autotune
Voltaje electro multiplicador	70 eV
Modo	SIM
Rango scan	35m/z – 300 m/z

Curvas de calibración para compuesto fenólicos

Después de determinar las condiciones óptimas para detectar y cuantificar compuestos fenólicos por la técnica IN-SPME-CG-EM, se evaluó la linealidad del método (ver figuras 9.24 a 9.37) mediante la preparación de curvas de calibración a partir de estándares comerciales.

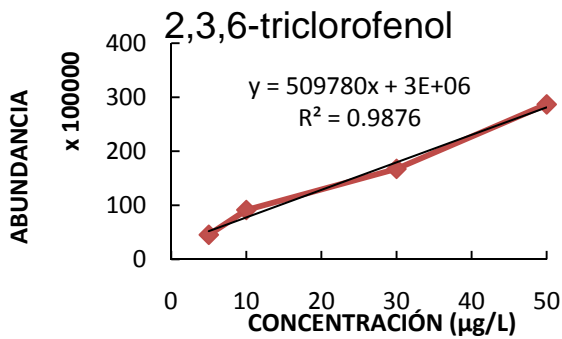


Figura 9.24 Curva de calibración para el análisis cuantitativo del 2,3,6-triclorofenol.

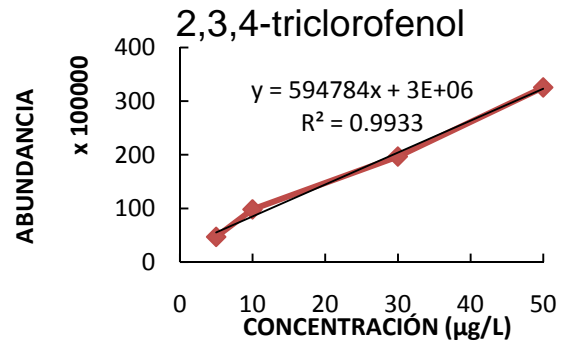


Figura 9.25 Curva de calibración para el análisis cuantitativo del 2,3,4-triclorofenol.

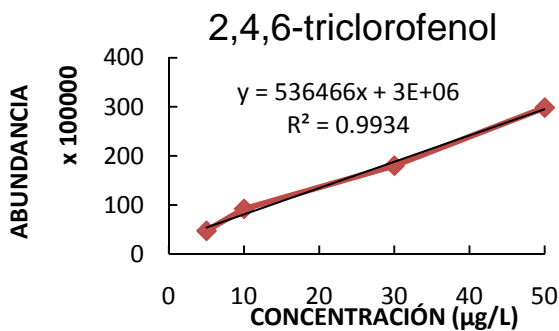


Figura 9.26 Curva de calibración para el análisis cuantitativo del 2,4,6-triclorofenol.

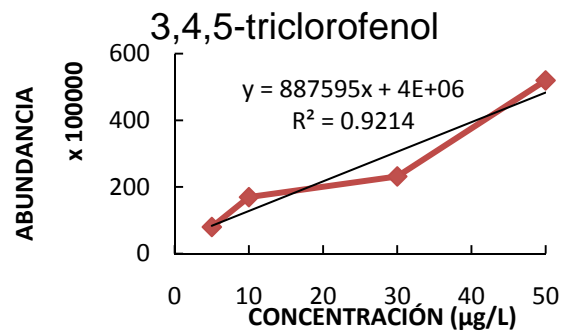


Figura 9.27 Curva de calibración para el análisis cuantitativo del 3,4,5-triclorofenol.

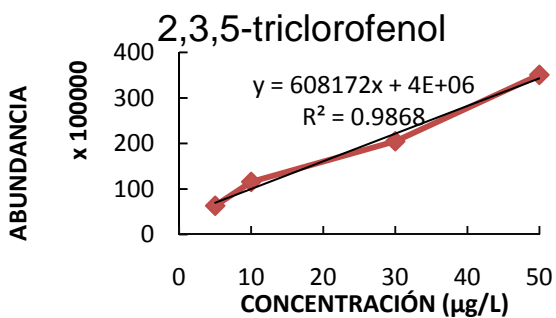


Figura 9.28 Curva de calibración para el análisis cuantitativo del 2,3,5-triclorofenol

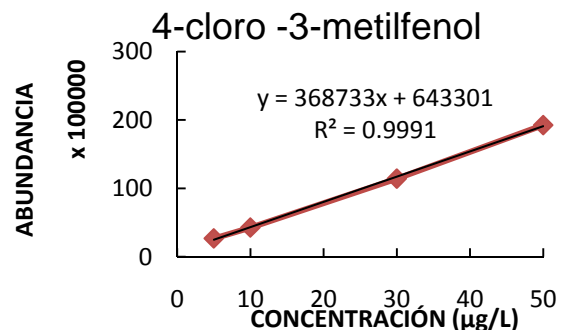


Figura 9.29 Curva de calibración para el análisis cuantitativo del 4-cloro-3-metilfenol.

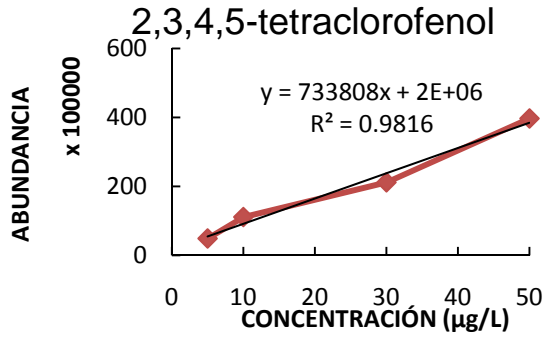


Figura 9.30 Curva de calibración para el análisis cuantitativo del 2,3,4,5-tetraclorofenol.

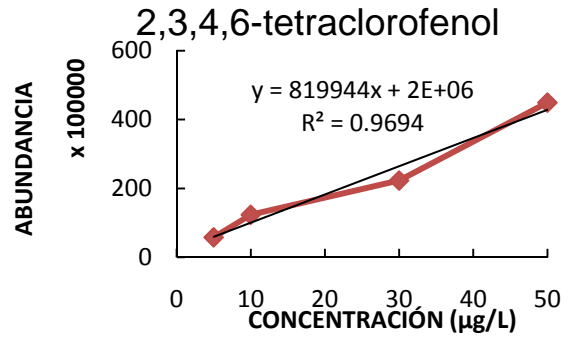


Figura 9.31 Curva de calibración para el análisis cuantitativo del 2,3,4,6-tetraclorofenol.

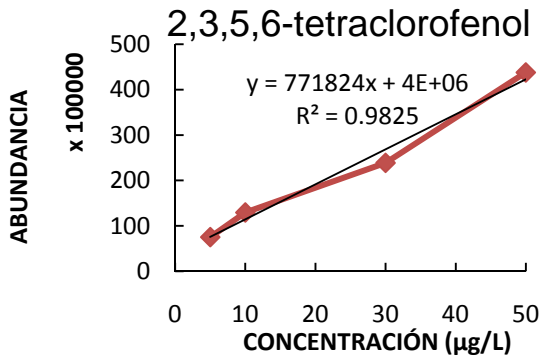


Figura 9.32 Curva de calibración para el análisis cuantitativo del 2,3,5,6-tetraclorofenol.

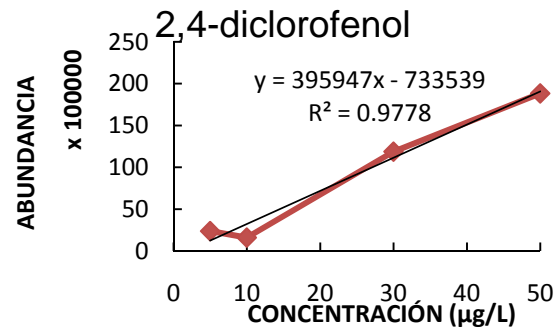


Figura 9.33 Curva de calibración para el análisis cuantitativo del 2,4-diclorofenol.

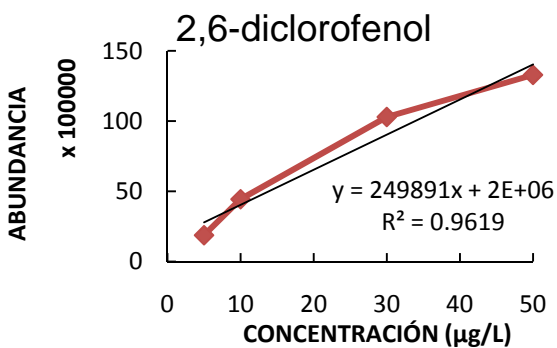


Figura 9.34 Curva de calibración para el análisis cuantitativo del 2,6-diclorofenol.

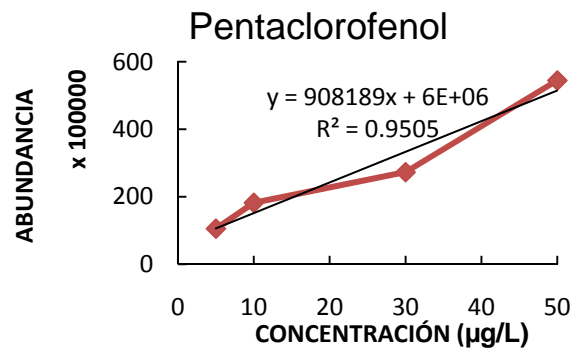


Figura 9.35 Curva de calibración para el análisis cuantitativo del pentaclorofenol.

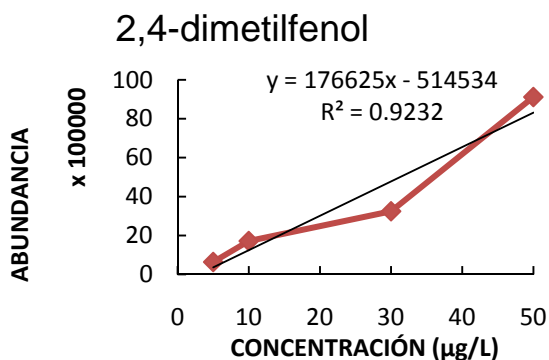


Figura 9.36 Curva de calibración para el análisis cuantitativo del 2,4-dimetilfenol.

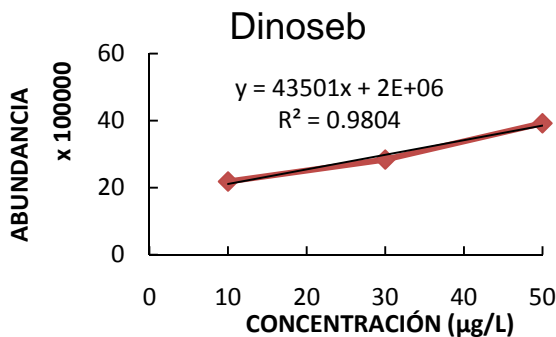


Figura 9.37 Curva de calibración para el análisis cuantitativo del dinoseb.

Se puede apreciar en las figuras 9.24 a 9.37, que las curvas de calibración obtenidas para cada uno de los compuestos fenólicos presentan una tendencia de linealidad en la relación abundancia vs concentración, con un coeficiente de correlación ($R^2 \geq 0.9$). No se presentaron variaciones de consideración en las curvas de calibración, dado que las concentraciones para cada uno de los analitos evaluados presentaron tendencia de abundancia directamente proporcional con las concentraciones.

El cuadro 9.6 presenta los valores correspondientes para cada uno de los compuestos fenólicos en relación a los límites de detección, límites de cuantificación y precisión como coeficiente de variación; los resultados muestra para los límites de cuantificación valores bajos pero aun más altos que los calculados para plaguicidas organoclorados.

Al igual que los plaguicidas organoclorados, en los compuestos fenólicos el coeficiente de variación de la técnica IN-SPME-CG-MS para la detección y cuantificación fue alto (entre 12.2% y 102.0%) sin embargo, como ya se había mencionado, según la bibliografía estudiada, presentan coeficientes de variación igualmente altos, lo que depende del compuesto en estudio. Cabe señalar que otros autores que han validado sus técnicas de extracción por SPME acopladas a cromatografía de gases/ espectrometría de masas, presentan muestras con coeficientes de variación por debajo del 6% que se refiere al grado de concordancia entre los resultados individuales, obtenidos al analizar varias alícuotas de una solución.



Cuadro 9.6 Límites de detección, límites de cuantificación y precisión en IN-SPME-CG-EM para compuestos fenólicos.

<i>Compuestos fenólicos</i>	<i>Límites de detección μg/L</i>	<i>Límites de cuantificación μg/L</i>	<i>Coficiente de Variación</i>
2,4-dimetilfenol	0.05	0.16	23.8
2,4-diclorofenol	0.02	0.07	17.5
2,6-diclorofenol	0.04	0.12	15.3
4-cloro-3-metilfenol	0.03	0.08	12.2
2,3,4-triclorofenol	0.02	0.05	50.6
2,4,6-triclorofenol	0.02	0.05	102.0
2,3,5-triclorofenol	0.02	0.05	32.2
2,3,6-triclorofenol	0.02	0.06	28.4
2,3,4,5-tetraclorofenol	0.01	0.04	27.0
2,3,4,6-tetraclorofenol	0.01	0.04	40.1
2,3,5,6-tetraclorofenol	0.01	0.04	4.2
3,4,5,-triclorofenol	0.01	0.03	46.7
pentaclorofenol	0.01	0.03	45.1
Dinoseb	0.22	0.67	19.3

Los cálculos de límite de detección, límite de cuantificación y coeficiente de variación permiten aseverar que la técnica de IN-SPME-CG-EM es una técnica eficaz y apropiada tanto para la detección como para la cuantificación de los plaguicidas y que las diferentes muestras de agua superficial y residual tomadas del río Magdalena fueron evaluadas correctamente, pero se recomienda hacer una validación de la misma.

En la figura 9.38 se muestra el cromatograma realizado en modo SCAN para compuestos fenólicos a partir del estándar de referencia.

Estos resultados permiten abrir la pauta para llevar al cabo la validación de ésta metodología. Si bien en el presente estudio fueron consideradas diferentes variables, es recomendable que en estudios posteriores sean consideradas y analizadas estadísticamente todas las variables establecidas para la validación de metodologías analíticas, dado que no fue el objetivo principal de la presente tesis.

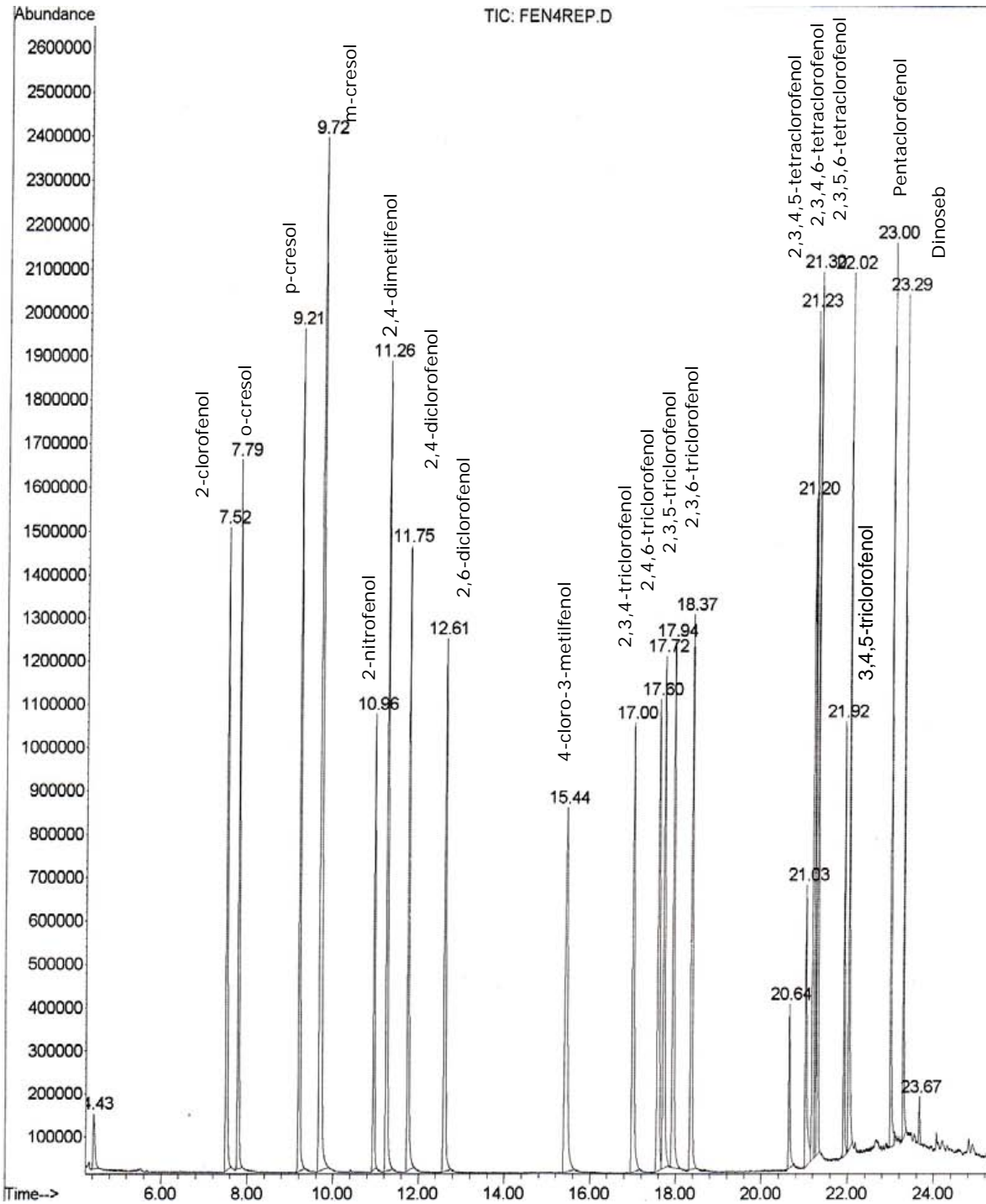


Figura 9.38 Cromatograma de compuestos fenólicos obtenido de la preparación de referencia.



9.4. Extracción de los analitos a partir de muestras ambientales mediante Microextracción en Fase Sólida

El área de estudio para este trabajo abarco desde el nacimiento del río, la zona rural, zona de transición y zona urbana del río Magdalena hasta antes de su entubamiento en el anillo periférico.

El método optimizado de IN-SPME-CG-EM tanto para fenoles como para plaguicidas, fue utilizado en el análisis de muestras de agua superficial (zona rural y de transición) y agua residual (zona urbana) tomadas directamente del río Magdalena. Las muestras no recibieron ningún tipo de tratamiento a excepción de las que estaban destinadas para el análisis de los fenoles con la variante de la modificación del pH en el momento de ser muestreadas.

El estudio de las muestras problema comenzó con el análisis cualitativo, que permitió determinar la identidad, ausencia o presencia del analito; seguido del análisis cuantitativo para determinar la concentración de los analitos presentes en las muestras.

9.4.1. IN-SPME para la extracción de plaguicidas

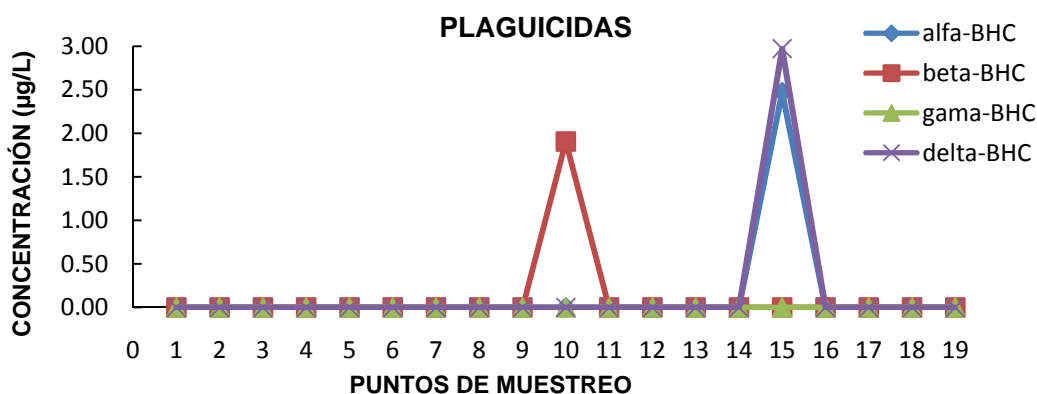


Figura 9.39 Cuantificación de los plaguicidas organoclorados: isómeros de BHC, detectados en muestras del río Magdalena durante la temporada de estiaje.



En la figura 9.39 se puede apreciar que del conjunto de isómeros BHC, tres de ellos fueron detectados en el cauce del río Magdalena dentro de la zona urbana. El plaguicida β -BHC se encontró a una concentración de $1.77\mu\text{g/L}$ en una región cercana a la zona de transición, mientras que el α -BHC y δ -BCH se encontraron presentes dentro de la zona urbana en el punto 15 (callejón río Magdalena) del muestreo a concentraciones mayores de $2.5\mu\text{g/L}$. Estos compuestos son estables de tres a seis semanas después de su aplicación y son poco soluble en agua; sin embargo se encuentran disponibles en polvos mezclables en el agua para ser utilizados como insecticidas, esto puede ser un indicativo del uso de estos dentro de la cuenca del río Magdalena en la zona urbana, cabe señalar que el empleo de los cuatro isómeros está restringido en México (ver cuadro 4.7).

En el caso del heptacloro, heptacloro epóxido y α -endosulfan, ninguno se encontró dentro de los 19 puntos de muestreo. Éstos no se encuentran registrados como prohibidos o restringidos en nuestro país. El α - endosulfan es utilizado como insecticida en hortalizas o frutas, mientras que el heptacloro y heptacloro epóxido son insecticidas para combatir plagas en suelo y en cultivos; además de termitas, saltamontes y hormigas rojas.

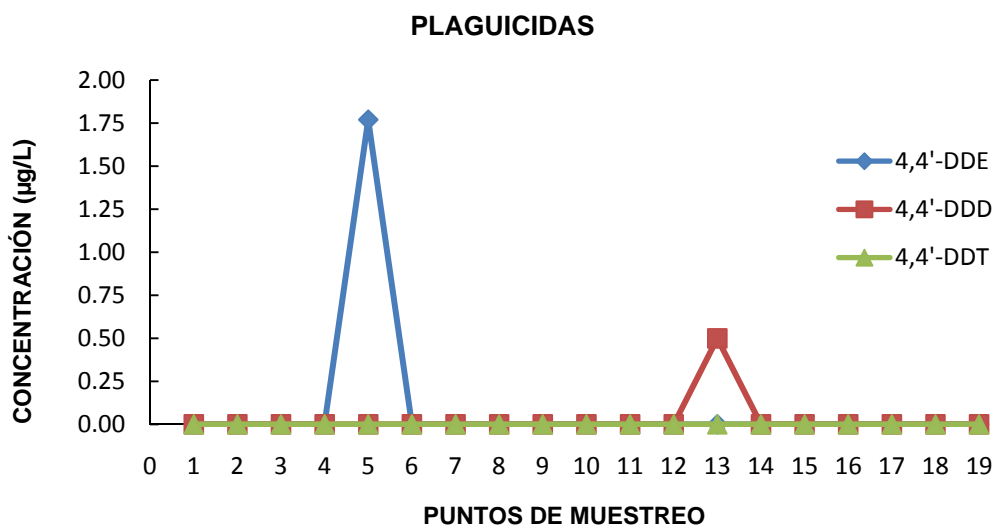


Figura 9.40 Cuantificación de los plaguicidas organoclorados:4,4'-DDE, 4,4'-DDD y 4,4'-DDT, detectados en muestras del río Magdalena durante la temporada de estiaje.

El DDT es uno de los plaguicidas más tóxicos por su alto riesgo a la salud humana, su elevada persistencia y sus propiedades de bioacumulación. Tiene uso restringido en



México y sólo puede ser utilizado por las dependencias del ejecutivo en campañas sanitarias (ver cuadro 4.9), por su parte el DDE y DDD pueden entrar al ambiente como productos de degradación del DDT, los tres son poco solubles en agua pero pueden acumularse en plantas y en tejidos grasos de peces. En la grafica 9.40 se observa la presencia del 4,4'-DDD el cual se encontró a una concentración de $0.5\mu\text{g/L}$ dentro de la zona urbana. El 4,4'-DDE a una concentración de $1.77\mu\text{g/L}$, fue encontrado en la zona de captación de agua para la planta potabilizadora (punto 5 del muestreo) que comprende la zona rural o de conservación donde teóricamente se espera que, por los criterios de calidad realizados con anterioridad, no se encuentre ningún compuesto orgánico volátil. No obstante esto puede explicarse por la capacidad del DDT para desplazarse grandes distancias con facilidad y ser detectado en lugares donde no ha sido aplicado.

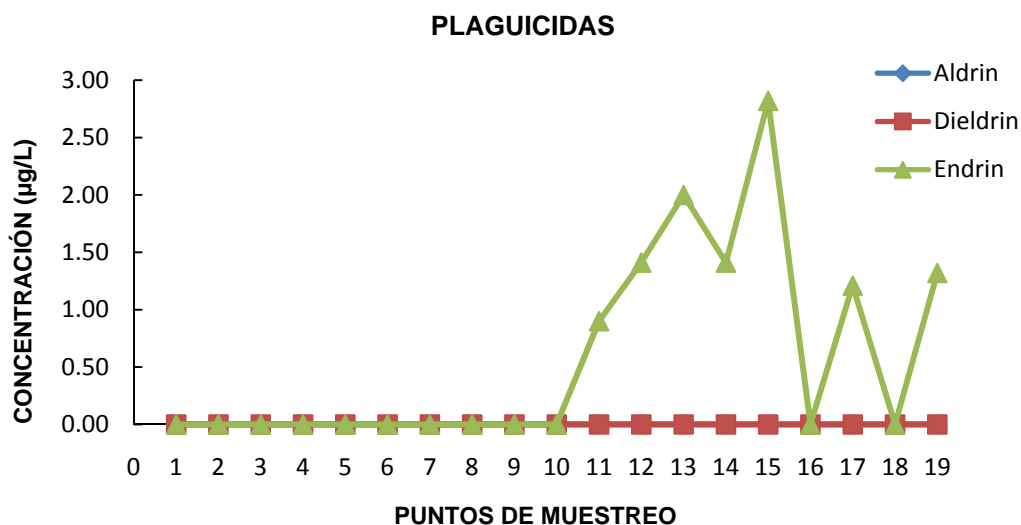


Figura 9.41 Cuantificación de los plaguicidas organoclorados: aldrin, dieldrin y endrin, detectados en muestras del río Magdalena durante la temporada de estiaje.

El endrin fue detectado en 8 de los 19 sitios de muestreo, todos dentro de la zona urbana del río; la concentración varió desde $0.9\mu\text{g/L}$ hasta $2,82\mu\text{g/L}$ (ver figura 9.41), estando presente la concentración más alta en el punto 15 donde se ubica el callejón río Magdalena que coincide con el sitio en que fueron detectados el $\alpha\text{-BHC}$ y el $\delta\text{-BHC}$. El endrin es un insecticida con actividad avicida y rodenticida, que cuyo uso ha sido prohibido en nuestro país, siendo éste muy tóxico para organismos acuáticos, sin



embargo en estudios recientes se ha detectado su presencia en aguas naturales del territorio nacional (Hernández, 2004).

Cabe señalar que dentro de la zona urbana no hay vida acuática debido a la alta contaminación presente por descargas autorizadas y clandestinas que llegan directamente al río Magdalena sin embargo, si el propósito del Plan maestro de rescate integral del río Magdalena es el saneamiento del río en la totalidad de sus 20 km de longitud, es necesario encontrar la fuente de contaminación que vierte estos compuestos al río Magdalena y plantear dentro de las propuestas de tratamiento, sistemas que permitan la eliminación de estos compuestos.

9.4.2. IN-SPME para la extracción de fenoles

Después de haber realizado la extracción de la muestra bajo las condiciones óptimas establecidas para la identificación y cuantificación de los fenoles, no fueron hallados los compuestos fenólicos de interés dentro del intervalo de concentraciones estudiadas. Teóricamente se esperaba que dentro de la zona rural no se encontrara ninguno de ellos debido a que en dicha zona está prohibida la construcción de casas e industrias; sin embargo en la zona de transición se puede observar la presencia de pequeñas casas construidas en las cercanías del río en lugares aún con gran vegetación y con presencia de organismos vivos en el cauce.

La posibilidad de la presencia de los analitos de interés aumentan con respecto a la zona de transición, la bibliografía (Torres, 2002) señala que los organismos acuáticos acumulan los compuestos fenólicos cuando hay una administración continua de estos al medio. Es por ello que no podemos asegurar que no se está dando una descarga de estos compuestos al río ya que los peces podrían estar bioacumulando los analitos. Para la zona urbana, si se esperaba la presencia de éstos compuestos debido a la urbanización, sin embargo dentro de la cuenca del río Magdalena no hay grandes industrias que descarguen directamente al río o a los ríos que confluyen con éste.



Capítulo 10. CONCLUSIONES

La agricultura ecológica promovida entre los núcleos comunitarios por la Secretaría de Medio Ambiente del Distrito Federal ha dado resultados satisfactorios para la protección de la zona natural del río Magdalena, ya que de acuerdo a lo observado en el desarrollo del presente estudio, no fueron detectados compuestos fenólicos ni plaguicidas organoclorados en esta zona, a excepción del 4,4'-DDE, uno de los 14 plaguicidas organoclorados estudiados, en el punto 5 (planta potabilizadora primer dinamo).

No se detectó la presencia de compuestos fenólicos ni plaguicidas organoclorados en la zona de transición; sin embargo no podemos asegurar que no se estén dando descargas al río pues cabe la posibilidad que organismos acuáticos los estén bioacumulando.

En el área urbana es claro el deterioro del agua conforme se avanza en ella; es en esta zona donde el 4,4'-DDD, endrin, el α -BHC, β -BHC y el δ -BHC fueron encontrados en concentraciones que van desde 0.5 μ g/L hasta 2.82 μ g/L.

El estudio realizado en la presente tesis, se pone de manifiesto porque la determinación de plaguicidas y fenoles no está contemplada en el cálculo del Índice de Calidad del Agua referenciado por la CONAGUA en México (Hernández, 2004). Por el riesgo potencial que estos compuestos implican para la salud humana y animal, es preciso que su estudio sea incluido en el grupo de parámetros del ICA.

Por otra parte, las propuestas de tecnologías de tratamiento para sanear el río Magdalena deben contemplar dentro de sus sistemas, la eliminación de plaguicidas y fenoles para una remediación integral en materia de agua contaminada con estos compuestos.

La metodología de microextracción en fase sólida acoplada a cromatografía de gases/espectrometría de masas propuesta para la identificación y cuantificación de compuestos fenólicos y plaguicidas organoclorados, es una técnica eficaz para la detección de plaguicidas. Dentro de sus ventajas se encuentran que: es sencilla, libre de solventes orgánicos, menor riesgo en la pérdida de analitos por manipulación, mayor



precisión y bajos límites de detección; comparada con los métodos de extracción líquido líquido o extracción en fase sólida.

Este estudio no debe considerarse como un proyecto final para el río Magdalena, sino que es la pauta para que se realicen evaluaciones y monitoreos constantes en su cauce, para vigilar la presencia de plaguicidas y fenoles y/u otros compuestos orgánicos volátiles en el río.



Capítulo 11. RECOMENDACIONES

- Se recomienda llevar al cabo el análisis para la identificación y concentración de los compuestos fenólicos y plaguicidas durante la temporada de lluvias para tener una caracterización completa del río.
- Es necesario validar la técnica en estudios posteriores, considerando todas las variables que implica este proceso. No obstante a que en el presente trabajo se determinó que la técnica de SPME es adecuada para el análisis de plaguicidas y fenoles en agua; es necesario comprobar estadísticamente que cumple con todos los parámetros necesarios establecidos para métodos analíticos.
- Es recomendable que para la técnica de microextracción en fase sólida se considere el estudio de diferentes fibras a las de 85µm-Poliacrilato (Supelco 57304), específicamente para agua residual, debido a que éstas presentan problemas de desprendimiento a pesar del poco uso o cuidados especiales que se tenga a ellas (Guerra, 2007).
- Se requiere aumentar el número de estándares y mejorar los valores de r^2 para un trabajo cuantitativo.



Capítulo 12. BIBLIOGRAFÍA

1. Alizadeh, N; Zarabadipour, H; Mohammadi, A. (2007). Headspace solid-phase microextraccion using an electroquimically deposited dodecylsulfate-doped polypyrrole film to determine of phenolic compounds in water. *Analytica Chimica Acta* 605:159-165.
2. Alpendurada, M. de F. (2000). Solid-phase microextraction: a promising technique for sample preparation in environmental analysis. *Journal of Chromatography A*, 889:3-17.
3. Bagheri, H; Mir, A; Babanezhad, E. (2005). An electropolymerized aniline-based fiber coating for sold phase microextraction of phenols from water. *Analytica Chimica Acta* 532: 89-95.
4. Baird, C. (2001). Química Ambiental. University of Western Ontario. Editorial Reverte, S. A. Barcelona España.
5. Beceiro, E; Concha, E; Guimares, A; Gonçalves, C; Muniategui, S; Alpendurada, M. (2006). Optimisation and validation on solid-phase microextracction method for simultaneous determination of different types of pesticides in water by gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1141:165-173.
6. Boussahel, R; Bouland, S; Moussaoui, K.M; Baudu, M; Montiel, A. (2002). Determination of chlorinated pesticides in water by SPME/GC. *Water Reseach* 36:1909-1911.
7. Dean, J. (1998) Extraction methods for environmental analysis. John Wiley and sons. UK.



8. Eisert, R., Levsen, K. (1996). Solid –Phase microextraction coupled to gas chromatography: a new method for the analysis of organics in water. *Journal of Chromatography A* 733:143-157.
9. Fernández Eguiarte, A., F. Uribe Cruz, I. Ramírez del Razo, B. Apolinar y M. A. Vázquez. (2002). Evaluación del avance de la mancha urbana sobre el área natural protegida de la Cañada de los Dinamos. Gaceta ecológica. No.62. INE-SEMARNAT <http://www.ine.gob.mx/ueajei/publicaciones/gacetitas/62/fernandez.html>
10. Flores, M.A. (2008). Evaluación de la calidad del agua en el río Magdalena. Tesis de Licenciatura en Química Farmacéutica-Bióloga. Facultad de Química UNAM. México.
11. González, A. (2006). Estudio de plaguicidas organoclorados en los cuerpos acuáticos del área natural protegida Ciénegas del Lerma, Estado de México. Tesis Licenciatura, UNAM FES Zaragoza.
12. Guerra, S.N; Vale, V; Ferreira, E; João M. (2007). Experimental and statistical validation of SPMAE-GC-MS analysis of phenol and chlorophenols in raw and treated water. *Chemosphere* 68:501-510.
13. Harvey, D. (2002). Química Analítica Moderna. Mc Graw Hill-Interamericana. Madrid España.
14. He, Y; Wang, Y; Kee Lee H. (2000). Trace analysis of ten chlorinated benzenes in water by head space solid –phase microextraccion. *Journal of Chromatography A* 874: 149-154.
15. Hernández, A.H; Tovillar, C; Malo, E; Bello, R. (2004). Water quality and presence of pesticides in a tropical coastal wetland in southern Mexico. *Marine Pollution Bulletin* 48: 1130-1114.



16. World Health Organization, International (2005). The WHO recommended classification of pesticides by hazard [en línea]. Disponible en World Wide Web: <http://www.inchem.org/documents/pds/pdsother/class.pdf>
17. Instituto Nacional de Ecología, México (consultado en agosto 2008). Características físico-químicas de los plaguicidas y su transporte en el ambiente. [en línea]. Disponible en World Wide Web: <http://www.ine.gob.mx/dgicurg/plaguicidas/download/pytransporte.pdf>
18. Instituto Nacional de Ecología, México (2005). Lista de plaguicidas autorizados en México [en línea] Disponible en World Wide Web: <http://www.ine.gob.mx/dgicurg/plaguicidas/lautoriz.html>
19. Secretaría de agricultura, México (2004). Acerca de la Cicoplafest [en línea] Disponible en World Wide Web: <http://www.sagarpa.gob.mx/cicoplafest/>
20. INEGI, Imagen de la gran capital (1985). Enciclopedia de México, S.A. de C.V. Almacenes para los trabajadores del departamento del Distrito Federal. Ciudad de México.
21. James, K.J; Stack, M A. (1997). Rapid determination of volatile organic compounds in environmentally hazardous wastewater using solid phase microextraccion. *Fresenius J Anal Chem* 358: 833-837.
22. Jiménez, B. E. (2001). La contaminación ambiental en México, causas, efectos y tecnología apropiada. Editorial Limusa, S.A. de C.V. Grupo Noriega Editores. México D.F.
23. Journal of chromatography (1992). Fundamentals and applications of chromatography and related differential migration methods, Part: fundamentals and techniques, Chromatography 5th edition, Edited by E. Heffmann, Elsevier USA, Vol. 51A.
24. Ley de Aguas Nacionales (2004). Artículo 3, inciso XLVIII.



25. Llompart, M; García, C; Gomez, G; Bollain, M; Cela, R. (2006). Development of a solid-phase microextraction method for the analysis of phenolic flame retardants in water samples. *Journal of Chromatography A*, 1124:11-21.
26. Llompart, M; Lourido, M; Landín, Pedro; García, C; Cela, R. (2002). Optimization of a derivatization solid phase microextraction method for the analysis of thirty phenolic pollutants in water samples. *Journal of Chromatography A*, 963:137-148.
27. Mc Master, M; Mc Master, C. (1998). GC/MS A practical user's guide. Wiley-VCH. New York, U.S.A.
28. Möder, M; Schrader, S; Franck, U; Popp, P. (1997). Determination of phenolic compounds in waste water by solid-phase microextraction. *Fresenius J Anal Chem* 357:326-332.
29. Morell, A. I., Candela, L. (1998). Aspectos ambientales, analíticos y toxicológicos. Publicado por Universitat Jaume I. España.
30. Mousavi, M., Noroozian, E., Jalali, M., Mollahosseini, A. (2007). Optimization of solid-phase microextraction of volatile phenol in water by a polyaniline-coated Pt-fiber using experimental design. *Analytica Chimica Acta* 581:71-77.
31. National Handbook of Water Quality Monitoring. Natural Resources Conservation. (1996) United States Department of agriculture 600:450.
32. NOM-127-SSA1-1994, "Salud ambiental, agua para uso y consume humano-Límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización" DOF 18 de enero de 1996.
33. Patnaik, P. (1997). Handbook of Environmental Analysis: Chemical Pollutants in Air, Water, Soil and Solid Wastes, Lewis Publishers, United States of America.



34. Pawliszyn, J. (1999). Applications of Solid Phase Microextraction, RSC Chromatography monographs, Ontario Canada
35. Programa General de Ordenamiento Ecológico del DF – 2000.
36. Programa Universitario de Estudios sobre la Ciudad, PUEC, (2008). Informe del Río Magdalena; UNAM. México Distrito Federal.
37. Rubinson, K.A.; Rubinson, J. F. (2000). Análisis instrumental, Prentice Hall, Madrid España.
38. Secretaría de Medio Ambiente – México D.F. (2006) Programas en suelo de conservación. Disponibles en World Wide Web: www.secretariadelmedioambiente.gob.mx
39. Skoog, D.A. et. al. (2001). Principios de análisis instrumental. Quinta edición. Mc Graw-Hill. España.
40. Smith, J. E. Jr. y Helmick, J. (1993). Guía para el tratamiento y la disposición de pequeñas cantidades de desechos plaguicidas. Centro Panamericano de Ecología Humana y Salud, Programa de salud ambiental. Organización Panamericana de la salud. OMS. Metepec, Estado de México. México.
41. Spiro, T., Stigliani, W. (2000). Química medioambiental, Pearson Prentice Hall, 2a Edición, Madrid España.
42. Stockholm Convention on persistent organic pollutants (POPs), Suisse 2008. [en línea]. Disponible en World Wide Web: <http://chm.pops.int/>
43. Sudhakar, Y. (2005). Abatement of pesticides Pollution Removal of Organo-Chlorine pesticide from Water Environmental, Narosa Publishing House, New Delhi, India.



44. Tardiff, G. (1992). Methods to assess adverse effects of pesticides on non-target organisms, John Wiley and Sons; Virginia, USA.
45. Torres, R., Calva, L. (2002). Compuestos fenólicos: origen, distribución y efectos en los ecosistemas marinos. Lab. Ecosistemas Costeros. Depto. Hidrobiología. D.C.B.S. UAM-I
46. WHO (World Health Organization), (2004). Guidelines for Drinking Water Quality, third ed., vol. 2 (“Health Criteria and Other Supporting Information”), Geneva.
47. Xu, Xiaoqin; Yang, H; Wang, L; Han, B; Wang, X; Chun-Lee, F. (2007). Analysis of chloroacetanilide herbicides in water samples by solid-phase microextraction coupled with gas chromatography-mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta* 591:87-96.
48. Yáñez, N. I. (1992). Análisis por Cromatografía gas-líquido de los ácidos grasos totales de *Enterobacter agglomerans*. Tesis de Licenciatura en biología. ENEP Iztacala. UNAM. México.
49. Yáñez, N. I. (2000). Adaptación de la técnica cromatográfica para la identificación de bacterias patógenas aisladas del ambiente. Tesis de Maestría en Microbiología. División de estudios de posgrado FES Cuautitlan. UNAM. México.
50. Yáñez, I; Ramírez, A. (2007). Taller: técnicas actualizadas para el análisis cromatográfico de contaminantes ambientales (memorias). Instituto de Ingeniería, UNAM Ciudad Universitaria. México.
51. Zhou, F; Xiujuan, L; Zeng, Z. (2005). Determination of phenolic compounds in wastewater samples using a novel fiber by solid-phase microextraction coupled to gas chromatography. *Analytica Chimica Acta* 538: 63-70.



Capítulo 13.ANEXO

Cuadro 13.1 Criterios ecológicos de calidad del agua CE-CCA-001/81

<i>Parámetro</i>	<i>Fuente de abastecimiento de agua potable</i>	<i>Recreativo con contacto primario</i>	<i>Riego agrícola</i>	<i>Pecuario</i>	<i>Agua dulce</i>	<i>Agua Marina, aguas costeras</i>
Niveles máximos en mg/L						
I-BHC o Lindano	0.003	-	-	-	0.002	0.0002
Aldin	0.00003	0.00005	0.02	-	0.003	0.001
Dieldin	0.0000007	0.000003	0.02	-	0.002	0.0007
Endrin Aldehido	0.001	0.000002	-	-	0.00002	0.00004
Heptacloro	0.0001	0.000002	0.02	-	0.0005	0.0005
Heptacloro epoxido	0.0001	0.000002	0.02	-	0.0005	0.0005
Endosulfan I	0.07	-	-	-	0.0002	0.00003
pp-DDT	0.001	0.000005	-	-	0.001	0.0001
Endosulfan II	0.07	-	-	-	0.0002	0.00003

Fuente: Instituto Nacional de Ecología, 2005.



Cuadro 13.2 Análisis bibliográfico. Determinación de plaguicidas organoclorados por GC/MS.

	<i>Hernandez2004</i>	<i>XU 2007</i>	<i>Beceiro 2007</i>	<i>Derouiche 2007</i>	<i>Dong 2005</i>	<i>Raposo 2007</i>
GC	Varian 3600	Agilent 6890N	Varian CP 3800	Varian Star 3400 CX	GC7890II	Varian CP 3800
Inlet temperature:	250 °C	280 °C	250°C	260 °C	270°C	260°C
Detector temperature:	280 °C	250 °C	180°C	200 °C	300°C	300°C
Carrier gas:	He UHP%	He 99.999%	He 99.9999%	N.P.	63Ni 99.999%	He 99.999%
Column:	SPB-5 15mx 0.20mm 0.20µm	HP-5MS 30mx 0.25mm 0.25 µm	VF-5 MS 30mx0.25 mm 0.25µm	DB-5MS 30 m x25mmx 0.25µm	DB-5 15mx 0.25 mm x .25µm	VF-5 MS 30mx0.25 mm 0.25µm
Injection:	SPME	SPME	SPME	SPME	SPME	SPME
Injection liner	N.P.	N.P.	N.P.	N.P.	0.75 mm i.d.	72mm, 0.75mm i.d.
Head pressure:	N.P.	N.P.	N.P.	N.P.	N.P.	N.P.
Vacuum compensation:	N.P.	N.P.	N.P.	N.P.	N.P.	N.P.
Constant flow mode:	1.0 mL/min	1.0 mL/min	1.0 mL/min	N.P.	0.90, 20 y 5mL/min	1.0 mL/min
Split flow:	N.P.	Splitless	Split 50mL/min	Splitless (5 min)	Splitless	Splitless
Split ratio:	N.P.	Split	N.P.	N.P.	Split	N.P.
Pressure pulse:	N.P.	N.P.	N.P.	N.P.	N.P.	N.P.
Oven temperature program:	150°C (2 min), 10°C/min, 180°C y 20°C/min hasta 290°C (3min).	50°C, 30°C/min hasta 200°C, 10°C/min hasta 250°C (1 min), 10°C/min hasta 280°C (3 min).	80°C (2min), 15°C/min hasta 190°C(4min), 10°C/min hasta 230°C (5 min), 10°C/min hasta 290°C (6 min).	50°C (5 min),5°C/min hasta 160°C, 260°C 3°C/min (10 min).	100°C (2 min) 10°C/min hasta 180°C (3 min), 220°C, 8°C/min, 250°C, 3°C/min (3min).	80°C (4min), 15°C/min hasta 215°C, (30s), 2°C/min hasta 230°C (3min), 5°C/min hasta 260°C (2 min).
MSD	GC-MS Saturn 4000	5973N	4000 GC/MS Varian Instrument	ITMS-MS Saturn 3	ECD	Shimadzu Model QP 5000
Tune:	N.P.	N.P.	N.P.	N.P.	N.P.	N.P.
Electron Multiplier Voltage	N.P.	N.P.	N.P.	N.P.	N.P.	70eV
Mode	SCAN	SCAN	SCAN	SCAN	N.P.	SIM
Scan range	N.P.	N.P.	55 - 430 m/z	N.P.	N.P.	60-430 m/z
Threshold:	N.P.	N.P.	N.P.	N.P.	N.P.	N.P.
MS run table	N.P.	N.P.	N.P.	N.P.	N.P.	N.P.
SCAN	N.P.	N.P.	N.P.	N.P.	N.P.	N.P.
Quantification						



Cuadro 13.2 (continuación). Análisis bibliográfico. Determinación de plaguicidas organoclorados por GC/MS.

<i>SPME</i>	<i>Hernández 2004</i>	<i>XU 2007</i>	<i>Beceiro 2007</i>	<i>Derouiche 2007</i>	<i>Dong 2005</i>	<i>Raposo 2007</i>
Método de extracción	SPME y Extracción Líquido-Líquido	SPME	SPME	SPME	SPME	SPME
Comentarios del método	-	-	--	-	-	-
Límites de detección	Rango de concentración detectada fue: 1 a 5 µg/L	1.2,1.7 y 2.7 ng/L	4-17 ng/L	0.4-26 pg/mL	0.835-13 ng/L	0.053 y 9.1 ug/L
Modo monitoreo	SCAN	SIM	SCAN	N.P.	N.P.	SIM
Volumen de la muestra	4 mL	10 mL	18 mL	2 mL	4 mL	20mL
Tratamiento de la muestra	Inmersión T=25 ± 2°C t= 60 minutos	Inmersión T=25°C t= 60 min NaCl: ajustada a 120g/L pH=3 con HCl 2 M Agitación= 100% del maximo permisible Septa: PTFE	Inmersión T= 60°C t=45 min Agitación=500 rpm	Headspace T=80°C t= 60 min NaCl 0 TO 20%P/V pH=2 Agitación= sin especificar Septa: PTFE	Headspace T=80°C t= 30 min Agitación= 500rpm	Inmersión T=Temperatura ambiente t= 45 min Agitación= 60% del máximo permisible pH=6.0
Tipo de agua	Agua tridestilada	Agua de mar	Agua natural	Agua destilada	Agua bidestilada	Agua desionizada
Fibra	100µm-PDMS	100µm-PDMS ,	60µm PDMS/DVB	100µm-PDMS, PDMS/DVB	100µm-PDMS, 85µm PA	50/30µm DVB-CAR PDMS
Tiempo de Desorción	5 min	5 min	5 min	5 min	2 min	2 min
Temperatura desorción	N.P.	250°C	250°C	260°C	270°C	260°C



Cuadro 13.3 Análisis bibliográfico. Determinación de fenoles por GC/MS.

	<i>Llompart 2002</i>	<i>James Kevin 1997</i>	<i>Yi He, 2000</i>	<i>Zhou, 2005</i>	<i>Alizade, 2007</i>	<i>Guerra, 2007</i>	<i>Lyu, 2007</i>
GC	Varian 3400	hP 5890 II	Shimadzu QP-5000	SP-6800A	hP 5890 II	Trace GC 2000	
Inlet temperature:	250 °C	N.P.	N.P.	N.P.	Inyector 250°C	250 °C	N.P.
Detector temperature:	280 °C	280 °C	200°C	260 °C	280°C	270 °C	N.P.
Carrier gas:	He 99.999%	He	He	Nitrogeno	He	He	N.P.
Column:	VA-5MS 30mx 0.25mm 0.25µm	50mx 0.20mm 0.5µm	DB-1 30mx0.32 mm 0.25µm	OV-1701 25mx 0.25mm i.d	DB-5 1.5µm 20mx 0.53 mm	HP-5MS 0.25 µm 30mx 0.25mm	N.P. N.P.
Injection:	SPME	SPME	SPME	SPME	SPME	SPME	N.P.
Injection liner	N.P.	0.75mm	N:P:	N.P.	N.P.	N.P.	N.P.
Head pressure:	N.P.	N.P.	N.P.	N.P.	-	N.P.	N.P.
Vacuum compensation:	N.P.	N.P.	N.P.	N.P.	N.P.	N.P.	N.P.
Constant flow mode:	1.0 mL/min	0.5 mL/min	N.P.	12-15 cm/s	6mL/min	1.6 mL/min	N.P.
Split flow:	Splitless Split 50mL/min	Splitless	Splitless	Splitless Split	N.P.	Splitless Split	N.P.
Split ratio:	N.P.	N.P.	N.P.	N.P.	N.P.	N.P.	N.P.
Pressure pulse:	N.P.	N.P.	N.P.	N.P.	N.P.	N.P.	N.P.
Oven temperature program:	60°C (2 min), 115°C a 15°C/min (5min), 175°C a 3°C/min, 250°C a 30°C/min	40°C (5min), 15°C/min a 200°C (3min).	30°C (2min) hasta 220°C a 8°C/min (1 min)	80°C (3 min), 120°C 5°C/min, 15°C/min to 230°C (5 min).	50°C (4 min), 8°C/min hasta 100°C (2 min), 12°C/min hasta 280°C (2 min).	35°C (2 min), 5°C/min hasta 210°C, at 250°C (5 min)	
MSD	<i>Varian Saturn 3000 ITMS</i>	<i>hP 5971A</i>	<i>5971 A MSD</i>	<i>FID</i>	<i>MSD</i>	<i>Trace MS</i>	
Tune:	AGC	N.P.	N.P.	N.P.	N.P.	N.P.	N.P.
Electron Multiplier Voltage Mode	70 eV	70 eV	N.P.	70 eV	N.P.	N.P.	N.P.
Scan range	SCAN 30 - 400 m/z	SCAN in TIC 30 - 400 m/z	SCAN 40 - 350 m/z	N.P.	N.P.	SIM N.P.	N.P.
Threshold:	N.P.	N.P.	N.P.	N.P.	N.P.	N.P.	N.P.
MS run table	N.P.	N.P.	N.P.	N.P.	N.P.	N.P.	N.P.
SCAN	N.P.	N.P.	Para	N.P.	N.P.	N.P.	N.P.
Quantification Phenols			cuantificación se uso el modo SIM				



Cuadro 13.3 (continuación). Análisis bibliográfico. Determinación de fenoles por GC/MS.

SPME	Llompert, 2002	James Kevin 1997		Yi He, 2000	Zhou, 2005	Alizade, 2007	Guerra, 2007	Lyu, 2007
Método de extracción	SPME	SPME		SPME	SPME	SPME	SPME	SPME
Comentarios del método	-	-		-	-	-	-	-
Límites de detección	Rango de concentración detectada fue: 0.1 a 10 ng/mL	10 a 170 ng/mL		0.02-20 ug/L	0.47-9.01 ug/L	N.P.	0.053 y 9.1 ug/L	N.P.
Modo monitoreo	SCAN	SCAN		SCAN	N.P.	N.P.	SIM	N.P.
Volumen de la muestra	12 mL	Inmersión 5 mL	Headspace 3.5 mL	5 mL	5 mL	10mL	20mL	4 mL
Tratamiento de la muestra	Headspace T= 60°C t= 30 minutos NaCl 20% Agitación Derivatización con anhídrido acético + bicarbonato de potasio	Inmersión T= 25°C t= 30 min Solución Saturada de NaCl Agitación sin especificar	Headspace T= 60°C t= 10 min Solución saturada de NaCl Agitación sin especificar	Headspace T= 26 y 40 °C t= 30 min NaCl=20% Agitación: 1500 rpm	Headspace T=50°C t= 15 min NaCl =2g pH=2 Agitación 700rpm	Headspace T=60°C t= 30 min NaCl 600rpm pH acido	Inmersión T=35°C t= 40 min 1000 rpm NaCl 10% pH=4.0	Inmersión T=20°C T= 30 min NaCl 36%
Tipo de agua	Agua destilada	Agua residual		Agua natural	Agua destilada	Agua superficial y agua de lluvia	Agua cruda y agua tratada	Agua superficial y agua residual
Fibra	85um CAR-PDMS, 100µm PDMS	85um PA		100um PDMS Acondicionada antes de usarse todos los días	Amide bridged (polar) vs 85um PA	PPy-DS	PA y PDMS	N.P.
Tiempo de Desorción	N.P.	2 min		10 min	3 min	2 min	N.P.	3min
Temperatura desorción	N.P.	220°C		N.P.	260°C	270°C	N.P.	N.P.