



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**ESPECIACIÓN QUÍMICA DE COMPUESTOS  
ORGANOCOLORADOS EN EL AEROSOL ATMOSFÉRICO  
DEL CENTRO DE MÉXICO**

**TESIS**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE**

**QUIMICA**

**PRESENTA**

**DIANA DALIA RANGEL CASILLAS**

**CDMX**

**2021**





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 ASIGNADO:**

**PRESIDENTE:**           **Profesor: García Valdés José de Jesús**

**VOCAL:**                   **Profesor: Vázquez Miranda Juan Rolando**

**SECRETARIO:**       **Profesor: Amador Muñoz Omar**

**1er. SUPLENTE:**       **Profesor: Padilla Gómez Zurisadai**

**2° SUPLENTE:**       **Profesor: Rojo Portilla Tania**

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:**

LABORATORIO DE ESPECIACIÓN QUÍMICA DE AEROSOLES ORGÁNICOS ATMOSFÉRICOS Y  
DESARROLLO DE TECNOLOGÍA VERDES DEL CENTRO DE CIENCIAS DE LA ATMÓSFERA DE LA  
UNAM.

**ASESOR DEL TEMA:**   **AMADOR MUÑOZ OMAR**

---

**SUPERVISOR TÉCNICO :**

---

**SUSTENTANTE :**       **RANGEL CASILLAS DIANA DALIA**

---

## ÍNDICE

1. Introducción y antecedentes.	
1.1 Fuentes de contaminación y contaminantes.....	10
1.2 Contaminantes atmosféricos criterio.....	11
1.3 Aerosol atmosférico.....	12
1.4 Material particulado atmosférico.....	13
1.5 PM2.5 y PM10.....	13
1.6 Contaminantes atmosféricos no regulados.....	14
1.7 Plaguicidas organoclorados.....	15
1.7.1 Uso de los plaguicidas organoclorados.....	17
1.7.2 Estructura de los plaguicidas organoclorados y toxicidad.....	18
1.7.3 Normas para el control de plaguicidas organoclorados.....	23
2. Objetivos.....	24
2.1 Principal.....	24
2.2 Secundarios.....	24
3. Hipótesis.....	24
4. Método.....	25
4.1 Muestreo del aerosol atmosférico.....	25
4.1.1 Sitios de muestreo.....	25
4.1.2 Muestreo pasivo.....	27
4.1.3 Muestreo activo.....	29
4.2 Extracción de plaguicidas organoclorados.....	30
4.2.1 Celda de extracción.....	30
4.2.2 Evaluación de la eficiencia de recuperación de los POCIs en el aerosol.....	31
4.2.3 Extracción de los POCIs del aerosol.....	32
4.3 Análisis por Cromatografía de Gases-Espectrometría de Masas (CG-EM) de plaguicidas.....	34
4.4 Curvas de calibración para la cuantificación de POCIs.....	36
4.5 Concentración de POCIs en EPU con muestreadores pasivos.....	37
4.6 Concentración de POCIs en EPU con muestreadores activos.....	38
4.7 Análisis de datos.....	38
5. Resultados.....	38
5.1 Análisis cualitativo.....	38
5.2 Análisis cuantitativo.....	40
5.2.1 Parámetros de la curva de calibración.....	40
5.2.2 Eficiencia del método de extracción.....	41
5.2.3 POCIs en el aerosol atmosférico.....	43

5.2.3.1 Plaguicidas organoclorados en EPU empleando muestreadores pasivos.....	44
5.3 Comportamiento espacio-temporal de los organoclorados más abundantes (muestreo pasivo).....	50
5.4 Plaguicidas organoclorados en EPU empleando muestreadores activos.....	52
5.5 Comparación de POCIs entre muestreo pasivo y activo.....	56
5.6 Posibles fuentes de plaguicidas organoclorados.....	58
6. Conclusiones.....	61
7. Anexo A. Diagrama del método analítico para la determinación de organoclorados en las muestras.....	62
8. Anexo B. Cromatogramas.....	63
9. Anexo C. Sitios de muestreo del aerosol atmosférico dentro y fuera de la ZMVM.....	68
10. Referencias.....	70

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla I	Contaminantes criterio, normas oficiales mexicanas, límites máximos permitidos y periodos de medición	11
Tabla II	Composición del aerosol atmosférico en fuentes naturales y urbanas	12
Tabla III	Propiedades fisicoquímicas de algunos plaguicidas organoclorados	20
Tabla IV	Toxicidad y usos de plaguicidas organoclorados	22
Tabla V	Periodos del muestreo pasivo	28
Tabla VI	Condiciones de operación en el CG-EM	34
Tabla VII	Compuestos organoclorados, deuterados y estándar interno analizados.	35
Tabla VIII	Pendiente bw, ordenada al origen (aw), y coeficiente de correlación (r) de la curva de calibración ponderada.	40
Tabla IX	Límites de cuantificación y detección del método para 12 organoclorados	41
Tabla X	Porcentajes de recuperación de OCIs en EPU fortificadas	42
Tabla XI	Promedio, desviación estándar y coeficiente de variación, de los porcentajes de recuperación de los POCIs adicionados sobre EPU.	43
Tabla XII	Concentraciones de los POCIs en los siete sitios de muestreo pasivo, pg/m <sup>3</sup> .	48
Tabla XIII	Plaguicidas organoclorados (ng/EPU) encontrados en los 5 sitios de muestreo activo.	55
Tabla XIV	Sitios de muestreo y principales cultivos cercanos a las zonas de muestreo.	58

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1	Tamaño del material particulado en la atmosfera urbana	14
Figura 2	Lindano, DDT y Heptacloro	17
Figura 3	Estructura general del DDT y algunos de sus análogos	18
Figura 4	Estructura general del hexacloro ciclohexano, donde $\alpha$ es la posición axial y $\epsilon$ la ecuatorial.	18
Figura 5	Heptacloro y heptacloro epóxido	19
Figura 6	Isómeros $\alpha$ y $\beta$ endosulfán.	19
Figura 7	Sitios de muestreo del aerosol atmosférico dentro y fuera de la ZMVM.	26
Figura 8	Muestreador pasivo y sus componentes.	27
Figura 9	Muestreador activo	29
Figura 10	EPU para coleccionar la fase gas.	29
Figura 11	Celda de extracción.	30
Figura 12	Espuma fortificada.	31
Figura 13	Extracción de muestras de organoclorados utilizando la celda de extracción asistida por ultrasonido.	33
Figura 14	EPU después de la extracción.	33
Figura 15	Extractos orgánicos.	33
Figura 16	Cromatograma de iones extraídos de POCl <sub>s</sub> , POCl <sub>s</sub> -deuterados y estándar interno.	39
Figura 17	Cromatograma de gamma HCH-d y espectro de masas.	39
Figura 18	Recuperaciones promedio $\pm$ desviación estándar de plaguicidas organoclorados adicionados sobre EPU sin matriz (N=10).	42
Figura 19	Cromatogramas de dos muestras colectadas en Nezahualcóyotl. Izquierda: con muestreador pasivo colocado en el periodo noviembre- enero 2014 y derecha: con muestreador activo muestreado el 13 de noviembre del 2014.	43
Figura 20	Concentración de POCl <sub>s</sub> en Cuernavaca, Morelos. Periodo abril 2014 a marzo 2016.	44
Figura 21	Concentración de POCl <sub>s</sub> en Tlaxcala, Tlaxcala. Periodo abril 2014 a marzo 2016.	45
Figura 22	Concentración de POCl <sub>s</sub> en el Suroeste (Coyoacán) de la Ciudad de México. Periodo abril 2014 a marzo 2016.	45
Figura 23	Concentración de POCl <sub>s</sub> en el Centro (Merced) de la Ciudad de México. Periodo abril 2014 a marzo 2016.	46

Figura 24	Concentración de POCl <sub>s</sub> en el Sureste (Nezahualcóyotl) de la Ciudad de México. Periodo abril 2014 a marzo 2016.	46
Figura 25	Concentración de POCl <sub>s</sub> en el este (Montecillos) de la Ciudad de México. Periodo abril 2014 a marzo 2016.	47
Figura 26	Concentración de POCl <sub>s</sub> en el noroeste (Tlalnepantla) de la Ciudad de México. Periodo abril 2014 a marzo 2016.	47
Figura 27	Distribución espacio-temporal de endosulfán I en muestreo activo.	50
Figura 28	Comportamiento temporal de las medianas para endosulfán I. N=8.	51
Figura 29	4,4-DDE en los 7 sitios de muestreo y en los 8 periodos de muestreo.	51
Figura 30	Comparación temporal de las medianas para el 4,4DDE con N=8	52
Figura 31	POCl <sub>s</sub> en Coyoacán.	52
Figura 32	POCl <sub>s</sub> en Nezahualcóyotl.	53
Figura 33	Organoclorados en la zona de Tlalnepantla.	53
Figura 34	Organoclorados en Montecillos.	54
Figura 35	Organoclorados en Merced.	54
Figura 36	Comparación del muestreo pasivo y activo en Coyoacán.	56
Figura 37	Muestreos activo y pasivo en Nezahualcóyotl	56
Figura 38	Muestreo activo y pasivo en Tlalnepantla	57
Figura 39	Muestreo activo y pasivo en Montecillos	57

## RESUMEN

Con el creciente aumento de la población, la demanda en el consumo de alimentos de origen agrícola también ha incrementado y por consecuencia el uso de plaguicidas para controlar las plagas. Esto ha traído consecuencias negativas a los ecosistemas y organismos. En el presente trabajo se diagnosticó el comportamiento espacio-temporal de plaguicidas organoclorados en el aerosol atmosférico del centro de México utilizando muestreadores pasivos y activos. Se utilizó una metodología de reciente creación para la extracción de los plaguicidas desarrollada en el laboratorio, donde las condiciones fueron 20 min, 50 °C y 40% potencia a 37 Hz en el baño de ultrasonido utilizando una celda de extracción (desarrollada y patentada en el grupo de trabajo) con diclorometano como disolvente. La metodología empleada es una alternativa al uso de soxhlet para la extracción de compuestos orgánicos, en este caso organoclorados. Se obtuvieron porcentajes de recuperación entre  $77\pm 11\%$  y  $88\pm 4\%$ . Los muestreos pasivos incluyeron ocho periodos de tres meses cada uno, de abril 2014 a marzo 2016, en siete sitios. Cinco en la Zona Metropolitana del Valle de México (ZMVM): Suroeste (Coyoacán), Centro (Merced), Este (Montecillos), Noroeste (Tlalnepantla) y Sureste (Nezahualcóyotl), así como dos lugares fuera de la ZMVM: Cuernavaca y Tlaxcala. Adicionalmente, se utilizaron muestreos activos en los cinco sitios de la ZMVM, colectando en días específicos. Se empleó el método de calibración con uso de estándar interno para la cuantificación de los organoclorados encontrados en las EPU (espumas de poliuretano), ajustados por los porcentajes de recuperación. El análisis se determinó por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas con ionización química negativa. Esta metodología ha sido validada por Arias-Loaiza, 2018. De los 18 plaguicidas organoclorados analizados, endosulfán I fue el más frecuente y abundante, seguido del 4,4'-DDE. Ambos se encontraron en la mayoría de los sitios y temporadas. La comparación entre muestreo pasivo vs activo mostró cantidades similares de endosulfán I, indicando que ambos colectores son adecuados para su determinación. Los resultados sugieren que los plaguicidas organoclorados provienen tanto de emisiones frescas como no recientes, a pesar de la prohibición de su uso por el convenio de Estocolmo.

## **AGRADECIMIENTOS INSTITUCIONALES**

- Abraham Josele Lara Vázquez, Ing. Wilfrido Gutiérrez López<sup>†</sup> (q,e,p,d..), Ing. León Manuel García y Espinoza de los Reyes e Ing. Alfredo Rodríguez Manjarrez, por su importante apoyo técnico en el mantenimiento de los instrumentos analíticos y equipos de muestreo.
- A la Dra. Eliana Arias Loaiza por su asesoría técnica en el tratamiento y análisis de las muestras.
- Al M. en B. Saúl Armendáriz por las facilidades otorgadas para la consulta del material bibliográfico utilizado en este trabajo.
- Al Lic. Higicel Domínguez por el apoyo técnico en el mantenimiento y actualización de la infraestructura de cómputo y de la red utilizada en este trabajo.

Este trabajo fue financiado por CONACyT-MINCYT 191335 Programa Bilateral México-Argentina y parcialmente por la Red Temática de Toxicología de Plaguicidas 280045.

El trabajo de tesis se realizó en el Laboratorio de Especiación Química de Aerosoles Orgánicos Atmosféricos del Centro de Ciencias de la Atmósfera de la Universidad Nacional Autónoma de México bajo la tutoría del Dr. Omar Amador Muñoz.

Resultados parciales del proyecto fueron presentados en: II Foro sobre medicina ambiental traslacional 2019. Instituto de investigaciones biomédicas.

## 1. Introducción y antecedentes

Durante los últimos años, la población ha crecido de manera alarmante. Como consecuencia, se ha requerido mayor consumo de recursos naturales, lo que conlleva a la creciente generación de residuos emitidos al agua, suelo y aire. Se define como contaminación atmosférica “la presencia en el aire de materia o energía que implique riesgo, daño o molestias a las personas y bienes de cualquier naturaleza” (Martínez y Díaz 2004). Existen muchos tipos y fuentes de contaminantes, sin embargo, en este estudio se estudiarán los compuestos orgánicos persistentes y en específico los organoclorados, los cuales son utilizados como plaguicidas a pesar de su prohibición.

### 1.1 Fuentes de contaminación y tipo de contaminantes

Las fuentes de emisión de contaminación atmosférica se clasifican en:

1. *Naturales*. Incendios, erupciones volcánicas, descomposición de materia orgánica en el suelo, etc. Las fuentes pueden ser (Montolio *et al.* 2005):
  - Fuentes marinas. Conocidas como aerosol marino, es responsable de la corrosión de materiales en las cercanías del mar.
  - Fuentes vegetales. Emisiones polínicas, terpenos y todo tipo de material volátil. Depende de las estaciones y naturaleza de las especies vegetales.
  - Incendios. Incendios forestales, actividad volcánica, quema de biomasa.
2. *Antropogénicas*. Resultado de las actividades humanas (Rico *et al.* 2001). Se clasifican en:
  - Móviles: Autos, motos, transporte público con motores de combustión interna.
  - Fijas. Cementeras, refinerías e industrias de proceso (químicas o de alimentos, entre otras).

Los contaminantes se pueden clasificar por su origen en:

1. Contaminantes primarios. Aquellos que se emiten a la atmósfera como resultado de un proceso natural o antropogénico. Generalmente están presentes de la misma forma en que fueron emitidos, por ejemplo, CO y SO<sub>2</sub>.
2. Contaminantes secundarios. Aquellos que se forman en la atmósfera como el producto de transformaciones químicas, por ejemplo, el ozono y los sulfatos, o transformaciones físicas: p.ej. condensación.

Los contaminantes se pueden medir directamente de las fuentes puntuales, o bien, de las fuentes de área:

1. Puntuales: Monitoreo de las concentraciones de contaminantes de fuentes industriales como petroquímica, farmacéutica, automotriz.
2. Área. Incluyen una o varias actividades en una misma área que no se pueden monitorear de manera precisa. De manera individual, emiten cantidades pequeñas de contaminantes, pero en conjunto, sus emisiones representan un aporte considerable a la atmósfera. Algunos ejemplos son evaporación de hidrocarburos y fuentes de combustión (Casas *et al.* 1999).

## 1.2 Contaminantes atmosféricos criterio

La calidad del aire se evalúa únicamente con la medición de siete contaminantes criterio. Con el objeto de proteger la salud de la población, se han creado Normas Oficiales Mexicanas donde se establecen los límites máximos permitidos y el periodo de exposición para cada contaminante (Tabla I).

Tabla I. Contaminantes criterio, Normas Oficiales Mexicanas, límites máximos permitidos y periodos de medición (<http://www.aire.cdmx.gob.mx/default.php?opc=%27ZaBhnml=&dc=%27Yw==>).

Contaminante	NOM	Publicación	Descripción
PM <sub>2.5</sub>	NOM-025-SSA1-2014	20 de agosto de 2014	45 µg/m <sup>3</sup> , promedio 24 horas 12 µg/m <sup>3</sup> , promedio anual

PM <sub>10</sub>	NOM-025-SSA1-2014	20 de agosto de 2014	75 µg/m <sup>3</sup> , promedio 24 horas 40 µg/m <sup>3</sup> , promedio anual
SO <sub>2</sub>	NOM-022-SSA1-2019	20 de agosto, 2019	0.040 ppm, promedio máximo de 24h 0.075 ppm, promedio aritmético de 3 años consecutivos de los percentiles 99 anuales como promedio horario
NO <sub>2</sub>	NOM-023-SSA1-1993	23 de diciembre, 1994	0.210 ppm, promedio horario.
O <sub>3</sub>	NOM-020-SSA1-2014	19 de agosto de 2014	0.095 ppm, promedio horario. 0.070 ppm, máximo anual del promedio móvil de 8 horas
Plomo	NOM-026-SSA1-1993	23 de diciembre de 1994	1.5 µg/m <sup>3</sup> , en un periodo de tres meses como promedio aritmético.
CO	NOM-021-SSA1-1993	23 de diciembre de 1994	11.0 ppm, máximo anual como promedio móvil de 8 horas.

### 1.3 Aerosol atmosférico

El aerosol atmosférico es una mezcla de partículas líquidas y sólidas suspendidas en un gas. Se compone de cientos de especies tanto inorgánicas como orgánicas (Tabla II). El aerosol troposférico originado de los océanos y de la corteza terrestre ejerce un efecto importante en la condensación del vapor y en la visibilidad (Sppedin 2002).

Tabla II. Composición del aerosol atmosférico en fuentes naturales y urbanas (Ayora 2004, Morales 2006).

Composición	Descripción
Física (partículas)	Sólidas o líquidas, incluyen polvo, humo y cenizas. Miden entre 0.0002 y 500 µm. Las de mayor tamaño se depositan con mayor rapidez, producen sus efectos cerca de la fuente de emisión. Las de menor tamaño se comportan como gas, se

	mantienen suspendidas y pueden ser transportadas por vientos a distancias mayores.
Física (gases)	Incluyen los vapores, una vez difundidos no tienden a depositarse; permanecen en la atmósfera transformándose en compuestos más simples o complejos.
Química (orgánica)	Contienen carbono e hidrógeno, como los hidrocarburos y sus derivados. Los ésteres, alcoholes, aldehídos, alcanos, son algunos ejemplos.
Química (inorgánica)	No contienen compuestos con carbono, excepto CO, CO <sub>2</sub> , así como metales, óxidos de azufre (SO <sub>x</sub> ), óxidos de nitrógeno (NO <sub>x</sub> ), iones y sales, principalmente.

#### 1.4 Material particulado atmosférico

El término material particulado engloba tanto las partículas en suspensión como a las sedimentables (diámetro <100 µm) caracterizadas por un corto tiempo de residencia en la atmósfera. Algunas partículas se pueden observar a simple vista. Los niveles de material particulado se suelen expresar por concentración en masa o número de partículas por unidad de volumen de aire (µg/m<sup>3</sup> ó partículas/cm<sup>3</sup>). La contaminación atmosférica por material particulado se define como la alteración de la composición natural de la atmósfera debido a la entrada en suspensión de partículas, ya sea por causas naturales o antropogénicas (Ayora 2004). La fracción más abundante del material particulado con diámetros mayores a 10 µm es la que procede de la erosión, el arrastre del suelo y la resuspensión del material de los sedimentos (Doménech y Peral 2006).

#### 1.5 PM<sub>2.5</sub> y PM<sub>10</sub>

El material particulado se puede clasificar por su diámetro en aquellas respirables llamadas partículas ≤2.5 µm (PM<sub>2.5</sub>) y en inhalables ≤10 µm (PM<sub>10</sub>) (Junco 2017). Las PM<sub>2.5</sub> pueden llegar a los bronquios, bronquiolos, alveolos y translocar al torrente sanguíneo. Las PM<sub>10</sub> también penetran en el pulmón, pero generalmente se depositan en las vías respiratorias superiores (Figura 1).

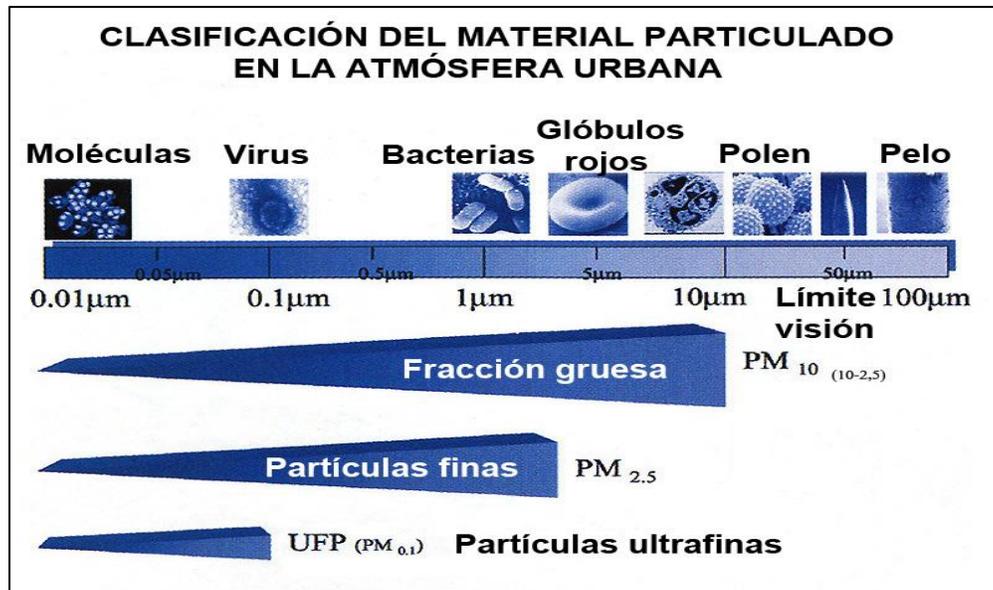


Figura 1. Tamaño del material particulado en la atmosfera urbana (<http://incineradoraenmonzonno.blogspot.com>).

## 1.6 Contaminantes atmosféricos no regulados

El plomo es el único metal regulado. Esto es porque anteriormente los aditivos contenían plomo para aumentar el octanaje de los motores. Sin embargo, al realizar la combustión de la gasolina, este metal se liberaba a la atmósfera en grandes cantidades, produciendo efectos en el sistema nervioso central y sistema óseo de las personas. Sin embargo, existen otros metales tóxicos que no se encuentran regulados. Los metales en la atmósfera se emiten por fuentes naturales (actividad volcánica, erosión de rocas) y antropogénicas (minería, fundición, curtidos). La persistencia de los metales es importante ya que no se degradan, pueden acumularse y posteriormente provocar diversas enfermedades. Muchos metales incluyendo los pesados, se consideran esenciales para el desarrollo de organismos como plantas y animales. Sin embargo, cuando se encuentran en altas concentraciones, pasan de ser esenciales a tóxicos.

En México, la minería constituye una de las actividades más importantes para el desarrollo económico del país, sin embargo, su práctica genera contaminantes tóxicos como los metales pesados que llegan a afectar el ambiente. Los principales contaminantes en México, considerando su toxicidad y abundancia son: mercurio

(Hg), arsénico (As), plomo (Pb) y en algunos lugares el cromo (Cr) (Fernández *et al.* 2004, Volke *et al.* 2005)

Los compuestos orgánicos volátiles (COVs) constituyen la segunda fracción más abundante de las emisiones en fase gas después del monóxido de carbono. Los COVs pueden ser alifáticos, aromáticos, heterociclos, halogenados, alcoholes, entre otros (Navarro 1999). Estos compuestos se pueden encontrar formando parte del aerosol urbano. Otro grupo de compuestos que pueden estar distribuidos entre las fases gaseosa y particulada del aerosol, son los Compuestos Orgánicos Persistentes (COPs). Los COPs se consideran compuestos orgánicos persistentes a la degradación fotolítica, biológica y química, con frecuencia son halogenados como aquellos que contienen cloro. Mientras más cloros tenga mayor es el tiempo que tardan para degradarse, tienen estructuras muy estables y son solubles en lípidos lo que facilita su bioacumulación en el tejido graso, también son semi volátiles y pueden llegar a transportarse grandes distancias antes de depositarse en suelos o agua.

Los COPs en el aire son contaminantes no regulados. Se encuentran considerados en el convenio de Estocolmo que tiene como objetivo proteger la salud humana y el ambiente de sus efectos, así como promover y mejorar las prácticas para reemplazar a los COPs. México firmó en Suecia el convenio el 23 de mayo de 2001 y lo ratificó el 10 de febrero de 2003. Fue el primer país de Latinoamérica que ratificó este convenio. Entró en vigor el 17 de mayo de 2004 (SEMARNAT 2015). Los plaguicidas organoclorados se consideran COPs y en el aire, son contaminantes tóxicos no regulados.

### **1.7 Plaguicidas organoclorados**

La FAO/OMS define un plaguicida como “cualquier sustancia o mezcla de ellas utilizada para prevenir o controlar plantas y animales indeseables e incluso como reguladores del crecimiento de las plantas, defoliante o desecante”. La mayoría de los plaguicidas aplicados sufren transformaciones químicas que conducen a la formación de nuevos productos que en ocasiones pueden ser móviles, persistentes

o peligrosos. La volatilización depende de la presión de vapor del compuesto, de las condiciones climáticas como el viento y de la temperatura (Morell 1998). Se pueden clasificar en cuatro categorías (COFEPRIS) de acuerdo con su:

1. *Concentración*

- 1.1. Plaguicida técnico. Contiene la mayor concentración del ingrediente activo del compuesto.
- 1.2. Plaguicida formulado. Se obtiene a partir de una mezcla de plaguicidas técnicos con ingredientes inertes que dan estabilidad y efectividad; es la forma usual de aplicación de plaguicidas.

2. *Organismos que se controlan. (Clasificación de acuerdo al tipo de organismo que controlan)*

- 2.1. Insecticida
- 2.2. Acaricida
- 2.3. Fungicida
- 2.4. Bactericida
- 2.5. Herbicida
- 2.6. Rodenticida
- 2.7. Molusquicida

3. *Composición química*

- 3.1. Compuestos inorgánicos. Se consideran los derivados de cobre, zinc, azufre y aluminio.
- 3.2. Compuestos orgánicos. Contienen átomos de carbono en su estructura y la mayoría son de origen sintético
- 3.3. Plaguicidas biológicos. Se utilizan virus, microorganismos o sus metabolitos para controlar ciertas plagas.

#### 4. Persistencia

- 4.1. Ligeramente persistente. Menor a 4 semanas.
- 4.2. Poco persistente. De 4 a 26 semanas.
- 4.3. Moderadamente persistentes. De 27 a 52 semanas.
- 4.4. Altamente persistente. Más de 1 año y menor a 20 años.
- 4.5. Permanente. Más de 20 años.

Los plaguicidas organoclorados (POCl) son compuestos orgánicos que contienen como sustituyentes dos o más átomos de cloro. De acuerdo con su estructura (Figura 2), se clasifican en (Morell 1998):

- I. Derivados halogenados de hidrocarburos alicíclicos (HCH, lindano)
- II. Derivados halogenados de hidrocarburos aromáticos (DDT, *p,p'*-DDT, *p,p'*-DDE).
- III. Derivados halogenados de hidrocarburos ciclodiénicos (aldrin, dieldrin)

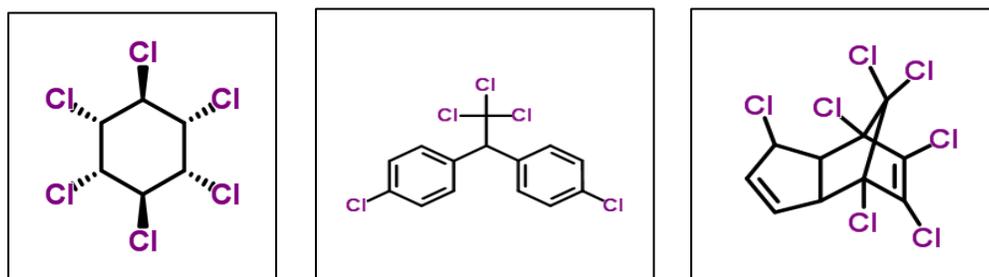


Figura 2. De izquierda a derecha: Lindano, DDT y Heptacloro.

Muchos POCl son COPs, lo que significa que pueden persistir por largos periodos de tiempo en el ambiente y acumularse ó pasar de un organismo a otro a través de la cadena alimenticia. Los COPs tienden a transportarse a grandes distancias por el viento y el agua (océanos, lagos y ríos), y en menor medida con la ayuda de animales migratorios (Guo *et al.* 2008).

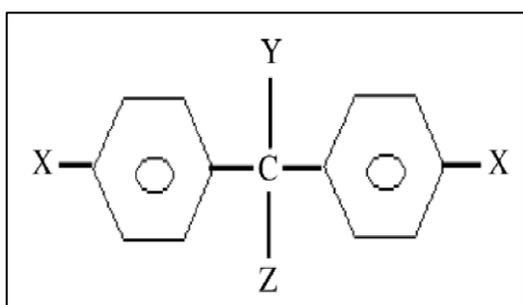
##### 1.7.1 Uso de los plaguicidas organoclorados

Los POC han sido ampliamente utilizados por largos periodos en la agricultura, así como para controlar mosquitos, termitas y mosca tse-tse (Calva y Del Rocío 1998).

Tienen la habilidad de controlar casi cualquier tipo de plaga, se caracterizan por su alta toxicidad crónica, tendencia a acumularse en tejidos y su elevada persistencia en suelos y alimentos. Posterior a la absorción, la mayor parte de los POCs se almacena en el tejido graso y el resto se metaboliza o excreta por bilis y orina principalmente. El DDT ha sido uno de los plaguicidas más controversiales y usados, utilizado desde 1940 por soldados como repelente para los insectos en la segunda guerra mundial (Guo *et al.* 2008).

### 1.7.2 Estructura de los plaguicidas organoclorados y toxicidad

La estructura de los compuestos organoclorados ha jugado un papel importante en su toxicidad. Los isómeros del DDT (Figura 3) son propensos a no tener actividad insecticida ya que se impide la libre rotación de los anillos, tal es el caso del isómero 2,2',4,4' del tetrametil DDT y 2,2',5,5' (Kaushik y Kaushik 2007).



X	Y	Z	COMPUESTO
Cl	H	CCl <sub>3</sub>	DDT
Cl	-	CCl <sub>2</sub>	DDE
Cl	H	CHCl <sub>2</sub>	DDD
OCH <sub>3</sub>	H	CCl <sub>3</sub>	Metoxicloro

Figura 3. Estructura general del DDT y algunos de sus análogos (modificado de Kaushik y Kaushik 2007).

Se sintetizaron muchos compuestos organoclorados con propiedades insecticidas, pero pocos fueron usados por su bajo costo y efectividad como el DDT (dicloro difenil tricloroetano) entre ellos difluoro difenil tricloro etano (DFDT), dicloro difenil dicloroetano (DDD) y metoxicloro. De los organoclorados alicíclicos, el lindano es el único hexacloro ciclohexano (Figura 4) con propiedades insecticidas (Kaushik y Kaushik 2007).

La diferencia entra las toxicidades de los análogos del DDT se puede explicar por sustitución del cloro en la posición *para* con un grupo metilado. El tamaño y tipo del sustituyente en Z e Y influye en la toxicidad de cualquier análogo.

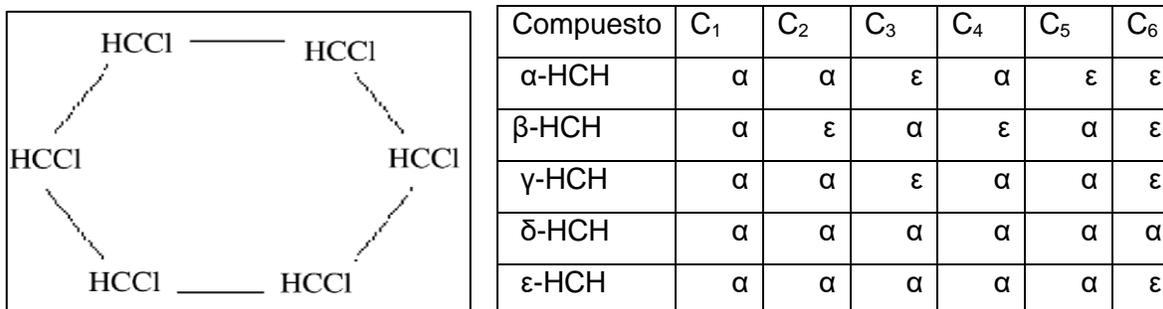


Figura 4. Estructura general del hexacloro ciclohexano, donde α es la posición axial y ε la ecuatorial (modificado de Kaushik y Kaushik 2007).

El heptacloro puede convertirse en heptacloro epóxido (Figura 5) por medio de la oxidación en el cuerpo del insecto (Kaushik y Kaushik 2007), siendo un insecticida más eficiente que el heptacloro.

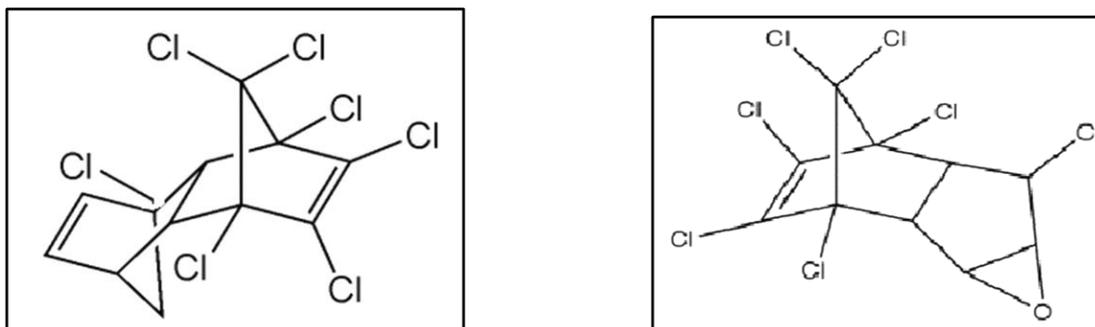


Figura 5. Heptacloro (izquierda) y heptacloro epóxido (derecha).

El Endosulfán tiene dos análogos: α y β endosulfán (Figura 6) y un metabolito. El α-endosulfán es un insecticida más eficiente que el β-endosulfán. El isómero α está en configuración *cis* y el β en *trans*. La posición *cis* confiere mayor toxicidad.

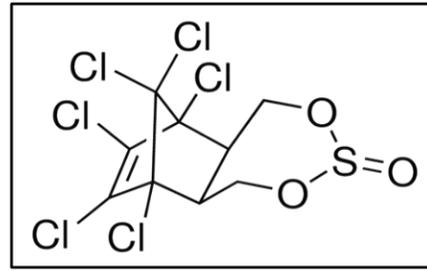
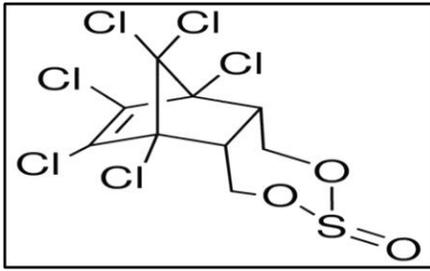
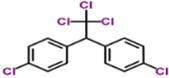
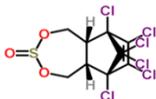
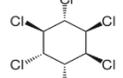
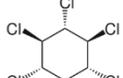
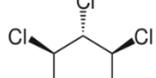
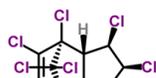
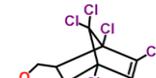
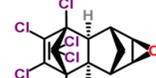
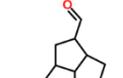
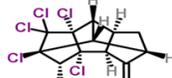


Figura 6. Isómeros  $\alpha$  y  $\beta$  endosulfán.

Las tablas III y IV describen algunas propiedades fisicoquímicas de los organoclorados, así como su toxicidad y usos respectivamente.

Tabla III. Propiedades fisicoquímicas de algunos plaguicidas organoclorados (Chem Spider, Sigma Aldrich, ATSDR 2017a, INECC 2019b, Moreno y López 2005).

Nombre	Peso molecular (g/mol)	Presión de vapor (mmHg a 25 °C)	Solubilidad en agua mg/L	Persistencia	Estructura
Aldrín	364.910	0.0001	0,027	5 años	
Dieldrin	380.909	0.0±0.9	No disponible	7 años	
4,4'-DDD	320.041	< 0.00001	No disponible	No reportado	
4,4'-DDE	318.025	< 0.00001	No disponible	No reportado	

4,4'-DDT	354.486	0.0000016	No disponible	10.5 años	
$\alpha$ -Endosulfán	406.925	0.0 $\pm$ 1.1	No disponible	Vida media 35- 150 días	
$\beta$ -Endosulfán	406.925	0.0 $\pm$ 1.1	No disponible	Vida media 50 días	
BHC ( $\alpha$ isómero)	290.830	No disponible	No disponible	2 a 20 años	
BHC ( $\beta$ isómero)	290.830	No disponible	Insoluble en agua	2 a 20 años	
BHC ( $\delta$ isómero)	290.830	No disponible	No disponible	2 a 20 años	
cis-Clordano	409.779	No disponible	No disponible	20 años	
Endosulfán sulfato	422.924	No disponible	Insoluble en agua	No reportado	
Endrín	380.909	No disponible	Insoluble en agua	2 a 5 años	
Endrín aldehído	380.895	100	Soluble en agua	No reportado	
Endrin cetona	380.909	No disponible	No disponible	No reportado	

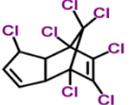
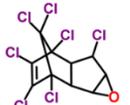
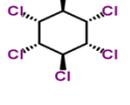
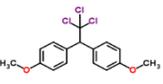
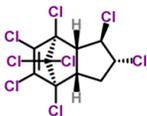
Heptacloro	373.318	No disponible	No disponible	2 años	
Heptacloro epóxido	389.299	No disponible	No disponible	No reportado	
Lindano (γ isómero)	290.814	0.0±0.5	8.35 x 10 <sup>3</sup>	2 a 20 años	
Metoxicloro	345.644	No disponible	Insoluble en agua	18 años	
trans-Clordano	409.779	No disponible	Insoluble en agua	20 años	

Tabla IV. Toxicidad y usos de plaguicidas organoclorados (ATSDR 2017b, FAO 2018, Orgánicos persistentes 5ta reunión 2009, Lista de plaguicidas prohibidos 2015 y Universidad de Costa Rica 2018).

Nombre	Toxicidad	Usos
Aldrín	Probable carcinógeno humano	Insecticida
Dieldrin	Probable carcinógeno humano	Insecticida
4,4'-DDD	Posible carcinógeno humano	Metabolito de DDT
4,4'-DDE	Posible carcinógeno humano	Metabolito de DDT
4,4'-DDT	Modificador endócrino	Insecticida y acaricida
a-Endosulfán	Parkinson	Plaguicida
b-Endosulfán	Parkinson	Plaguicida
BHC (α isómero)	Modificador endócrino	Insecticida
BHC (β isómero)	Modificador endócrino	Insecticida
BHC (δ isómero)	Modificador endócrino	Insecticida
cis-Clordano	Modificador endócrino	Plaguicida
Endosulfán sulfato	Parkinson	Insecticida
Endrín	No clasificable como carcinógeno humano	Plaguicida
Endrín aldehído	Efectos en el sistema nervioso central	Producto de degradación de Endrin
Endrin cetona	Efectos en el sistema nervioso central	Producto de degradación de Endrin

Heptacloro	Moderadamente tóxico	Insecticida
Heptacloro epóxido	Daños en hígado y sistema nervioso	Producto de degradación de heptacloro
Lindano (y isómero)	Modificador endócrino	Acaricida e insecticida
Metoxicloro	No reportado	Insecticida
trans-Clordano	Modificador endócrino	Plaguicida

### 1.7.3 Normas para el control de plaguicidas organoclorados

El objetivo del Convenio de Estocolmo es proteger a la salud humana y al ambiente de los efectos de los contaminantes orgánicos persistentes. Promueve el empleo de mejores prácticas y tecnologías disponibles para su reemplazo y previene el desarrollo de nuevos COPs a través del fortalecimiento de las legislaciones nacionales y la instrumentación de planes nacionales de implementación para cumplir estos compromisos (Convenio de Estocolmo 2017).

En mayo del 2001, se firmó el convenio de Estocolmo, para eliminar la producción, uso o emisión de 12 COPs, llamados “los doce sucios”: aldrin, clordano, diclorobifenilo, DDT, mirex, toxafeno, PCBs, dioxinas, dieldrin, endrin, heptacloro y hexaclorobenceno. México firmó el acuerdo en mayo del 2001 en Suecia (SEMARNAT 2015)

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 PRINCIPAL**

Diagnosticar el comportamiento espacio-temporal de plaguicidas organoclorados en el aerosol atmosférico del Centro de México para determinar si aún se encuentran presentes en el Centro de México a pesar de su prohibición.

### **2.2 SECUNDARIOS**

1. Determinar la eficiencia y la reproducibilidad del método de extracción en POCl<sub>s</sub>.
2. Caracterizar los POCl<sub>s</sub> en el Centro de México utilizando muestreos activo y pasivo.
3. Comparar las concentraciones entre los diferentes sitios y temporadas.
4. Comparar las concentraciones de POCl<sub>s</sub> entre los muestreos pasivos y activos

## **3 HIPOTESIS**

- 3.1. Habrá mayor concentración de POCl<sub>s</sub> fuera que al interior de la ZMVM.
- 3.2. En caso de encontrar POCl<sub>s</sub>, se espera que haya más compuestos de degradación (metabolitos) que nativos debido a que éstos fueron prohibidos.

## 4 MÉTODO

El Valle de México se ubica a 19°20' de Latitud Norte y 99°05' de Longitud Oeste, formando parte de una cuenca con elevación promedio de 2,240 metros sobre el nivel del mar. Tiene una superficie de 9,560 km<sup>2</sup>; presenta valles intermontañosos, mesetas y cañadas, así como terrenos semiplanos, en lo que alguna vez fueron los lagos de Texcoco, Xochimilco y Chalco. Está integrado por una parte del Estado de México, el sur del Estado de Hidalgo, el sureste de Tlaxcala y casi la totalidad del Distrito Federal (Comisión Ambiental Metropolitana 2002-2010).

El área urbana llamada Área Metropolitana de la Ciudad de México se extiende en una cuenca semicerrada al suroeste del Valle de México, está sujeta de manera natural a condiciones que no favorecen la adecuada ventilación de la atmósfera. Entre los principales factores fisiográficos y climáticos que afectan la calidad del aire destacan (Comisión Ambiental Metropolitana 2002-2010):

- Las cadenas montañosas que rodean el valle dificultan la dispersión de los contaminantes y del viento, haciendo propicio su acumulación.
- Frecuentes inversiones térmicas que ocurren en más del 70 % de los días al año.
- Los sistemas anticiclónicos que se registran frecuentemente en la región centro del país.
- La intensa radiación solar que favorece la formación del ozono, como resultado de reacciones complejas entre la luz ultravioleta, óxidos de nitrógeno e hidrocarburos.
- Menor eficiencia de los procesos de combustión porque hay 23 % menor concentración de oxígeno, debido a la ubicación del Valle de México.

### 4.1 Muestreo del aerosol atmosférico

#### 4.1.1 Sitios de muestreo

La figura 7 muestra los siete sitios donde se realizaron los muestreos del aerosol atmosférico. Dos sitios fuera de la Zona Metropolitana del Valle de México (ZMVM): Cuernavaca, Tlaxcala y cinco sitios dentro de la ZMVM:

Noroeste (Tlalnepantla), Centro (Merced), Suroeste (Coyoacán), Este (Montecillos) y Sureste (Nezahualcóyotl). Estos dos últimos sitios situados viento arriba y abajo, respectivamente, del bordo poniente de Xochiaca, actualmente cerrado.

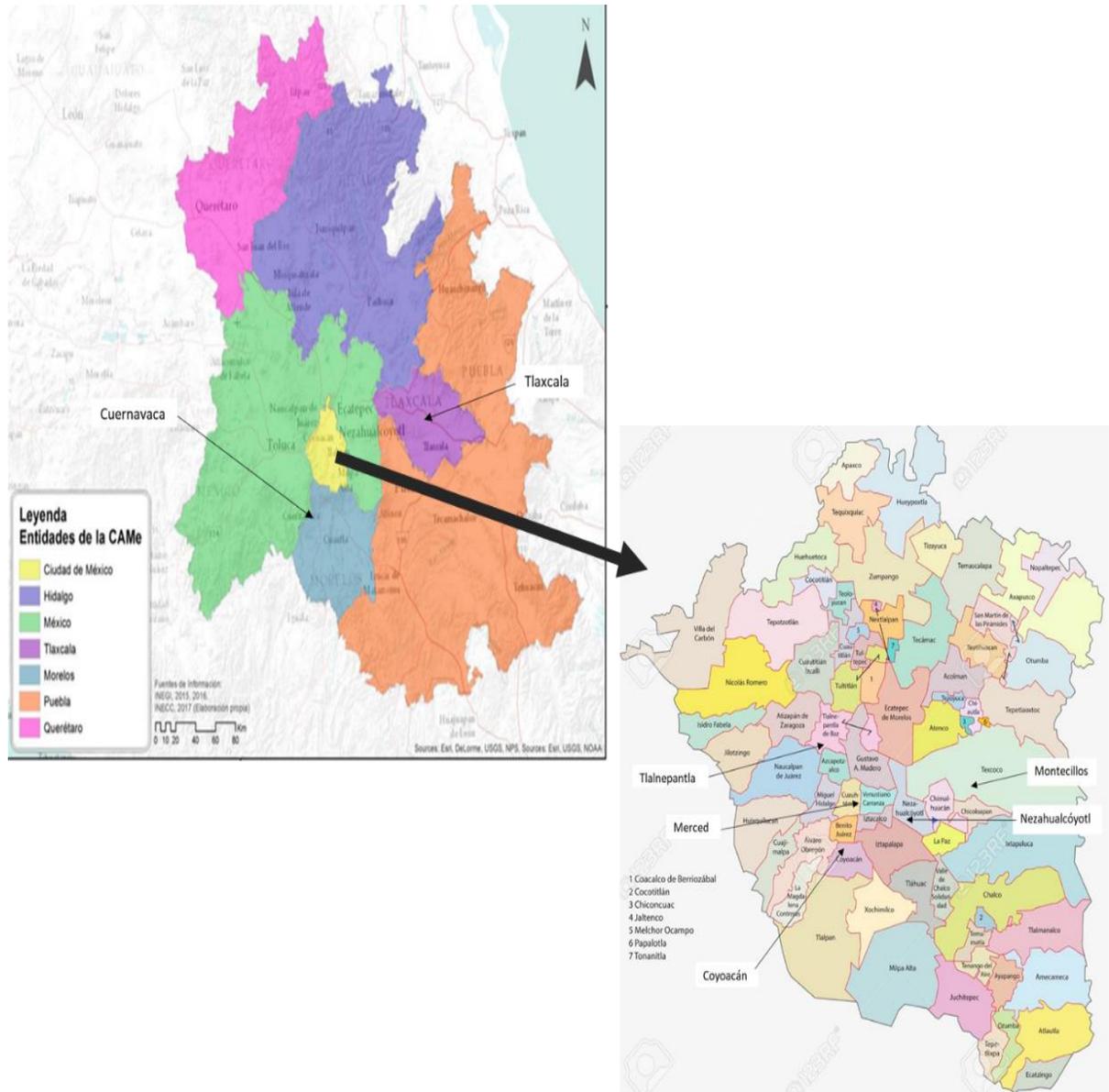


Figura 7. Sitios de muestreo del aerosol atmosférico dentro y fuera de la ZMVM. (Modificado de Metropolitana del Valle de México 2019 y Megalópolis 2019). En el anexo C se muestran los mapas con mayor claridad.

### 4.1.2 Muestreo pasivo

Se emplearon muestreadores pasivos TE-200 PAS (Tisch environment) con espumas de poliuretano (EPU), previamente extraídas con 150 mL de diclorometano en ultrasonido, por 20 minutos y por duplicado. Este método de muestreo colecta un contaminante específico por medio de su adsorción y/o absorción en un sustrato químico seleccionado (Manual Principios de medición de calidad del aire 2003). Las espumas de poliuretano obedecen la primera ley de difusión de Fick, donde las moléculas de gas se difunden en todas direcciones con igual probabilidad (Delgado, 2004). No se requiere energía eléctrica para este tipo de muestreo ya que la ad/absorción de los contaminantes se da por medio de difusión y se requiere que exista un ligero movimiento de aire (García 2006) (Figura 8). Los periodos de colecta son generalmente largos (1 a 3 meses). Este tipo de muestreo se utiliza en lugares donde no se cuenta con electricidad o en zonas remotas.

Las colectas se fueron entre abril 2014 y mayo 2016 (Arias- Loaiza). La tabla V muestra los periodos de colecta del aerosol utilizando los muestreadores pasivos.

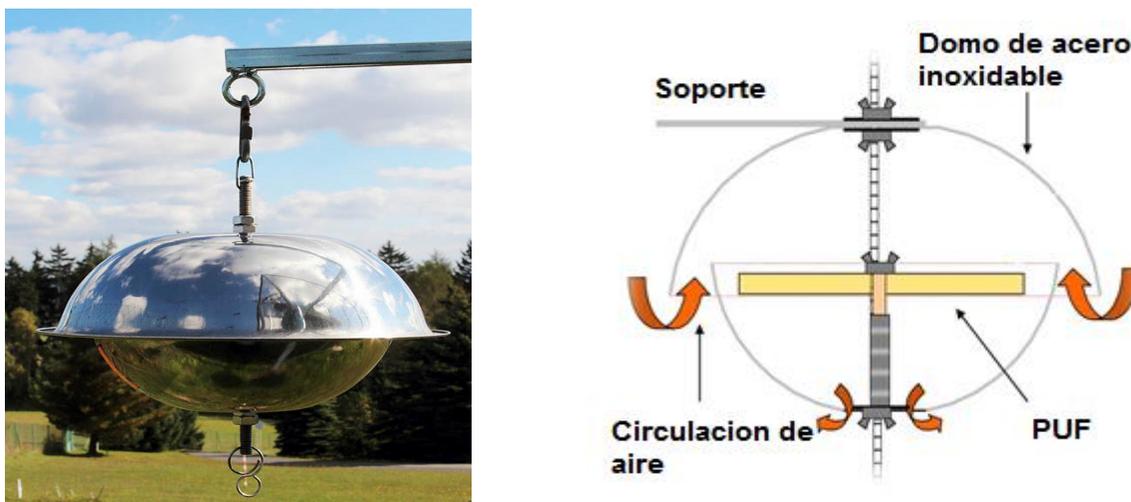


Figura 8. Muestreador pasivo y sus componentes (modificado de MonAirnet 2017)

Tabla V. Periodos del muestreo pasivo, la “x” marca las espumas colectadas.

Ubicación	2014								2015				2016			
	Abril-Julio		Agosto- Octubre		Noviembre- Enero		Febrero- Marzo		Abril- Julio		Agosto- Octubre		Noviembre- Enero		Feb-Marzo	
	Bco	Mtra	Bco	Mtra	Bco	Mtra	Bco	Mtra	Bco	Mtra	Bco	Mtra	Bco	Mtra	Bco	Mtra
Cuernavaca	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Tlaxcala	x	x	x	x	x	x	x	x	x	SE	x	SE	x	x	x	SE
Coyoacán	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Merced	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Nezahualcóyotl	x	x	x	x	x	x	SE	x	SE	x	x	x	x	x	x	x
Tlalnepantla	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	SE	x	x
Montecillo	x	x	x	x	x	x	SE	X	x	x	x	x	x	x	x	x

x – Periodo colectado, Mta – Muestra, Bco – Blanco, SE - Sin espuma

### 4.1.3 Muestreo activo

Este tipo de muestreo utiliza energía eléctrica. Se utiliza un filtro y un absorbente para coleccionar el aerosol. El volumen de aire filtrado se controla por un flujo y tiempo determinados. Los muestreos activos se hicieron sólo en el Valle de México. Se consideraron cinco sitios: Centro (Merced), Suroeste (Coyoacán), Este (Montecillos), Este (Nezahualcóyotl) y Noroeste (Tlalnepantla). Las colectas fueron simultáneas. Los días colectados fueron el 13 y el 25 de noviembre de 2014 (secas frías), el 11 de febrero 2015 (secas frías) y el 1 de marzo 2015 (secas calientes). Se usaron muestreadores Tisch de alto volumen para la colecta del aerosol atmosférico. La fase particulada se obtuvo en filtros de fibra de vidrio, mientras que la gaseosa en espumas de poliuretano (Figuras 9 y 10).

La presencia de organoclorados en la fase particulada fue reportada previamente por (Beristain 2018). En este estudio se describirán aquellos presentes en la fase gaseosa.



Figura 9. Muestreador activo



Figura 10. EPU para coleccionar la fase gas

## 4.2 Extracción de plaguicidas organoclorados

### 4.2.1 Celda de extracción

Las EPU conteniendo el aerosol atmosférico se extrajeron en la celda de extracción a microescala modificada asistida por ultrasonido patentada por el grupo de Investigación (Figura 11) (Amador-Muñoz *et al.* 2014) y evaluada previamente para plaguicidas organoclorados en el aire (Arias-Loaiza *et al.* 2018). Esta celda fue diseñada como una alternativa a la extracción por Soxhlet para espumas de poliuretano tanto para muestreos pasivo como activo. Este nuevo diseño disminuye los tiempos de extracción de 18 horas a 20 minutos por extracción y de 250 mL a 100 mL de disolvente. Permite filtrar el contenido de la celda sin trasvasar, lo que reduce la pérdida de muestra y aumenta la eficiencia en la extracción. La celda cuenta con la chaqueta protectora de vidrio unida a la celda por medio de la tapa para proteger a la muestra en caso de que se produzca una fuga en la extracción. En la parte más amplia de la celda, se coloca la muestra junto con el disolvente (Figura 11) y se sumerge al baño de ultrasonido para la posterior extracción de los analitos por cavitación. La parte superior de la celda se encuentra conectada a un refrigerante para condensar el disolvente y los analitos evaporados durante la cavitación.

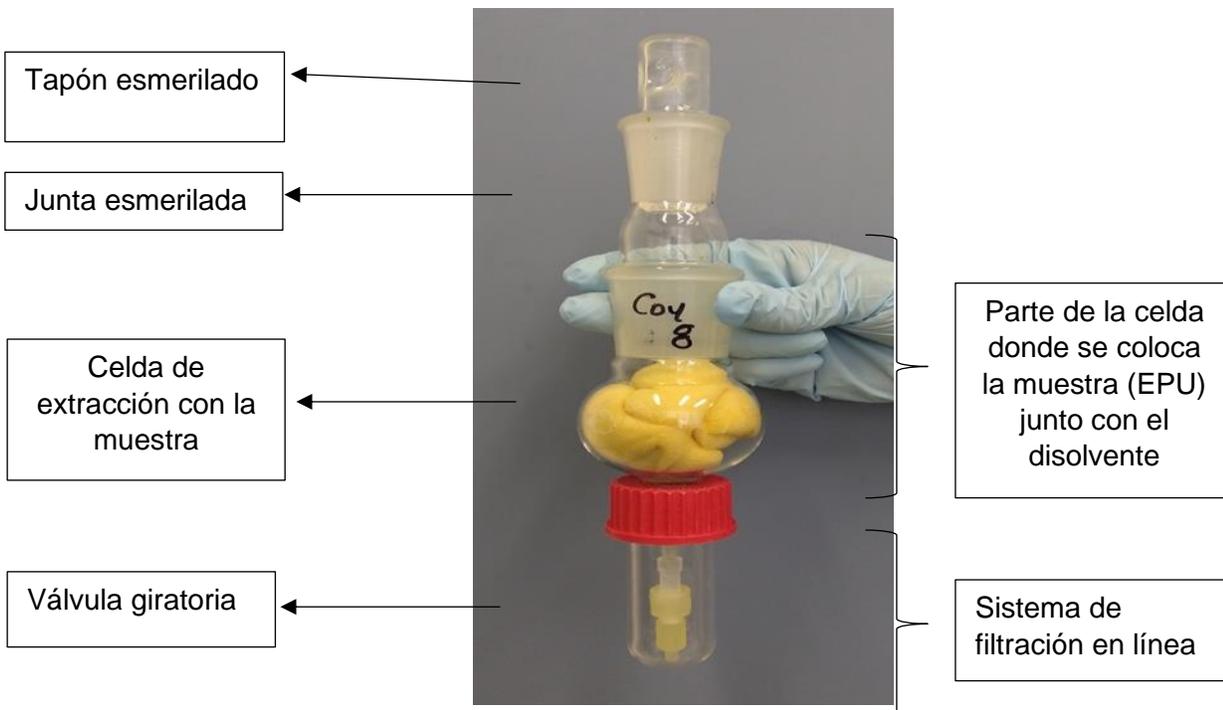


Figura 11. Celda de extracción (Arias-Loaiza *et al.* 2018).

#### 4.2.2 Evaluación de la eficiencia de recuperación de los POCIs en el aerosol

La eficiencia es un parámetro que se determina con la recuperación de los analitos de interés en la matriz. Se utiliza para ajustar la concentración final de los analitos en la muestra. Para evaluar este parámetro, se utilizaron 10 EPU (usadas para muestreo pasivo) cortadas a la mitad (Figura 12). Se fortificaron con 20 POCI más HCH-deuterado (Lindano) y Endosulfan-deuterado. Las disoluciones de fortificación se prepararon tomando 50  $\mu\text{L}$  de una disolución madre de 20 POCI a 100  $\mu\text{g}/\text{mL}$  y aforadas a 1 mL. Posteriormente, se tomó una alícuota de 100  $\mu\text{L}$  y se llevó a un matraz de 10 mL. De esta disolución se tomaron 800  $\mu\text{L}$  para fortificar las espumas.

La extracción de las EPU se realizó en una celda de 125 mL con 50 mL de diclorometano. Las condiciones de extracción en el baño de ultrasonido fueron: 20 min, 50  $^{\circ}\text{C}$ , 40% potencia a 37 Hz. Los extractos orgánicos se redujeron y aforaron a 1 mL; se tomaron 80  $\mu\text{L}$  y se les adicionó 20  $\mu\text{L}$  de estándar interno 1-Bromo, 2-Nitrobenceno. Esta disolución se analizó por cromatografía de gases – espectrometría de masas.

La disolución del estándar interno se preparó a partir de una disolución de 10  $\mu\text{g}/\text{mL}$ . Para ello, se tomó una alícuota de 100  $\mu\text{L}$  y se diluyó hasta 2 mL. Esta disolución se guardó para todas las muestras y referencia. (Anexo A)



Figura 12. Espuma fortificada.

Los porcentajes de recuperación (ecuación 4.1) de los organoclorados en las EPU debido al procedimiento analítico fueron calculados de acuerdo con la ecuación 4.1:

$$Recuperación = \left( \frac{\left( \frac{OCl-d}{EI} f_{ort} - \frac{OCl-d}{EI} B_{CO} \right)}{\left( \frac{OCl-d}{EI} \right)_{Ref}} \right) \times 100 \quad (4.1)$$

Donde:

*Recuperación* – Recuperación del Plaguicida organoclorado deuterado, en porcentaje

$\frac{OCl-d}{EI} f_{ort}$  - Relación de áreas del plaguicida organoclorado deuterado adicionado a la EPU y del estándar interno, adimensional

$\frac{OCl-d}{EI} B_{CO}$  - Relación de áreas del plaguicida organoclorado deuterado en la EPU no fortificada y del estándar interno, adimensional

$\left( \frac{OCl-d}{EI} \right)_{Ref}$  - Relación de áreas del plaguicida organoclorado deuterado en la disolución de referencia y del estándar interno, adimensional

La disolución de referencia se preparó colocando en un vial: 800 µL de los 20 organoclorados, 100 µL de la disolución de deuterados, 50 µL de estándar interno y 50 µL de diclorometano. Para la disolución de organoclorados deuterados se partió de una disolución de 100 µg/mL, de la que se tomó una alícuota de 25 µL que se llevó a un matraz de 25 mL.

#### 4.2.3 Extracción de los POCIs del aerosol

Las EPU con aerosol, se colocaron en una celda de extracción de 125 mL a la que se adicionaron 50 mL de diclorometano. Las celdas se acoplaron a los refrigerantes en posición de reflujo y se introdujeron en un baño de ultrasonido (Elmasonic P) hasta cubrir completamente la muestra (Figura 13). La extracción se llevó a 50 °C, 37 Hz, 40% de potencia durante 20 minutos. Se hicieron dos extracciones en serie por cada muestra. Al terminar la extracción se colocó diclorometano en la parte superior del refrigerante para recuperar el compuesto orgánico evaporado y pegado en las paredes internas del refrigerante.



Figura 13. Extracción de muestras de organoclorados utilizando la celda de extracción asistida por ultrasonido.

Los extractos orgánicos se traspasaron a matraces bola de fondo plano de 125 mL (Figuras 14 y 15).



Figura 14. EPU después de la extracción



Figura 15. Extractos orgánicos.

Los extractos orgánicos se redujeron en rotavapor (BÜCHI modelo R-124, B480) hasta aproximadamente un mililitro. Posteriormente se filtraron en un filtro de PTFE 13 mm y 0.2  $\mu\text{m}$  de poro y se aforaron a 1 mL. Del aforo, se tomaron 80  $\mu\text{L}$  de muestra y se colocaron en un reductor de 100  $\mu\text{L}$  junto con 20  $\mu\text{L}$  de estándar interno 1-Bromo,2-Nitrobenceno, todo dentro de un vial de inyección para su análisis por CG-EM. El anexo A ilustra el proceso ya descrito de manera simplificada.

### 4.3 Análisis por Cromatografía de Gases – Espectrometría de Masas (CG-EM)

La tabla VI muestra las condiciones de operación para el análisis de las muestras por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas con simple cuadrupolo (Agilent 6890/5973N) e inyector automático, en ionización química negativa, utilizando metano como gas de reacción.

Tabla VI. Condiciones de operación en el CG-EM.

<b>Cromatógrafo de gases</b>	
Columna	DB-35MS marca J&W, 60 m, 250 $\mu\text{m}$ x 0.25 $\mu\text{m}$ . Fase estacionaria 35% fenil, 65% polidimetil-siloxano.
Inyección	Temperatura 250°C. Volumen 1 $\mu\text{L}$ modo sin división (splitless)
Fase móvil	Gas acarreador Helio, flujo: 1.2 mL/min.
Programa de temperatura	40 °C por 1 min, incremento 50 °C/min hasta 110 °C por 0 min, incremento 5°C/min hasta 303 °C por 0 min incremento 20 °C/min hasta 335 °C por 5.4 min. Tiempo total de corrida: 48 min.
<b>Espectrómetro de masas</b>	
Temperatura del cuadrupolo	150 °C
Temperatura de la fuente de iones	250 °C
Temperatura de la línea de transferencia	300 °C
Filamento	No. 1. Retardo del encendido por el disolvente: 15 min
Modo de adquisición	Monitoreo de iones seleccionados (SIM) 5 Grupos, 75 iones, de acuerdo con la tabla VII
Tipo de ionización	Química negativa
Gas de reacción	Metano

La tabla VII muestra el peso molecular de los POCs, deuterados y estándar interno empleados para el análisis. Así como los iones cuantificadores y calificadores para su confirmación.

Tabla VII. Compuestos organoclorados, deuterados y estándar interno analizados en este trabajo. Peso molecular (PM), ión principal (Target), iones secundarios(Q) y tiempos de retención (tr).

#	Compuesto	PM g/mol	Ión principal m/z	Iones secundarios m/z	Tiempo de retención (min)
1	1Br-2NB	202.0	79	81,203	17.34
2	$\alpha$ -HCH	290.8	71	255, 257,253	25.72
3	$\gamma$ -HCH-d		261	74,35,259	27.28
4	$\gamma$ -HCH	290.8	71	255, 257,253	27.46
5	$\beta$ -HCH	290.8	71	255, 257,253	28.58
6	Heptacloro	373.3	266	264,232,	29.09
7	$\delta$ -HCH	290.8	71	255, 257,253	29.83
8	Aldrin	364.9	237	330,239,203	30.46
9	Heptacloro epóxido	389.3	35	237, 318, 388	32.78
10	Clordano I	409.7	410	374, 266, 237	33.76
11	Clordano II	409.7	410	266, 237, 408	34.16
12	Endosulfan I-d		410	237, 35, 374	34.31
13	Endosulfan I	406.9	406	372, 242, 408	34.41
14	4,4'-DDE	318.0	35	318, 320, 316	34.95
15	Dieldrin	380.9	35	237, 346, 380	35.56
16	Endrin	380.9	35	380, 237, 346	36.86
17	4,4'-DDD	320.0	35	71, 248, 355	37.27
18	Endosulfan II	406.9	406	408, 35, 237	37.93
19	4,4'-DDT	354.5	35	71, 281,73	38.38
20	Endrin aldehído	380.9	380	272, 346, 308	38.82
21	Endosulfan sulfato	422.9	386	422, 97, 352	39.62
22	Metoxicloro	345.6	35	382, 380, 386	41.02
23	Endrin cetona	380.9	35	310, 346, 380	41.93

#### 4.4 Curvas de calibración

El análisis cuantitativo de los POCs en el aerosol se determinó empleando curvas de calibración ponderadas (Miller y Miller 2010). Con ella se calcularon la linealidad, la sensibilidad y los límites de detección y cuantificación. La curva se construyó con seis niveles de concentración: 1, 10, 20, 60, 80 y 100 pg/μL. La ecuación 4.2 muestra el cálculo del ponderador (Miller y Miller 2010).

$$W_i = \frac{S_i^{-2}}{\sum_i S_i^{-2}/n} \quad (4.2)$$

Dónde:

$W_i$ : ponderador de la *i*-ésima concentración.

$S_i^2$  - Varianza de la *i*-ésima concentración

$n$  – número de niveles de la curva

Las ecuaciones 4.3 muestra el cálculo de la pendiente ponderada ( $b_w$ ), mientras que la ecuación 4.4, la del intercepto ponderado ( $a_w$ ):

$$b_w = \frac{\sum_i X_i Y_i - \bar{X} \bar{Y} w}{\sum_i W_i X_i^2 - n \bar{X}^2} \quad (4.3)$$

$$a_w = \bar{Y} - b_w \bar{X} \quad (4.4)$$

Donde:

$X_i$  - Concentración relativa al estándar interno, adimensional

$Y_i$  - Área relativa al estándar interno, adimensional

$\bar{X}$  - Concentración promedio relativa al estándar interno, adimensional

$\bar{Y}$  - Área promedio relativa al estándar interno, adimensional

$w$  - Ponderador de la regresión.

Los límites de detección (LD) se calcularon considerando el área relativa ( $Y_B$ ) en el intercepto más tres veces la desviación estándar del intercepto (blanco,  $S_B$ ) (Ecuación 4.5) (Miller y Miller 2010).

$$(LD) = Y_B + 3S_B \quad (4.5)$$

Mientras que los límites de cuantificación (LC) se calcularon tomando en cuenta la señal de ruido o blanco ( $y_b$ ) más diez veces la desviación estándar del blanco ( $S_b$ ) (Ecuación 4.6) (Miller y Miller 2010).

$$(LC) = Y_B + 10S_B \quad (4.6)$$

Los LD (ecuación 4.7) y LC (ecuación 4.8) en concentración se obtuvieron empleando la ecuación de la recta de regresión ponderada, así como su pendiente (4.3) y ordenada (4.4).

$$LD \text{ (pg/}\mu\text{L)} = (LD-aw)/bw \quad (4.7)$$

$$LC \text{ (pg/}\mu\text{L)} = (LC-aw)/bw \quad (4.8)$$

Los LD y LC en  $\text{pg/m}^3$ , se obtuvieron dividiendo los valores de las ecuaciones 4.7 y 4.8 entre  $450 \text{ m}^3$ . Volumen de aire estimado para otros sitios en México (Alegría *et al.* 2008, Wong *et al.* 2009)

#### 4.5 Concentraciones de POCs en EPU con muestreadores pasivos

La ecuación 4.9 muestra la concentración de los POC en el extracto orgánico en  $\text{ng/mL}$ :

$$POCs - Extracto = \frac{[(\frac{APOCIs}{AEI}) - aw]}{bw} * \frac{Aforo}{Rec} * 50 \quad (4.9)$$

Donde:

POCs-Extracto – Concentración de POCs en el extracto orgánico,  $\text{ng/mL}$ .

$\frac{APOCIs}{AEI}$  - Área del POCi entre el Área del estándar interno en el extracto orgánico, adimensional.

aw - Intercepto ponderado de la curva de calibración (ecuación 4.4).

bw – Pendiente ponderada de la curva de calibración (ecuación 4.3).

Aforo – Volumen final del extracto, mL

Rec - Porcentaje de recuperación relativa (ecuación 4.1)

50 – Concentración del estándar interno,  $\text{pg/}\mu\text{L}$

La masa de POCs en EPU (POCs-EPU) se calculó con la ecuación 4.9. Para calcular los POCs en aire, se empleó la ecuación 4.10. Se consideraron  $450 \text{ m}^3$  previamente reportados por Wong *et al.* (2009) y Alegria *et al.* (2008) para otros sitios en México.

$$POC - aire = \frac{POCs-EPU}{450} \quad (4.10)$$

Donde:

POCs – aire – Concentración de POC en el aire, pg/m<sup>3</sup>

450 m<sup>3</sup> - Volumen de aire para muestreadores pasivos (Wong *et al.* 2009)

#### **4.6 Concentraciones de POCs en EPU con muestreadores activos**

Los POCs en aire colectados en las EPU de los muestreadores activos se calcularon con las ecuaciones 4.7 y 4.8, pero considerando 300 m<sup>3</sup> como volumen de aire filtrado. Este volumen se obtuvo de la calibración de los muestreadores activos.

#### **4.7 Análisis de datos**

Se empleó el paquete de Statistica v13.3 de Tibco, para los análisis estadísticos

### **5 Resultados**

#### **5.1 Análisis cualitativo**

La figura 16 muestra el cromatograma iónico de los iones seleccionados indicados en la tabla VII con 20 plaguicidas organoclorados, 2 POCs deuterados y 1-bromo-2 nitrobenzeno. Los tiempos de retención se muestran en tabla VII. El anexo B muestra el cromatograma de la referencia, así como todos los cromatogramas siguientes.

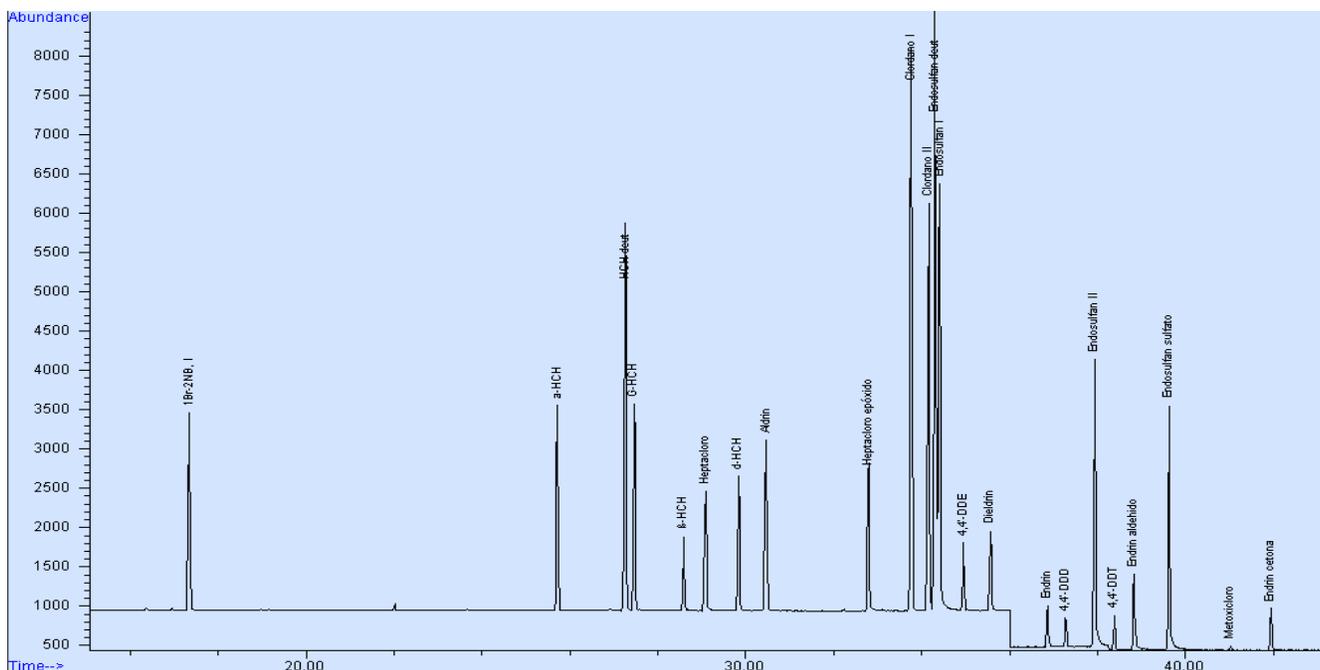


Figura 16. Cromatograma de iones extraídos de POCl<sub>s</sub>, POCl<sub>s</sub>-deuterados y estándar interno.

La identificación de los POCl<sub>s</sub> se basó en los tiempos de retención relativos al estándar interno (1-Bromo-2 nitro benceno), tanto de su ion principal como de los secundarios (Tabla VII). La figura 17 muestra el cromatograma y el espectro de masas del gamma HCH-d tomado como ejemplo.

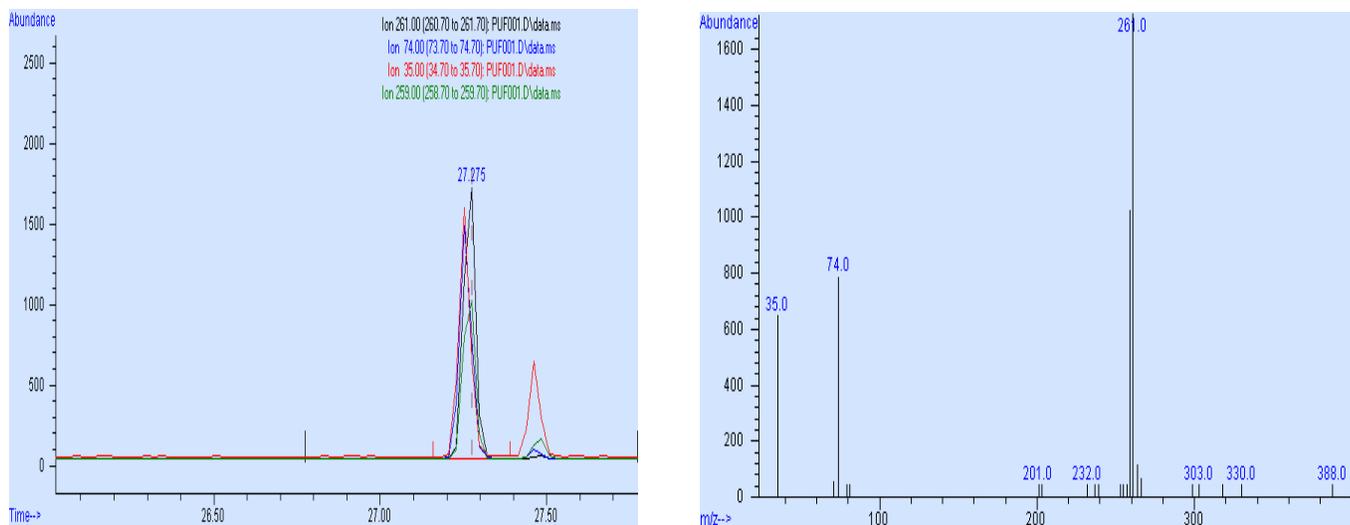


Figura 17. Cromatograma de gamma HCH-d (izquierda) con sus iones y espectro de masas (derecha).

## 5.2 Análisis cuantitativo

### 5.2.1 Parámetros de la curva de calibración

La tabla VIII muestra la pendiente y el intercepto ponderados, así como los coeficientes de correlación ( $r$ ) de la curva de calibración a 6 niveles de concentración. Se puede observar que los coeficientes fueron mayores a 0.98, lo que sugiere linealidad en la respuesta.

Tabla VIII. Pendiente  $b_w$ , ordenada al origen  $a_w$ , y coeficiente de correlación ( $r$ ) de la curva de calibración ponderada.

No.	Plaguicida	$b_w$	$a_w$	$r$
1	$\alpha$ -HCH	2.998	0.044	0.990
2	$\gamma$ -HCH	2.118	0.019	0.993
3	$\beta$ -HCH	1.104	0.012	0.994
4	Heptacloro	0.940	0.013	0.996
5	d-HCH	2.170	0.026	0.993
6	Aldrin	1.550	0.023	0.993
7	Heptacloro epóxido	2.178	0.067	0.994
8	Clordano I	5.951	0.038	0.995
9	Clordano II	3.719	0.019	0.996
10	Endosulfan I	5.470	0.020	0.997
11	4,4'-DDE	1.882	0.048	0.991
12	Dieldrin	1.699	0.048	0.984
13	Endrin	0.999	0.015	0.993
14	4,4'-DDD	0.656	0.012	0.997
15	Endosulfan II	4.930	0.006	0.998
16	4,4'-DDT	0.566	0.006	0.998
17	Endrin aldehído	1.021	0.000	0.999
18	Endosulfan sulfato	5.581	0.025	0.998
19	Endrin cetona	0.924	0.011	0.997
20	Metoxicloro	0.147	0.002	0.998

La tabla IX muestra los límites de detección (LD) y de cuantificación (LC) del método asumiendo un volumen de aire de 450 m<sup>3</sup> (Arias-Loaiza *et al.* 2018, Wong *et al.* 2009). Sólo se lograron calcular los LD y LC para 12 POCIs porque había mucha interferencia de la matriz y es necesario una limpieza posterior a la extracción. Se muestra que para endosulfán I, d-HCH y heptacloro los límites de detección fueron menores que para el resto de los POCIs.

Por otro lado, los compuestos con mayor límite de detección y cuantificación fueron  $\alpha$ -HCH, aldrin y heptacloro epóxido.

Tabla IX. Límites de cuantificación y detección del método para 12 organoclorados. Arias-Loaiza *et al.* 2018.

No.	POCI	LD		LC	
		ng/EPU	pg/m <sup>3</sup>	ng/EPU	pg/m <sup>3</sup>
1	$\alpha$ -HCH	4.6	10.1	15.2	33.8
2	$\gamma$ -HCH	2.8	6.2	9.3	20.7
3	$\beta$ -HCH	3.0	6.7	10	22.2
4	Heptacloro	2.3	5.1	7.6	16.9
5	$\delta$ -HCH	2.2	5.0	7.4	16.5
6	Aldrin	3.3	7.3	11.0	24.6
7	Heptacloro epóxido	3.3	7.4	11.1	24.6
8	Endosulfán I	1.2	2.6	3.9	8.6
9	4,4'-DDE	2.5	5.5	8.3	18.4
10	Dieldrin	2.5	5.6	8.5	18.8
11	Endosulfán II	2.9	6.5	9.8	21.8
12	Endrin aldehído	3.3	7.4	11.0	24.5

### 5.2.2 Eficiencia del método de extracción

La tabla X y figura 18 muestran los porcentajes de recuperación de los POCl<sub>s</sub> fortificados en 10 EPU para muestreo pasivo. La figura 18 muestra los porcentajes de recuperación para cada compuesto en las 10 espumas.

Como se aprecia, las condiciones de extracción y el uso de la celda de extracción modificada, permitieron recuperar entre el 80 y el 90 % de los POCs, con variación entre el 5 y el 10 %. La tabla XI muestra la desviación estándar y el coeficiente de variación de los porcentajes de recuperación de los organoclorados en las EPU fortificadas. Las variaciones de %CV se deben a los inconvenientes de selectividad que tienen las EPU ya que se debe realizar una limpieza exhaustiva (*clean-up*) de la espuma. (Ariaz-Loaiza, 2019).

Tabla X. Porcentajes de recuperación de OCIs en EPU fortificadas.

No.	Compuesto	Ext 1	Ext 2	Ext 3	Ext 4	Ext 5	Ext 6	Ext 7	Ext 8	Ext 9	Ext 10
1	$\alpha$ -HCH	87	78	87	85	88	81	82	88	88	78
2	$\gamma$ -HCH	89	78	87	87	88	99	84	67	75	78
3	$\beta$ -HCH	86	76	87	85	85	92	81	85	93	84
4	Heptacloro	89	78	89	86	93	85	72	90	69	76
5	$\delta$ - HCH	87	63	82	76	76	70	62	72	98	81
6	Aldrin	90	78	86	85	85	93	83	72	81	73
7	Heptacloro epóxido	89	77	87	86	88	92	77	93	98	83
8	Clordano I	91	80	87	86	88	92	87	88	83	72
9	Clordano II	90	80	86	86	87	93	73	87	84	69
10	Endosulfan I	90	80	87	86	89	78	82	70	70	61
11	4,4'-DDE	88	76	85	83	86	76	69	85	79	83
12	Dieldrin	87	78	86	85	88	95	76	89	95	88
13	Endrin	91	81	89	89	92	94	90	89	86	83
14	4,4'-DDD	91	90	87	86	89	99	85	82	90	86
15	Endosulfan II	90	80	87	87	88	74	89	73	70	90
16	Endrin aldehído	94	92	91	91	91	59	86	83	84	76
17	Endosulfan sulfato	95	79	88	88	91	98	80	82	86	76
18	Endrin cetona	85	77	87	82	89	65	86	74	72	88

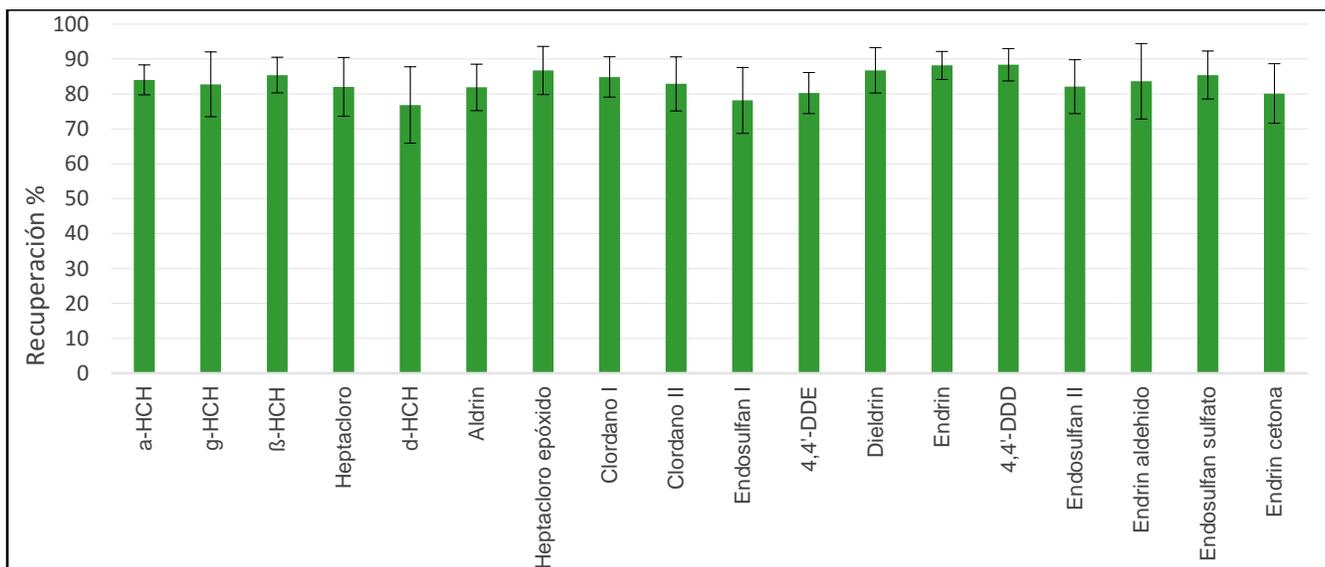


Figura 18. Recuperaciones promedio  $\pm$  desviación estándar de plaguicidas organoclorados adicionados sobre EPU sin matriz (N=10).

Tabla XI. Promedios, desviaciones estándar y coeficientes de variación de los porcentajes de recuperación de los POCIs adicionados sobre EPU. N=10.

No.	Compuesto	Promedio	DE	%CV
1	$\alpha$ -HCH	84	4.0	4.8
2	$\gamma$ -HCH	83	8.8	10.6
3	$\beta$ -HCH	85	4.8	5.6
4	Heptacloro	82	7.9	9.7
5	$\delta$ -HCH	77	10.9	14.2
6	Aldrin	82	6.3	7.7
7	Heptacloro epóxido	87	6.5	7.5
8	Clordano I	85	5.4	6.4
9	Clordano II	83	7.3	8.8
10	Endosulfan I	78	8.9	11.4
11	4,4'-DDE	80	6.1	7.1
12	Dieldrin	87	3.8	4.3
13	Endrin	88	4.4	4.9
14	4,4'-DDD	88	7.3	8.9
15	Endosulfan II	82	10.2	12.2
16	Endrin aldehido	84	6.5	7.6
17	Endosulfan sulfato	85	8.0	10.0
18	Endrin cetona	80	8.5	10.7

### 5.2.3 POCIs en el aerosol atmosférico

La figura 19 muestra dos ejemplos de los cromatogramas de una muestra colectada con un colector pasivo de noviembre 2014 a enero 2015 y de otro activo, colectado el 13 de noviembre del 2014, ambos en Nezahualcóyotl.

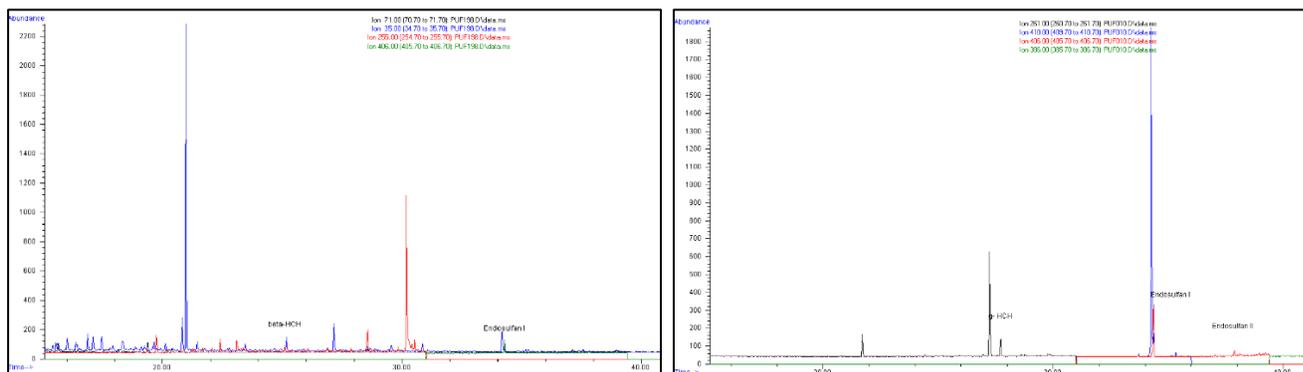


Figura 19. Cromatogramas de dos muestras colectadas en Nezahualcóyotl. Izquierda: con muestreador pasivo colocado en el periodo nov-ene 2014 con los iones del  $\beta$ -HCH y derecha: con muestreador activo muestreado el 13 de noviembre del 2014 con los iones del endosulfán I.

### 5.2.3.1 Plaguicidas organoclorados en EPU empleando muestreadores pasivos

Las figuras 20-26, ilustran la distribución estacional de los POCIs en las EPU de los siete sitios en estudio. Las figuras 20 y 21, muestran la distribución de POCIs en los dos sitios fuera de la ZMVM, mientras que las figuras 22-26, lo describen para aquellos sitios dentro de la ZMVM. En Tlaxcala, no se colectaron las EPU en los periodos abril-julio 2015, agosto-octubre 2015 y febrero-marzo 2016.

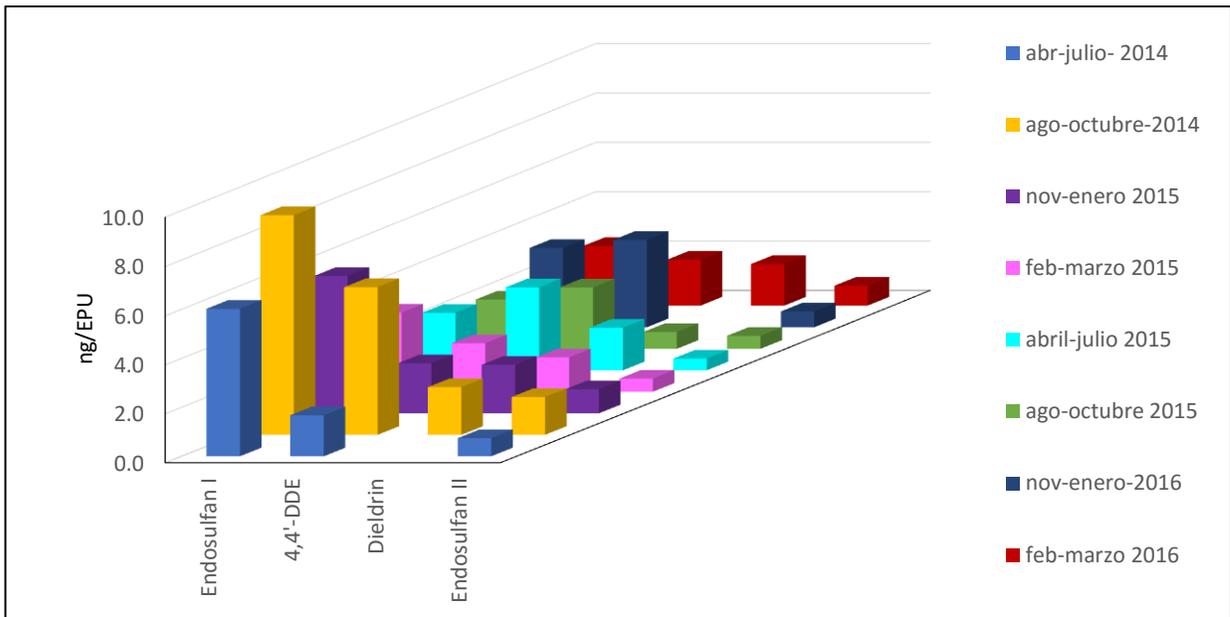


Figura 20. Concentración de POCIs en Cuernavaca, Morelos. Periodo abril 2014 a marzo 2016.

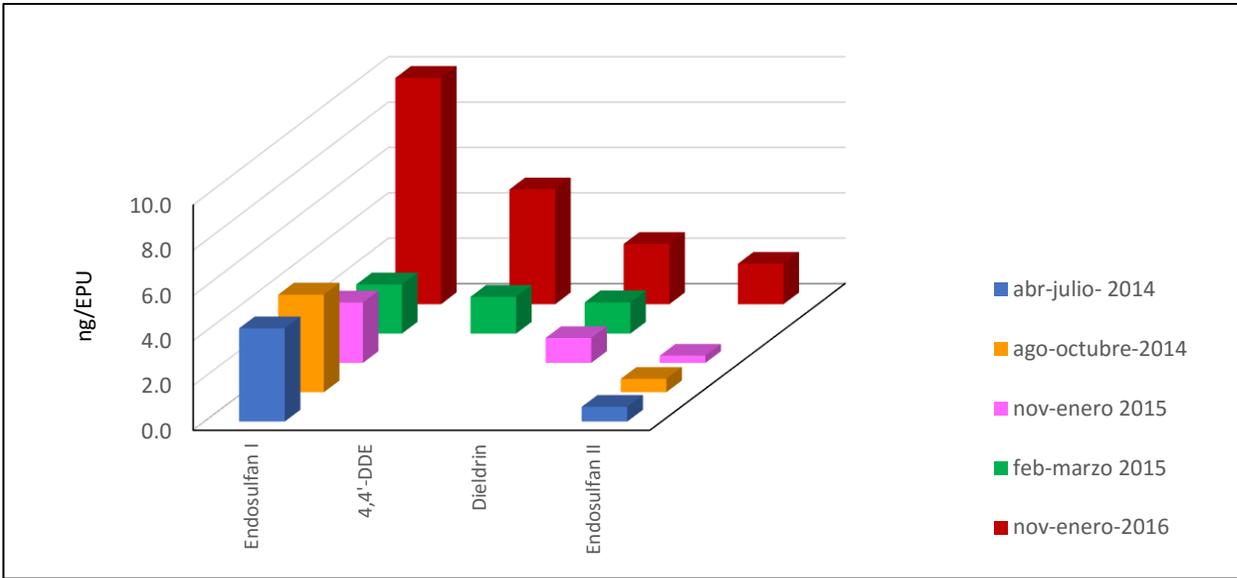


Figura 21. Concentración de POCs en Tlaxcala, Tlaxcala. Periodo abril 2014 a marzo 2016.

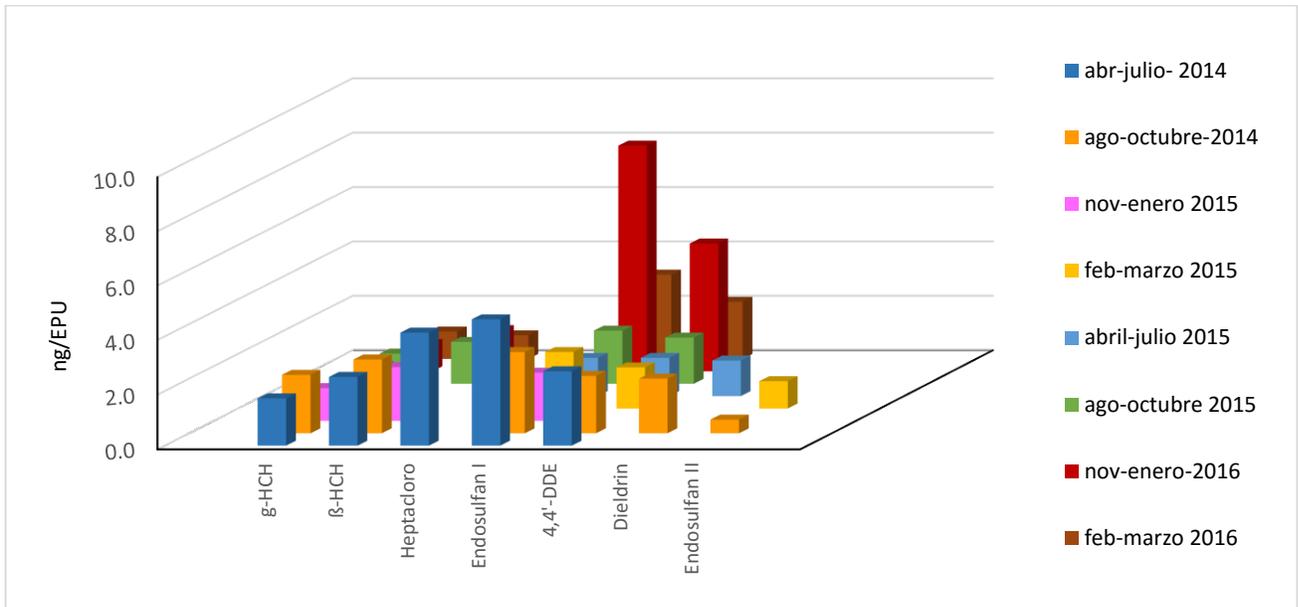


Figura 22. Concentración de POCs en el Suroeste (Coyoacán) de la Ciudad de México. Periodo abril 2014 a marzo 2016.

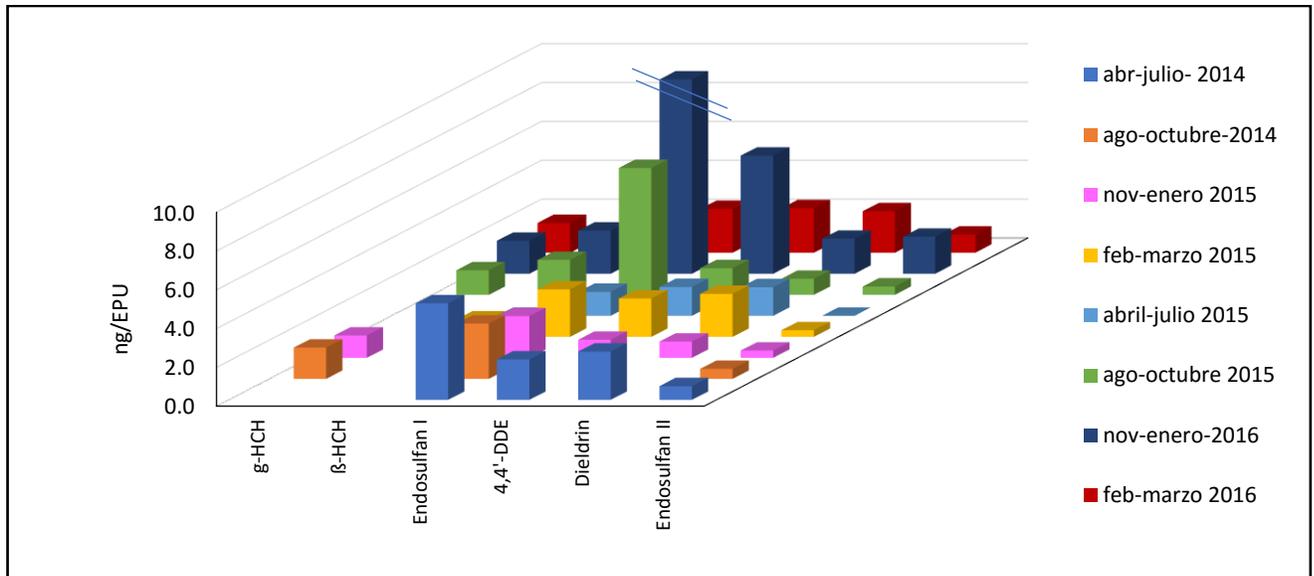


Figura 23. Concentración de POCs en el Centro (Merced) de la Ciudad de México. Periodo abril 2014 a marzo 2016.

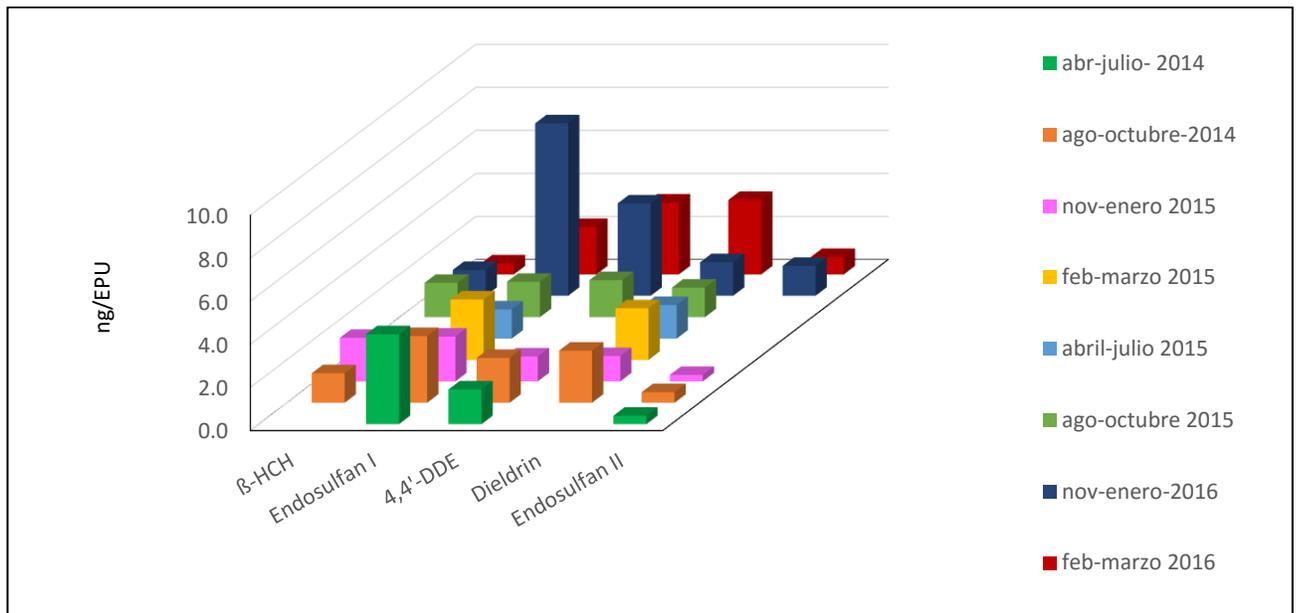


Figura 24. Concentración de POCs en el Sureste (Nezahualcóyotl) de la Ciudad de México. Periodo abril 2014 a marzo 2016.

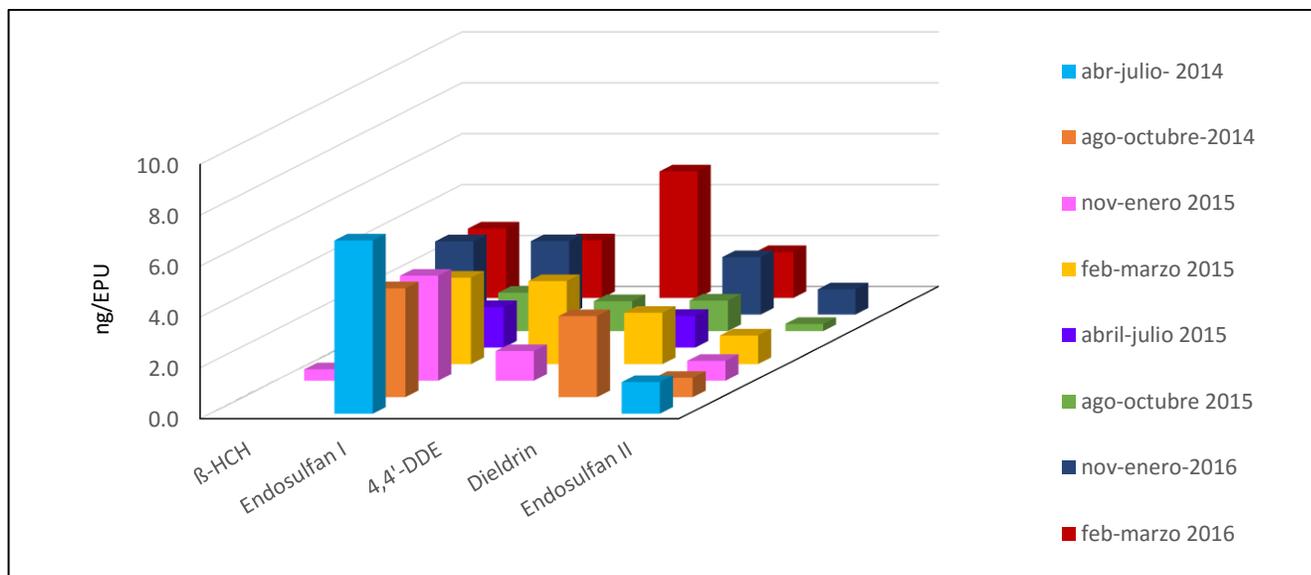


Figura 25. Concentración de POCs en el este (Montecillos) de la Ciudad de México. Periodo abril 2014 a marzo 2016.

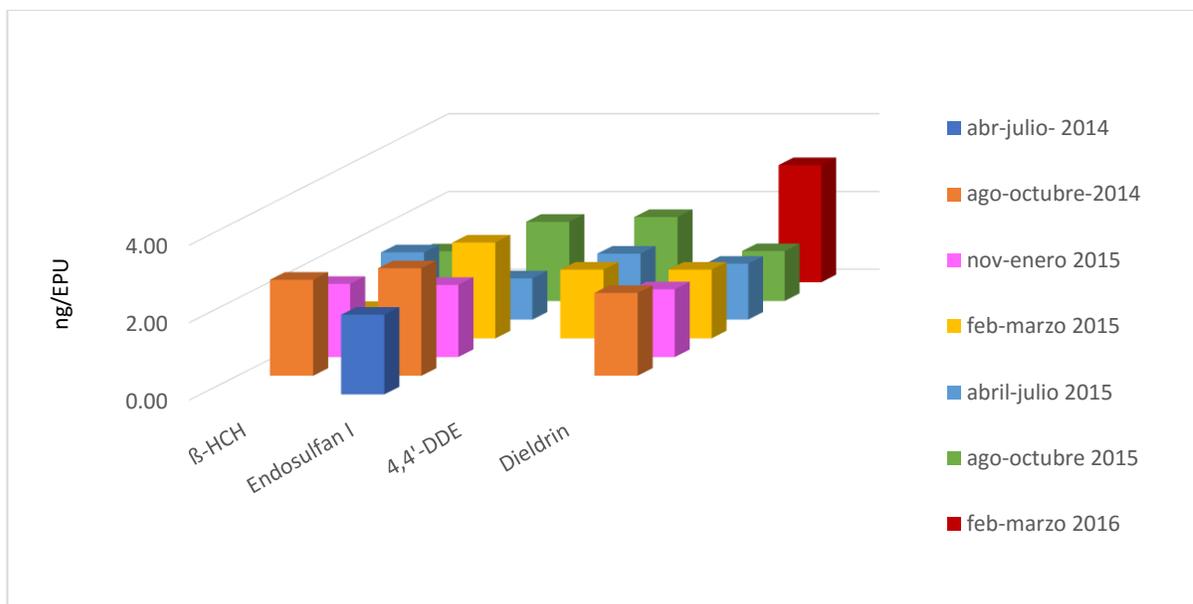


Figura 26. Concentración de POCs en el noroeste (Tlalnepantla) de la Ciudad de México. Periodo abril 2014 a marzo 2016.

La tabla XII muestra las concentraciones en  $\text{pg}/\text{m}^3$  de los POCs encontrados en los muestreos pasivos. Se aprecia que el endosulfan I fue el plaguicida más frecuente, seguido del 4,4'-DDE y del dieldrin. Las zonas con mayor concentración de endosulfán I fueron Cuernavaca, Merced, Montecillos y Coyoacán. Los sitios con las menores concentraciones se presentaron en Tlaxcala. En general, las mayores concentraciones se presentaron en un sitio dentro de la ZMVM

(Merced) y en otro fuera de ella (Cuernavaca). Debido al limitado número de observaciones y a la inconsistencia durante los periodos de muestreo de la mayoría de los POCs durante el estudio, fue difícil hacer un análisis estadístico formal.

Tabla XII. Concentraciones de los POCs en los siete sitios de muestreo pasivo, pg/m<sup>3</sup>.

Abr-Jul, 2014	Montecillos	Cuernavaca	Merced	Coyoacán	Nezahualcóyotl	Tlaxcala	Tlalnepantla
γ HCH	ne	ne	ne	3.9	ne	ne	ne
β HCH	ne	ne	ne	5.6	ne	ne	ne
Heptacloro	ne	ne	ne	9.2	ne	ne	ne
Endosulfán I	15.1	13.4	11.1	10.2	9.3	9.2	4.6
4,4'-DDE	ne	3.7	4.6	6.1	3.6	ne	ne
Dieldrin	ne	ne	5.5	ne	ne	ne	ne
Endosulfán II	2.8	1.6	1.6	ne	1.0	1.5	ne

Ago-Oct, 2014	Montecillos	Cuernavaca	Merced	Coyoacán	Nezahualcóyotl	Tlaxcala	Tlalnepantla
γ HCH	ne	ne	3.6	4.8	ne	ne	ne
β HCH	ne	ne	ne	6.0	3.0	ne	5.51
Heptacloro	ne	ne	ne	ne	ne	ne	ne
Endosulfan I	9.5	19.9	6.3	6.6	6.9	9.7	6.17
4,4'-DDE	ne	13.4	ne	4.7	4.6	ne	ne
Dieldrin	7.1	4.3	ne	4.5	5.4	ne	4.8
Endosulfán II	1.7	3.4	1.1	1.1	1.1	1.3	ne

Nov 14-Ene 15	Montecillos	Cuernavaca	Merced	Coyoacán	Nezahualcóyotl	Tlaxcala	Tlalnepantla
γ HCH	1.6	ne	2.6	2.7	2.2	ne	ne
β HCH	1.7	<LD	4.7	4.4	4.5	ne	4.2
Heptacloro	2.0	ne	ne	ne	ne	ne	ne
Endosulfan I	7.6	12.4	4.8	3.9	4.6	6.0	4.1
4,4'-DDE	4.3	4.5	2.1	ne	2.6	ne	ne
Dieldrin	4.1	4.4	1.9	ne	2.6	2.5	3.9
Endosulfán II	1.6	2.2	<LD	ne	<LD	<LD	ne

Feb-Mar, 2015	Montecillos	Cuernavaca	Merced	Coyoacán	Nezahualcóyotl	Tlaxcala	Tlalnepantla
γ HCH	ne	ne	ne	ne	ne	ne	ne
β HCH	1.0	ne	2.0	ne	ne	2.2	ne
Heptacloro	ne	ne	ne	ne	ne	ne	ne
Endosulfan I	3.4	7.2	5.4	4.6	6.2	4.8	5.5
4,4'-DDE	3.3	4.4	4.4	3.3	ne	3.6	3.9
Dieldrin	2.0	3.1	4.9	4.2	5.3	3.1	3.9
Endosulfán II	1.1	1.2	<LD	1.0	ne	ne	<LD

Abr-Jul, 2015	Montecillos	Cuernavaca	Merced	Coyoacán	Nezahualcóyotl	Tlaxcala	Tlalnepantla
γ HCH	ne	ne	ne	2.4	ne	sm	ne
β HCH	ne	ne	ne	ne	ne	sm	3.9
Heptacloro	ne	ne	ne	ne	ne	sm	ne
Endosulfan I	3.5	5.1	2.7	3.1	3.0	sm	2.4
4,4'-DDE	ne	7.5	3.3	3.1	ne	sm	3.8
Dieldrin	2.8	3.9	3.3	2.8	3.4	sm	3.2
Endosulfán II	ne	1.1	ne	<LD	ne	sm	ne

Ago-Oct, 2015	Montecillos	Cuernavaca	Merced	Coyoacán	Nezahualcóyotl	Tlaxcala	Tlalnepantla
γ HCH	ne	<LD	2.8	2.5	3.7	sm	2.2
β HCH	ne	2.2	4.0	3.4	3.5	sm	2.8
Heptacloro	ne	ne	ne	ne	ne	sm	ne
Endosulfan I	3.4	4.5	14.5	4.3	3.6	sm	4.5
4,4'-DDE	2.6	5.5	3.0	3.7	3.8	sm	4.8
Dieldrin	2.7	1.5	1.8	1.8	3.0	sm	2.9
Endosulfán II	<LD	1.2	<LD	ne	ne	sm	ne

Nov 15 - Ene 16	Montecillos	Cuernavaca	Merced	Coyoacán	Nezahualcóyotl	Tlaxcala	Tlalnepantla
γ HCH	2.7	ne	3.8	2.3	2.2	2.0	sm
β HCH	6.4	ne	4.5	3.3	2.7	4.1	sm
Heptacloro	ne	ne	ne	ne	ne	ne	sm
Endosulfan I	6.5	7.1	42.5	18.4	17.8	22.2	sm
4,4'-DDE	ne	7.9	13.5	10.4	9.5	11.3	sm
Dieldrin	5.0	ne	4.0	4.1	3.5	ne	sm
Endosulfán II	2.2	<LD	4.2	4.5	3.0	4.0	sm
DDT	ne	ne	ne	7.0	ne	ne	ne

Feb - Mar, 2016	Montecillos	Cuernavaca	Merced	Coyoacán	Nezahualcóyotl	Tlaxcala	Tlalnepantla
γ HCH	5.4	<LD	3.4	2.2	<LD	sm	ne
β HCH	6.1	<LD	5.3	1.9	ne	sm	ne
δ HCH	ne	<LD	1.6	<LD	ne	sm	ne
Heptacloro	ne	ne	ne	ne	ne	sm	ne
Endosulfan I	5.0	5.4	5.0	6.9	2.2	sm	6.7
4,4'-DDE	11.0	4.1	5.1	4.7	3.4	sm	ne
Dieldrin	4.0	3.7	4.7	4.5	3.5	sm	ne
Endosulfán II	ne	1.8	2.1	<LD	<LD	sm	ne
DDT	ne	5.0	ne	ne	ne	sm	ne

sm – Sin muestra, ne – No encontrado, <LD – Inferior al límite de detección.

### 5.3 Comportamiento espacio-temporal de los organoclorados más abundantes (muestreo pasivo).

Debido a que el endosulfán I y el 4,4'-DDE fueron los POCs más abundantes y frecuentes, se graficó su distribución espacial. La figura 27 muestra las concentraciones del endosulfán I a lo largo de los periodos de muestreo para cada sitio. Las concentraciones más altas se registraron en la Merced (19.2 ng/EPU ó 42.6 pg/m<sup>3</sup>), Tlaxcala (10.0 ng/EPU ó 22.22 pg/m<sup>3</sup>), Coyoacán (8.3 ng/EPU ó 18.44 pg/m<sup>3</sup>) y Nezahualcóyotl (8.01 ng/EPU ó 17.80 pg/m<sup>3</sup>) en el periodo noviembre-enero 2016. En el periodo agosto-octubre 2014 las concentraciones más altas se registraron en Cuernavaca (8.92 ng/EPU ó 19.82 pg/m<sup>3</sup>), en abril-julio 2014 en Montecillos (6.81 ng/EPU ó 15.13 pg/m<sup>3</sup>) y en agosto-octubre 2015, en Merced (6.50 ng/EPU ó 14.44 pg/m<sup>3</sup>).

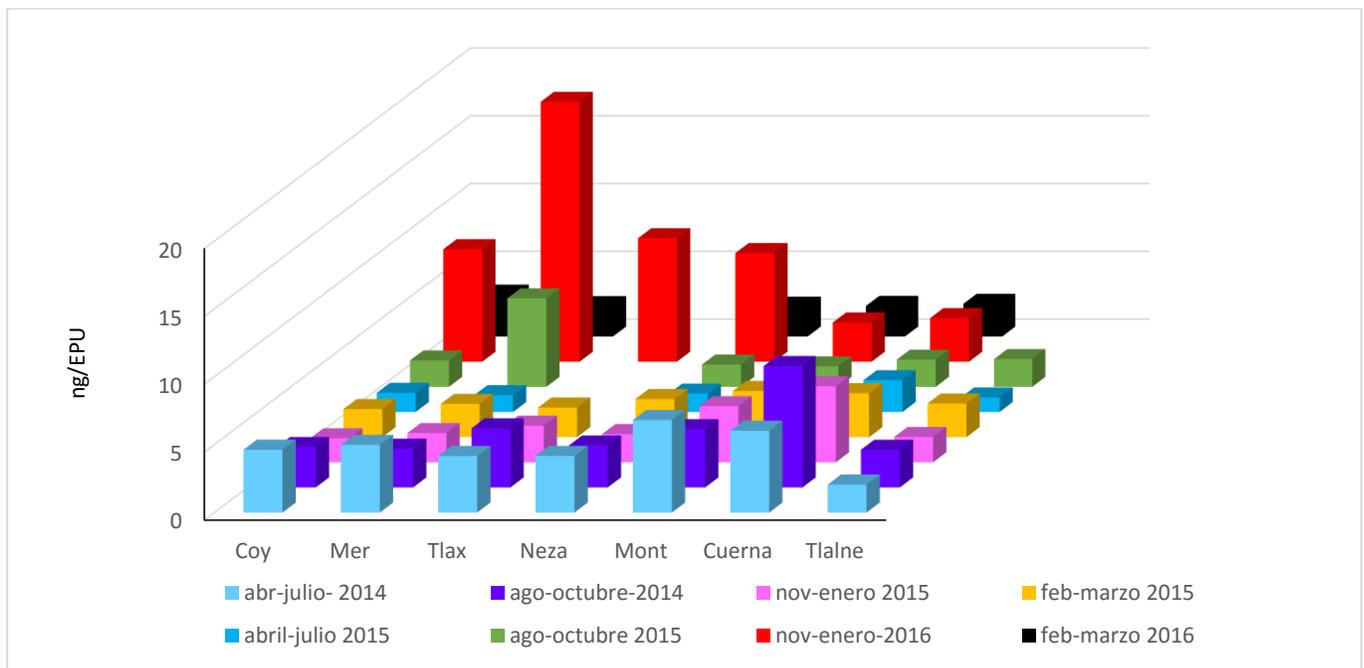


Figura 27. Distribución espacio-temporal de endosulfán I en muestreo activo.

El periodo noviembre-enero 2016 (Figura 28) mostró la concentración más alta de endosulfán I, pero no fue significativamente diferente al resto de las temporadas.

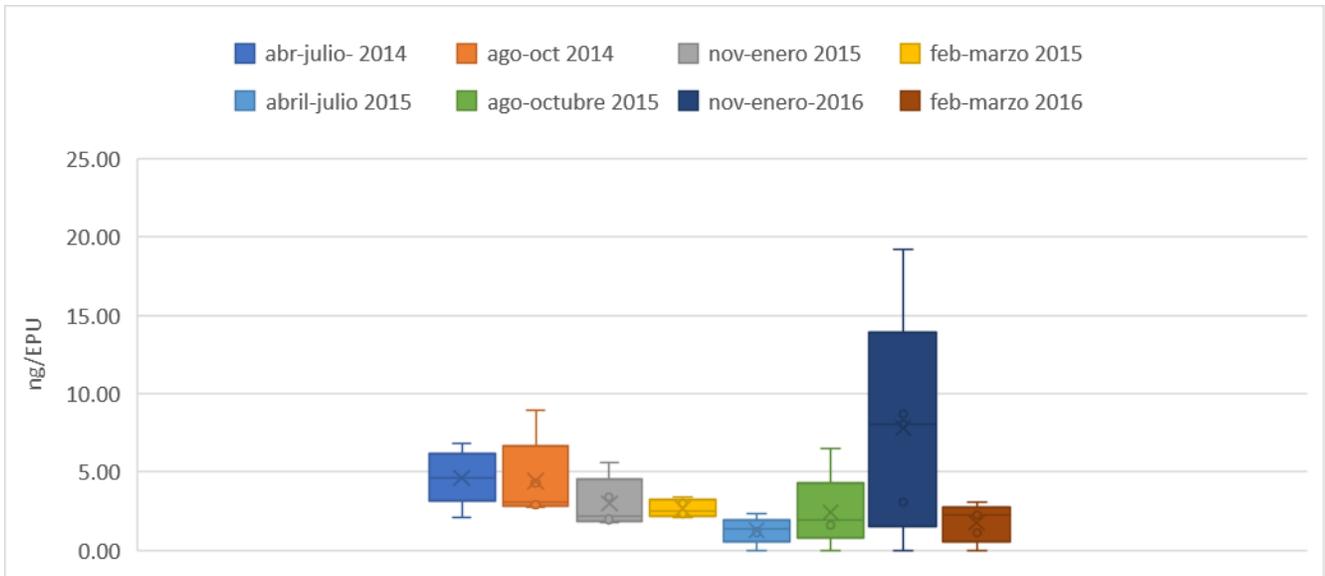


Figura. 28. Comportamiento temporal de las medianas para endosulfán I. N=8.

La figura 29 muestra el comportamiento espacio-temporal del 4,4'-DDE. Las mayores concentraciones se registraron nuevamente durante noviembre-enero 2016 y febrero-marzo 2016.

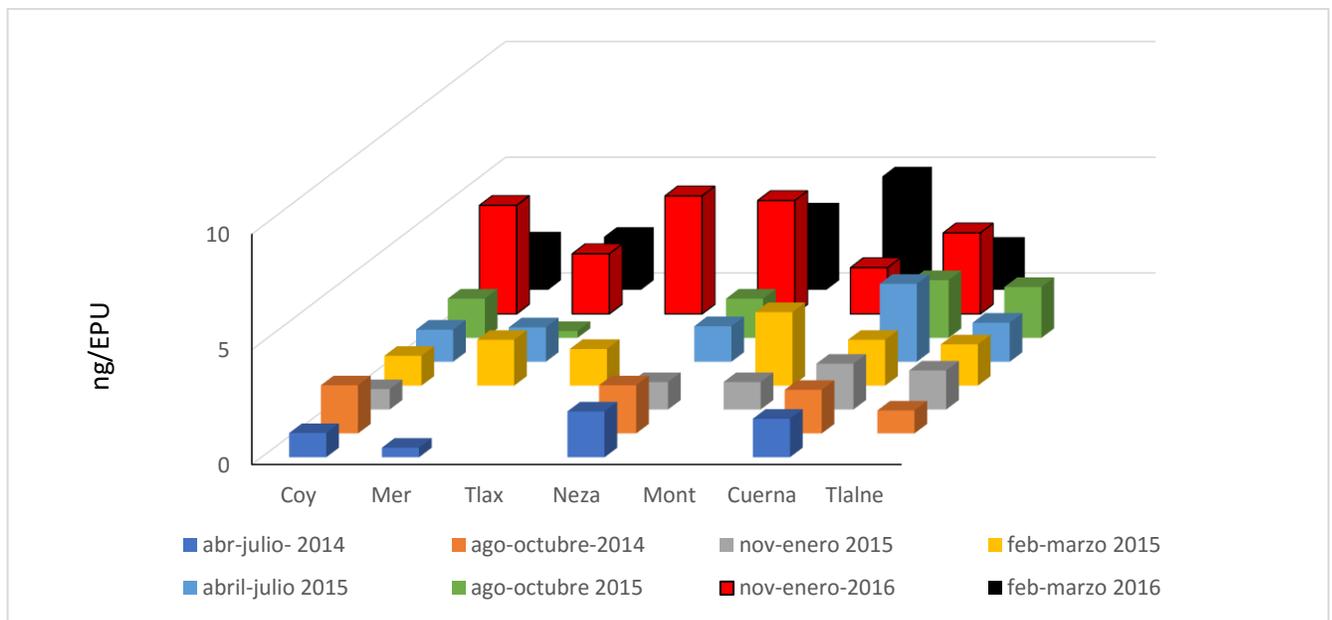


Figura 29. 4,4'-DDE en los 7 sitios de muestreo y en los 8 periodos de muestreo.

La comparación de las medianas del 4,4'-DDE muestra con mayor claridad este aumento en el periodo de noviembre-enero 2016 (Figura 30).

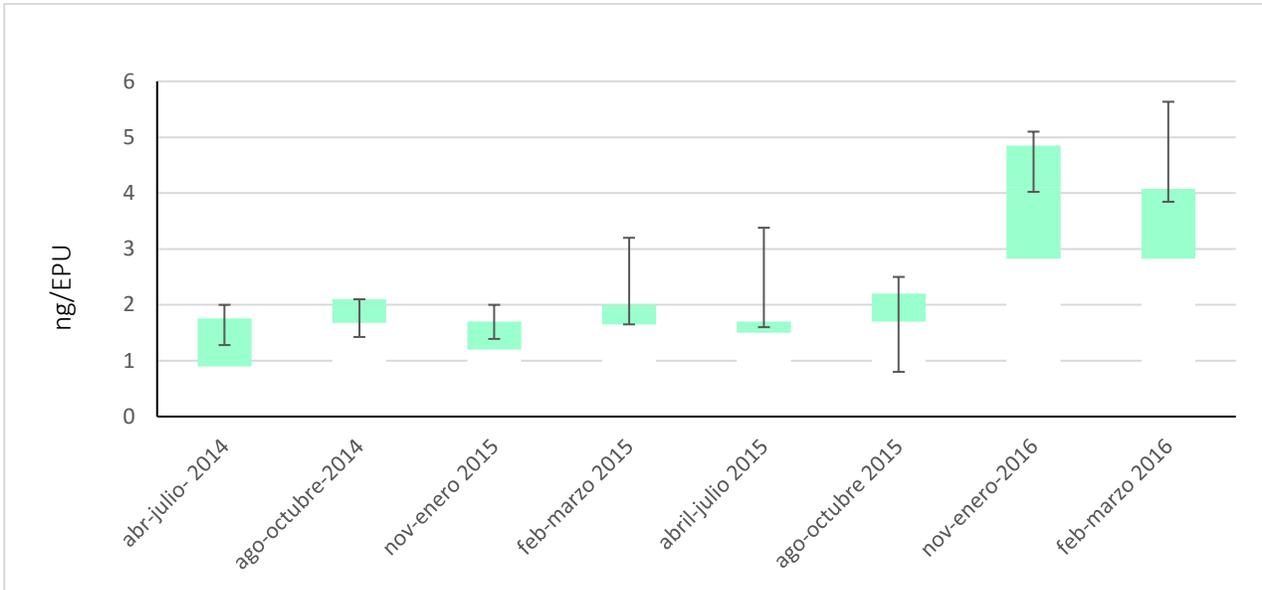


Figura 30. Comparación temporal de las medianas para el 4,4'-DDE con N=8

#### 5.4 Plaguicidas organoclorados en EPU empleando muestreadores activos

Las figuras 31 a 35 muestran los organoclorados encontrados en los 5 sitios de muestreo. Se ilustran los más abundantes. Las concentraciones consideraron la suma de las espumas superior e inferior, aunque algunas muestras solo tuvieron una espuma. La tabla XIII muestra sus concentraciones.

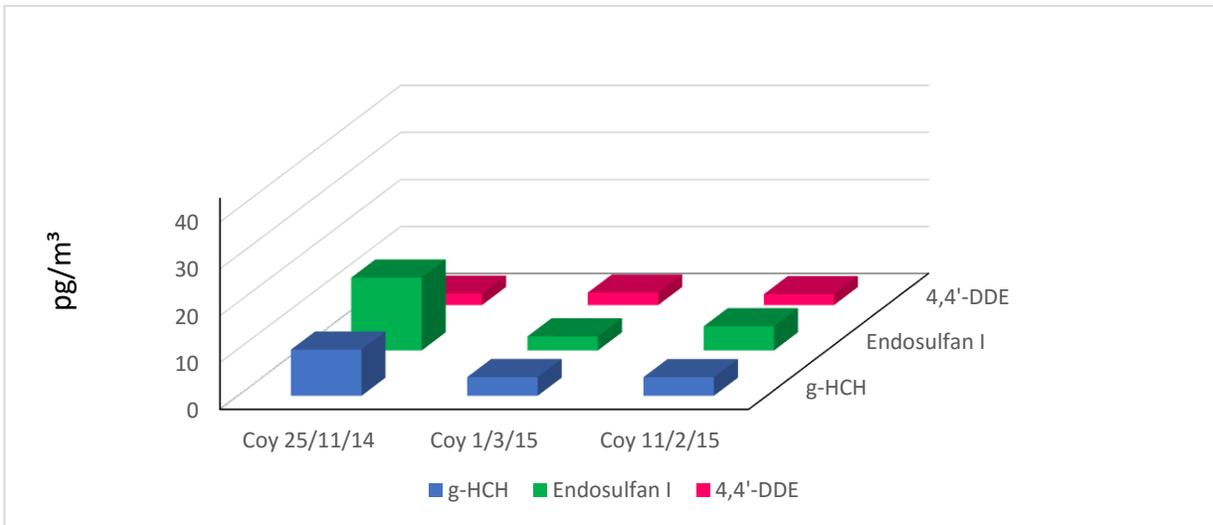


Figura 31. POCIs en Coyoacán. Los días 1/3/15 y 11/2/15 solo contienen una espuma de muestreo.

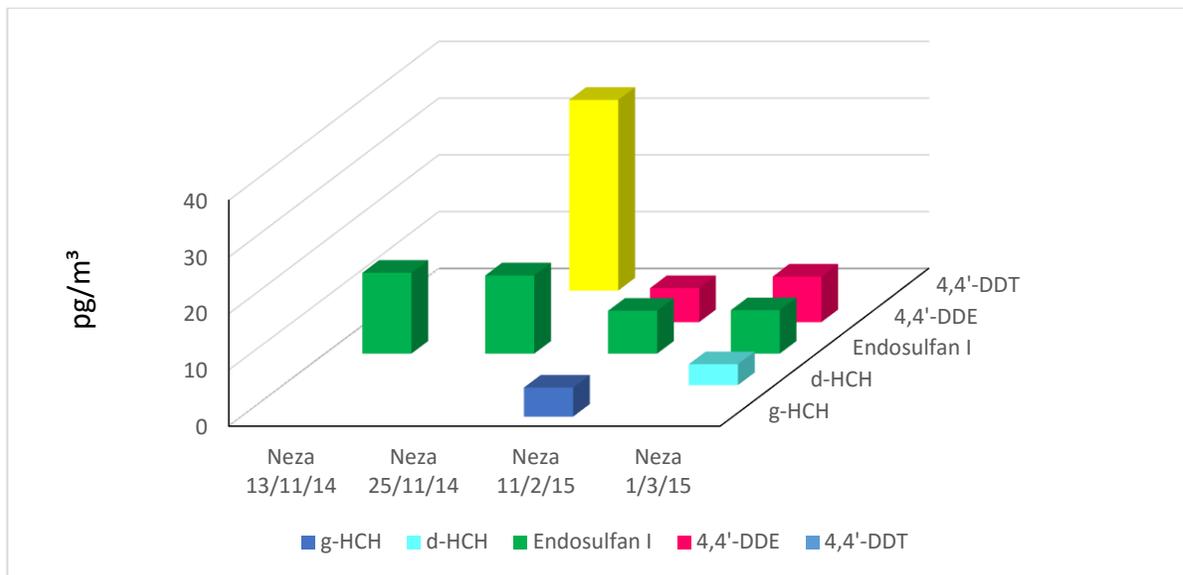


Figura 32. POCs en Nezahualc6yotl.

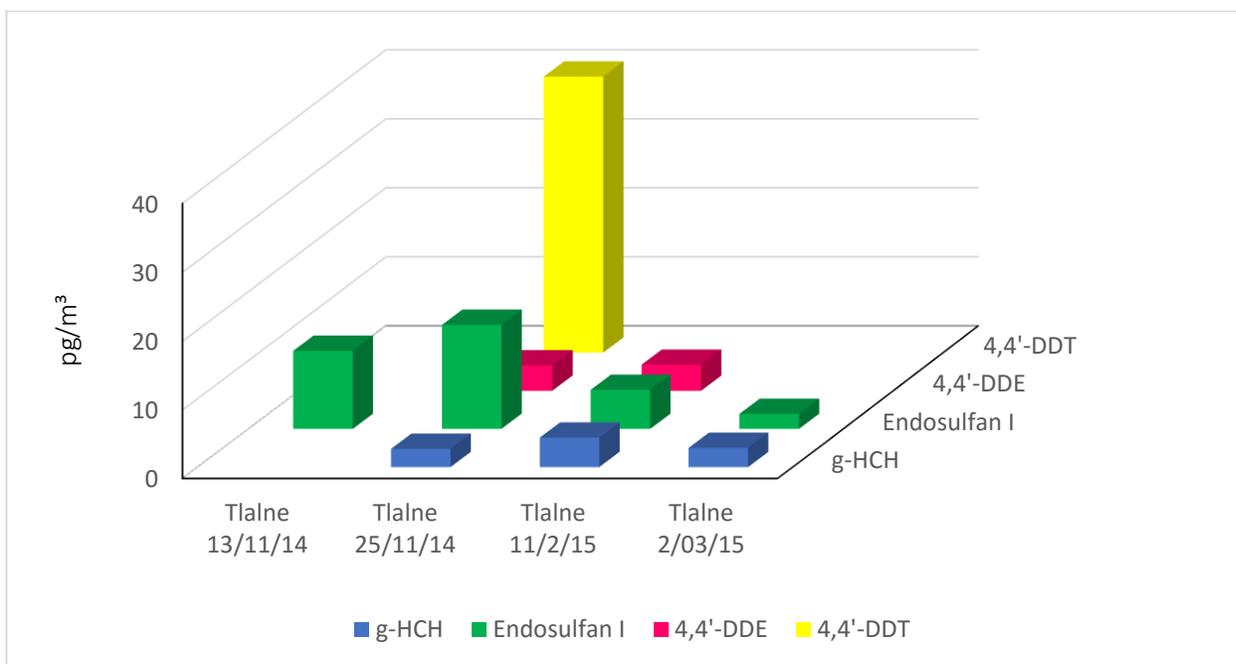


Figura 33. Organoclorados en Tlalnepantla. El d1a de muestreo 2/03/15 solo cuenta con una espuma.

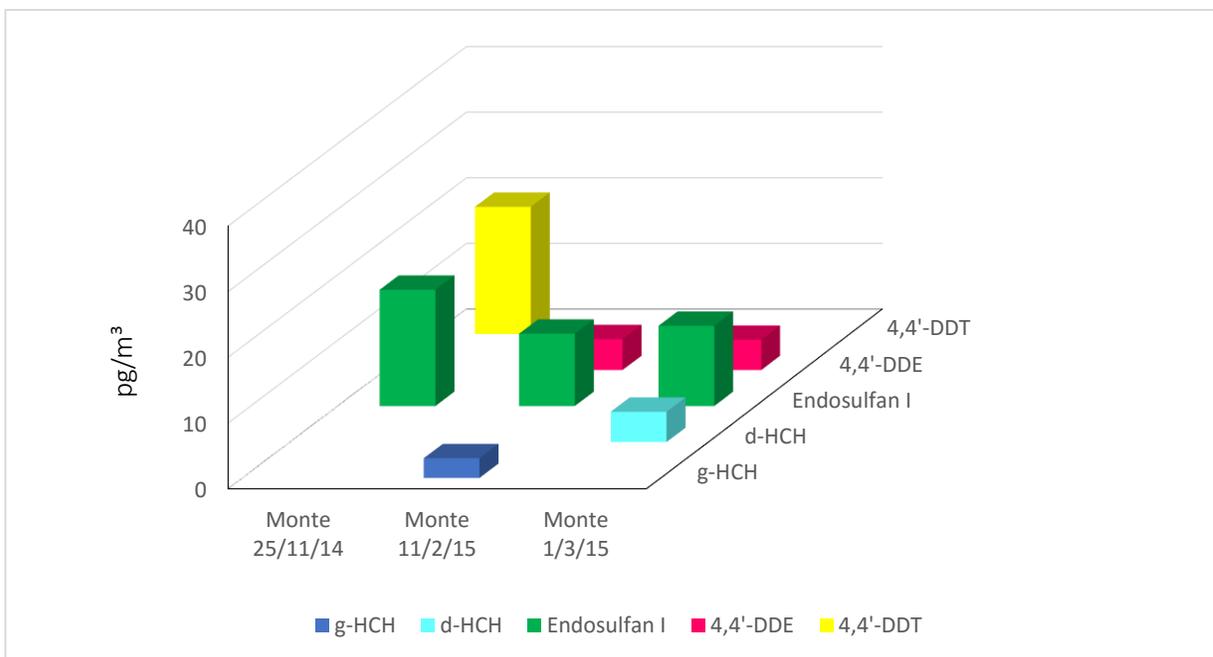


Figura 34. Organoclorados en Montecillos.

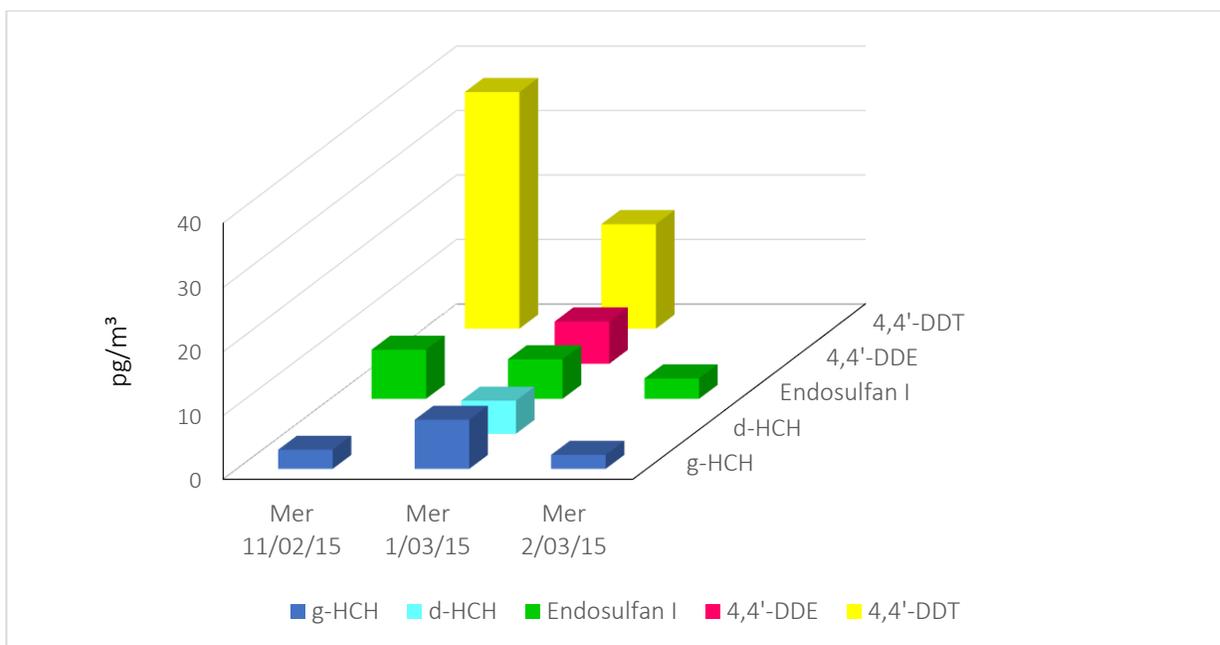


Figura 35. Organoclorados en Merced. El día 2/03/15 solo muestra una sola espuma.

Las figuras anteriores muestran que el endosulfán I fue también el organoclorado más frecuente en todos los sitios donde se utilizaron muestreadores activos. En este tipo de muestreadores, el 4,4'-DDT fue en la mayoría de los casos el más abundante.

Tabla XIII. Plaguicidas organoclorados (ng/EPU) encontrados en los 5 sitios de muestreo activo.

25/11/14	Coyoacán	Nezahualcóyotl	Tlalnepantla	Montecillos
γ-HCH	2.95	ne	<LDD	ne
Endosulfán I	4.38	4.16	4.55	5.32
4,4'-DDE	<LDD	<LDD	1.1	ne
DDT	ne	10	12.57	5.83

1/03/15	Coyoacán	Nezahualcóyotl	Merced	Montecillos
γ-HCH	1.2	ne	2.3	NE
d-HCH	NE	1.12	1.56	1.37
Endosulfán I	0.9	2.32	1.85	3.66
4,4'-DDE	0.8	2.42	1.97	1.39
DDT	ne	ne	4.85	NE

11/02/15	Coyoacán	Nezahualcóyotl	Tlalnepantla	Montecillos	Merced
γ-HCH	1.19	1.55	1.28	0.87	0.9
Endosulfán I	1.55	2.29	1.72	3.29	2.32
4,4'-DDE	0.77	1.81	1.13	1.39	ne
DDT	ne	ne	ne	<LDD	11

13/11/14	Nezahualcóyotl	Tlalnepantla
Endosulfán I	4.3	3.43

2/03/15	Tlalnepantla	Merced
γ-HCH	0.83	0.65
Endosulfán I	0.86	0.96

ne - no encontrado, <LDD – inferior al límite de detección.

### 5.5 Comparación de POCIs entre muestreo pasivo y activo.

Una de las principales desventajas del muestreo pasivo es el flujo no controlado de aire filtrado. Para confirmar las concentraciones determinadas con este método de muestreo, se compararon con aquellas obtenidas en los muestreos activos, donde el flujo del aire se controló. Las figuras 36 a 39 muestran la comparación de las concentraciones de Endosulfán I, por sitio de colecta, en las temporadas donde se encontró por ambos métodos de muestreo.

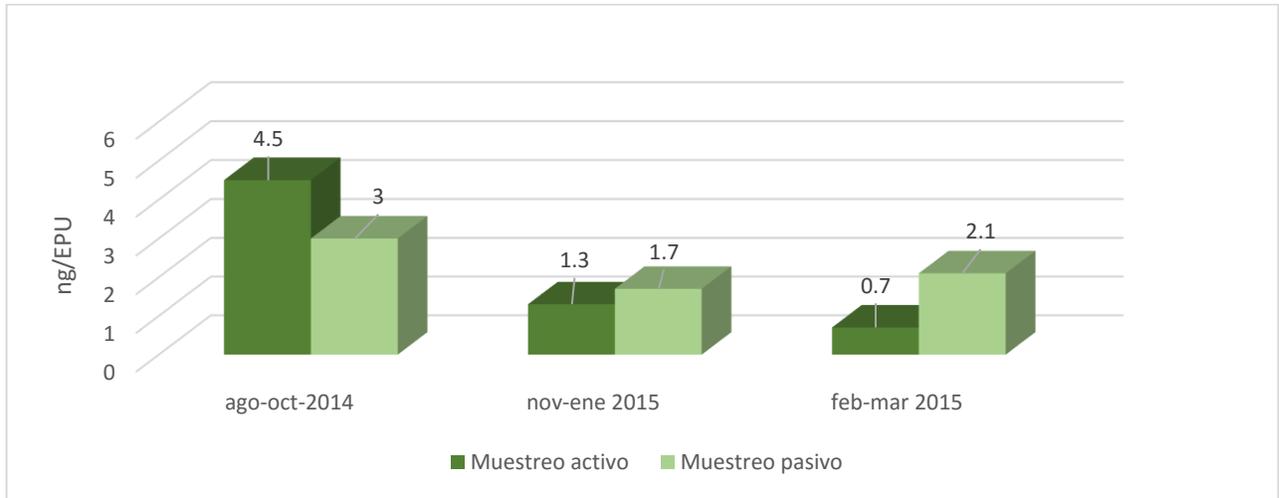


Figura 36. Comparación del muestreo pasivo y activo en Coyoacán. El valor de 0.7 ng/EPU en el periodo febrero-marzo 2015 se debe a que solo se registró la espuma inferior de esa muestra.

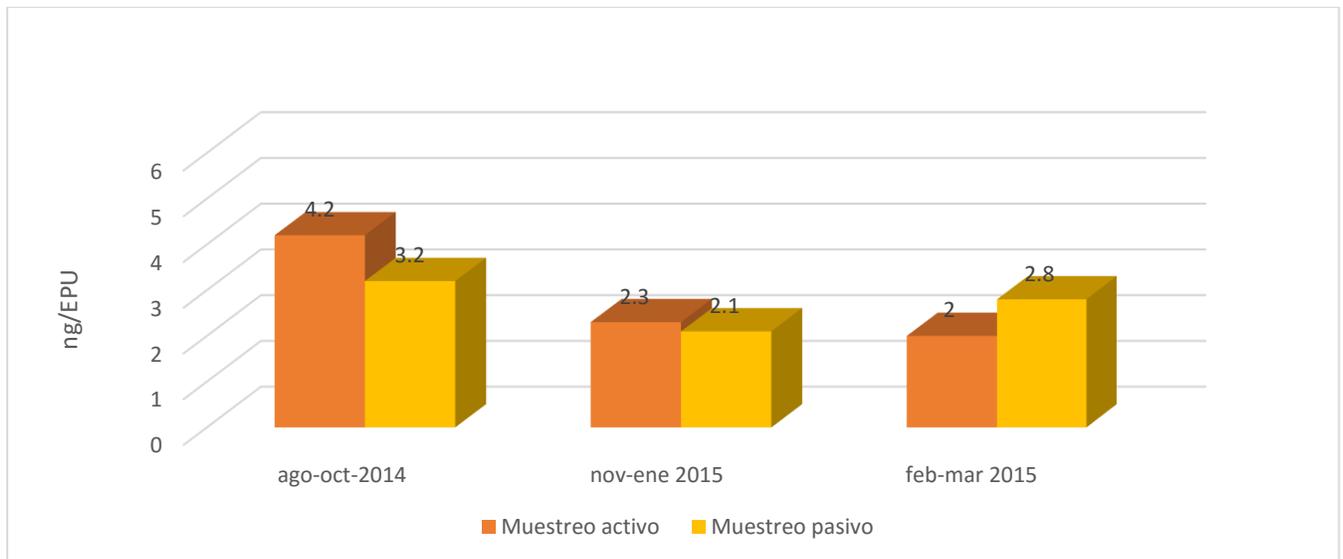


Figura 37. Muestreos activo y pasivo en Nezahualcóyotl.

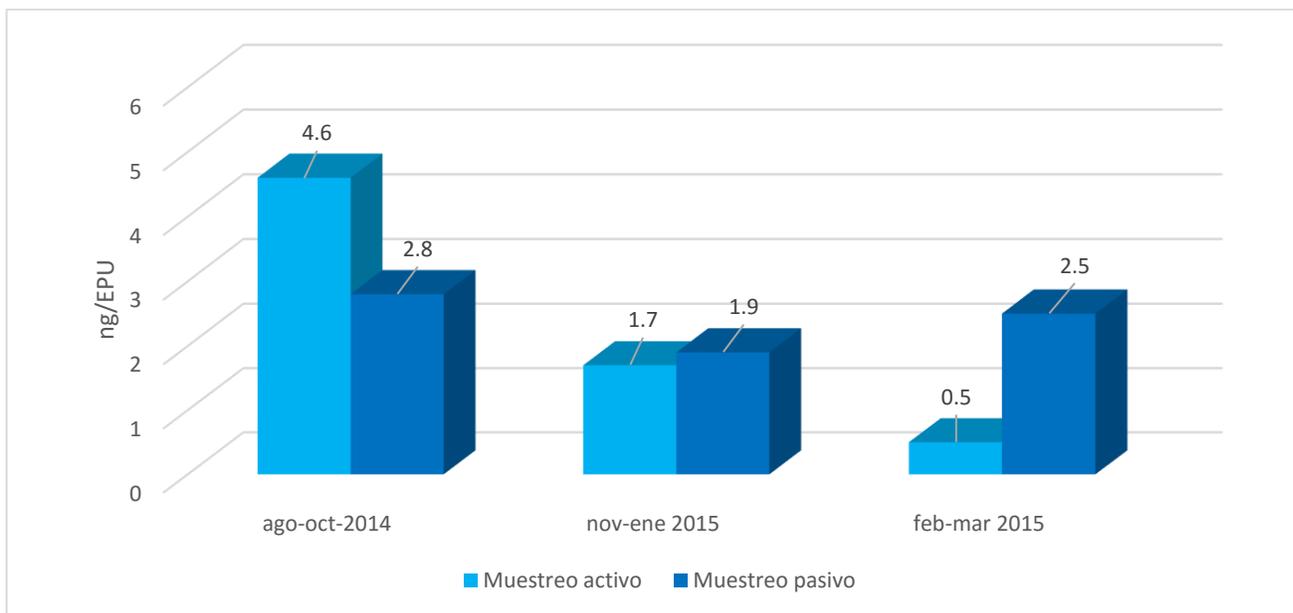


Figura 38. Muestreo activo y pasivo en Tlalnepantla. El valor de 0.5 ng/EPU en el periodo febrero-marzo 2015 se debe a que solo se registró la espuma inferior de esa muestra.

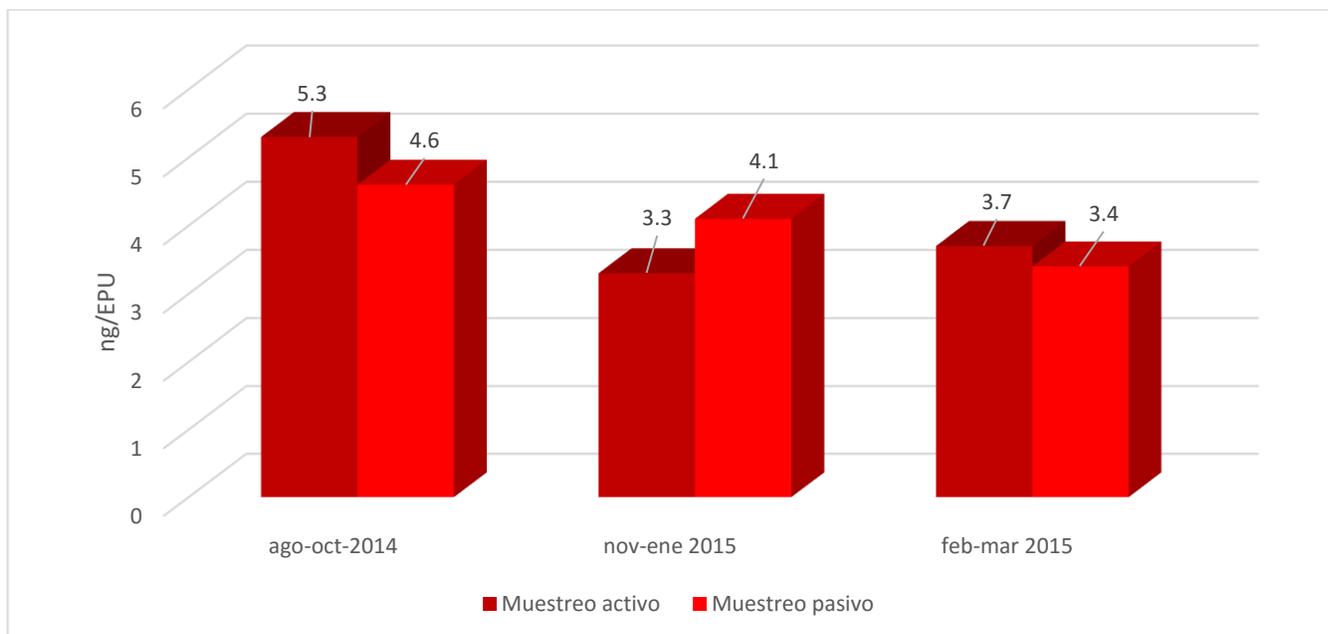


Figura 39. Muestreo activo y pasivo en Montecillos.

Como se ilustra en las figuras anteriores, ambos tipos de muestreo otorgan concentraciones similares de endosulfán I. Sugiriendo su adecuado uso para la determinación de POCIs.

## 5.6. Posibles fuentes de plaguicidas organoclorados

La frecuente presencia de endosulfán I en el aerosol atmosférico, sugiere que actualmente se sigue utilizando en el Centro de México. Esto contrasta con lo observado por Beristain-Montiel *et al.* (2020), donde afirmaron que el uso de los plaguicidas no es reciente. Sin embargo, sólo colectaron la fase particulada del aerosol atmosférico. Los autores no midieron la fase gas, que fue la analizada en este estudio. La tabla XIV muestra los sitios, los cultivos y los posibles plaguicidas utilizados en cada cosecha. De acuerdo con el INECC (2019c) en un estudio de aduanas entre 2010 y 2017 se importaron a México plaguicidas altamente peligrosos prohibidos en otros países, entre ellos el endosulfán prohibido en el convenio de Estocolmo desde 2009 (Lema 2011), dejando de introducirlo hasta 2014 (INECC 2019c). El DDT y el heptacloro se anexaron al convenio de Estocolmo en 2001 lo que impidió su importación al país, al menos, de manera legal.

Tabla XIV. Sitios de muestreo y principales cultivos cercanos a las zonas de muestreo (Pro México, INEGI 1990, Gobierno del Estado de México, Cuernavaca 2019 y Atlas agropecuario 1996).

Lugar de muestreo	Principales cultivos cercanos a la zona o en la zona de muestreo	Plaguicidas OCI utilizados
Coyoacán	Maguey, alfalfa y nopal	Heptacloro, Endosulfan I, DDT
Nezahualcóyotl	Maíz, avena, frijol	Heptacloro, Endosulfan I
Tlalnepantla	Maíz, tuna y avena	Heptacloro, Endosulfan I
Tlaxcala	Maíz, cebada y frijol	Heptacloro, Endosulfan I
Montecillos	Avena, frijol y maíz	Heptacloro, Endosulfan I
Merced	Maguey, alfalfa y nopal	Heptacloro, Endosulfan I, DDT
Cuernavaca	Maíz, frijol y sorgo.	Heptacloro, Endosulfan I

Por otro lado, la frecuencia del DDE en el aerosol sugiere emisiones no frescas, consistente con las observaciones de Beristain-Montiel *et al.* (2020) ya que se considera metabolito del DDT. El endosulfán y sus isómeros relacionados están clasificados en el grupo de eliminación por el Convenio de Estocolmo (PNUMA 2017). En México se han utilizado en cultivos (maíz, caña de azúcar, trigo, etc.), tratamiento ornamental y de césped, y uso industrial para plantas formuladoras de plaguicidas (Ize-Lema 2010). Es susceptible al transporte atmosférico de largo alcance en el aire y el agua en regiones remotas. Kennedy *et al.* (2001) estimaron que alrededor del 73% del endosulfán abandona el sitio de aplicación. Los estudios relacionados con la Red de

Muestreo Pasivo Atmosférico Global (GAPS) han confirmado la presencia de endosulfán en todo el mundo, con un amplio rango de concentraciones reportadas (10 a cientos de  $\text{pg m}^{-3}$ ) (Pozo et al. 2006). Se ha informado que el endosulfán I es el más abundante de los isómeros de endosulfán en el aire (Weber et al. 2010) y representa más del 90% de todos los  $\Sigma$ Endosulfán (Pozo et al. 2006). El endosulfán de grado técnico se usa generalmente para esparcirse en cultivos y está disponible comercialmente como una mezcla que contiene típicamente > 95% de endosulfán I y II, en proporciones de 2:1 a 7:3 dependiendo de la mezcla técnica (Herrmann 2003). Una vez en el ambiente, el endosulfán se oxida en las plantas, el agua y el suelo a través de la acción microbiana para formar principalmente sulfato de endosulfán (GFEA-U 2007), aunque también se producen metabolitos -diol, -éter, -ácido y -lactona. Se ha informado que la vida media del endosulfán en la atmósfera es de  $27 \pm 11$  días y se supone que el sulfato de endosulfán es el más persistente en el ambiente (Coleman y Dolinger 1982).

El 4,4'-DDT (DDT) también está clasificado en el grupo de restricción por el Convenio de Estocolmo (PNUMA 2017). Es un insecticida que se usa en cultivos agrícolas, algodón e insectos que transmiten enfermedades como la malaria y el tifus. El DDT se utilizó por primera vez en México en 1945 para controlar la malaria. La campaña antipalúdica se generalizó en 1956 debido a una disminución generalizada de los casos de malaria. En 1970 se relajó la campaña y los casos volvieron a aumentar por lo que la producción nacional se incrementó y alcanzó un pico de 80 mil toneladas producidas anualmente. No ha habido muertes por malaria en México desde 1982. En áreas agrícolas se utilizaron hasta 1000 toneladas por año, y las tasas de aplicación estuvieron entre las más altas del mundo, principalmente en el norte de México. En 1990, el DDT se limitó a campañas dirigidas al saneamiento público. El DDT fue prohibido en México en 1994 (Díaz-Barriga y Borja-Aburto 2003). El DDT se considera un compuesto volátil moderado y puede ser transportado por ambas fases del aerosol atmosférico. La fotodegradación del DDT ocurre lentamente y los residuos son ubicuos en la atmósfera. Dos productos de degradación del DDT son 4,4'-DDD (DDD) y 4,4'-DDE (DDE) correspondientes a la dicloración (DDE) y las reacciones de eliminación ulterior (DDD), siendo el DDE ocho veces más volátil que el DDT (ATSDR 1994). La vida media del DDT en el suelo es de hasta 30 años y en la vida acuática de hasta 150 años. En el aire, sin embargo, se estima que el DDT se degrada rápidamente con la luz solar, la mitad de cuanto existe en el aire se degrada en 2 días o menos (ATSDR 2002). Estudios recientes han mostrado una tendencia decreciente en los niveles de DDT en áreas remotas (Hung et al. 2016;

Takazawa *et al.* 2016; de la Torre *et al.* 2016) y se han encontrado concentraciones significativas más altas en ubicaciones urbanas (de la Torre *et al.* 2016). El DDE es el derivado más abundante con respecto a todos los derivados del DDT (Hung *et al.* 2016, Takazawa *et al.* 2016). La falta de DDT y la presencia de concentraciones de DDE en nuestro estudio probablemente estén asociadas con el uso antiguo de DDT. La tendencia a la baja se debe al éxito de las políticas para prohibir esos compuestos, sin embargo, existe una preocupación creciente por el Dicofol porque sus principales impurezas son el 4,4'-DDE y el DDT, y aún se usa porque no ha sido prohibido (PNUMA 2013).

## 6. Conclusiones

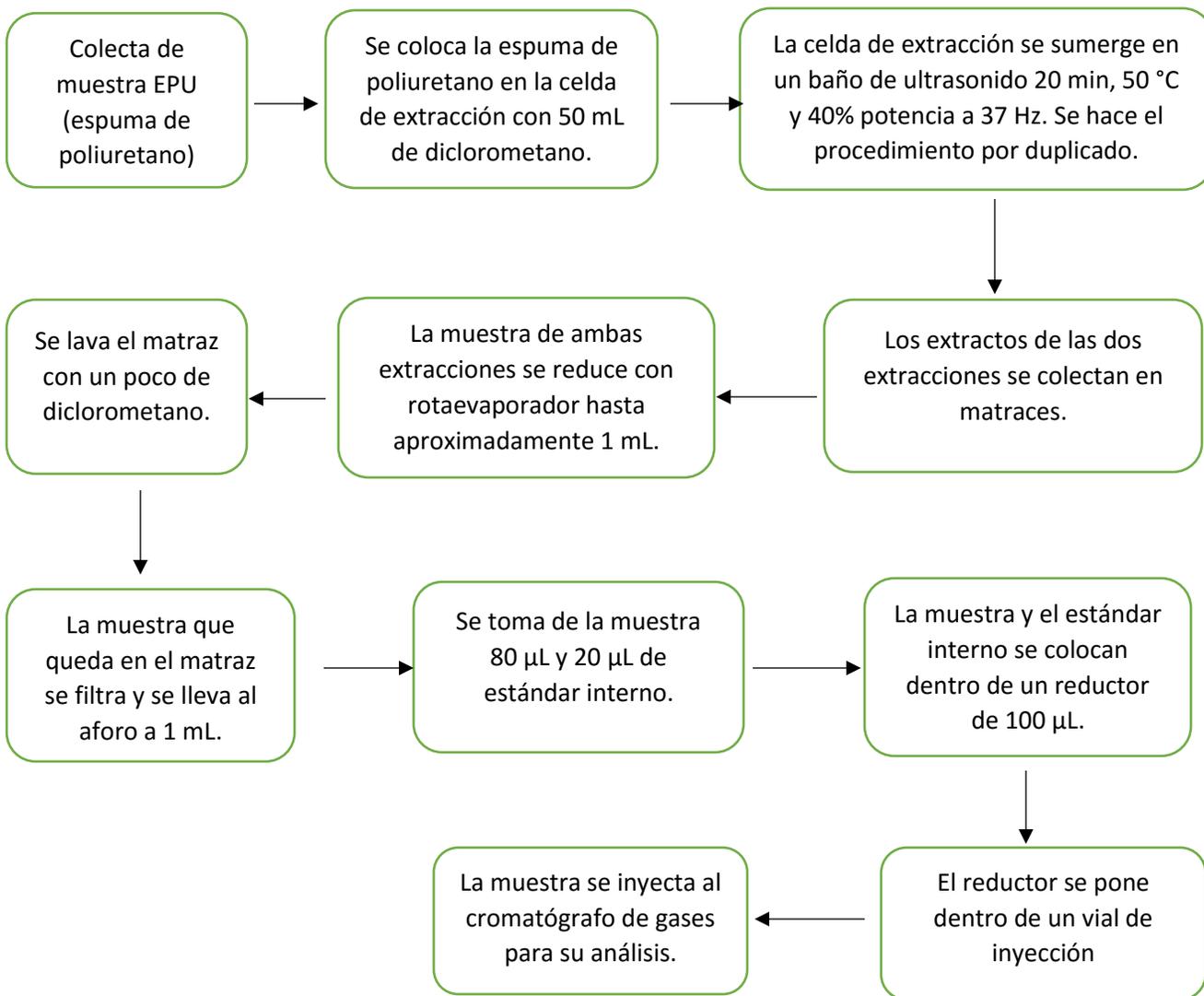
- Todos los sitios mostraron organoclorados en todas las temporadas.
- La mayoría de los plaguicidas encontrados están prohibidos por su toxicidad. Su presencia indica su persistencia en el ambiente, su transporte o la degradación a sus metabolitos como es el caso del 4,4-DDE.
- El DDT se encontró en los muestreos activos, sin embargo, no fue observado en los muestreos pasivos. Indicando bajas concentraciones en este tipo de colectores o bien, su degradación a DDE.
- Los compuestos más abundantes hallados en muestreos pasivos fueron endosulfán I y 4,4-DDE, durante noviembre 2015-enero 2016
- Las zonas con mayor concentración de endosulfán I en muestreos pasivos fueron Cuernavaca, Merced, Montecillos y Coyoacán.
- El Endosulfán I también fue el más abundante en los muestreos activos. Las zonas con mayor concentración fueron Montecillos, Merced, Cuernavaca y Coyoacán.
- La comparación entre muestreo pasivo vs activo mostró cantidades similares de endosulfán I, indicando que ambos colectores son adecuados para su determinación y en todos los periodos.
- La hipótesis fue correcta, se encontraron plaguicidas prohibidos en ambos muestreos .

### **Importancia de este trabajo y recomendaciones.**

Con este estudio, se demostró que a pesar de que muchos plaguicidas prohibidos por el convenio de Estocolmo aun se utilizan clandestinamente en México. Con los dos diferentes tipos de muestreo se pudo determinar que el endosulfán I se encuentra en una concentración constante en el aerosol atmosférico.

Se recomienda hacer mas estudios que empalmen los dos tipos de muestreos para la determinación de organoclorados y tener una mayor confiabilidad en las concentraciones y especiación de estos.

**ANEXO A. Diagrama del método analítico para la determinación de organoclorados en las espumas de poliuretano.**





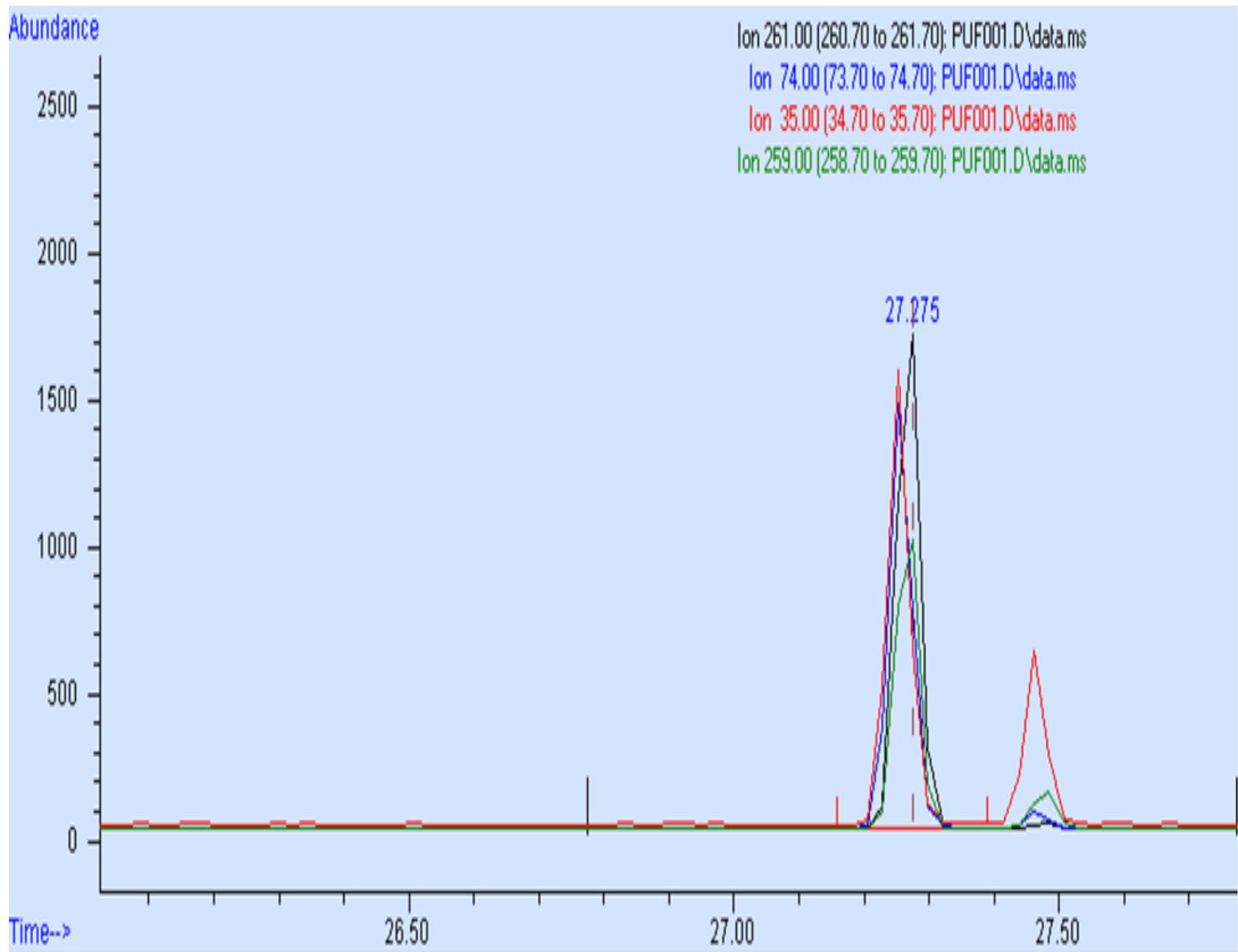


Figura B2. Cromatograma de gamma HCH-d mostrando los iones más abundantes

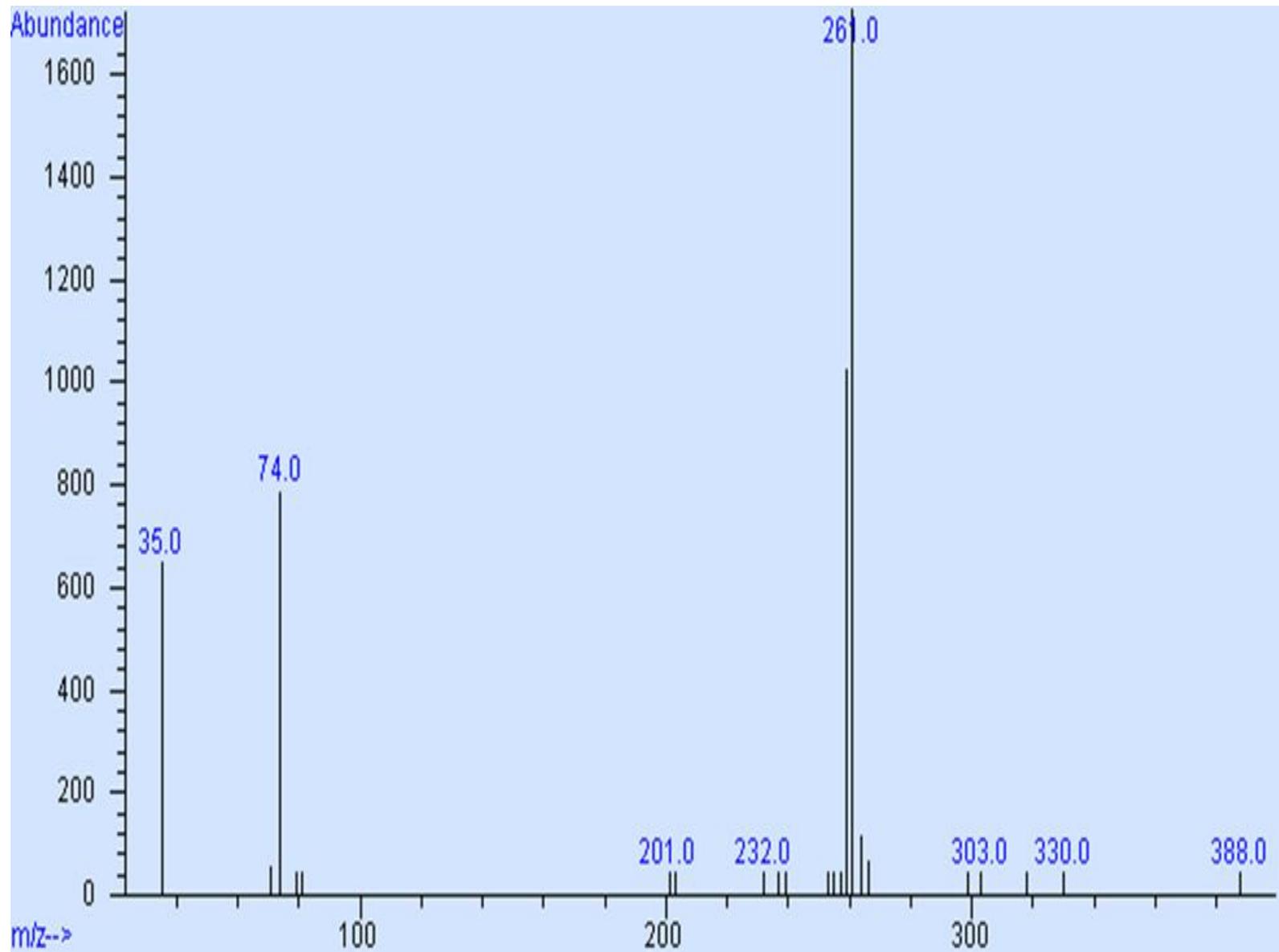


Figura B3. Espectro de masas del  $\gamma$  HCH-d.

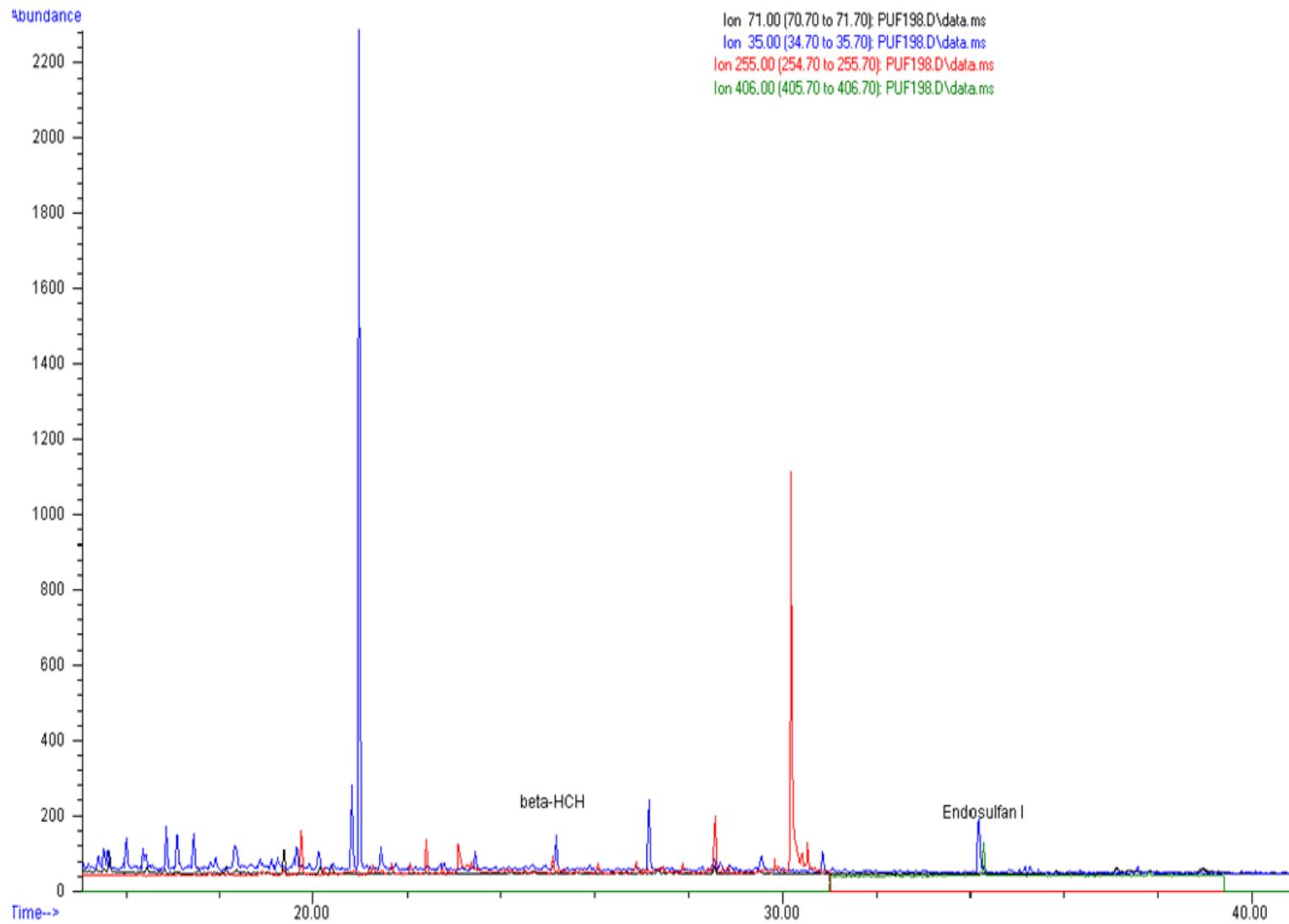


Figura B4. Cromatograma muestreo pasivo colocado en Nezahualc6yotl en el periodo noviembre- enero 2014

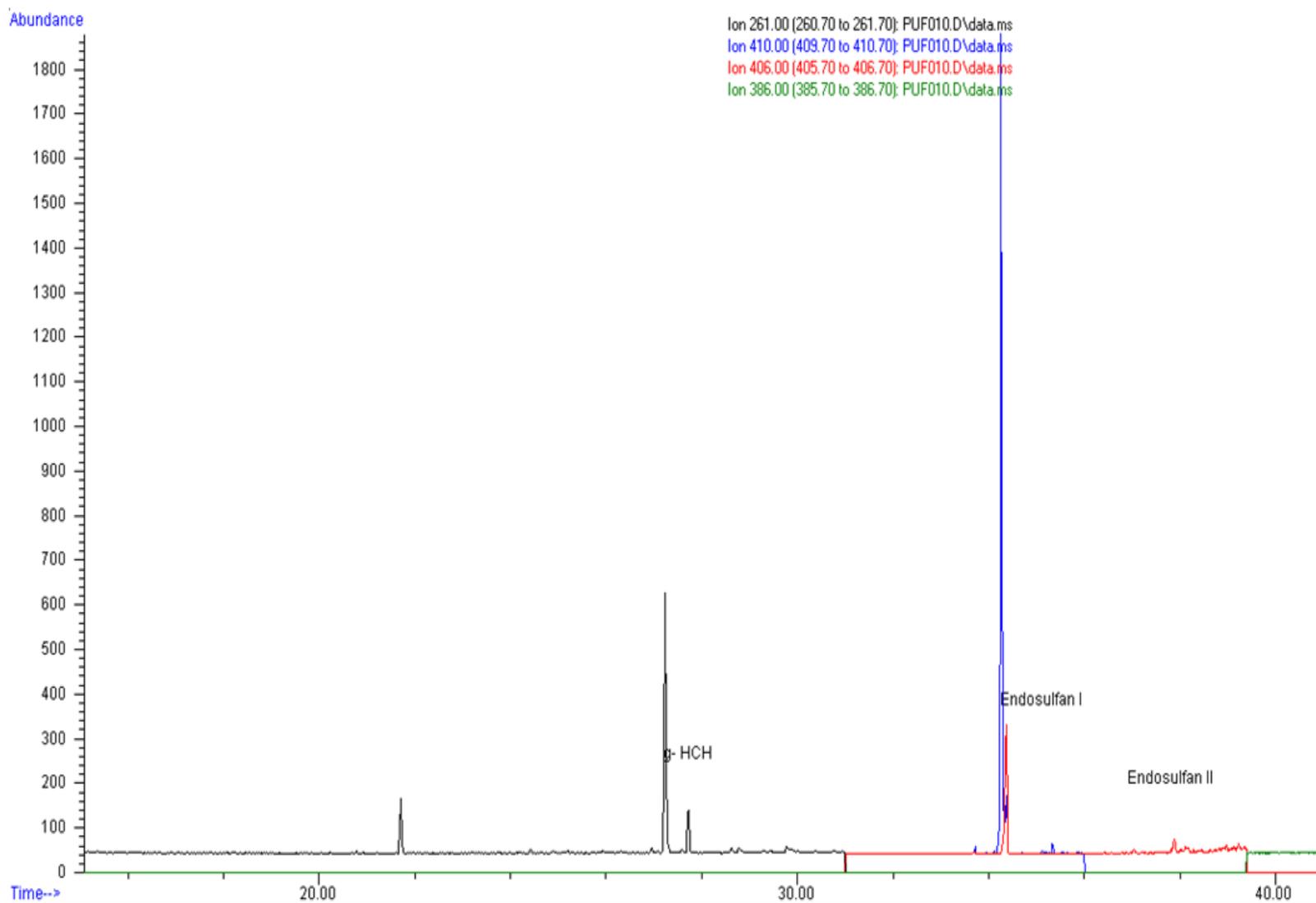


Figura B5. Cromatograma muestreo activo colocado en Nezahualc6yotl en el periodo de noviembre 13 del 2014.

## Anexo C.



Figura C1. Sitios de muestreo del aerosol atmosférico dentro y fuera de la ZMVM. (Modificado de Metropolitana del Valle de México 2019).

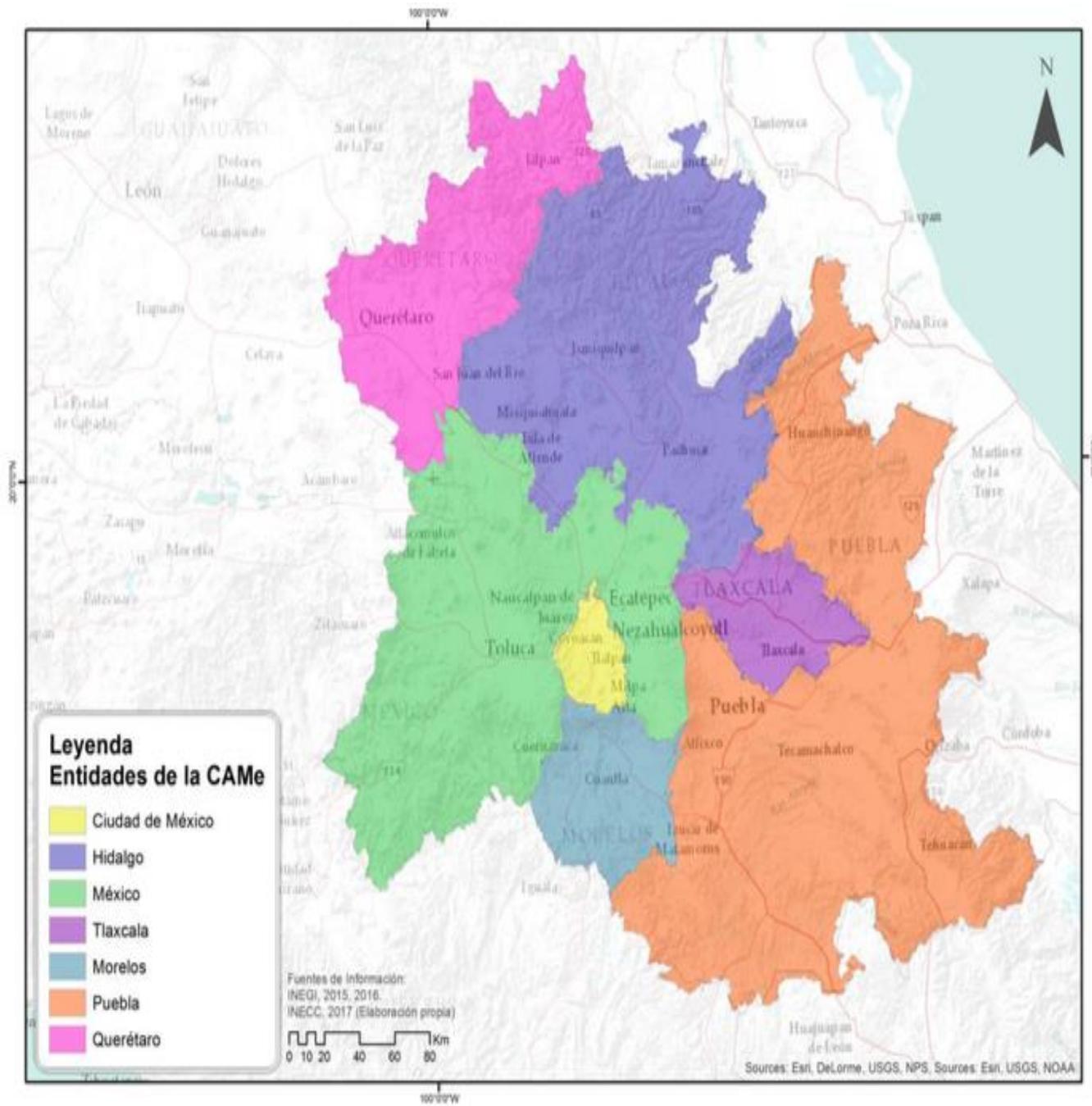


Figura C2. Sitios de muestreo del aerosol atmosférico dentro y fuera de la ZMVM. (Modificado de Megalópolis 2019.)

## Referencias

- Alegria H., Wong F., Jantunen L., Bidleman T., Figueroa M., Bouchot G., Moreno V., Waliszewski S. e Infanzon R. (2008). Organochlorine pesticides and PCBs in air of southern Mexico (2002-2004). *Atmospheric Environment* 42, 8810–8818.
- Amador Muñoz O., Santos Medina G., Jazcilevich-Diamant A. y Valle-Hernández B. (2014). Celda de extracción a microescala, asistida por ultrasonido, con y sin reflujos, acoplada a un sistema de filtración. No. de patente 325624.
- Arias Loaiza E., Beristain Montiel E., Gómez Arroyo S. y Amador Muñoz O. (2018). A Thermo-Cavitation Method to Determine Organochlorine Pesticides in Gas and Particle Phases Collected in Polyurethane Foam Used in Passive Air Samplers. *Water, Air, & Soil Pollution* 229, 6-7.
- Atlas agropecuario. (1996). [http://internet.contenidos.inegi.org.mx/contenidos/productos/prod\\_serv/contenidos/espanol/bvinegi/productos/historicos/1329/702825117092/702825117092\\_6.pdf](http://internet.contenidos.inegi.org.mx/contenidos/productos/prod_serv/contenidos/espanol/bvinegi/productos/historicos/1329/702825117092/702825117092_6.pdf) 1-5. Consultado el 21 de noviembre del 2019.
- ATSDR (1994) Toxicological Profile for DDT, DDE, and DDD <https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp35.pdf> Consultado el 27 de octubre del 2020.
- ATSDR (2002) Resúmenes de Salud Pública [https://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es\\_phs35.html](https://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es_phs35.html).
- ATSDR (2017a). Resúmenes de Salud Pública: Aldrín y dieldrín [https://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es\\_phs1.html](https://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es_phs1.html). Consultado el 23 de septiembre del 2017.
- ATSDR (2017b). Hexaclorociclohexano HCH [https://www.atsdr.cdc.gov/es/toxfaqs/es\\_tfacts43.html](https://www.atsdr.cdc.gov/es/toxfaqs/es_tfacts43.html) Consultado el 23 de septiembre del 2017.
- Ayora I. (2004). Los sistemas terrestres y sus implicaciones medioambientales, *Ministerio de educación y ciencia*, España pp. 133-140.
- Beristain-Montiel E. (2018). Determinación de contaminantes orgánicos persistentes en el aerosol atmosférico del área metropolitana de la Ciudad de México. Tesis doctoral pp. 95-97.
- Beristain-Montiel E., Villalobos-Pietrini R., Núñez-Vilchis A., Arias-Loaiza E., Hernández-Paniagua I. y Amador-Muñoz O. (2020). Polybrominated diphenyl ethers and organochloride pesticides in the organic matter of air suspended particles in Mexico Valley: A diagnostic to evaluate public policies. *Environmental Pollution* 267, 6-7.
- Calva L. y Del Rocío T. (1998). Plaguicidas organoclorados. <http://www.izt.uam.mx/newpage/contactos/anterior/n30ne/pdf/plaga.pdf>.
- Casas C. y Alarcón J. (1999) Meteorología y clima, Universidad Politécnica de Cataluña, España, pp. 23-26.

- Chemspider <http://www.chemspider.com/> Consultado el 9 de febrero del 2018.
- ChemSpider. (2017).  $\gamma$ -lindane C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>Cl<sub>6</sub> Chemspider.com. <http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.10481896.html?rid=adfd11cc-03be-48c1-9999-c7ede2a2e793> Consultado el 11 de julio del 2017.
- Cofepris (2018) <http://www.cofepris.gob.mx/CAS/establecimientos%20y%20productos%20biologicos/fundamentos/antecedentes/Catalogo%20de%20plaguicidas/INTRO.pdf> Consultado el 15 de junio del 2018.
- Coleman P. y Dolinger P. (1982). Endosulfan monograph number four: Environmental health evaluations of California restricted pesticides. *State of California Department of Food and Agriculture*. <https://www.cdpr.ca.gov/index.htm> Consultado el 30 de octubre del 2020.
- Comisión Ambiental Metropolitana (2002-2010). [http://www.aire.cdmx.gob.mx/descargas/publicaciones/gestion-ambiental-aire-memoria-documental-2001-2006/descargas/proaire\\_2002-2010.pdf](http://www.aire.cdmx.gob.mx/descargas/publicaciones/gestion-ambiental-aire-memoria-documental-2001-2006/descargas/proaire_2002-2010.pdf) Consultado el 10 de julio del 2017.
- Convenio de Estocolmo. (2017). <http://www.semarnat.gob.mx/temas/agenda-internacional/convenio-de-estocolmo>.
- Cuernavaca. (2019). <http://www.oeidrus-morelos.gob.mx/compendio/files/Cuernavaca.pdf> 6-9 Consultado el 20 de noviembre del 2019.
- De la Torre A., Sanz P., Navarro I. y Martínez M. (2016). Time trends of persistent organic pollutants in spanish air. *Environmental Pollution* 217, 26–32.
- Díaz-Barriga B. y Borja-Aburto A. (2003). Evaluación del Riesgo para las Sustancias Tóxicas Persistentes INECC cap7.
- Delgado J. (2004). Validacion e implementacion de técnicas de captación pasiva para el estudio de los niveles y efectos del ozono troposférico y dióxido de nitrógeno en un área costera mediterránea. Universitat Jaume. pp. 87
- Dirección de Monitoreo Atmosférico (2017). <http://www.aire.cdmx.gob.mx/default.php?opc=%27ZaBhnml=&dc=%27Yg==> Consultado el 11 julio del 2017.
- Domènech X. y Peral J. (2006). Química ambiental de sistemas terrestres. Reverté, España pp. 39-40.
- Fernández B., Yarto R. y Castro D. (2004). Las sustancias tóxicas persistentes. *Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales e Instituto Nacional de Ecología* 260 .
- FAO (2018) *Anexo 1 inventario de plaguicidas*. <http://www.fao.org/3/w2598s/w2598s09.htm> Consultado el 4 febrero del 2018.

García A. (2006). Contaminación del aire. *Revista de la facultad de ciencias químicas*, Ecuador 4, 88-91.

GFEA-U (2007). Endosulfan. Draft Dossier prepared in support of a proposal of endosulfan to be considered as a candidate for inclusion in the CLRTAP protocol on persistent organic pollutants.

[https://www.unece.org/fileadmin/DAM/env/lrtap/TaskForce/popsxg/2004/Dossier\\_Endosulfan.2004.pdf](https://www.unece.org/fileadmin/DAM/env/lrtap/TaskForce/popsxg/2004/Dossier_Endosulfan.2004.pdf) Consultado el 30 de octubre del 2020.

Gobierno del Estado de México. <http://sedagro.edomex.gob.mx/sites/sedagro.edomex.gob.mx/files/files/Productores%20y%20Comercializadores/101%20Texcoco.pdf> Consultado el 3 de marzo del 2019.

Guo Y., Meng X., Tang H. y Zeng E. (2008). Tissue distribution of organochlorine pesticides in fish collected from the Pearl River Delta, China: Implications for fishery input source and bioaccumulation. *Environmental Pollution* 155, 150-156.

Herrmann M. (2003). Endosulfan. *Preliminary Risk Profile of Endosulfan*. [http://www.unece.org/fileadmin/DAM/env/lrtap/TaskForce/popsxg/2000-2003/dossier\\_endosulfan\\_may03.pdf](http://www.unece.org/fileadmin/DAM/env/lrtap/TaskForce/popsxg/2000-2003/dossier_endosulfan_may03.pdf) 2 Consultado el 30 de octubre del 2020.

<http://incineradoraenmonzonno.blogspot.com/2015/11/como-actuan-las-particulas-en.html> Consultado el 20 de mayo del 2018.

Hung H., Katsoyiannis A., Brorström-Lundén E., Olafsdottir K., Aas W., Breivik K., Bohlin-Nizzetto P., Sigurdsson A., Hakola H., Bossi R., Skov H., Sverko E., Barresi E., Fellin P. y Wilson S. (2016). Temporal trends of Persistent Organic Pollutants (POPs) in arctic air: 20 years of monitoring under the Arctic Monitoring and Assessment Programme (AMAP). *Environmental Pollution* 217, 52–61.

INECC (2019a). <http://www2.inecc.gob.mx/sistemas/plaguicidas/pdf/endosulfan.pdf>, 1-3. Consultado el 12 de julio del 2017

INECC (2019b). Características físico-químicas de los plaguicidas y su transporte en el ambiente [http://www2.inecc.gob.mx/sistemas/plaguicidas/descargas/caracteristicas\\_fyq\\_plaguicidas.pdf](http://www2.inecc.gob.mx/sistemas/plaguicidas/descargas/caracteristicas_fyq_plaguicidas.pdf) 6,7. Consultado el 30 de octubre del 2020.

INECC (2019c) [https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/495283/Diagnostico\\_sobre\\_la\\_Contaminacion\\_por\\_Plaguicidas\\_en\\_Agua\\_Superficial\\_\\_Agua\\_Subterranea\\_y\\_Suelo\\_versi\\_n\\_final\\_s-d.pdf](https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/495283/Diagnostico_sobre_la_Contaminacion_por_Plaguicidas_en_Agua_Superficial__Agua_Subterranea_y_Suelo_versi_n_final_s-d.pdf) 20, 22,23. Consultado el 30 de octubre del 2020.

INEGI (1990). Instituto nacional de estadística, geografía e informática. *Naucalpan cuaderno de información básica para la planeación municipal* [http://internet.contenidos.inegi.org.mx/contenidos/productos/prod\\_serv/contenidos/espanol/bvinegi/productos/historicos/920/702825921026/702825921026\\_4.pdf#%2F%2Fname%22%22Fit%22%22](http://internet.contenidos.inegi.org.mx/contenidos/productos/prod_serv/contenidos/espanol/bvinegi/productos/historicos/920/702825921026/702825921026_4.pdf#%2F%2Fname%22%22Fit%22%22) 31-35 Consultado el 8 de noviembre del 2019.

- Ize-Lema I. (2010). Diagnóstico de la situación del endosulfán en México. <file:///C:/Users/user/Downloads/UNEP-POPS-NPOPS-SUBM-SC5-4-ENDOSU-Mexico-5-110719.Sp.pdf> 25,26. Consultado el 30 de octubre del 2020.
- Junco J. (2017). Material Particulado PST, 10 y 2.5 micras. *Monitoreo Ambiental*. <http://www.monitoreoambiental.com/material-particulado-pts-10-y-2-5-micras/>.
- Kaushik P. y Kaushik G. (2007). An assessment of structure and toxicity correlation in organochlorine pesticides. *Journal of Hazardous Materials* 143, 102-111.
- Kennedy I.R., Sánchez-Bayo F., Kimber S.W., Hugo L. y Ahmad N. (2001). Off-site movement of endosulfan from irrigated cotton in New South Wales. *Environmental Quality*. 30(3), 683-96
- Lema I. (2011). Diagnóstico de la situación del endosulfán en México. *Dirección General de Investigación sobre la Contaminación Urbana y Regional* <http://chm.pops.int> › Portals › download 3-19. Consultado el 26 de noviembre del 2019.
- Lista de plaguicidas prohibidos y lista de plaguicidas en vigilancia. (2015). <http://file:///C:/Users/HP/Downloads/ES-UTZ-List-of-Banned-Pesticides-v1.0-2015.pdf> 8-10 Consultado el 22 de septiembre del 2017.
- Manual Principios de Medición de la Calidad del Aire. (2003) <http://sinaica.inecc.gob.mx/archivo/guias/1-%20Principios%20de%20Medici%C3%B3n%20de%20la%20Calidad%20del%20Aire.pdf> 16,17
- Martínez A. y Díaz de Mera M. (2004). Contaminación atmosférica. Ediciones de la Universidad de Castilla de la Mancha, España pp. 13- 15.
- Megalópolis (2019). La megalópolis de la ZMVM. <https://www.gob.mx/comisionambiental/articulos/la-megalopolis-de-la-zmvm?idiom=es> Consultado el 16 de enero del 2019.
- Metropolitana del Valle de México mapa administrativo. (2019). [https://es.123rf.com/photo\\_40824480\\_metropolitana-del-valle-de-m%C3%A9xico-mapa-administrativo.html](https://es.123rf.com/photo_40824480_metropolitana-del-valle-de-m%C3%A9xico-mapa-administrativo.html) Consultado el 5 de marzo del 2019.
- Miller N. y Miller C. (2010). Estadística y quimiometría para química analítica. Prentice Hall, España pp. 135-139.
- MonAirNet (2017) <http://www.monairnet.eu/index-en.php?pg=methods--passive-air-sampling> Consultado el 17 de noviembre del 2017.
- Montolio T., Jordán M. y Boix A. (2005). Contaminación y medio ambiente. Universidad Tecnológica Metropolitana, Santiago Chile pp. 80.
- Morales S. (2006). Contaminación atmosférica urbana. Editorial Universitaria, Chile pp. 106-125.
- Morell E. (1998). Plaguicidas: aspectos ambientales, analíticos y toxicológicos. Publicacions de la Universitat Jaume I, Francia pp. 10-12.

- Moreno Mena J. y López Limón M. (2005). Desarrollo agrícola y uso de agroquímicos en el valle de Mexicali. Estudios fronterizos, *Scielo* 6(12), 119-153. [http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0187-69612005000200005&lng=es&tlng=es](http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0187-69612005000200005&lng=es&tlng=es). Consultado el 31 de octubre de 2020
- Navarro F., Sánchez G., Collado F. y Marañés C. (1999). Minería, industria y medio ambiente en la cuenca mediterránea. Universidad de Almería servicio de publicaciones, España pp. 238-240.
- Orgánicos Persistentes Quinta reunión (2009). Endosulfán perfil de riesgos <file:///C:/Users/user/Downloads/UNEP-POPS-POPRC.5-10-Add.2.Spanish.pdf> pp. 5-15. Consultado el 30 de octubre del 2020.
- Pozo K., Harner T., Wania F., Muir G., Jones C. y Barrie A. (2006). Toward a global network for persistent organic pollutants in air: Results from the GAPS study. *Environment Science & Technology* 40, 4867–4873.
- ProMéxico  
<http://sedagro.edomex.gob.mx/sites/sedagro.edomex.gob.mx/files/files/Productores%20y%20Comercializadores/101%20Texcoco.pdf>. Consultado el 27 de agosto del 2019.
- PNUMA (2013). Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente. <file:///C:/Users/user/Downloads/UNEP-POPS-POPRC.12-11-Add.1.Spanish.pdf>. Consultado el 27 de octubre del 2020.
- PNUMA (2017). Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente <https://www.gob.mx/semarnat/acciones-y-programas/programa-de-las-naciones-unidas-para-el-medio-ambiente-pnuma> Consultado el 27 de octubre del 2020.
- Rico M., López C. y Jaimes F. (2001). Daños a la salud por contaminación atmosférica. Universidad Autónoma del Estado de México, Mexico pp. 122-127.
- SEMARNAT (2015) Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales. <https://www.gob.mx/semarnat/acciones-y-programas/convenio-de-estocolmo> Consultado 14 de octubre del 2020.
- Sigma Aldrich <https://www.sigmaaldrich.com/mexico.html> Consultado el 11 de julio del 2017.
- Speddin D. (2002). Contaminación atmosférica. Reverté, España pp. 12, 13.
- Takazawa Y., Takasuga T., Doi K., Saito M y Shibata Y. (2016). Recent decline of DDTs among several organochlorine pesticides in background air in East Asia. *Environmental Pollution* 217, 134–142.
- Universidad Nacional de Costa Rica. (2018). <http://www.plaguicidasdecentroamerica.una.ac.cr/> Consultado el 4 de agosto del 2018.

- Volke T., Velasco A. y De la Rosa A. (2005) Suelos contaminados por metales y metaloides: muestreo y alternativas para su remediación. Secretaria de medio ambiente y recursos naturales Instituto Nacional de Ecología, México pp. 21-26.
- Weber J., Halsall J., Muir D., Teixeira C., Small J., Solomon K., Hermanson M., Hung H. y Bidleman T. (2010). Endosulfan, a global pesticide: A review of its fate in the environment and occurrence in the Arctic. *Science Total Environmental* 408, 2966–2984.
- Wong F., Alegria H., Bidleman T., Alvarado V. y Ávila G. (2009). Passive air sampling of organochlorine pesticides in Mexico. *Environmental Science & Technology* 43, 704–710.