

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON
FACULTAD DE MEDICINA



DETERMINACION DE PLAGUICIDAS
ORGANOCLOREDOS EN EL AGUA POTABLE DE
CD. VICTORIA, TAMPS. Y SU POTENCIAL
RIESGO A LA SALUD

Por

M.C. OLGA GUADALUPE RAMOS GARCIA

Como requisito parcial para obtener el grado de
DOCTOR EN CIENCIAS con especialidad en
Química Biomédica

Septiembre, 2004

TD
TD427
.P35
R3
2004
c.1



1080114708

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE MEDICINA



**DETERMINACIÓN DE PLAGUICIDAS ORGANOCOLORADOS EN EL AGUA
POTABLE DE CD. VICTORIA, TAMPS. Y SU POTENCIAL RIESGO A LA
SALUD**

Por

M.C. OLGA GUADALUPE RAMOS GARCÍA

**Como requisito parcial para obtener el grado de DOCTOR EN CIENCIAS
con especialidad en Química Biomédica**



Septiembre, 2004

TD

TD427

. R35

R3

2004



**DETERMINACIÓN DE PLAGUICIDAS ORGANOCLORADOS EN
EL AGUA POTABLE DE CD. VICTORIA, TAMP. Y SU
POTENCIAL RIESGO A LA SALUD**

Aprobación de la Tesis:



Dr. LORENZO HEYER RODRÍGUEZ
Director de Tesis



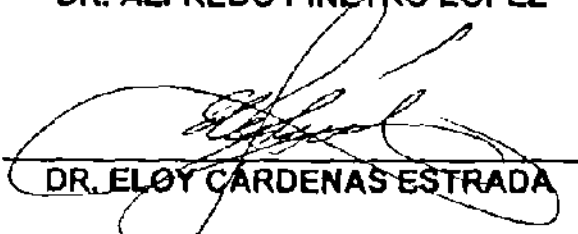
DRA. ROSALBA RAMÍREZ DURÓN
Co-Director de Tesis



DRA. NOEMÍ WAKSMAN DE TORRES



DR. ALFREDO PIÑEYRO LÓPEZ



DR. ELOY CARDENAS ESTRADA



DR. DIONICIO GALARZA DELGADO
Subdirector
de Investigación y Estudios de Posgrado

DETERMINACIÓN DE PLAGUICIDAS ORGANOCLORADOS EN EL AGUA POTABLE DE CD. VICTORIA, TAMPS. Y SU POTENCIAL RIESGO A LA SALUD

Presentado por:

M. C. OLGA GUADALUPE RAMOS GARCÍA

Este trabajo se realizó en el Laboratorio Ambiental de la Unidad Académica Multidisciplinaria "Agronomía y Ciencias" de la Universidad Autónoma de Tamaulipas, bajo la asesoría del Doctor Lorenzo Heyer Rodríguez y la coasesoría de la Doctora Rosalba Ramírez Durón.

FIRMAS

Director

Co-Director

Dr. Lorenzo Heyer Rodríguez

Dra. Rosalba Ramírez Durón

A mi abuela Tomasa Hernández
Santiago†, ejemplo de amor, sabiduría
y fortaleza en mi existencia.

AGRADECIMIENTOS

A Dios, por el precioso regalo de la vida y su infinito amor.

A mis padres por darme la existencia.

A mi esposo, por su apoyo incondicional.

A mis hijos por su ternura y hermosa compañía.

A mi comisión de tesis integrada por: Dr. Lorenzo Heyer Rodríguez, Dra. Rosalba Ramírez Durón, Dra. Noemí Waksman de Torres, Dr. Alfredo Piñeyro López y Dr. Eloy Cárdenas Estrada, por sus valiosas observaciones.

Al Dr. Lorenzo Heyer Rodríguez, director de tesis, por su paciencia y acertada guía fundamentales para la realización de este trabajo.

A la Dra. Rosalba Ramírez Durón, co-directora de tesis, por su disponibilidad e importantes opiniones.

Al Dr. Eloy Cárdenas Estrada, asesor de tesis, por sus acertadas aportaciones.

A la Dra. Noemi Waksman de Torres, por haberme aceptado en su momento dentro del programa de posgrado con especialidad en Química Biomédica. Además, por su valiosa contribución como asesor de esta tesis.

A la Dra. María de la Luz Salazar coordinadora de posgrado con especialidad en Química Biomédica, por el apoyo y facilidades brindadas para la terminación de este trabajo.

Al M.C. Froylan Lucero Magaña, Director de la Unidad Académica Multidisciplinaria Agronomía y Ciencias de la Universidad Autónoma de Tamaulipas, por las facilidades otorgadas para la realización de esta investigación, dentro del Laboratorio Ambiental de dicha institución.

A todos y cada uno de mis maestros, por compartir sus conocimientos conmigo.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, por el apoyo para la realización del Doctorado, que culmina con el presente trabajo.

Al Programa de Mejoramiento del Profesorado de la Secretaría de Educación Pública, por el apoyo para la terminación de esta tesis.

TABLA DE CONTENIDO

Capítulo	Página
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 Justificación	3
1.2 Hipótesis	4
1.3 Objetivos	4
1.3.1 Objetivo General	4
1.3.2 Objetivos Particulares y Metas Asociadas	5
2. ANTECEDENTES	7
2.1 Plaguicidas	7
2.1.1 Descripción	7
2.1.2 Clasificación de los Plaguicidas	8
2.1.2.1 Clasificación de Acuerdo a su Función	8
2.1.2.2 Clasificación por Familia Química	8
2.2 Evaluación de los Riesgos a la Salud	13
2.3 Toxicidad de Plaguicidas	16
2.4 Monitoreo de Plaguicidas	18
2.5 Análisis de Plaguicidas	20
2.5.1 Métodos de Extracción	20
2.5.1.1 Extracción Líquido-Líquido (ELL)	20
2.5.1.2 Extracción en Fase Sólida (EFS)	23
2.5.1.3 Microextracción en Fase Sólida (MEFS)	24
2.5.1.3.1 Descripción	24
2.5.1.3.2 Principio	25
2.5.3.2.1 Aplicaciones de MEFS	27
2.5.2 Métodos Oficiales para Análisis de Plaguicidas	30
3. METODOLOGÍA	32
3.1 Descripción del Área de Estudio	32
3.2 Elaboración de un Catálogo de Plaguicidas	33
3.3 Metodología de Rastreo	33
3.3.1 Separación Cromatográfica	33
3.3.1.1 Preparación de Solución Estándar de Prueba	35

3.3.2 Desarrollo del Método de MEFS	35
3.3.2.1 Preparación de la Solución Sintética	38
3.3.2.2 Validación de los Tratamientos de MEFS	38
3.3.2.2.1 Límite de Detección Instrumental	40
3.3.2.2.2 Límite de Cuantificación Instrumental	41
3.3.2.2.3 Rango Lineal de Trabajo	41
3.3.2.3 Demostración Inicial de Capacidad de los Tratamientos de MEFS	42
3.3.2.3.1 Análisis Estadístico	43
3.3.3 Comparación del Método de MEFS con los Métodos de Referencia	43
3.3.3.1 Preparación de la Muestra Sintética	44
3.3.3.2 Método de Extracción Líquido-Líquido	45
3.3.3.3 Método de Extracción en Fase Sólida	45
3.3.3.4 Método de Microextracción en Fase Sólida	46
3.3.3.5 Análisis Estadístico	50
3.4 Monitoreo de Plaguicidas	50
3.4.1 Puntos de Muestreo	50
3.4.2 Recolección de las Muestras	51
3.4.3 Análisis de las Muestras	52
3.5 Evaluación de Riesgo a la Salud	52
3.5.1 Identificación del Peligro	52
3.5.2 Evaluación de la Exposición	52
3.5.3 Evaluación de la Dosis-Respuesta	53
3.5.4 Caracterización del Riesgo	53
4. RESULTADOS	56
4.1 Catálogo de Plaguicidas	56
4.2 Metodología de Rastreo	60
4.2.1 Separación Cromatográfica	60
4.2.2 Desarrollo del Método de Microextracción en Fase Sólida	63
4.2.2.1 Validación de los Tratamientos de MEFS	63
4.2.2.2 Demostración Inicial de Capacidad de los Tratamientos de MEFS	74
4.2.2.2.1 Resultados por Plaguicidas	74
4.2.2.2.2 Resultados por Parámetro	83
4.2.3 Comparación del Método de MEFS con los Métodos de Referencia	85
4.2.3.1 Resultados por Plaguicida Estudiado	85
4.2.3.2 Resultados por Parámetros Evaluados	85
4.3 Monitoreo de Plaguicidas	94

5. DISCUSION	96
5.1 Metodología de Rastreo	96
5.1.1 Separación Cromatográfica	96
5.1.2 Desarrollo del Método de Microextracción en Fase Sólida	99
5.1.2.1 Validación de los Tratamientos de MEFS	99
5.1.2.2 Demostración Inicial de Capacidad de los Tratamientos de MEFS	101
5.1.2.2.1 Resultados por Plaguicidas	102
5.1.2.2.2 Resultados por Parámetro	104
5.1.2.2.3 Elección de Método	106
5.1.3 Comparación del Método de MEFS con los Métodos de Referencia	107
5.1.3.1 Resultados por Plaguicida Estudiado	107
5.1.3.2 Resultados por Parámetros Evaluados	109
5.2 Monitoreo de Plaguicidas	110
5.3 Análisis de Riesgo	112
5.3.1 Identificación del Peligro	112
5.3.2 Evaluación de la Exposición	113
5.3.3 Evaluación de la Dosis-Respuesta	113
5.3.4 Caracterización del Riesgo	118
6. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	121
6.1 Conclusiones	121
6.2 Recomendaciones	123
BIBLIOGRAFÍA	124
APÉNDICE A	134
APÉNDICE B	145
APÉNDICE C	155
RESUMEN AUTOBIOGRÁFICO	166

LISTA DE TABLAS

Tabla	Página
1.1 Objetivos Particulares y Metas Asociadas	6
2.1 Clasificación de los Plaguicidas de Acuerdo a su Función	9
3.1 Métodos Evaluados en el Desarrollo de la Separación Cromatográfica	34
3.2 Plaguicidas Contenidos en las Mezclas Comerciales Utilizadas	36
3.3 Preparación de Estándares de Calibración para MEFS	40
3.4 Puntos de Muestreo en la Red Municipal de Agua Potable	51
4.1 Plaguicidas Vendidos en la Zona Centro de Tamaulipas	57
4.2 Valores de Resolución (Rs) para cada uno de los Plaguicidas Evaluados en los Métodos Cromatográficos Probados	61
4.3 Valores de Número de Platos Teóricos (N) obtenidos con los Diferentes Métodos Evaluados, para cada Analito	62
4.4 Valores de LDI y LCI Obtenidos con el Tratamiento Testigo (MEFS)	68
4.5 Valores de LDI y LCI Obtenidos con el Tratamiento de Adición de Metanol (MEFS)	69
4.6 Valores de LDI y LCI Obtenidos con el Tratamiento de Adición de Metanol-Sal (MEFS)	70
4.7 Rango Lineal de Trabajo para el Tratamiento Testigo (MEFS)	71
4.8 Rango Lineal de Trabajo para el Tratamiento de Adición de Metanol (MEFS)	72
4.9 Rango Lineal de Trabajo para el Tratamiento de Adición de Metanol-Sal (MEFS)	73
4.10 Comparación Estadística de los Diferentes Tratamientos de Adición de Modificadores en la MEFS, para el Clorotalonil	78
4.11 Comparación Estadística de los Diferentes Tratamientos de Adición de Modificadores en la MEFS, para el Endosulfan I	79
4.12 Comparación Estadística de los Diferentes Tratamientos de Adición de Modificadores en la MEFS, para el Endosulfan II	80
4.13 Comparación Estadística de los Diferentes Tratamientos de Adición de Modificadores en la MEFS, para el Sulfato de Endosulfán	81
4.14 Comparación Estadística de los Diferentes Tratamientos de Adición de Modificadores en la MEFS, para el Trifluralin	82
4.15 Resultados Obtenidos en los Diferentes Tratamientos de MEFS, para el Parámetro de Precisión	83
4.16 Resultados Obtenidos en los Diferentes Tratamientos de MEFS, para el Parámetro % de Recuperación	84
4.17 Resultados Obtenidos con la Adición de Modificadores en La MEFS para el Parámetro de LDM ($\mu\text{g/L}$)	84

4.18	Análisis Estadístico de la Comparación de MEFS con los Métodos de Referencia, para el Clorotalonil	86
4.19	Análisis Estadístico de la Comparación de MEFS con los Métodos de Referencia, para el Endosulfán I	87
4.20	Análisis Estadístico de la Comparación de MEFS con los Métodos de Referencia, para el Endosulfán II	88
4.21	Análisis Estadístico de la Comparación de MEFS con los Métodos de Referencia, para el Sulfato de Endosulfán	89
4.22	Análisis Estadístico de la Comparación de MEFS con los Métodos de Referencia, para el Trifluralín	90
4.23	Resultados de la Demostración Inicial de los Métodos de Referencia (ELL y EFS) y MEFS para el Parámetro de Precisión	91
4.24	Resultados de la Demostración Inicial de los Métodos de Referencia (ELL y EFS) y MEFS para el Parámetro de % Recuperación	92
4.25	Resultados de la Demostración Inicial de los Métodos de Referencia (ELL y EFS) y MEFS para el Parámetro de LDM	93
4.26	Resultados del Monitoreo de las Fuentes de Abastecimiento de Agua de Cd. Victoria, Tamps.	94
4.27	Resultados del Monitoreo de la Red Municipal de Agua Potable de Cd. Victoria, Tamps.	95
5.1	Concentraciones Máximas Permisibles y Valores Guía Reportados en la Literatura Oficial, para los Plaguicidas Encontrados.	112

LISTA DE FIGURAS

Figura	Página
2.1 Fórmula estructural del plaguicida organoclorado Endosulfán I	10
2.2 Fórmula estructural del plaguicida organofosforado Diazinón	12
2.3 Fórmula estructural del plaguicida Carbofuran, perteneciente a la familia de los carbamatos	12
2.4 Fórmula estructural de una piretrina cianurada: Tralometrina	13
2.5 Dispositivo Utilizado en MEFS	26
2.6 Exposición de la Fibra en la Matriz Acuosa	26
3.1 Preparación de la Solución de Prueba para el Desarrollo del Método Cromatográfico	37
3.2 Preparación de la Solución Sintética Usada en el Desarrollo del Método de MEFS	39
3.3 Preparación de la Solución Sintética Usada en la Demostración Inicial de Capacidad de los Métodos de Referencia	44
3.4 Procedimiento de Extracción Líquido-Líquido (ELL)	47
3.5 Procedimiento de Extracción en Fase Sólida (EFS)	48
3.6 Procedimiento de Microextracción en Fase Sólida (MEFS)	49
4.1 Cromatograma Desarrollado Bajo las condiciones Establecidas en el Método 508.1 de EPA (Método A)	64
4.2 Cromatograma Desarrollado Bajo las Condiciones del Método Cromatográfico B	65
4.3 Cromatograma Desarrollado Bajo las Condiciones del Método Cromatográfico C	66
4.4 Cromatograma Desarrollado Bajo las Condiciones del Método de Trabajo donde se Incluye el Plaguicida Dicofol	67
4.5 Rango Lineal de Trabajo Obtenido para Clorotalonil con el Tratamiento de Adición de Metanol y MEFS	75
4.6 Rango Lineal de Trabajo Obtenido para Endosulfán I con el Tratamiento de Adición de Metanol y MEFS	75
4.7 Rango Lineal de Trabajo Obtenido para Endosulfán II con el Tratamiento de Adición de Metanol y MEFS	76
4.8 Rango Lineal de Trabajo Obtenido para Sulfato de Endosulfán Con el Tratamiento de Adición de Metanol y MEFS	76
4.9 Rango Lineal de Trabajo Obtenido para Trifluralín con el Tratamiento de Adición de Metanol y MEFS	77
4.10 Rango Lineal de Trabajo Obtenido para Dicofol con el Tratamiento de Adición de Metanol y MEFS	77

NOMENCLATURA

CICOPLAFEST	Comisión Intersecretarial para el Control del Proceso y Uso de Plaguicidas, Fertilizantes y Sustancias Tóxicas
EFS	Extracción en Fase Sólida
ELL	Extracción Líquido-Líquido
IARC	Agencia Internacional de Investigación Sobre el Cáncer (International Agency for Research on Cancer)
IRIS	Sistema de Información de Riesgo Integrado (Integrated Risk Information System)
LCI	Límite de Cuantificación Instrumental
LDI	Límite de Detección Instrumental
LDM	Límite de Detección del Método
MEFS	Microextracción en Fase Sólida
NAWQA	Programa Nacional de Evaluación de la Calidad del Agua (National Water- Quality Assessment)
OHS	Organización para la Salud y la Seguridad Ocupacional (Occupational Health and Safety)
OMS	Organización Mundial de la Salud
POC's	Plaguicidas Organoclorados
POF's	Plaguicidas Organofosforados

SAGARPA	Secretaría de Agricultura, Ganadería, Desarrollo Rural, Pesca y Alimentación
USEPA	Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos
IUPAC	Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (International Union of Pure and Applied Chemistry)
AGNPS	Fuentes Agrícolas No Puntuales (Agricultural Non-Point Source)

RESUMEN

M. C. Olga Guadalupe Ramos García.
Universidad Autónoma de Nuevo León
Facultad de Medicina

Fecha de Graduación: Septiembre de 2004

Título del Estudio: DETERMINACIÓN DE PLAGUICIDAS ORGANOCLORADOS EN EL AGUA POTABLE DE CD. VICTORIA, TAMPS. Y SU POTENCIAL RIESGO A LA SALUD.

Número de Páginas: 160.

Candidato para el grado de Doctorado en Ciencias con especialidad en Química Biomédica.

Área de Estudio: Salud Ambiental

Propósito y Método de Estudio.

Los plaguicidas organoclorados son compuestos con un alto potencial carcinogénico, poseen elevada toxicidad crónica, además son altamente tóxicos y residuales. Debido a estas características la evaluación del riesgo potencial a la salud por la presencia de estas sustancias en agua o alimentos es importante. En el presente trabajo se evaluó el riesgo potencial a la salud para la población de Cd. Victoria Tamps. por la presencia de plaguicidas organoclorados en agua potable. Para ello se tomaron en cuenta los criterios establecidos por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos de Norteamérica. La primera etapa en el proceso de evaluación de riesgo, fue la identificación del peligro, donde se estableció la presencia de plaguicidas organoclorados de uso regional en el agua de las principales fuentes de abastecimiento y de la red municipal de agua potable de Cd. Victoria, Tam. Para llevar a cabo esta etapa se requirió desarrollar una metodología de rastreo de plaguicidas en agua, donde se utilizó la Microextracción en Fase Sólida (MEFS) como técnica de extracción y Cromatografía de Gases-Detector de Captura de electrones (CG-DCE) para el análisis subsecuente de los extractos. Dicha metodología fue validada y comparada con los métodos tradicionales de análisis, mismos que utilizan como método de extracción la Extracción Líquido-Líquido (ELL) y la Extracción en Fase Sólida (EFS) usando también para el análisis de los extractos CG-DCE.

Conclusiones y Contribuciones

En base a los resultados obtenidos en esta investigación se concluye que la presencia de plaguicidas organoclorados en el agua potable de Cd. Victoria, Tamaulipas implica un riesgo potencial para la salud de sus habitantes, ya que se estableció la presencia de los compuestos Clorotalonil, Hexaclorobenceno, Epóxido de Heptacloro, alfa-Clordano, Dieldrin, 4,4'-DDE y Endrin Aldehído en las fuentes de abastecimiento de agua y la red municipal de agua potable de Cd. Victoria, Tamps. Además, se logró elaborar un listado de plaguicidas utilizados en la zona centro de Tamaulipas y se desarrolló una metodología para el monitoreo de los plaguicidas organoclorados de uso regional en agua, por MEFS-Cromatografía de Gases, que puede ser usada como método de rutina.

Dr. Lorenzo Heyer Rodríguez
Director

Dra. Rosalba Ramírez Durón
Co-Director

CAPITULO 1

INTRODUCCIÓN

El crecimiento acelerado de la población en las últimas décadas ha originado el aumento en la demanda de alimentos a nivel mundial, por lo que la agricultura se ha tenido que practicar en forma intensiva. Además, el aseguramiento de las cosechas utilizando productos químicos (plaguicidas) para el control de plagas y enfermedades se hizo necesario. Sin embargo, dichas prácticas agrícolas contemporáneas no sólo han traído beneficios, sino que además, éstas han provocado serios problemas de contaminación ambiental que comprometen tanto a ecosistemas como la salud pública.

El destino de los plaguicidas en el ambiente implica una muy compleja serie de eventos los cuales pueden transportar estos compuestos a través del aire, el agua, el subsuelo o aun dentro de organismos vivos. La ruta de distribución y la extensión de su distribución son diferentes para cada plaguicida. Esto depende de sus propiedades fisicoquímicas (como solubilidad,

coeficiente de partición, presión de vapor), además influye el tipo de formulación, cómo y cuando sea liberado (Extloxnet, 1993).

En países como los Estados Unidos de Norteamérica se ha encontrado que 95% de arroyos y el 50% de pozos cercanos a zonas agrícolas y urbanas contienen al menos un plaguicida y con frecuencia niveles detectables de dos o más, de acuerdo a lo reportado por el Programa Nacional de Evaluación de la Calidad del Agua, NAWQA (Graffy, 1998).

En nuestro país, particularmente en el estado de Tamaulipas, existe una intensa actividad agropecuaria, misma que se practica haciendo uso extensivo de plaguicidas. La cuenca del Río Soto la Marina es una zona geográfica importante en el centro de este estado, en donde destaca la Presa Vicente Guerrero, por ser el vaso colector de la cuenca. Esta presa tiene una gran capacidad de almacenaje y es una de las principales fuentes de abastecimiento de agua potable para Cd. Victoria. La Secretaría de Agricultura, Ganadería, Desarrollo Rural, Pesca y Alimentación (SAGARPA) en el año de 2001 reportó, que los plaguicidas organoclorados y fosforados se aplicaron a razón de 2.8 L/Ha en la zona centro de Tamaulipas. De tal manera que las aguas superficiales y mantos freáticos en esta zona pueden estar contaminados con plaguicidas, generando un riesgo potencial a la salud de la población que se abastece de estas aguas.

1.1 Justificación

Las intensas actividades agrícolas y pecuarias en el área de la cuenca del río Soto la Marina, hacen del uso de plaguicidas una práctica común en esta zona. Debido a ello, las fuentes de abastecimiento de agua de Cd. Victoria, Tamps. no se encuentran exentas de estar contaminadas por tales sustancias y por lo tanto representan un riesgo a la salud para la población.

Ante esta problemática en la presente investigación se planteó evaluar el riesgo potencial a la salud de los habitantes de Cd. Victoria, Tamps. por la presencia de plaguicidas organoclorados en el agua potable. La primera etapa en el análisis del riesgo a la salud la constituye la identificación del peligro, para lo cual es indispensable el monitoreo de los xenobióticos de interés; de esta manera, se requiere contar con una metodología de rastreo sensible, exacta y reproducible. Sin embargo los métodos analíticos oficiales de nuestro país incluyen solo un grupo limitado de plaguicidas, comparado con los 376 ingredientes activos que pueden ser utilizados en México, de acuerdo con la Comisión Intersecretarial para el Control del Proceso y Uso de Plaguicidas, Fertilizantes y Sustancias Tóxicas (CICOPLAFEST) en su catálogo oficial de plaguicidas (CICOPLAFEST, 2002). Por tal motivo fue necesario desarrollar un método analítico que nos permitiera llevar a cabo el monitoreo de plaguicidas

organoclorados de uso regional, mediante la técnica de Microextracción en Fase Sólida (MEFS).

1.2 Hipótesis

Ho: La presencia de plaguicidas organoclorados en el agua potable de Cd. Victoria, Tamaulipas implica un riesgo potencial para la salud de sus habitantes.

Ha: La presencia de plaguicidas organoclorados en el agua potable de Cd. Victoria, Tamaulipas no implica un riesgo potencial para la salud de sus habitantes.

1.3 Objetivos

Para realizar esta investigación se trazaron los siguientes objetivos:

1.3.1 Objetivo general

Establecer el riesgo potencial a la salud en la población de Cd. Victoria, Tamps. por la presencia de plaguicidas organoclorados en agua potable.

1.3.2 Objetivos particulares y metas asociadas

1. Elaborar un listado de plaguicidas utilizados en la cuenca del río Soto la Marina.
2. Desarrollar una metodología para el monitoreo de plaguicidas organoclorados de uso regional en agua, por MEFS-Cromatografía de gases.
3. Establecer la presencia de plaguicidas organoclorados de uso regional en las fuentes de abastecimiento de agua y la red municipal de agua potable de Cd. Victoria, Tamps.
4. Establecer el riesgo potencial a la salud por los plaguicidas organoclorados de uso regional.

Para cada objetivo se establecieron metas asociadas las cuales se presentan en la TABLA 1.1.

TABLA 1.1

Objetivos particulares y metas asociadas.

Objetivo particular	Meta asociada
1. Elaborar un listado de plaguicidas utilizados en la cuenca del Río Soto la Marina.	Contar con un listado de los plaguicidas que se aplican en la región.
2. Desarrollar una metodología para el monitoreo de plaguicidas organoclorados de uso regional en agua, por Cromatografía de gases – MEFS.	Contar con una metodología analítica que permita la detección de los plaguicidas organoclorados usados en la región, a concentraciones menores a las máximas permisibles.
3. Establecer la presencia de plaguicidas organoclorados de uso regional en las fuentes de abastecimiento de agua y la red municipal de agua potable de Cd. Victoria, Tam.	Identificar y cuantificar los niveles de plaguicidas organoclorados en el agua cruda proveniente de la presa Vicente Guerrero, los manantiales La Peñita y la red municipal de agua potable de Cd. Victoria, Tam.
4. Establecer el riesgo potencial a la salud por los plaguicidas organoclorados.	Elaborar un análisis del riesgo potencial a la salud en base a los resultados obtenidos.

CAPITULO 2

ANTECEDENTES

2.1 Plaguicidas

2.1.1 Descripción

Un plaguicida es cualquier sustancia o mezcla de sustancias utilizadas para controlar, destruir, repeler o atacar una plaga. Se entiende por plaga cualquier organismo viviente que cause un daño o pérdida económica, transmita o produzca alguna enfermedad. Las plagas pueden ser animales (como insectos o ratones), plantas no deseadas (malezas), o microorganismos patógenos de plantas y virus (EPA, 1997).

Los plaguicidas en su mayoría son sintéticos como los plaguicidas organoclorados (POC's) o los organofosforados (POF's). Sin embargo, existen

algunos de origen natural como las Piretrinas, que originalmente fueron aisladas de una especie de crisantemos. Tales compuestos fueron usados en tiempos de Napoleón I, para el control de piojos, actualmente se utilizan en aerosoles contra las pulgas en animales (Baird, 2001).

2.1.2 Clasificación de los plaguicidas

Los plaguicidas pueden ser clasificados de acuerdo a su función o plaga blanco, o bien aludiendo a la familia química a la que pertenecen.

2.1.2.1 Clasificación de acuerdo a su función

La Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos de Norteamérica (EPA) de acuerdo a la función del plaguicida destaca las categorías que se muestran en la TABLA 2.1 (EPA, 2001)

2.1.2.2 Clasificación por familia química

En la actualidad con el gran desarrollo de la industria agroquímica, existe un considerable número de familias químicas de plaguicidas, entre las cuales destacan las siguientes:

TABLA 2.1

Clasificación de plaguicidas de acuerdo a su función.

Categoría	Función
Algicidas	Controlan algas en lagos, canales, albercas, tanques de agua entre otros.
Antimicrobianos	Matan microorganismos (como bacterias y virus).
Biocidas	Matan microorganismos
Desinfectantes y sanitizantes	Matan o inactivan microorganismos que producen enfermedades, sobre objetos inanimados.
Funguicidas	Matan hongos.
Fumigantes	Producen gas o vapor con el que se destruyen plagas en edificios o suelos.
Herbicidas	Controla malezas y otras plantas indeseables en cultivos.
Insecticidas	Matan insectos y artrópodos.
Miticidas	También llamados Acaricidas, matan ácaros que se alojan sobre plantas y animales.
Moluscocidas	Controlan caracoles y babosas.
Nematicidas	Matan nemátodos (organismos microscópicos parecidos a los gusanos que se alimentan sobre las raíces de las plantas).
Ovicidas	Matan huevos de insectos y ácaros.
Rodenticidas	Controlan ratones y otros roedores.

a) Plaguicidas Organoclorados. El descubrimiento del DDT durante la segunda guerra mundial, marcó el inicio y desarrollo de este grupo de compuestos. En general estos plaguicidas presentan una gran estabilidad a la descomposición o degradación en el medio ambiente, por lo que se consideran persistentes. Son poco solubles en agua, con excepción de los que presentan átomos de oxígeno o nitrógeno en sus moléculas. Tienen alta solubilidad en medios hidrocarbonados, como la materia grasa de los seres vivos. Su toxicidad es alta para los insectos y relativamente baja para los seres humanos y animales. Sin embargo, son potencialmente cancerígenos y en compuestos como el Toxafeno y el 1,4-Diclorobenceno está comprobada su carcinogenicidad en animales. Debido a sus propiedades fisicoquímicas estos compuestos, pueden bioacumularse en el tejido graso de peces (y otros animales) que están en contacto con agua contaminada. Además de la bioacumulación los POC's sufren biomagnificación, al ser ingeridos en los alimentos aumentando su concentración en los organismos dentro de una cadena alimenticia, en la cual están incluidos los humanos en el nivel trófico más alto (Baird, 2001).

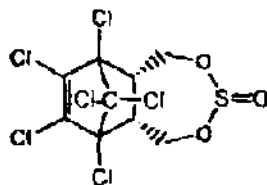
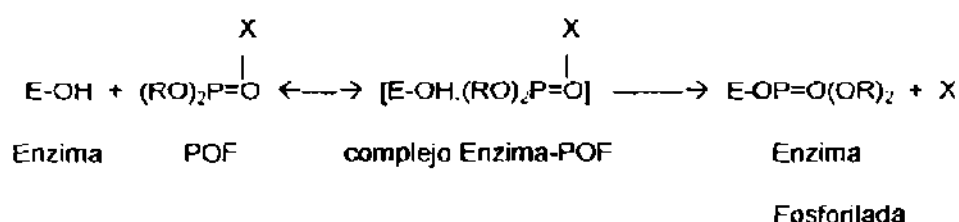


Figura 2.1. Fórmula estructural del plaguicida organoclorado Endosulfán I.

b) **Plaguicidas Organofosforados.** La toxicidad de los plaguicidas organofosforados en insectos y mamíferos está generalmente asociada con la inactivación de la acetilcolinesterasa, la enzima que cataliza la hidrólisis rápida de la acetilcolina (Biggar and Seiber, 1987). La inactivación es completada cuando el POF's reacciona con la enzima, fosforilando la porción hidroxil serina en el sitio activo de la enzima, como se muestra en la siguiente reacción:



La acetilcolina es un importante neurotransmisor, que efectúa la transmisión del impulso nervioso a través de una unión sináptica. La acetilcolinesterasa es la responsable de regular la acción de la acetilcolina, para que dicho impulso se lleve a cabo de manera adecuada, de tal manera que cuando la acetilcolinesterasa se encuentra inhibida no existe la regulación del impulso nervioso.

La toxicidad aguda de los POF's en mamíferos varía en un rango que va desde altamente tóxicos (Paratión, Metamidofos, Monocrotofos, etc.) a muy seguros (Diazinón, Malatión, Acefate, etc.). Efectos indeseables a largo plazo, se han observado en mamíferos. Varios POF's son

reconocidos como teratogénicos particularmente para embriones de aves, incluyendo compuestos considerados seguros como Malatión y Diazinón (Biggar and Seiber, 1987).

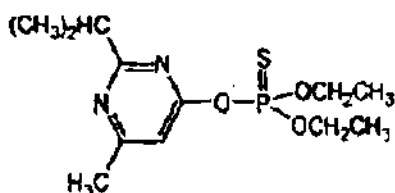


Figura 2.2 Fórmula estructural del plaguicida organofosforado Diazinón.

c) Carbamatos. Los carbamatos son derivados del ácido carbámico. Su modo de acción es similar al de los POF's, pues también son inhibidores de la enzima acetilcolinesterasa. Los carbamatos se unen a la enzima en el sitio activo de ésta, ocasionando así su inhibición. Algunos de estos compuestos son considerados altamente tóxicos para mamíferos (Biggar and Seiber, 1987).

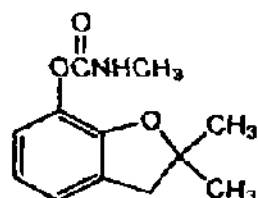


Figura 2.3 Fórmula estructural del plaguicida Carbofuran, perteneciente a la familia de los carbamatos.

d) Piretrinas. Este grupo de compuestos fue aislado originalmente a partir de las flores de *Chrysanthemum cinerariaefolium*, aunque en la actualidad son producidos sintéticamente. Durante varios siglos estos compuestos fueron usados como agentes para la rápida eliminación de moscas, mosquitos, pulgas, chinches de cama y piojos. Las piretrinas tienen baja toxicidad para los seres humanos y se destruyen rápidamente por la exposición a la luz y el aire (Metcalf and Luckmann, 1990).

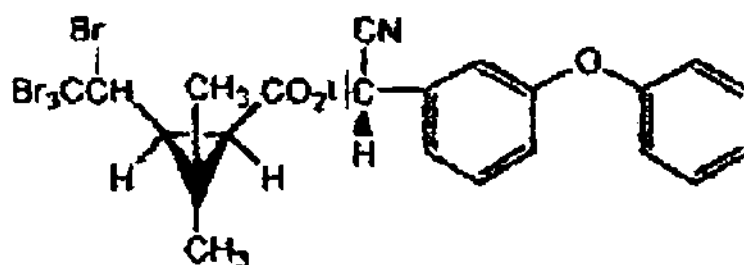


Figura 2.4 Fórmula estructural de una piretrina cianurada:
Tralometrina.

2.2 Evaluación del riesgo a la salud

El hombre puede estar expuesto a diversos agentes químicos los cuales pueden poseer un riesgo potencial a la salud. La dieta, el aire, el agua, el suelo y el polvo son los principales medios a través de los cuales toma lugar la exposición a estos agentes. Por otro lado la capacidad de los compuestos

químicos para producir toxicidad puede variar mucho, así mismo las condiciones de exposición bajo las cuales ejercen sus efectos, también pueden variar e influir en la magnitud de tales efectos (Rodricks, 1994).

La evaluación de riesgo es un proceso de cuantificación y caracterización, para estimar la probabilidad de ocurrencia, naturaleza y magnitud de efectos potenciales adversos de sustancias químicas en el ambiente.

La evaluación del riesgo a la salud se puede describir como un proceso de cuatro pasos:

- 1) Identificación del peligro. Éste puede ser descrito como el proceso de identificación de sustancias químicas de interés, mismas que debido a sus potenciales efectos adversos a la salud humana, deben de tomarse en cuenta si son detectadas al menos una vez, durante el programa de muestreo planeado por el laboratorio.
- 2) Evaluación de la exposición. La exposición está definida como el contacto de un organismo con un agente físico o químico. El propósito de la evaluación de la exposición es estimar la magnitud de exposición humana a los contaminantes. La magnitud de la exposición es determinada en términos de frecuencia y duración. Esta evaluación aplica tanto a la exposición actual como a la potencial. La exposición a los contaminantes es determinada por tres factores

- a) Concentración de los contaminantes.
- b) Población expuesta o receptores potenciales.
- c) Rutas de exposición.

La identificación de contaminantes potenciales de interés se lleva a cabo en la etapa de identificación del peligro. La información necesaria para la población expuesta está relacionada con el tamaño, la localización y la naturaleza de la población. Esta última se refiere a patrones de actividad y diferentes grupos de riesgo (como niños, mujeres embarazadas o ancianos) que están distribuidos en la población expuesta. Las rutas de exposición son las maneras específicas a través de las cuales la población humana puede estar en contacto con los contaminantes (Soesilo and Wilson, 1997).

- 3) Evaluación de la dosis-respuesta. Es el proceso de evaluar cuantitativamente la información de toxicidad y caracterizar la relación entre la dosis del contaminante administrado o recibido y la incidencia de efectos adversos en la población expuesta. A partir de esta relación cuantitativa, los valores de toxicidad derivados pueden ser usados para estimar la incidencia de efectos adversos que ocurren en humanos a diferentes niveles de exposición. Los efectos a la salud humana son considerados en términos de efectos sistémicos o cancerígenos.

Experimentos con animales de laboratorio son ampliamente usados para predecir la carcinogenicidad de un químico.

- 4) **Caracterización del riesgo.** La etapa final en la evaluación de riesgos es la caracterización del riesgo. Dicha caracterización integra las etapas anteriores de este proceso donde se alcanza una estimación del riesgo para la población expuesta. Los riesgos son caracterizados por el cálculo de índices de peligro sistémico y carcinogénico. Estos factores de riesgo son comparados con estándares aplicables para la toma de decisiones en el manejo de los riesgos (Soesilo and Wilson, 1997).

2.3 Toxicidad de plaguicidas

Algunos autores señalan que aún cuando se tiene información sobre la toxicidad aguda de muchos plaguicidas, existen limitados datos epidemiológicos para la evaluación de riesgo por exposición crónica y que existe la necesidad de investigar los efectos por exposición a niveles bajos, además de desarrollar métodos reproducibles para su monitoreo (Blain, 1990; Al-Saleh, 1994; Ortega-Ceseña *et al*, 1994). Por otro lado, existen reportes donde se señala que la exposición a insecticidas y herbicidas incrementa cuatro veces el riesgo de desarrollar una temprana enfermedad de Parkinson y que el riesgo de aborto en las primeras etapas de la

gestación puede ser incrementado por exposición paternal a Fenoxi-herbicidas. Además, en ocho de nueve estudios diseñados para evaluar la relación entre el uso de plaguicidas y el desarrollo de tumores cerebrales en niños, se encontró asociación alcanzando tres puntos de significancia estadística. También se ha observado que en la población general de regiones agrícolas, se incrementa la incidencia de defectos al nacimiento en niños concebidos en primavera, época del año en que la dispersión de plaguicidas es más intensa (Solomon and Motts, 1997). De acuerdo con Cantelli-Forti *et al* (1993) químicos como el Femanimol (fungicida) inducen genotoxicidad y algunos trastornos bioquímicos. Así mismo, García *et al* (1998) señalan que el riesgo de malformaciones congénitas es incrementado por la exposición a plaguicidas como el Piridil, algunos hidrocarburos alifáticos y el glifosinato.

Particularmente los plaguicidas organoclorados poseen una elevada toxicidad crónica y su órgano blanco es el sistema nervioso central (SNC) en donde interfieren con el flujo de cationes a través de las membranas nerviosas, incrementando la irritabilidad neuronal. Dicho efecto se manifiesta principalmente en convulsiones, que con frecuencia se expresan con ataques violentos, pudiendo provocar la muerte al interferir con el intercambio de gases pulmonares y generar una acidosis metabólica severa. También se han reportado trastornos de la percepción, coordinación y de la función mental así como un incremento en la irritabilidad del miocardio, lo que predispone a arritmias cardíacas. Además entre los efectos que se

producen a largo plazo por la exposición prolongada a estos compuestos, están alteraciones del SNC y del funcionamiento hepático por inducción enzimática (CICOPLAFEST, 2002).

2.4 Monitoreo de plaguicidas

El monitoreo de plaguicidas es una herramienta fundamental, para la evaluación de la exposición humana a estas sustancias. Particularmente las zonas en donde se realizan prácticas agropecuarias, existe el riesgo potencial de contaminación de alimentos y fuentes de abastecimiento de agua; y por lo tanto también un riesgo potencial a la salud.

En Europa y Norteamérica los compuestos más frecuentemente encontrados son POC's como Lindano y Herbicidas triazínicos, particularmente la Atrazina. (van Dijk and Guicherit, 1999). En Grecia plaguicidas como Propazine, Trifluralin, Malatión, Paratión Etilico, Lindano, alfa-HCH, beta-HCH, 4,4'-DDE y Heptacloro fueron encontrados en agua de ríos (Albanis et al, 1998). Así mismo en Almería, España, durante un programa piloto de monitoreo de aguas subterráneas, el Endosulfán fue el compuesto detectado con mayor frecuencia (Fernandez-Alba et al, 1998).

El monitoreo de plaguicidas en aguas superficiales de cuencas con actividades agrícolas en Estados Unidos de Norteamérica y Francia ha permitido la detección de Metolaclo, Atrazina, Norflurazon, Cyanacina, Simazina, Isoproturon, EPTC y alguno otros plaguicidas órganofosforados (Senseman *et al.*, 1997; Garmouma *et al.*, 1997).

En la actualidad existen bases de datos con las cuales se puede determinar adecuadamente, el riesgo por la exposición a los plaguicidas en el alimento. Para el agua de beber no se cuenta con bases de datos reproducibles sobre residuos de estos xenobióticos. La EPA ha desarrollado modelos para predecir residuos de plaguicidas en aguas superficiales y subterráneas (PPP-48, 1999). Así mismo, algunos investigadores han demostrado una correlación entre el uso de suelo y los niveles de concentración de plaguicidas en sedimentos y biota de ríos (Mun y Gruber, 1997; Pereira *et al.*, 1996). Además, mediante análisis estadísticos de regresión lineal múltiple y regresión logística sobre datos químicos colectados, se han podido identificar variables naturales y antropogénicas de drenaje en cuencas de Estados Unidos de Norteamérica, que tienen fuerte relación con las concentraciones de químicos agrícolas en ríos (Battaglin y Goolsby, 1997). El uso de sistemas de información geográfica como el ARC/INFO, en conjunto con modelos de simulación de fuentes de contaminación agrícola no puntuales (AGNPS) y algunos otros modelos, han permitido predecir el arrastre de plaguicidas y de la producción de sedimento por arrastre de suelo en cuencas, además establecer la correlación entre tipo de suelo, tipo de plaguicida y su persistencia en el ambiente, desarrollando así

métodos para estimar el potencial de contaminación por aplicación de plaguicidas (Liao and Tim, 1997; Perrone y Madramootoo, 1997; Obenshain *et al.* 1997).

2.5 Análisis de Plaguicidas

2.5.1 Métodos de extracción

Una etapa esencial en el proceso de análisis de plaguicidas mediante cromatografía, es la extracción de los analitos de interés y para ello es indispensable seleccionar un método apropiado. A continuación se describen dos de los métodos tradicionales de extracción (Extracción líquido-líquido y Extracción en fase sólida) y el de Micro extracción en fase sólida.

2.5.1.1 Extracción Líquido-Líquido (ELL)

La ELL es una técnica de separación en donde las dos fases implicadas son líquidas. Las fuerzas puestas en juego son fundamentalmente de tipo físico, la separación se basa en un proceso de transferencia de una o varias sustancias de una fase líquida a otra también líquida inmiscible con la primera. Para conseguir que el proceso extractivo sea satisfactorio, además de la selección adecuada de las condiciones técnicas de operación, la composición

de las fases utilizadas desempeña un papel decisivo. Aunque se pueden emplear combinaciones de dos o más disolventes orgánicos inmiscibles, generalmente una fase es acuosa y otra orgánica (Valcárcel y Gómez, 1990).

La fase acuosa suele ser la que contiene los analitos a separar, así como ácidos y sales inorgánicas. Estas sustancias que acompañan a los analitos pueden provenir de la matriz de la muestra, el tratamiento previo de la muestra y de la adición intencionada; esta última se realiza bien para mejorar la extracción de los analitos o para impedir la extracción de otros componentes.

Otro aspecto que tiene gran importancia en el proceso extractivo es el pH de la fase acuosa, ya que en muchos casos de él depende que los analitos a separar se encuentren en la forma adecuada y se transfieran a la fase orgánica. Frecuentemente para esto se utilizan agentes salinos, tales como NaClO_4 , HNO_3 o KCl , que disminuyen la actividad del agua y favorecen la solvatación.

La fase orgánica inmiscible con el agua, de acuerdo a la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC) se le denomina *extractante*. Esta puede contener alguna sustancia disuelta, denominada *modificador*, cuya función es mejorar algún aspecto del proceso extractivo, como por ejemplo favorecer un efecto sinérgico (Valcárcel y Gómez, 1990).

El disolvente o disolventes orgánicos utilizados como fase orgánica, deben ser muy poco solubles en agua y no reaccionar con ella. También deben

poseer otras características, tales como punto de ebullición bajo, presión de vapor y viscosidad moderadas, buena estabilidad química y no deben formar emulsiones.

Una vez realizada la extracción, se denomina *extracto* a la fase separada, que contiene los analitos extraídos desde la otra fase (Valcárcel y Gómez, 1990).

Algunas de las principales desventajas de esta técnica de separación es que puede llegar a consumir mucho tiempo para llevarse a cabo, además de que los solvente usados en ella, suelen ser tóxicos. (Colunga, 2001). Por otro lado, el volumen del extracto obtenido por este procedimiento es muy grande, por lo que se recomienda agregar un paso de evaporación-concentración, el cual debe realizarse con mucha precaución, para evitar la contaminación de la muestra o pérdida de los analitos volátiles (Heyer *et al*, 1998).

A pesar de las desventajas anteriormente mencionadas la ELL se sigue utilizando para diferentes aplicaciones como lo es el aislamiento de productos de una reacción, en química combinatoria en solución (Mata, 1997), para el procesamiento de muestras de uso veterinario (Rodríguez, 2002), en la extracción de ingredientes activos a partir de semillas (Giraldo *et al*, 2002), en el proceso para la determinación componentes de sabor, producto de la fermentación, en bebidas como cerveza (Sakuma *et al*, 1996).

Particularmente en la determinación de plaguicidas, la ELL forma parte de la metodología de análisis para muestras acuosas de la NOM-041-SSA1-1993 y del método 508 de la EPA (USEPA, 1995). Sin embargo también se usa en matrices como fruta y aceite de olivo (Lentza-Rizos *et al*, 2001; Lacassie *et al*, 1998), así como en muestras ambientales de sedimento y peces (Lasheras *et al*, 1999).

2.5.1.2 Extracción en Fase Sólida (EFS)

La técnica de EFS fue introducida por primera vez a mediados de los años setentas y desde 1978 ha estado comercialmente disponible como una alternativa a la ELL. Se estima que esta técnica resulta hasta un 50% más económica que la ELL (Sabik *et al*, 2000).

En esta técnica grupos funcionales orgánicos están químicamente unidos a una superficie sólida como sílica pulverizada. Un ejemplo común es la unión de cadenas C18 a este material. Estos grupos interactúan con compuestos orgánicos hidrofóbicos por medio de las fuerzas de van der Waals y son extraídos de una muestra acuosa al contacto con la superficie sólida.

La fase sólida extractora es generalmente colocada en un pequeño cartucho similar a una jeringa de plástico. La muestra es forzada a pasar a través de este cartucho. Trazas de moléculas orgánicas son extraídas, preconcentradas sobre la columna y separadas de la matriz. Posteriormente pueden ser eluidas con solvente y entonces ser analizadas por Cromatografía.

La naturaleza de la fase extractora puede variar para permitir la extracción de diferentes clases de compuestos (Christian, 1994).

La EFS es ampliamente utilizada en la extracción de compuestos orgánicos de diversa índole como lo son antibióticos, disruptores endócrinos, hidrocarburos aromáticos polinucleares, herbicidas, plaguicidas organofosforados y plaguicidas organoclorados entre otros (Ridal *et al*, 1997; Gerecke *et al*, 2001; Gimeno *et al*, 2002; Thompson *et al*, 2003; Lagana *et al*, 2004). En el caso de plaguicidas la EFS ha sido utilizada en matrices como jugos de frutas, tabaco y muestras ambientales de aguas superficiales y subterráneas, agua de mar y de beber, por citar algunas (Ingelse *et al*, 2001; Khrolenko *et al*, 2002; Núñez *et al*, 2002; Haib *et al*, 2003;).

2.5.1.3 Microextracción en Fase Sólida (MEFS)

2.5.1.3.1 Descripción

La técnica de microextracción en fase sólida, es una técnica relativamente nueva desarrollada por Pawliszyn en 1989. Ésta se basa en el equilibrio de los analitos entre la fase acuosa (o gas) y una fase polimérica (Belardi and Pawliszyn, 1989).

El equipo básico empleado en MEFS es simple. Consta de una fibra de sílica fundida, recubierta de un polímero absorbente (fase estacionaria) en el cual los analitos son extraídos. Para protección, ésta es montada dentro de un tubo de acero inoxidable, que semeja el mecanismo de una jeringa (figura 2.5).

Durante el proceso de extracción, la fibra es expuesta en la matriz acuosa (figura 2.6). Una vez que el equilibrio de los analitos entre la fase acuosa y la fase estacionaria es establecido, la fibra se retira y se lleva al puerto de inyección del cromatógrafo para la desorción térmica de los analitos (Wang, 1997).

2.5.1.3.2 Principio

De acuerdo con Gorecki y Pawliszyn (1997), el principio básico de la MEFS es el equilibrio de un sistema de dos fases (muestra líquida-fibra o muestra gaseosa-fibra), donde la cantidad inicial del analito es distribuida entre la matriz y la fibra extractora. El balance de masa en tal sistema puede ser descrito por la siguiente ecuación:

$$C_0 V_s = C_s V_s + C_f V_f \quad (1)$$

donde C_0 es la concentración inicial del analito en la muestra, V_s el volumen de muestra, C_s la concentración del analito en la muestra en el equilibrio, C_f la concentración del analito en la fibra en el equilibrio y V_f el volumen del recubrimiento de la fibra.

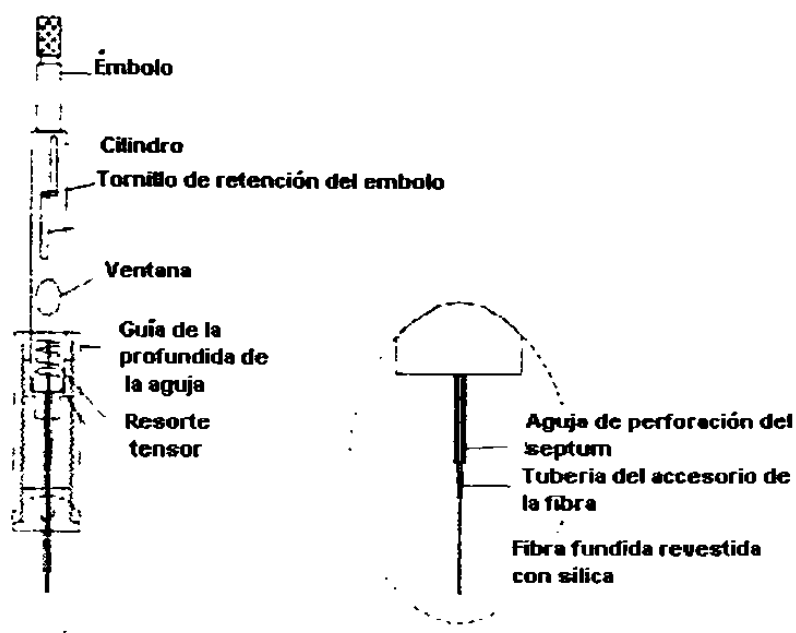


Figura 2.5. Dispositivo utilizado en MEFS

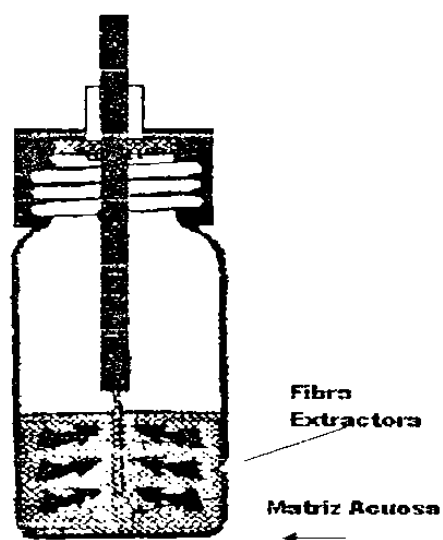


Figura 2.6. Exposición de la fibra en la matriz acuosa.

La partición entre la muestra y la fibra es gobernada por el coeficiente de partición, K , también llamado *constante de distribución*:

$$K = C_f / C_s \quad (2)$$

combinando las ecuaciones (1) y (2) resulta la expresión que describe la cantidad de analito extraída al momento del equilibrio, n :

$$n = K C_o V_s V_f / V_s + K V_f \quad (3)$$

dado que V_f suele ser tan pequeño, el término $K V_f$ en el denominador de la ecuación (3) puede despreciarse; así la cantidad de analito extraída por la fibra en el equilibrio se puede expresar simplemente como:

$$n = K C_o V_f \quad (4)$$

2.5.1.3.3 Aplicaciones de MEFS

La MEFS es un método de extracción en el cual tanto la cantidad de muestra consumida y extracto producido son pequeñas. Esta ha sido especialmente diseñada para el muestreo de soluciones acuosas con un análisis subsecuente por métodos como cromatografía y electroforesis capilar (Arthur and Pawliszyn, 1990). Sin embargo, ha sido utilizada en una gran variedad de matrices y tipos de compuestos.

En el análisis de alimentos la MEFS, se ha utilizado en la evaluación de la calidad y valor nutricional de productos frescos o procesados, además del monitoreo de aditivos y compuestos tóxicos (Kataoka *et al*, 2000). Castro *et al* (2002) reportan el empleo de MEFS en la determinación de compuestos del aroma en el vinagre, así mismo, Nozal *et al*, (2002) realizaron con éxito la extracción de residuos de timol, eucaliptol, mentol y alcanfor en miel y cera de abejas. En vinos, la MEFS ha demostrado tener un gran potencial para la determinación de fungicidas (Rial *et al*, 2002). El monitoreo de plaguicidas en muestras de vegetales, frutas y jugos de frutas también se ha realizado usando esta técnica (Simplicio and Vilas, 1999; Correia *et al*, 2000; Volante *et al*, 2000).

Mediante la MEFS en muestras de origen biológico (orina, sangre, suero y leche), se han determinado compuestos, como barbituratos, aminas aromáticas monocíclicas y plaguicidas organoclorados y fosforados (De Bruin *et al*, 1998; López *et al*, 2001); además de sustancias volátiles como etanol, acetona e isopreno, en el aliento humano (Grote and Pawliszyn, 1997).

Una de las aplicaciones más importantes de la MEFS es el análisis de muestras ambientales, donde ha sido usada en análisis de contaminantes en una variedad de matrices tales como suelo, agua y aire. Siendo un método de extracción libre de solventes, presenta ventajas sobre las técnicas convencionales (ELL y EFS), además de ser una técnica que se presta para el muestreo en campo por su portabilidad, simplicidad, sensibilidad y amplia aplicación (Peñalver *et al*, 1999; Gary *et al*, 2002).

Diferentes grupos de plaguicidas se han extraído y cuantificado en suelos, por medio de esta técnica. Plaguicidas organofosforados como Paratión Metílico, Clorpirifos, Metidatión y Carbofenotión, han mostrado recuperaciones satisfactorias (72% -90%), mientras que en herbicidas como la Atrazina la recuperación ha sido por debajo del 50%, de acuerdo a Bouaid, *et al* (2001). Por otro lado límites de detección entre 0.6 y 5.2 ng/g se reportan para plaguicidas organoclorados, usando cromatografía de gases - detector por captura de electrones y de 10 a 15 ng/g para triazinas, analizadas por cromatografía de gases – espectrometría de masas después de la MEFS (Prosen and Zupancic-Kralj, 1998).

Compuestos como Herbicidas, Hidrocarburos aromáticos polinucleares, bifenilos policlorados y ésteres de ftalatos, han sido determinados hasta en niveles de nanogramo por litro en matrices acuosas usando MEFS (Liu *et al*, 1997; Nilsson *et al*, 1998; Ferrari *et al*, 1998; Lee *et al*, 1998; Llompart *et al*, 1998; Peñalver *et al*, 2001). Así mismo, límites de detección entre 0.00015 y 0.01 µg/L se han logrado en el análisis de plaguicidas organoclorados, en muestras acuosas, usando MEFS y cromatografía de gases – detector de captura de electrones, mientras que en la determinación de éstos, por cromatografía – espectrometría de masas se reportan límites de detección entre 0.01 y 0.02 µg/L (Aguilar *et al*, 1998; Aguilar *et al*, 1999; Gonçalves and Apendurada, 2002). La evaluación de clorotalonil en agua destilada, subterránea y superficial ha mostrado límites de detección de 2.86, 3.06 y 4.77

$\mu\text{g/L}$ respectivamente, cuando se ha analizado por cromatografía de gases – detector de captura de electrones (Chen *et al*, 2000).

Comparaciones Interlaboratorio han demostrado que la MEFS puede ser usada como una técnica reproducible para cuantificación a niveles de nanogramo por litro en diferentes aplicaciones incluyendo la determinación de pesticidas en muestras acuosas (Gorecki *et al*, 1996).

Por lo antes citado, la MEFS se ha convertido en una atractiva alternativa de extracción respecto a las tradicionales (como ELL y EFS) que además de ser simple tiene un relativo bajo costo, se evita el uso de solventes potencialmente tóxicos para el analista y además no genera residuos de laboratorio.

2.5.2 Métodos oficiales para análisis de plaguicidas

En nuestro país en cuanto a métodos oficiales para análisis de plaguicidas se refiere, la NOM-041-SSA1-1993, propone una metodología para la determinación de estos compuestos. En ella se describe un método para la determinación de un pequeño grupo de 10 plaguicidas de la familia química de los organoclorados, usando la ELL como técnica de extracción y Cromatografía

de Gases-Detector de Captura de Electrones para el análisis posterior de los extractos.

En los Estados Unidos de Norteamérica, la EPA toma en cuenta dentro de los métodos oficiales para la determinación de compuestos orgánicos, diferentes grupos y familias químicas tanto de plaguicidas como de herbicidas, carbamatos, organofosforados y organoclorados, entre otros. Con respecto a los plaguicidas organoclorados, los métodos EPA 508 y EPA 508.1 contemplan el análisis de hasta 45 analitos. Ambos métodos describen el uso de Cromatografía de Gases-Detector de Captura de Electrones para el análisis de estos compuestos, sin embargo el método EPA 508 propone la ELL como técnica de extracción mientras que el método EPA 508.1 propone EFS (USEPA, 1995).

Es importante señalar que los métodos antes mencionados han sido utilizados tradicionalmente por los laboratorios de prueba y son considerados métodos oficiales de análisis en sus respectivos países. Sin embargo actualmente la tendencia es el permitir a los laboratorios de prueba el uso de cualquier método que permita la detección de los plaguicidas a los niveles establecidos como concentraciones máximas permisibles; siendo la responsabilidad del laboratorio de prueba la validación del método utilizado.

3.2 Elaboración del catálogo de plaguicidas

Para lograr este objetivo se realizaron visitas a expendedores de agroquímicos, establecidos en Cd. Victoria, Tamaulipas, a quienes se les aplicó una encuesta con las siguientes preguntas:

1. ¿Cuales son los productos agroquímicos que se venden con mayor frecuencia?
2. ¿Que cantidad de estos productos venden anualmente?
3. ¿Se tiene algún control sobre las personas a las cuales se les venden los agroquímicos?
4. ¿Qué medidas seguridad se tienen en el establecimiento?

3.3 Metodología de rastreo

3.3.1 Separación cromatográfica

Se desarrolló un método de separación cromatográfica para 29 plaguicidas organoclorados usando un cromatógrafo de gases de la marca Perkin Elmer (modelo Autosystem XL) con detector de captura de electrones

(ECD) y una columna DB-5 (30 m L X 0.25 mm D.I. X 0.25 μ m de espesor de película). Se probaron tres métodos de separación cromatográfica, cuyas condiciones se muestran en la TABLA 3.1. El método A corresponde a las condiciones propuestas en el método 508.1 de la EPA para la determinación de plaguicidas, herbicidas y organohaluros en agua usando extracción líquido-sólido y cromatografía de gases con detector de captura de electrones (USEPA, 1995).

TABLA 3.1

Métodos evaluados en el desarrollo de la separación cromatográfica

		A	B	C
Temperatura del Inyector		250°C	250°C	250°C
Temperatura del Detector		320°C	320°C	320°C
Volumen de Inyección		2 μ L, splitless por 45 segundos	2 μ L, splitless por 45 segundos	2 μ L, splitless por 45 segundos
Horno:	Temp. Inicial	40°C por 1 minuto	80°C por 4 minutos	80°C por 1 minuto
	Rampa 1	20°C/minuto hasta 160°C permaneciendo 3 minutos	10°C/minuto hasta 200°C permaneciendo 3 minutos	10°C/minuto hasta 150°C permaneciendo 5 minutos
	Rampa 2	3°C/minuto hasta 275°C sin tiempo de permanencia	10°C/minuto hasta 310°C sin tiempo de permanencia	5°C/minuto hasta 275°C sin tiempo de permanencia
	Rampa 3	20°C/minuto hasta 310°C sin tiempo de permanencia	-	10°C/minuto hasta 310°C permaneciendo 15 minutos

3.3.1.1 Preparación de solución estándar de prueba.

Para la preparación de soluciones estándar se utilizaron dos mezclas comerciales. La mezcla 1 (Supelco, No. Cat. 502197) con 11 plaguicidas a una concentración de 1000 µg/mL cada uno y la mezcla 2 con 16 plaguicidas a una concentración 2000 ug/mL (Supelco, No. de Cat. 46960-U). Los plaguicidas contenidos en cada mezcla se muestran en la TABLA 3.2. Combinando estas mezclas se preparó una solución estándar de plaguicidas organoclorados (POC's), a una concentración de 0.2 µg/mL conteniendo 0.5 µg/mL de Pentacloronitrobeneno, PCNB (Chem Service, No. de Cat. PS - 150), como estándar interno (EI). La figura 3.1 muestra el esquema para la preparación de esta solución. Las pruebas de separación del vigésimo octavo plaguicida (Dicofol) se realizaron por separado utilizando un estándar puro (Chem Service, No. de Cat. PS - 82).

3.3.2 Desarrollo del método de MEFS

Para el desarrollo del método de MEFS se establecieron como condiciones generales de análisis el uso de un volumen de muestra de 30 mL, un tiempo de extracción de 10 minutos con agitación y un tiempo de desorción de 1min a una temperatura de 280°C en el puerto de inyección del cromatógrafo de gases. Esto usando una fibra de polidimetilsiloxano (PDMS) de 30 µm de

espesor (Supelco No. Cat. 57308) sujeta en un porta fibra para extracción manual (Supelco No. Cat. 5-7330-U).

TABLA 3.2

Plaguicidas contenidos en las mezclas comerciales utilizadas.

Solución 1	Solución 2
Etridiazol	Alfa-HCH
Cloroneb	Beta-HCH
Propaclor	Gama-HCH
Trifluralín	Delta-HCH
Hexaclorobenceno	Heptacloro
Clorotalonil	Aldrin
DCPA	Epoóxido de Heptacloro
Alfa-clordano	Endosulfan I
Gama-clordano	Endosulfan II
Cis-permetrina	Sulfato de Endosulfan
Trans-permetrina	Dieldrín
	Endrín
	Endrín Aldehído
	4,4'-DDE
	4,4'-DDD
	4,4'-DDT

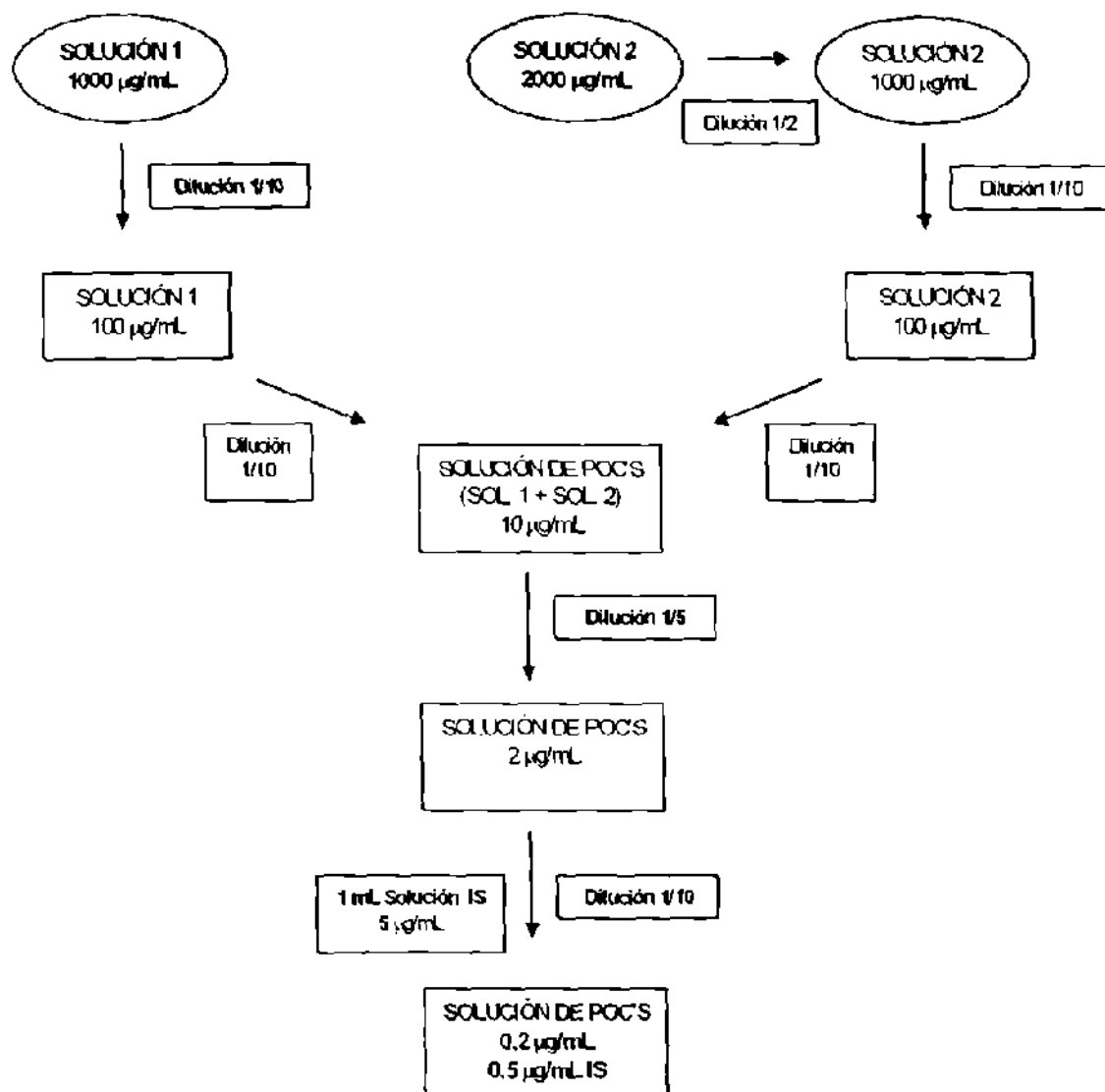


Figura 3.1. Preparación de solución de prueba para el desarrollo del método cromatográfico

Durante este proceso se evaluaron tres tratamientos de extracción. El primero de ellos (tratamiento testigo) consistió en la extracción directa sin uso de modificadores de extracción y los otros dos consistieron en la adición de modificadores. Los modificadores utilizados fueron metanol y metanol-sal (NaCl).

3.3.2.1 Preparación de la solución sintética.

Para efectuar los experimentos de extracción se prepararon 3 L de una solución sintética de POC's, a una concentración de 0.5 µg/L, la cual se dividió en tres porciones de un litro, una que se dejó como tratamiento testigo, otra para el tratamiento de adición de metanol y la última para el tratamiento de adición de metanol-sal. La figura 3.2 describe la forma en que se llevó a cabo la fortificación de la solución sintética con los modificadores antes mencionados.

3.3.2.2 Validación de los tratamientos de MEFS

Para validar los tratamientos de MEFS se realizaron por triplicado curvas de calibración para cada uno de ellos. Se prepararon estándares en un rango de 0.03 µg/L a 1.0 µg/L, agregando pentacloronitrobenceno (PCNB) como estándar interno (EI) para obtener una concentración de 0.4 µg/L de este compuesto (TABLA 3.3). Para lograr una matriz similar a la de los tratamientos descritos en la figura 4, se fortificó agua destilada con metanol y metanol-sal de igual manera que en la solución sintética. A partir de estas curvas se

establecieron Límites de Detección Instrumental (LDI), Límites de cuantificación instrumental (LCI) y Rangos lineales de trabajo (Eurachem, 1998).

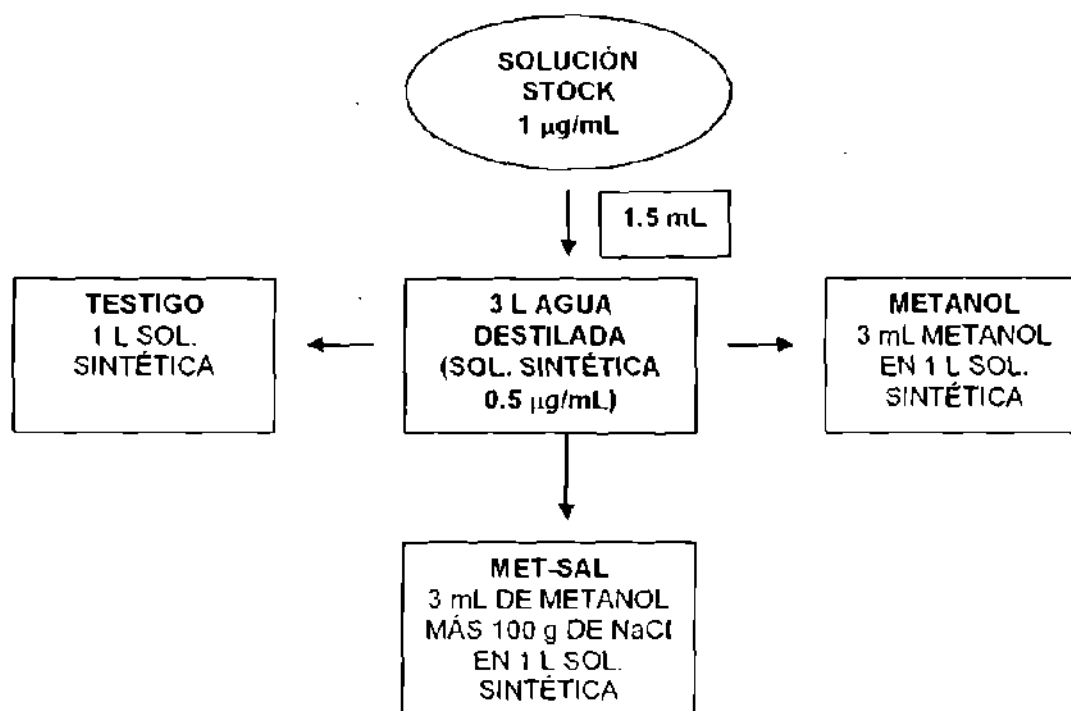


Figura 3.2 Preparación de solución sintética usada en el desarrollo del método de MEFS.

TABLA 3.3

Preparación de estándares de calibración para MEFS.

Concentración de Estándar de Calibración (µg/L)	Concentración de Solución Stock de Plaguicidas (µg/mL)	Volumen Añadido de Solución Stock de Plaguicidas (µL)	Volumen de Solución de EI (1.0 µg/mL) Añadido (µL)
0.03	0.1	10	12
0.13	0.1	40	12
0.26	1.0	8	12
0.53	1.0	16	12
0.80	1.0	24	12
1.00	1.0	30	12

3.3.2.2.1 Límite de Detección Instrumental

La determinación del Límite de Detección Instrumental (LDI) se hizo aplicando la ecuación 5 a los resultados de la curva de calibración (Eurachem, 1998).

$$\text{LDI} = ((3 \times \text{Error típico } x/y + b) - b) / m \quad (5)$$

Donde:

Error típico x/y = error típico del valor de "y" previsto para cada valor "x" de la regresión.

b = intersección de la recta con el eje de las "x".

m = pendiente de la recta.

3.3.2.2.2 Límite de Cuantificación Instrumental

El Límite de Cuantificación Instrumental (LCI) fue calculado aplicando la ecuación 6 a los resultados de la curva de calibración.

$$LCI = ((5 * \text{Error típico } x/y + b) - b) / m \quad (6)$$

Donde:

Error típico x/y = error típico del valor de "y" previsto para cada valor "x" de la regresión.

b = intersección de la recta con el eje de las "x".

m = pendiente de la recta.

3.3.2.2.3 Rango Lineal de Trabajo

El establecimiento del Rango Lineal de trabajo se realizó aplicando un análisis de regresión lineal, para calcular el coeficiente de determinación (r^2), tomando como criterio de linealidad el rango más bajo donde r^2 alcanzó un valor de 0.995 y los factores de respuesta obtenidos con los estándares no sobrepasaron el 25 % de C.V. Para obtener los factores de respuesta se usó la ecuación 7 (Eurachem, 1998).

$$\text{Factor de respuesta (FR)} = \text{Área del pico/ng inyectados} \quad (7)$$

3.3.2.3 Demostración inicial de capacidad de los tratamientos de MEFS

La demostración inicial de capacidad de los tratamientos de MEFS se realizó de acuerdo a los criterios establecidos por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos de Norteamérica (USEPA) en el método 508.1, donde se señalan la determinación de los parámetros de Precisión o Porcentaje de Coeficiente de Variación (% CV) , % Recuperación y Límite de Detección del Método (LDM), los cuales deben ser establecidos con un mínimo de siete réplicas de una solución sintética, con los analitos de interés a concentración conocida (USEPA, 1995).

A) Precisión.

$$\text{Precisión} = ds * 100 / \text{Media} \quad (8)$$

Donde:

ds = desviación estándar de las siete réplicas de la solución sintética.

Media = Promedio de las siete replicas de la solución sintética.

B) % Recuperación.

$$\% \text{ Recuperación} = (\text{Conc. Detectada} / \text{Conc. Esperada}) * 100 \quad (9)$$

C) LDM.

$$\text{LDM} = 3.143 * ds \quad (10)$$

Donde:

3.143 = valor de t correspondiente a 6 grados de libertad y 0.01 de probabilidad del área de la cola ($n-1$, $1-\alpha$).

s = desviación estándar de las siete réplicas de la solución sintética.

3.3.2.3.1 Análisis estadístico

Se realizó un análisis de varianza con los resultados de concentración de las siete replicas de solución sintética analizadas con cada uno de los tratamientos de MEFS. Además se aplicó la prueba de multicomparación de Tukey ($p < 0.05$), todo esto usando el software ProStat versión 2.0.

3.3.3 Comparación del método de MEFS con los métodos de referencia

El método de MEFS desarrollado se comparó con dos métodos de referencia, el primero correspondió al descrito en la NOM-041-SSA-1993, ELL, y el segundo al método 508.1 de la EPA, EFS (USEPA, 1995), donde se aplicaron los criterios de demostración inicial descritos anteriormente.

3.3.3.1 Preparación de la Muestra Sintética

Para llevar a cabo tal comparación se preparó una solución sintética de plaguicidas a una concentración de $0.5 \mu\text{g/L}$, se agregaron a 15 litros de agua destilada, 1.5 mL de una solución stock que contenía 27 analitos, todos a razón de $10 \mu\text{g/mL}$. Ésta se dejó reposar por 48 horas, para permitir que los compuestos contenidos en la solución alcanzaran el equilibrio. De esta solución, se tomaron alícuotas de 1 L para las pruebas de los métodos de ELL y EFS, siete para cada método. Así mismo para el método de MEFS se utilizaron siete porciones de 30 mL cada una. (figura 3.3).

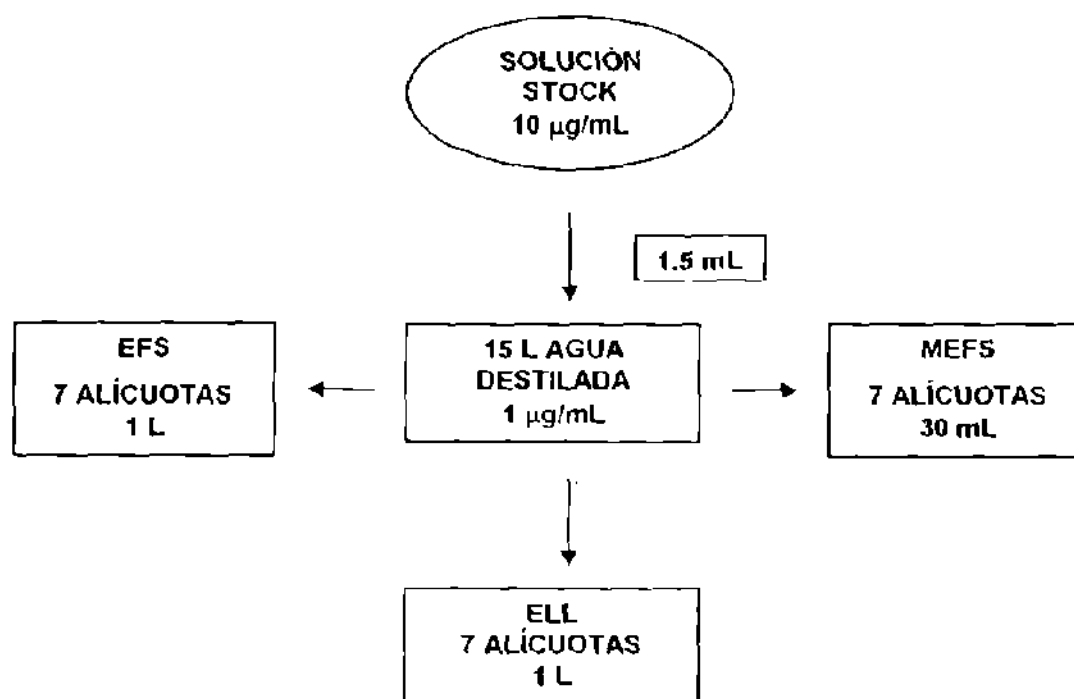


Figura 3.3. Preparación de solución sintética utilizada en la demostración inicial de capacidad de los métodos de referencia.

3.3.3.2 Método de Extracción Líquido-Líquido

Este método se realizó de acuerdo a lo descrito para la determinación de plaguicidas organoclorados en la NOM-041-SSA1-1993. Se colocó 1 L de muestra en un embudo de separación y se añadieron 60 mL de cloruro de metileno, se agitó un minuto y se dejó reposar hasta que las fases se separaron, recuperando el extracto. Esta operación se repitió dos veces más juntando los extractos para después filtrarlos a través de una columna de sulfato de sodio, con el fin de eliminar los residuos de agua. Enseguida estos se concentraron con ayuda de un Kuderna-Danish, hasta obtener un volumen final de 5 mL. A cada extracto se le adicionaron 40 μ L de una solución de 50 μ g/mL de PCNB como estándar interno (EI), para obtener una concentración de 0.4 μ g/mL de EI en el extracto (figura 3.4).

3.3.3.3 Método de Extracción en Fase Sólida

Éste se realizó siguiendo lo descrito en el método EPA 508.1 para la determinación de plaguicidas, herbicidas y organohaluros en agua, usando extracción en fase sólida (EFS) y cromatografía de gases con detector de captura de electrones; se procesaron las siete alícuotas de 1 L de la solución sintética de plaguicidas organoclorados, correspondientes a este método de referencia. Cada alícuota, con ayuda de un sistema de vacío, se filtró a través de una columna de extracción C18 de 3 cc (Marca Waters, No. Cat. wat020805), misma que previo a la extracción, se acondicionó agregando en forma secuencial 5 mL de acetato de etilo, 5 mL de cloruro de metileno, 10 mL

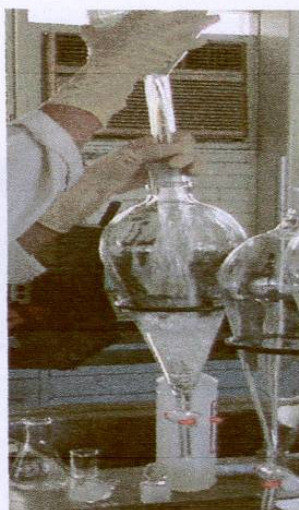
de metanol y 10 mL de agua destilada. Terminada la extracción se dejó pasar aire por 10 minutos, para eliminar el exceso de agua en la columna. Enseguida los analitos fueron eluidos agregando primero 5 mL de acetato de etilo y después 5 mL de cloruro de metileno. Los eluatos se pasaron por una columna de sulfato de sodio para eliminar los residuos de humedad y posteriormente fueron concentrados para obtener un volumen final de 1 mL. A cada extracto se le adicionaron 8 μ L de una solución de 50 μ g/mL de PCNB, para obtener finalmente una concentración de 0.4 μ g/mL de EI en el extracto (figura 3.5).

3.3.3.4 Método de Microextracción en Fase Sólida

De acuerdo con las condiciones generales establecidas para el desarrollo del método de MEFS, el proceso de las alícuotas (siete) de solución sintética mediante esta técnica, consistió en colocar los 30 mL de solución en un vial, al cual se le agregaron 12 μ L de una solución de estándar interno de 1 μ g/mL, para generar una concentración de 0.4 μ g/mL en dicha solución, además de 100 μ L de metanol. En seguida se realizó la extracción de los analitos introduciendo y exponiendo la fibra de PDMS en la solución por 10 minutos, se aplicó agitación magnética durante este tiempo. Posteriormente, los analitos fueron desorbidos e introducidos al cromatógrafo de gases, para ello se colocó la fibra de PDMS en el puerto de inyección de este aparato, el cual estaba programado a 280°C (figura 3.6).



A



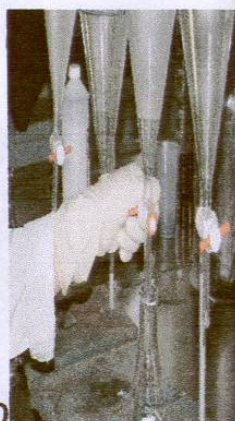
B



C



D



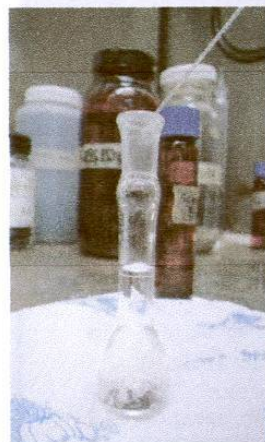
E



F



G

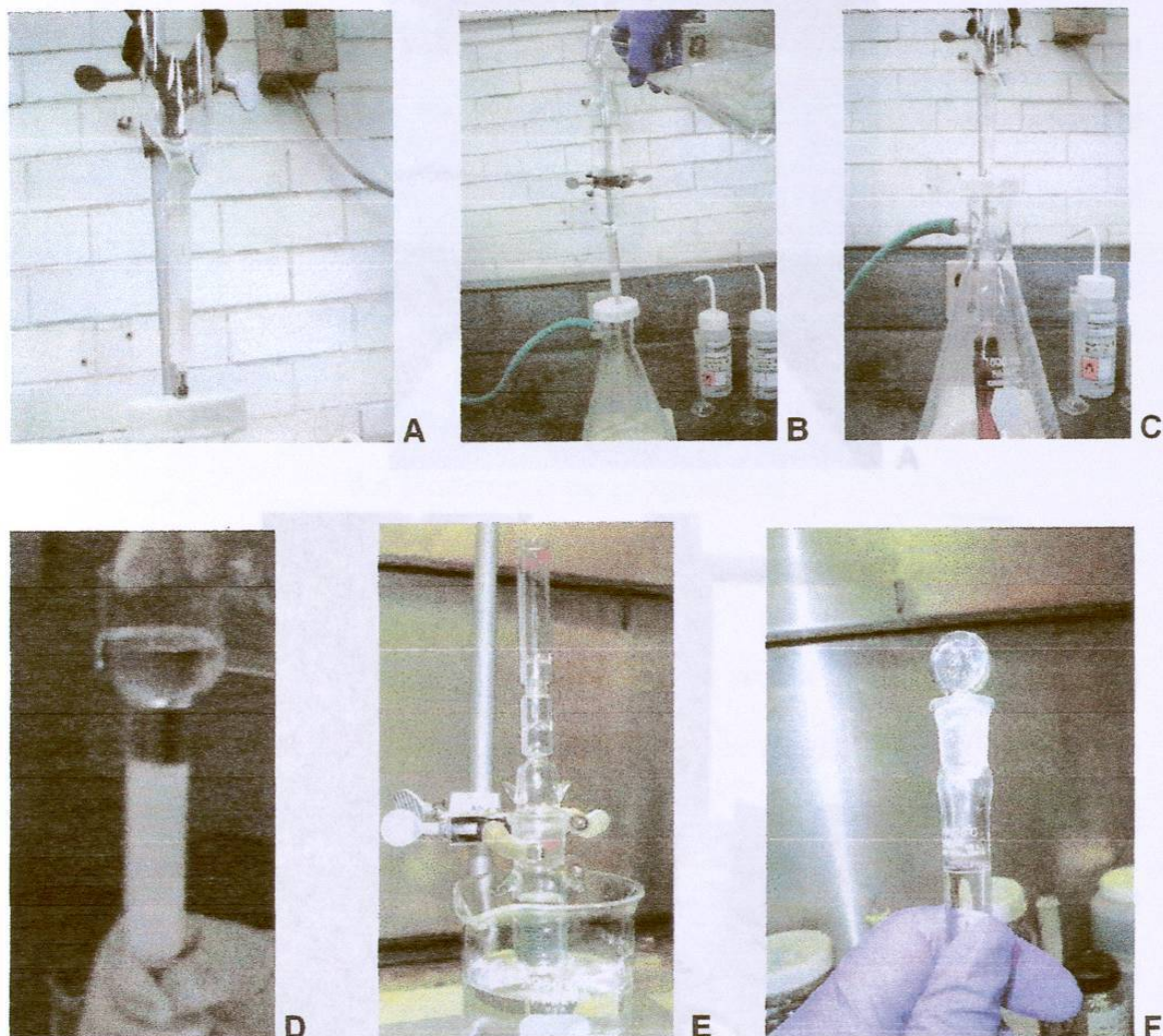


H

- A) Medición de una alícuota de 1L.
- B) Colocación de la alícuota en un embudo de separación de 2L.
- C) Adición de cloruro de metileno.
- D) Extracciones sucesivas con solvente mediante 2 minutos de agitación cada una.
- E) Recolección de los extractos.
- F) Secado del extracto en una columna de sulfato de sodio.
- G) Concentración del extracto con ayuda de un Kuderna-Danish.
- H) Ajuste del volumen final del extracto (5 mL).

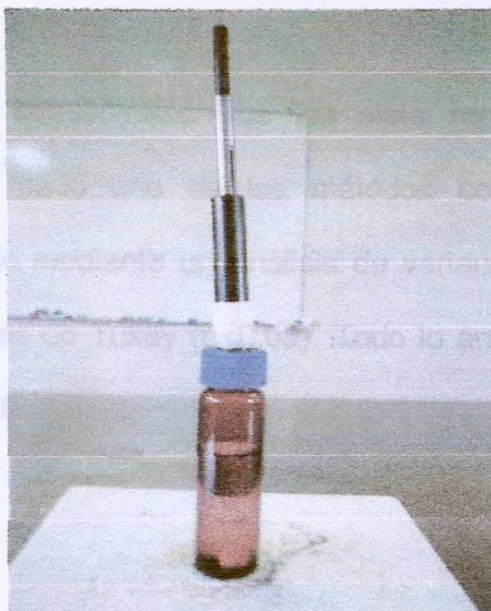
Figura 3.4. Procedimiento de Extracción Líquido-Líquido (ELL).

Figura 3.5. Procedimiento de Extracción en Fase Sólida (EFS).

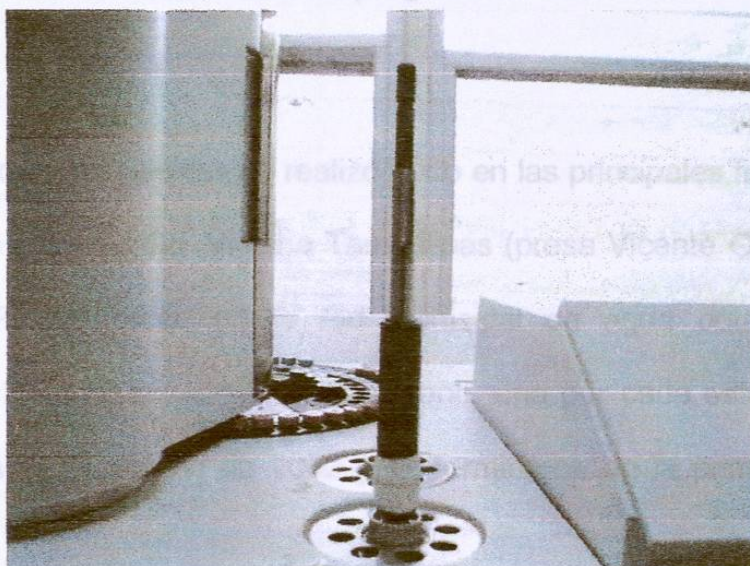


- A) Acondicionamiento de la columna de extracción con acetato de etilo, cloruro de metileno, metanol y agua.
- B) Extracción de la muestra sintética (1 L).
- C) Elución de los analitos retenidos en la columna de extracción, con acetato de etilo y cloruro de metileno.
- D) Secado del eluato por medio de una columna de sulfato de sodio.
- E) Concentración del extracto con ayuda de un Kuderna-Danish.
- F) Volumen final del extracto (1 mL).

Figura 3.5. Procedimiento de Extracción en Fase Sólida (EFS).



A



B

- A) Extracción de la muestra sintética (30 mL) por inmersión de la fibra en la fase acuosa.
- B) Desorción de los analitos extraídos en el puerto de inyección del cromatógrafo de gases.

Figura 3.6. Procedimiento de Microextracción en Fase Sólida (MEFS).

3.3.3.5 Análisis estadístico

Los resultados de concentración de las siete replicas de solución sintética analizadas, con cada uno de los métodos comparados, fueron evaluados estadísticamente mediante un análisis de varianza y la prueba de multicomparación de medias de Tukey ($p < 0.05$). Todo lo anterior, utilizando el software ProStat versión 2.0

3.4 Monitoreo de plaguicidas

El monitoreo de plaguicidas se realizó tanto en las principales fuentes de abastecimiento de agua de Cd. Victoria Tamaulipas (presa Vicente Guerrero y manantiales La Peñita) como en la red municipal de agua potable. Los muestreos fueron llevados a cabo durante un año, uno por cada estación. Se comenzaron éstos en el verano de 2002 y se terminaron en la primavera de 2003.

3.4.1 Puntos de muestreo

Para el monitoreo de la presa Vicente Guerrero y de los manantiales de la Peñita, se tomó una muestra de agua cruda de la tubería que conduce hacia

la planta potabilizadora. En la red municipal de agua potable se seleccionaron 5 puntos de muestreo, ubicados respectivamente cada uno en la zona noreste, noroeste, sureste, suroeste y centro de la ciudad. TABLA 6.

TABLA 3.4

Puntos de muestreo en la red municipal de agua potable

Punto de Muestreo	Nombre de Identificación
Noreste	Norte
Noroeste	Industrial
Sureste	Agronomía
Suroeste	Tamatán
Centro	Centro

3.4.2 Recolección de las muestras

Las muestras fueron recolectadas por duplicado, en viales de 40 mL previamente lavados (con un detergente libre de fosfatos) y enjuagados con agua destilada, acetona y con la misma agua de muestreo, justo antes de realizar la recolección. El procesamiento de éstas fue realizado inmediatamente después de haber sido tomadas.

3.4.3 Análisis de las muestras

Las muestras fueron analizadas utilizando el método de MEFS desarrollado en la presente investigación.

3.5 Evaluación de riesgo a la salud

La evaluación del riesgo a la salud se realizó en cuatro etapas que incluyen la Identificación del peligro, Evaluación de la exposición, Evaluación de la dosis – respuesta y la Caracterización del riesgo.

3.5.1 Identificación del peligro

Esta etapa se realizó a través del monitoreo de los plaguicidas como se describió en el inciso 3.4.

3.5.2 Evaluación de la exposición.

Esta se realizó identificando la ruta de exposición y el tipo de población expuesta a los plaguicidas organoclorados de la población de Cd. Victoria, Tamaulipas.

3.5.3 Evaluación de la dosis-respuesta.

Para evaluar la dosis-respuesta de los plaguicidas encontrados, se recabó información toxicológica de estos compuestos, a partir de las bases de datos del Integrated Risk Information System (IRIS) y la Occupational Health and Safety (OHS).

3.5.4 Caracterización del riesgo.

La caracterización del riesgo a la salud se realizó utilizando la información recopilada en las etapas anteriores de este proceso. Tomando en cuenta las recomendaciones de la USEPA (1989), asumiendo un modelo toxicológico aditivo en los efectos tóxicos de los componentes presentes en el agua. De acuerdo con este organismo se calculó un Índice de peligro sistémico (IP) con la ecuación 11, el cual se obtuvo de sumar la relación de la

concentración en el agua de cada uno de los componentes detectados durante el monitoreo (E) y su concentración máxima permisible (NA).

$$IP \text{ (sistémico)} = E1/NA1 + E2/NA2 + \dots + En/NA_n \quad (11)$$

Para obtener la información sobre la concentración máxima permisible de los plaguicidas encontrados, se revisó la normatividad oficial mexicana y extranjera. En el caso donde no se encontró tal información, se procedió a calcular un valor guía (VG) de acuerdo a lo establecido por la OMS (1995), como se describe a continuación:

$$VG = (IDT \times pc \times p)/C \quad (12)$$

Donde:

IDT = Ingesta diaria tolerable

pc = peso corporal (60 kg para adultos)

p = fracción de IDT asignada a el agua potable (10 %)

C = consumo diario de agua (2 L para adultos)

La Ingesta Diaria Tolerable se obtuvo en base a la evaluación dosis-respuesta en la que se identificó el NSENO (Nivel sin efectos negativos observados) o el NICENO (Nivel inferior con efectos negativos observados) y aplicando la ecuación 13.

$$IDT = NSENO \text{ o } NICENO / FI \quad (13)$$

Donde el factor de incertidumbre (FI) aplicado resulta de multiplicar el valor de cada factor de incertidumbre individual correspondiente cada uno a una fuente de incertidumbre asociada con los estudios toxicológicos de un determinado xenobiótico:

a) Variación entre Especies	10
b) Variación dentro de Especies	10
c) Influencia de los Estudios	10
d) Naturaleza y Gravedad del Efecto	10

CAPITULO 4

RESULTADOS

4.1 Catálogo de plaguicidas

Se encuestaron los principales expendedores de agroquímicos (4) en la zona centro de Tamaulipas, de los cuales solo el 50% ($n=2$) accedió a proporcionar información, respondiendo solamente a la primera pregunta del cuestionario; misma que se refería a los plaguicidas vendidos. Los nombres de los compuestos citados por los expendedores fueron clasificados por grupo químico y se muestran en la TABLA 4.1.

TABLA 4.1

Plaguicidas vendidos en la zona centro de Tamaulipas.

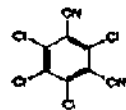
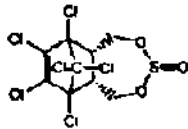
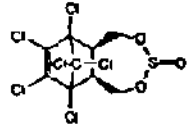
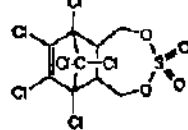
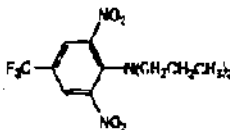
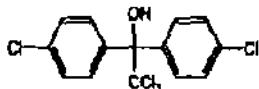
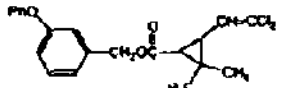
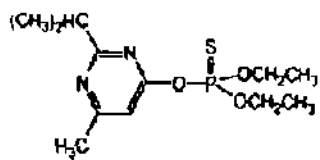
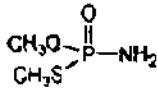
Grupo Químico	Nombre	Estructura
Organoclorados	Clorotalonil	
	Endosulfán I	
	Endosulfán II	
	Sulfato de Endosulfán	
	Trifluralin	
	Dicofol	
	Permetrinas (cis y trans)	
Organofosforados	Diazinon	
	Metamidofos	

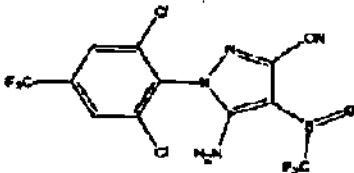
TABLA 4.1 (Continua)

Grupo Químico	Nombre	Estructura
Organofosforados	Etión	
	Azinfos Metílico	
	Malatión	
	Acefate	
	Paratión Etílico	
	Paratión Metílico	
	Dimetoato	
	Monocrotofos	
	Triclorfón	
	Clorpirifos	
	Glifosato	
Carbamatos	Oxamil	
	Carbaril	

TABLA 4.1 (Continua)

Grupo Químico	Nombre	Estructura
Carbamatos	Metomilo	
	Carbofurán	
	Aldicarb	
	Tiodicarb	
Piretrinas Cianuradas	Tralometrina	
	Esfenvalerato	
	Fenpropatrin	
Organonitrogenados	Metribuzin	
	Imidacloprid	
	Quinometionato	
	Amitraz	

TABLA 4.1 (Continua)

Grupo Químico	Nombre	Estructura
Fenilpirazoles	Fipronil	

4.2 Metodología de Rastreo

4.2.1 Separación cromatográfica

La TABLA 4.2 muestra los valores de Resolución (R_s) obtenidos para cada compuesto estudiado por los tres métodos evaluados, así mismo la TABLA 4.3 muestra los valores obtenidos para el parámetro de número de platos teóricos (N).

TABLA 4.2

Valores de Resolución (Rs) para cada uno de los plaguicidas evaluados en los métodos cromatográficos probados.

Nombre	Resolución (Rs)*		
	Método EPA 508.1	Método B	Método C
Etridiazole			
Cloroneb	0.78	0.34	0.65
Propaclor	0.96	0.57	1.15
Trifluralin	0.69	0.36	0.97
alfa-HCH	0.64	0.44	0.91
Hexaclorobenceno	0.35	0.19	0.50
beta-HCH	0.86	0.42	1.15
gama-HCH	0.38	0.12	0.34
PCNB	0.13	0.14	0.24
delta-HCH	0.98	0.55	0.98
Clorotalonil	0.15	0.05	0.12
Heptacloro	1.94	0.71	2.36
Aldrin	1.58	0.67	2.66
DCPA	0.61	0.14	0.88
Ep. de Heptacloro	1.41	0.65	2.11
gama-Clordano	0.85	0.32	1.15
Endosulfán I	0.61	0.27	0.60
alfa-Clordano	0.13	0.00	0.11
Dieldrín	1.02	0.28	0.66
4,4'-DDE	0.10	0.10	0.08
Endrín	1.09	0.29	1.18
Endosulfán II	0.50	0.09	0.77
4,4'-DDD	0.40	0.01	0.51
Endrín Aldehído	0.53	0.15	0.67
Sulfato de Endosulfán	1.21	0.24	1.33
4,4'-DDT	0.13	0.02	0.03
cis-Permetrina	5.65	1.29	5.26
trans-Permetrina	0.26	0.05	0.27

* Calculada entre el pico del compuesto de interés y el pico inmediatamente anterior.

TABLA 4.3

Valores de número de platos teóricos (N) obtenidos con los diferentes métodos evaluados, para cada analito.

Nombre	Número de platos teóricos (N)		
	EPA 508.1	Método B	Método C
Etridiazol	9	144	210
Cloroneb	105	163	953
Propaclor	156	50	302
Trifluralin	133	220	347
alfa-HCH	97	240	313
Hexaclorobenceno	19	110	325
beta-HCH	81	266	430
gama-HCH	163	274	443
PCNB	45	70	922
delta-HCH	79	302	411
Clorotalonil	81	306	505
Heptacloro	105	249	614
Aldrin	127	400	590
DCPA	136	409	751
Ep. de Heptacloro	159	452	858
gama-Clordano	174	474	3696
Endosulfan I	184	123	3872
alfa-Clordano	230	123	1999
Dieldrin	205	512	4240
4,4'-DDE	206	521	1671
Endrin	226	547	1155
Endosulfan II	235	558	1195
4,4'-DDD	300	560	1229
Endrin Aldehído	253	579	1053
Sulfato de Endosulfán	277	604	1140
4,4'-DDT	497	606	1384
cis-Permetrina	803	766	8568
trans-Permetrina	461	772	2181

La figura 4.1 muestra la primera y segunda parte (a y b respectivamente) de un cromatograma generado bajo las condiciones del método 508.1 de la EPA (método A). De la misma manera las figuras 4.2 y 4.3 muestran los cromatogramas obtenidos con los métodos B y C.

Debido a que el Dicofol fue estudiado por separado posteriormente, la figura 4.4 muestra la parte del cromatograma, donde el Dicofol aparece después del Sulfato de Endosulfán y del 4,4'-DDT.

4.2.2 Desarrollo del método de Microextracción en Fase Sólida

4.2.2.1 Validación de los tratamientos de MEFS

Los Límites de Detección Instrumental y Límites de Cuantificación Instrumental obtenidos mediante las curvas de calibración en los tratamientos de MEFS (testigo, adición de metanol y adición de metanol-sal) para cada uno de los 28 plaguicidas citados anteriormente, se muestran en las TABLAS 4.4, 4.5 y 4.6. Así mismo los rangos lineales de trabajo determinados para estos analitos, con los tratamientos antes mencionados se muestran en las TABLAS 4.7, 4.8 y 4.9.

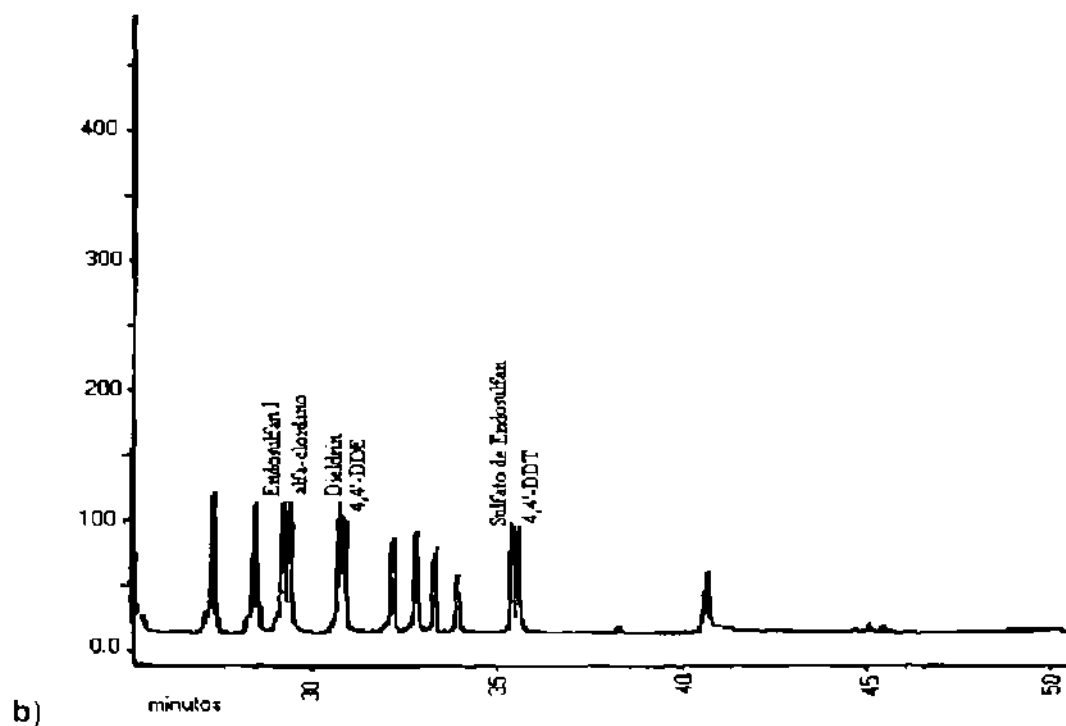
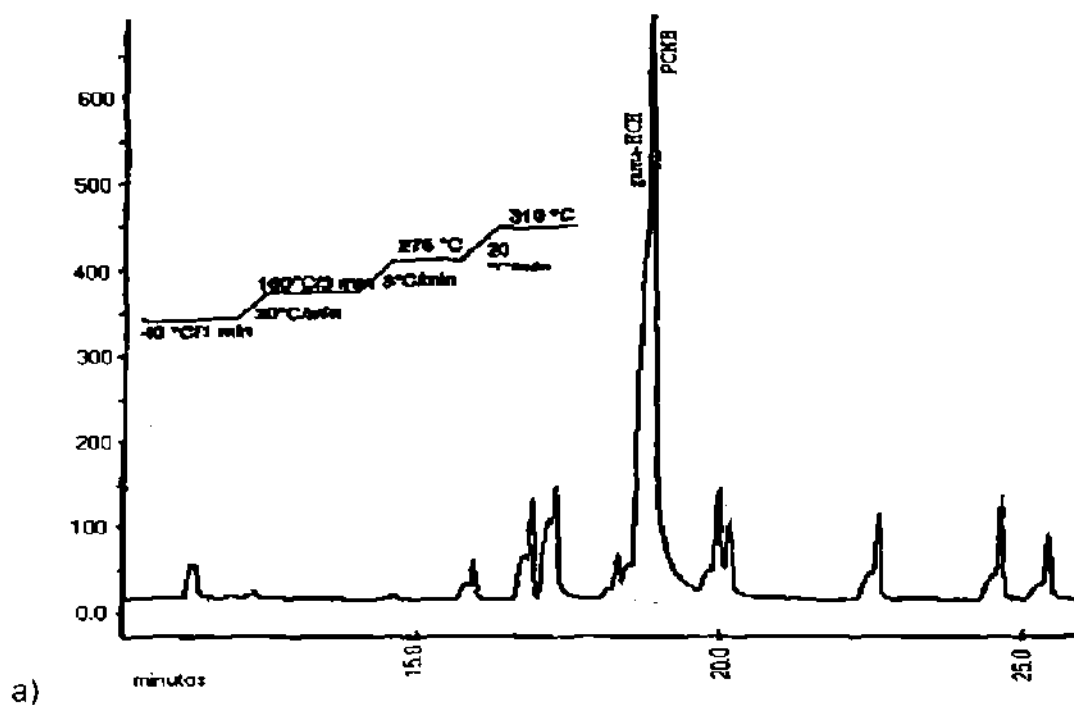


Figura 4.1 Cromatograma desarrollado bajo las condiciones establecidas en el método 508.1 de EPA (método A).

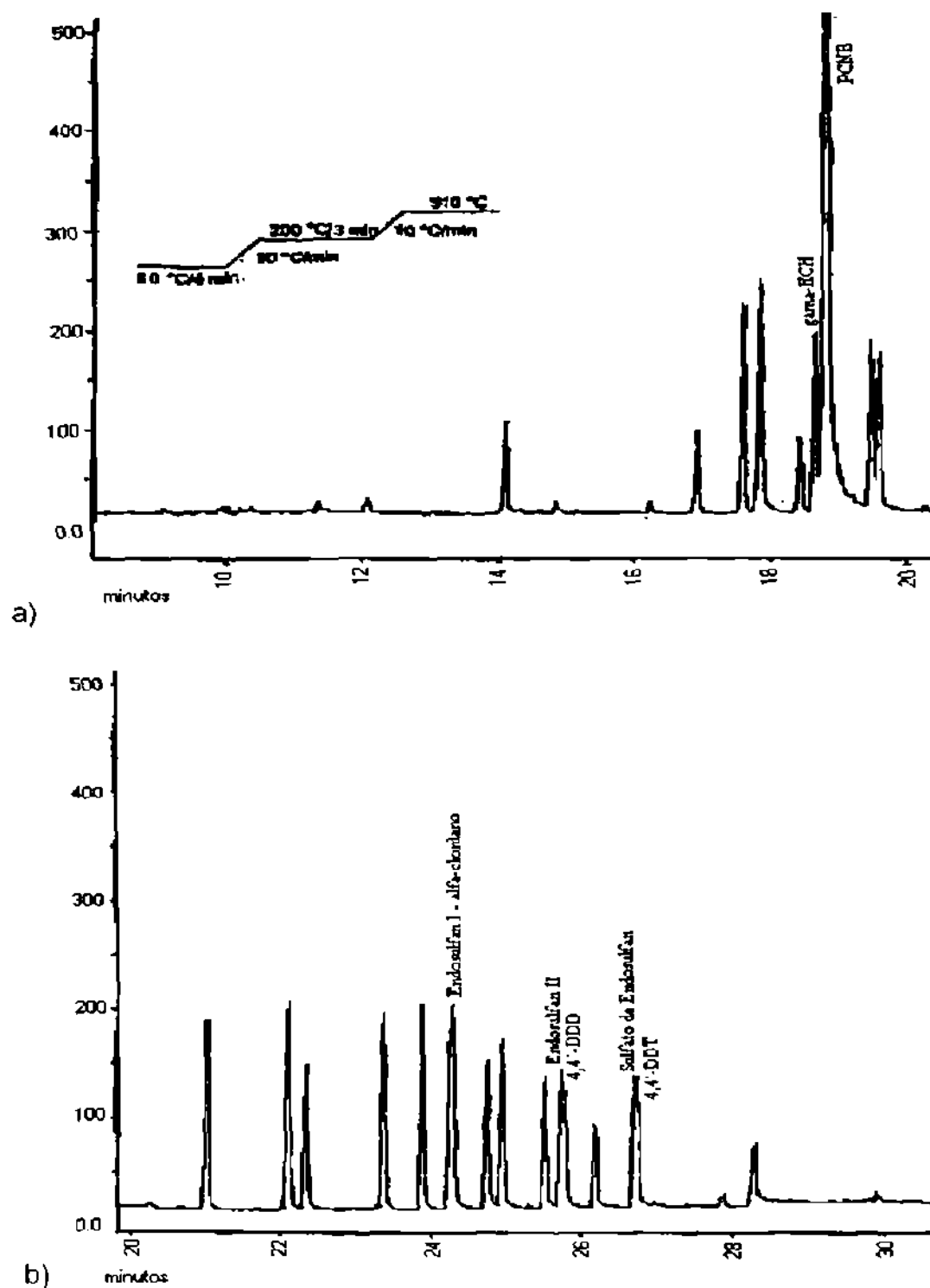


Figura 4.2. Cromatograma desarrollado bajo las condiciones del método cromatográfico B.

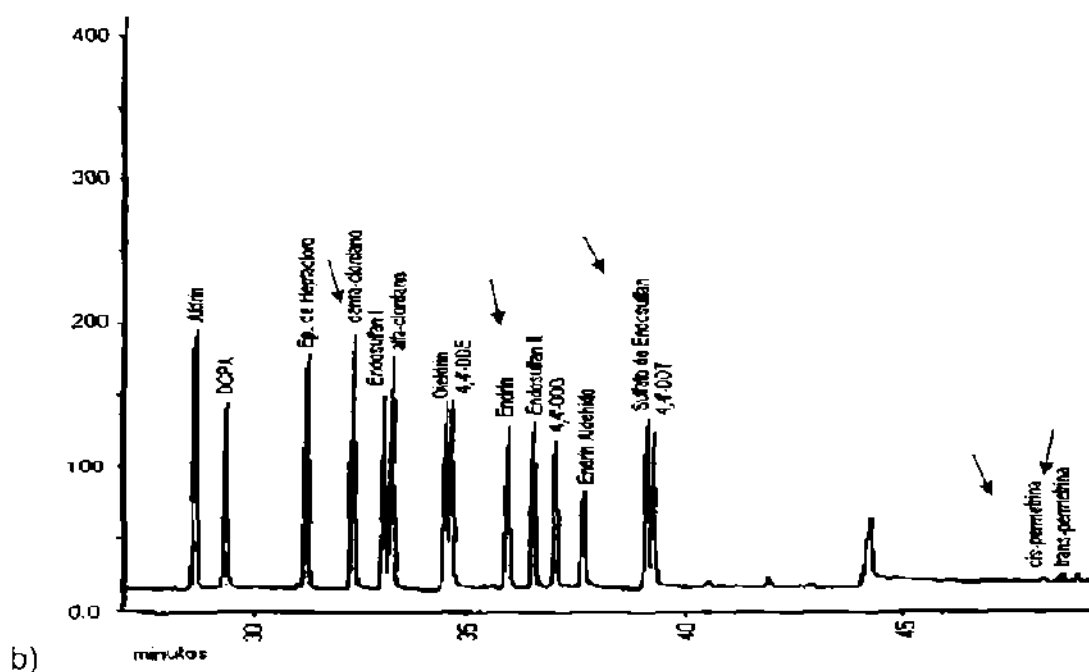
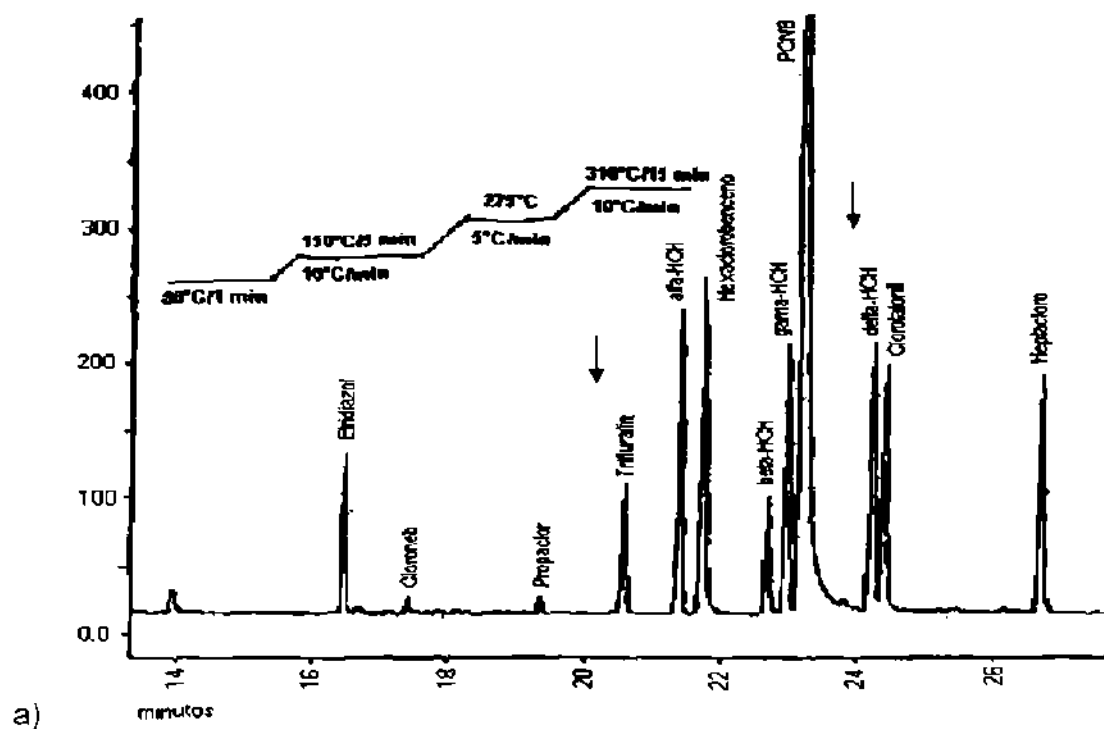


Figura 4.3. Cromatograma desarrollado bajo las condiciones del método cromatográfico C.

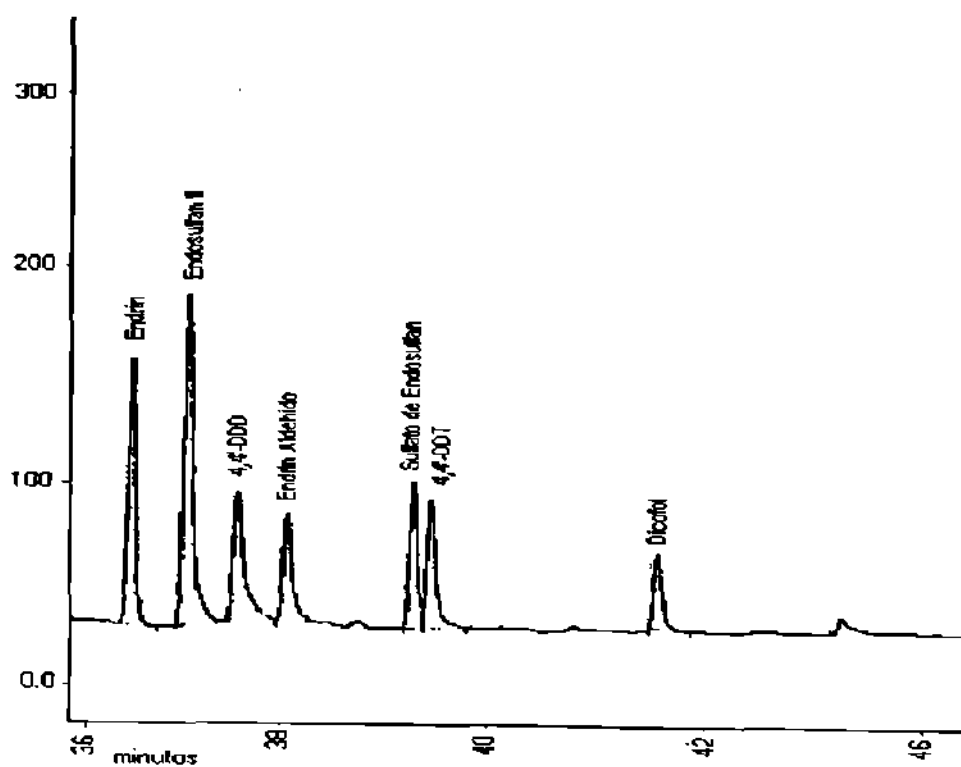


Figura 4.4. Cromatograma desarrollado bajo las condiciones del método de trabajo donde se incluye el plaguicida Dicofof.

TABLA 4.4

Valores de LDI y LCI obtenidos con el tratamiento testigo (MEFS).

PLAGUICIDA	LDI µg/L	LCI µg/L
Etridiazol	0.12	0.21
Cloroneb	ND*	ND
Propaclor	ND	ND
Trifluralin	0.16	0.23
alfa-HCH	0.12	0.20
Hexaclorobenceno	0.09	0.15
beta-HCH	ND	ND
gamma-HCH	0.13	0.18
delta-HCH	ND	ND
Clorotalonil	0.07	0.11
Heptacloro	0.08	0.14
Aldrin	0.09	0.15
DCPA	0.07	0.12
Ep. de Heptacloro	0.10	0.17
gamma-clordano	0.10	0.17
Endosulfán I	0.09	0.14
alfa-clordano	0.10	0.17
Dieldrin	0.15	0.25
4,4'-DDE	0.09	0.15
Endrin	0.09	0.16
Endosulfán II	0.10	0.16
4,4'-DDD	0.09	0.15
Endrin Aldehído	0.08	0.13
Sulfato de Endosulfán	0.10	0.17
4,4'-DDT	0.20	0.33
cis-permetrina	ND	ND
trans-permetrina	ND	ND

* No Detectado

TABLA 4.5

Valores de LDI y LCI obtenidos con el tratamiento de adición de metanol (MEFS).

PLAGUICIDA	LDI $\mu\text{g/L}$	LCI $\mu\text{g/L}$
Etridiazol	0.10	0.16
Cloroneb	ND*	ND
Propaclor	ND	ND
Trifluralin	0.05	0.08
alfa-HCH	0.08	0.13
Hexaclorobenceno	0.04	0.06
beta-HCH	0.07	0.11
gamma-HCH	0.08	0.14
delta-HCH	0.08	0.13
Clorotalonil	0.10	0.17
Heptacloro	0.14	0.24
Aldrin	0.20	0.34
DCPA	0.02	0.04
Ep. de Heptacloro	0.02	0.04
gamma-clordano	0.07	0.12
Endosulfán I	0.04	0.06
alfa-clordano	0.06	0.10
Dieldrin	0.03	0.05
4,4'-DDE	0.04	0.07
Endrin	0.05	0.09
Endosulfán II	0.04	0.07
4,4'-DDD	0.11	0.18
Endrin Aldehído	0.03	0.05
Sulfato de Endosulfán	0.09	0.15
4,4'-DDT	0.03	0.04
cis-permetrina	4.00	-
trans-Permetrina	4.00	-
Dicofol	0.10	0.17

* No Detectado

TABLA 4.6

Valores de LDI y LCI obtenidos con el tratamiento de adición de metanol-sal (MEFS).

PLAGUICIDA	LDI $\mu\text{g/L}$	LCI $\mu\text{g/L}$
Etridiazol	0.06	0.10
Cloroneb	ND*	ND
Propaclor	ND	ND
Trifluralin	0.06	0.10
Alfa-HCH	0.05	0.09
Hexaclorobenceno	0.11	0.18
beta-HCH	0.15	0.24
gama-HCH	0.02	0.03
delta-HCH	0.14	0.24
Clorotalonil	0.11	0.19
Heptacloro	0.15	0.25
Aldrín	0.16	0.27
DCPA	0.14	0.23
Ep. de Heptacloro	0.02	0.04
gama-clordano	0.13	0.22
Endosulfán I	0.09	0.15
alfa-clordano	0.14	0.24
Dieldrín	AL**	AL
4,4'-DDE	0.13	0.21
Endrín	0.13	0.21
Endosulfán II	0.12	0.20
4,4'-DDD	0.06	0.10
Endrin Aldehido	0.07	0.12
Sulfato de Endosulfán	0.07	0.11
4,4'-DDT	0.04	0.07
cis-permetrina	ND	ND
trans-permetrina	ND	ND

* No Detectado

**Ausencia de Linealidad

TABLA 4.7

Rango Lineal de Trabajo para el tratamiento testigo (MEFS).

PLAGUICIDA	RANGO LINEAL DE TRABAJO
Etridiazol	0.26 - 1.00
Cloroneb	-
Propaclor	-
Trifluralin	0.03 - 0.53
alfa-HCH	0.13 - 1.00
Hexaclorobenceno	0.03 - 0.80
beta-HCH	-
gama-HCH	0.13 - 1.00
delta-HCH	-
Clorotalonil	0.26 - 1.00
Heptacloro	0.03 - 0.80
Aldrin	0.03 - 0.80
DCPA	0.03 - 1.00
Ep. de Heptacloro	0.03 - 1.00
gama-clordano	0.03 - 1.00
Endosulfán I	0.03 - 1.00
alfa-clordano	0.13 - 1.00
Dieldrin	0.13 - 1.00
4,4'-DDE	0.03 - 1.00
Endrin	0.13 - 1.00
Endosulfán II	0.03 - 1.00
4,4'-DDD	0.03 - 1.00
Endrin Aldehído	0.03 - 1.00
Sulfato de Endosulfán	0.03 - 1.00
4,4'-DDT	0.13 - 1.00
cis-Permetrina	-
trans-permetrina	-
Dicofol	-

TABLA 4.8

Rango Lineal de Trabajo para el tratamiento de adición de metanol (MEFS).

PLAGUICIDA	RANGO LINEAL DE TRABAJO
Etridiazol	0.26 - 1.00
Cloroneb	-
Propaclor	-
Trifluralin	0.03 - 0.53
alfa-HCH	0.03 - 1.00
Hexaclorobenceno	0.03 - 0.80
beta-HCH	0.03 - 1.00
gama-HCH	0.03 - 1.00
delta-HCH	0.13 - 1.00
Clorotalonil	0.13 - 1.00
Heptacloro	0.13 - 1.00
Aldrín	0.26 - 0.80
DCPA	0.03 - 0.80
Ep. de Heptacloro	0.03 - 0.53
gama-clordano	0.03 - 1.00
Endosulfan I	0.03 - 0.80
alfa-clordano	0.03 - 0.80
Dieldrín	0.26 - 1.00
4,4'-DDE	0.03 - 0.80
Endrín	0.03 - 0.80
Endosulfán II	0.03 - 0.80
4,4'-DDD	0.03 - 1.00
Endrín Aldehído	0.03 - 0.80
Sulfato de Endosulfán	0.13 - 1.00
4,4'-DDT	0.03 - 1.00
cis-Permetrina	-
trans-permetrina	-
Dicofol	0.13 - 1.00

TABLA 4.9

Rango Lineal de Trabajo para el tratamiento de adición de metanol-sal (MEFS).

PLAGUICIDA	RANGO LINEAL DE TRABAJO
Etridiazol	0.03 - 1.00
Cloroneb	-
Propaclor	-
Trifluralin	0.13 - 1.00
alfa-HCH	0.26 - 1.00
Hexaclorobenceno	0.13 - 0.80
beta-HCH	0.13 - 1.00
gama-HCH	0.26 - 1.00
delta-HCH	0.13 - 1.00
Clorotalonil	0.13 - 1.00
Heptacloro	0.13 - 0.53
Aldrin	0.13 - 0.80
DCPA	0.13 - 1.00
Ep. de Heptacloro	0.13 - 1.00
gama-clordano	0.26 - 1.00
Endosulfán I	0.13 - 1.00
Alfa-clordano	0.26 - 1.00
Dieldrin	0.13 - 1.00
4,4'-DDE	0.13 - 1.00
Endrin	0.13 - 1.00
Endosulfan II	0.13 - 1.00
4,4'-DDD	0.03 - 1.00
Endrín Aldehído	0.13 - 1.00
Sulfato de Endosulfán	0.13 - 1.00
4,4'-DDT	0.03 - 1.00
cis-Permetrina	-
trans-Permetrina	-
Dicofol	-

Las figuras 4.5, 4.6, 4.7, 4.8, 4.9 y 4.10 muestran las gráficas de calibración obtenidas con el tratamiento de adición de metanol para los plaguicidas organoclorados de uso regional, dentro del rango lineal de trabajo. Las gráficas para el resto de los compuestos se incluyen en el Anexo B. Para el tratamiento testigo y el de adición de metanol-sal, las gráficas se presentan en los anexos A y C respectivamente.

4.2.2.2 Demostración inicial de capacidad de los tratamientos de MEFS

La presentación de los resultados a partir de este punto se centrará únicamente en los plaguicidas organoclorados detectados como expendidos y utilizados en la zona centro de Tamaulipas.

4.2.2.2.1 Resultados por plaguicida

Las TABLAS 4.10, 4.11, 4.12, 4.13 y 4.14 muestran el análisis estadístico de los tratamientos para los plaguicidas Clorotalonil, Endosulfán I, Endosulfán II, Sulfato de Endosulfán y Trifluralin respectivamente.

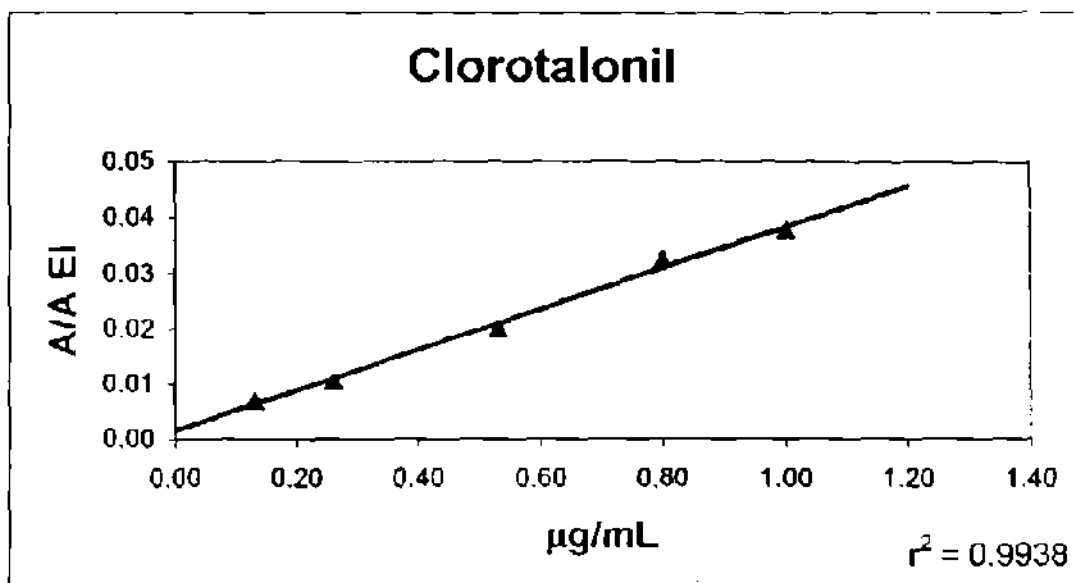


Figura 4.5. Rango lineal de trabajo obtenido para Clorotalonil con el tratamiento de adición de metanol y MEFS.

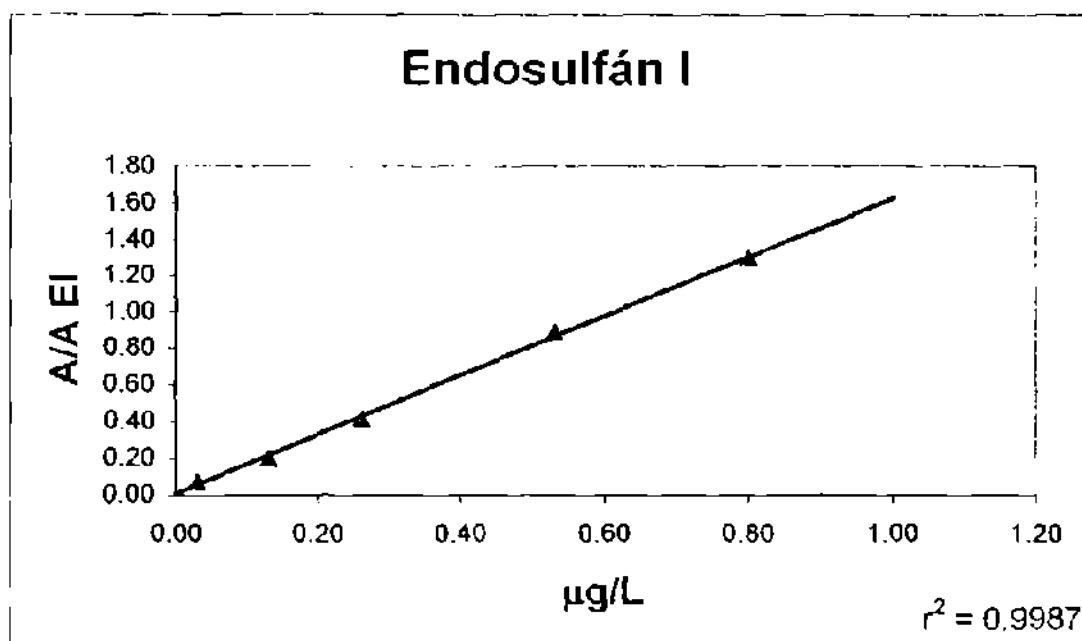


Figura 4.6. Rango lineal de trabajo obtenido para Endosulfán I con el tratamiento de adición de metanol y MEFS.

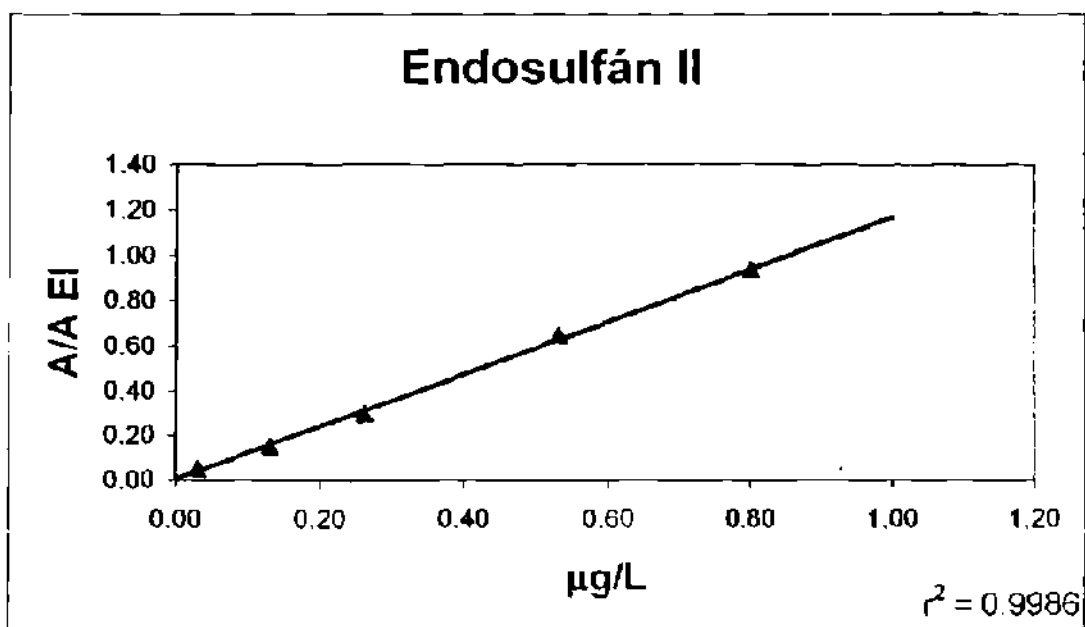


Figura 4.7. Rango lineal de trabajo obtenido para Endosulfán II con el tratamiento de adición de metanol y MEFS.

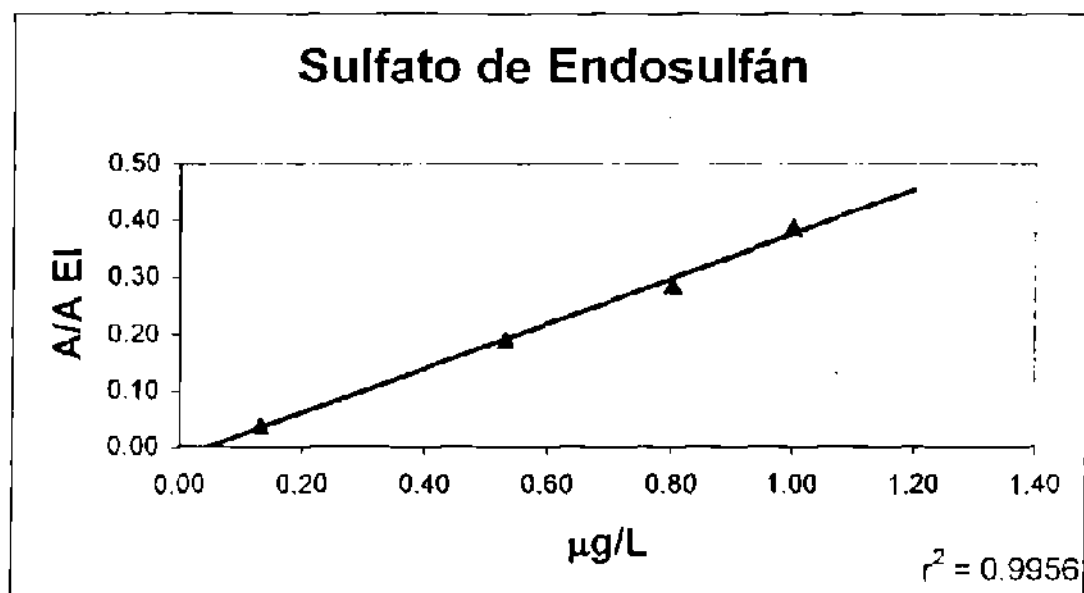


Figura 4.8. Rango lineal de trabajo obtenido para Sulfato de Endosulfán con el tratamiento de adición de metanol y MEFS.

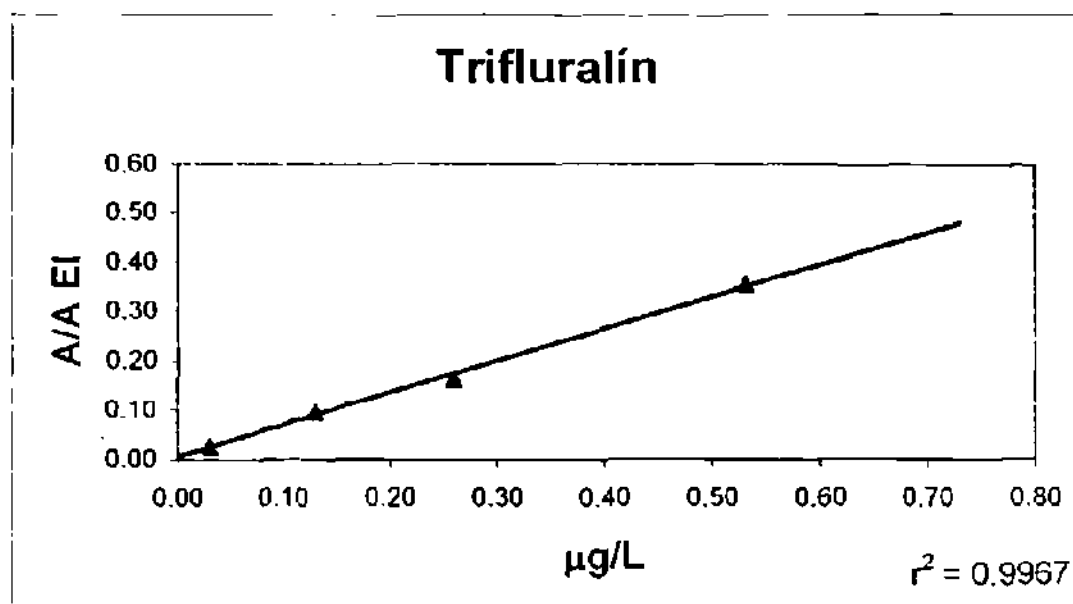


Figura 4.9. Rango lineal de trabajo obtenido para Trifluralín con el tratamiento de adición de metanol y MEFS.

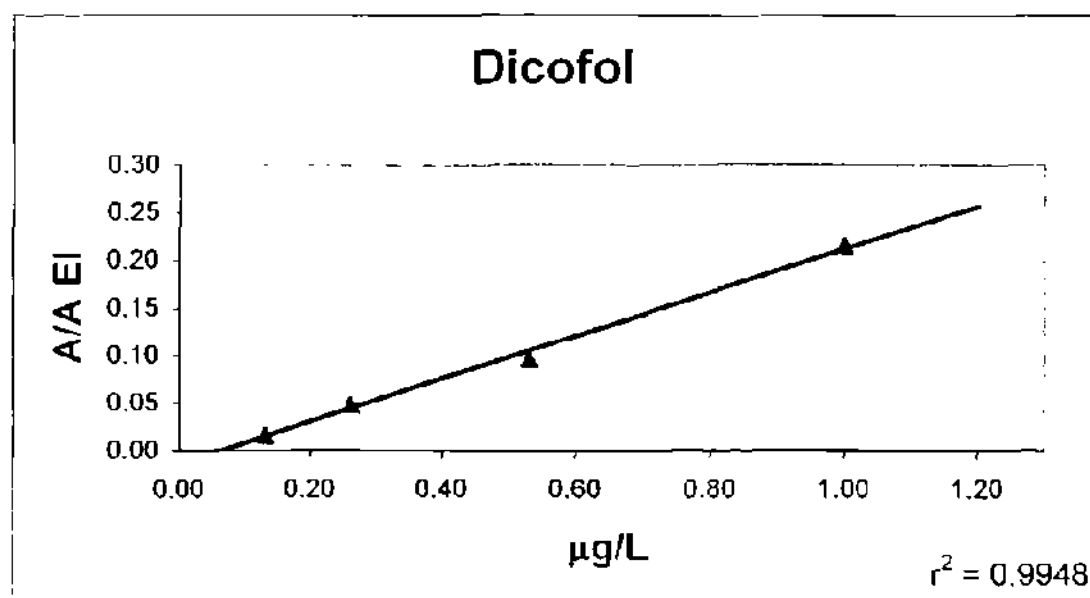


Figura 4.10. Rango lineal de trabajo obtenido para Dicofol con el tratamiento de adición de metanol y MEFS.

TABLA 4.10

Comparación estadística de los diferentes tratamientos de adición de modificadores en la MEFS, para el Clorotalonil.

	n	s	Promedio µg/L	Precisión (% CV)	% Recuperación	LDM µg/L
Testigo	7	-	-	-	-	-
Metanol	7	0.08	0.47	17	94	0.25
Met-Sal	7	0.04	0.37	11	77	0.14
ANOVA de un factor						
F					119.57	
Fc					3.98	
p<					0.0001	
Prueba de Tukey de multicomparación						
			Testigo/Metanol	Testigo/Met-Sal	Metanol/Met-Sal	
Diferencia de medias			0.472	0.385	0.087	
HSD*			0.090	0.085	0.090	
p			p< 0.0001	p< 0.0001	0.060	

* Diferencia honestamente significativa

TABLA 4.11

Comparación estadística de los diferentes tratamientos de adición de modificadores en la MEFS, para el Endosulfán I.

	n	s	Promedio µg/L	Precisión (% CV)	% Recuperación	LOM µg/L
Testigo	7	0.06	0.42	13	83	0.17
Metanol	7	0.02	0.47	5	94	0.08
Met-Sal	7	0.04	0.54	7	108	0.11
ANOVA de un factor						
F					1.555	
Fc					3.63	
p					0.2412	
Prueba de Tukey de multicomparación						
	Testigo/Metanol		Testigo/Met-sal		Metanol/Met-Sal	
Diferencia de medias	0.029		0.114		0.085	
HSD*	0.155		0.175		0.155	
p	0.880		0.246		0.359	

* Diferencia honestamente significativa

TABLA 4.12

Comparación estadística de los diferentes tratamientos de adición de modificadores en la MEFS, para el Endosulfán II.

	n	s	Promedio µg/L	Precisión (% CV)	% Recuperación	LDM µg/L
Testigo	7	0.03	0.22	12	45	0.08
Metanol	7	0.04	0.53	7	105	0.12
Met-Sal	7	0.04	0.48	8	96	0.12
ANOVA de un factor						
F					122.21	
Fc					3.98	
p<					0.0001	
Prueba de Tukey de multicomparación						
			Testigo/Metanol	Testigo/Met-sal	Metanol/Met-Sal	
Diferencia de medias			0.301	0.257	0.045	
HSD*			0.056	0.059	0.059	
p			p< 0.0001	p< 0.0001	0.148	

* Diferencia honestamente significativa

TABLA 4.13

Comparación estadística de los diferentes tratamientos de adición de modificadores en la MEFS, para el Sulfato de Endosulfán.

	n	s	Promedio µg/L	Precisión (% CV)	% Recuperación	LDM µg/L
Testigo	7	0.01	0.04	30	8	0.04
Metanol	7	0.03	0.56	6	111	0.10
Met-Sal	7	0.05	0.65	7	130	0.14
ANOVA de un factor						
F					422.46	
Fc					4.10	
p<					0.0001	
Prueba de Tukey de multicomparación						
			Testigo/Metanol	Testigo/Met-sal	Metanol/Met-Sal	
Diferencia de medias			0.513	0.610	0.097	
HSD*			0.059	0.063	0.059	
p			p< 0.0001	p< 0.0001	0.003	

* Diferencia honestamente significativa

Tabla 4.14

Comparación estadística de los diferentes tratamientos de adición de modificadores en la MEFS, para el Trifluralin.

	n	s	Promedio µg/L	Precisión (% CV)	% Recuperación	LDM µg/L
Testigo	7	0.08	0.43	18	86	0.28
Metanol	7	0.03	0.51	6	103	0.10
Met-Sal	7	0.08	0.48	16	97	0.24
ANOVA de un factor						
F					1.242	
Fc					3.98	
p					0.326	
Prueba de Tukey de multicomparación						
				Testigo/Metanol	Testigo/Met-sal	Metanol/Met-Sal
Diferencia de medias				0.050	0.054	0.003
HSD*				0.101	0.107	0.107
p				0.399	0.397	0.996

* Diferencia honestamente significativa

4.2.2.2 Resultados por parámetro

Las TABLAS 4.15, 4.16 y 4.17 muestran un resumen de los resultados para los parámetros de precisión, recuperación y LDM's respectivamente; para los plaguicidas Clorotalonil, Endosulfán I, Endosulfán II, Sulfato de Endosulfán, Trifluralin y Dicofol.

TABLA 4.15

Resultados obtenidos en los diferentes tratamientos de MEFS, para el parámetro de precisión.

PLAGUICIDA	Precisión (% CV)		
	TESTIGO	METANOL	METANOL-SAL
Clorotalonil	-	17	11
Endosulfán I	13	5	7
Endosulfán II	12	7	8
Sulfato de Endosulfán	30	6	7
Trifluralín	18	6	16
Dicofol*	-	14	-

* Evaluado solo para el tratamiento de adición de metanol

TABLA 4.16

Resultados obtenidos en los diferentes tratamientos de MEFS, para el parámetro % de recuperación.

PLAGUICIDA	TESTIGO	METANOL	METANOL-SAL
Clorotalonil	-	94	77
Endosulfán I	83	94	108
Endosulfán II	45	105	96
Sulfato de Endosulfán	8	111	130
Trifluralín	86	103	97
Dicofol*	-	74	-

* Evaluado solo para el tratamiento de adición de metanol

TABLA 4.17

Resultados obtenidos con la adición de modificadores en la MEFS, para el parámetro de LDM ($\mu\text{g/L}$).

PLAGUICIDA	TESTIGO	METANOL	METANOL-SAL
Clorotalonil	-	0.25	0.14
Endosulfán I	0.17	0.08	0.11
Endosulfán II	0.08	0.12	0.12
Sulfato de Endosulfán	0.08	0.10	0.14
Trifluralín	0.28	0.10	0.24
Dicofol*	-	0.16	-

* Evaluado solo para el tratamiento de adición de metanol

4.2.3 Comparación del método de MEFS con los métodos de referencia.

La comparación del método de MEFS con los métodos de referencia se realizó aplicando los criterios de demostración inicial de capacidad propuestos en el método EPA 508.1. Una evaluación estadística de los resultados fue llevada a cabo, practicando un análisis de varianza y la prueba de comparación de medias Tukey de acuerdo a lo descrito en la metodología. En primer término se muestran los resultados por plaguicida estudiado y enseguida por parámetro evaluado.

4.2.3.1 Resultados por plaguicida estudiado

El análisis estadístico de la comparación de MEFS con los métodos de referencia para los plaguicidas Clorotalonil, Endosulfán I, Endosulfán II, Sulfato de Endosulfán y Trifluralín, se muestran en las TABLAS 4.18, 4.19, 4.20, 4.21 y 4.22.

4.2.3.2 Resultados de parámetros evaluados

El resumen de los resultados para los parámetros de precisión, recuperación y LDM's en los plaguicidas antes citados incluyendo el Dicofol, se muestran en las TABLAS 4.23, 4.24 y 4.25 respectivamente.

TABLA 4.18

Análisis estadístico de la comparación de MEFS con los métodos de referencia, para el Clorotalonil.

	n	s	Promedio µg/L	Precisión (% CV)	% Recuperación	LDM µg/L
EFS	7	0.05	0.59	9	117	0.32
ELL	7	0.07	0.79	9	158	0.42
MEFS	7	0.05	0.47	11	94	0.26
ANOVA de un factor						
F					35.36	
Fc					3.63	
P					0.0001	
Prueba de Tukey de multicomparación						
				EFS/ELL	EFS/MEFS	ELL/MEFS
Diferencia de medias				0.204	0.115	0.320
HSD*				0.090	0.105	0.105
p				0.0001	0.030	0.0001

* Diferencia honestamente significativa

TABLA 4.19

Análisis estadístico de la comparación de MEFS con los métodos de referencia, para el Endosulfán I.

	n	s	Promedio µg/L	Precisión (% CV)	% Recuperación	LDM µg/L
EFS	7	0.06	0.32	19	64	0.37
ELL	7	0.03	0.38	9	76	0.22
MEFS	7	0.03	0.47	6	94	0.12
ANOVA de un factor						
F					17.15	
Fc					3.63	
P					0.0001	
Prueba de Tukey de multicomparación						
				EFS/ELL	EFS/MEFS	ELL/MEFS
Diferencia de medias				0.064	0.152	0.088
HSD*				0.061	0.067	0.067
p				0.040	0.0001	0.010

* Diferencia honestamente significativa

TABLA 4.20

Análisis estadístico de la comparación de MEFS con los métodos de referencia, para el Endosulfán II.

	n	s	Promedio µg/L	Precisión (% CV)	% Recuperación	LDM µg/L
EFS	7	0.09	0.34	25	69	0.53
ELL	7	0.04	0.39	9	77	0.21
MEFS	7	0.02	0.48	5	95	0.14
ANOVA de un factor						
F					14.59	
Fc					3.63	
P					0.00025	
Prueba de Tukey de multicomparación						
				EFS/ELL	EFS/MEFS	ELL/MEFS
Diferencia de medias				0.042	0.183	0.140
HSD*				0.082	0.090	0.090
p				0.398	0.0001	0.003

* Diferencia honestamente significativa

TABLA 4.21

Análisis estadístico de la comparación de MEFS con los métodos de referencia, para el Sulfato de Endosulfán.

	n	s	Promedio µg/L	Precisión (% CV)	% Recuperación	LDM µg/L
EFS	7	0.07	0.38	19	77	0.46
ELL	7	0.03	0.39	8	77	0.20
MEFS	7	0.03	0.54	6	108	0.16
ANOVA de un factor						
F					20.37	
Fc					3.63	
P					0.00004	
Prueba de Tukey de multicomparación						
				EFS/ELL	EFS/MEFS	ELL/MEFS
Diferencia de medias				0.002	0.171	0.169
HSD*				0.070	0.070	0.077
p				0.996	0.0001	0.0001

* Diferencia honestamente significativa

TABLA 4.22

Análisis estadístico de la comparación de MEFS con los métodos de referencia, para el Trifluralín.

	n	s	Promedio μg/L	Precisión (% CV)	% Recuperación	LDM μg/L
EFS	7	0.04	0.27	16	55	0.28
ELL	7	0.04	0.42	9	84	0.24
MEFS	7	0.03	0.47	7	94	0.14
ANOVA de un factor						
F					35.72	
Fc					3.63	
P					0.00001	
Prueba de Tukey de multicomparación						
				EFS/ELL	EFS/MEFS	ELL/MEFS
Diferencia de medias				0.148	0.206	0.059
HSD*				0.061	0.067	0.067
p				0.0001	0.0001	0.091

* Diferencia honestamente significativa

TABLA 4.23

Resultados de la demostración inicial de los métodos de referencia (ELL y EFS) y MEFS para el parámetro de precisión.

PLAGUICIDA	Precisión (% CV)		
	ELL	EFS	MEFS
Clorotalonil	9	9	11
Endosulfán I	9	19	6
Endosulfán II	9	25	5
Sulfato de Endosulfán	8	19	6
Trifluralín	9	16	7
cis-Permetrina*	-	17	-
trans-Permetrina*	-	23	-
Dicofol**	-	-	14

* No detectado bajo las condiciones experimentales de este trabajo

** Evaluado solo para MEFS

TABLA 4.24

Resultados de la demostración inicial de los métodos de referencia (ELL y EFS) y MEFS para el parámetro % de recuperación.

PLAGUICIDA	ELL	EFS	MEFS
Clorotalonil	158	117	94
Endosulfán I	76	64	94
Endosulfán II	77	69	95
Sulfato de Endosulfán	77	77	108
Trifluralín	84	55	94
cis-Permetrina*	-	85	-
trans-Permetrina*	-	55	-
Dicofol**	-	-	81

* No detectado bajo las condiciones experimentales de este trabajo

** Evaluado solo para MEFS

TABLA 4.25

Resultados de la demostración inicial de los métodos de referencia (ELL y EFS) y MEFS para el parámetro de LDM ($\mu\text{g/L}$).

PLAGUICIDA	ELL	EFS	MEFS
Clorotalonil	0.42	0.32	0.26
Endosulfán I	0.22	0.37	0.12
Endosulfán II	0.21	0.53	0.14
Sulfato de Endosulfán	0.20	0.46	0.16
Trifluralin	0.24	0.28	0.14
cis-Permetrina*	-	0.45	-
trans-Permetrina*	-	0.38	-
Dicofol**	-	-	0.17

* No detectado bajo las condiciones experimentales de este trabajo

** Evaluado solo para MEFS

4.3 Monitoreo de plaguicidas

Las TABLAS 4.26 y 4.27 muestran los resultados obtenidos en el monitoreo de plaguicidas tanto de las fuentes de abastecimiento de agua como de la red municipal de agua potable de Cd. Victoria, Tamaulipas.

TABLA 4.26

Resultados del monitoreo de las fuentes de abastecimiento de agua de Cd. Victoria, Tamps.

	Presa Vicente Guerrero	Manantiales La Peña
Detectados	Clorotalonil 0.3 µg/L	Ninguno
Trazas	Hexaclorobenceno Epóxido de Heptacloro alfa-Clordano Dieldrin 4,4'-DDE Endrin Aldehído	Ninguno

TABLA 4.27

Resultados del monitoreo de la red municipal de agua potable de Cd. Victoria,
Tam.

	Industrial	Villa Jardín	Agronomía	Centro	Tamatán
Detectados	Ninguno	Ninguno	Clorotalonil 0.35 µg/L	Ninguno	Ninguno
Trazas	Clorotalonil Epóxido de Heptacloro Dieldrin	Clorotalonil Dieldrin	Ninguno	Dieldrin	Ninguno

CAPITULO 5

DISCUSION

5.1 Metodología de Rastreo

5.1.1 Separación cromatográfica

La TABLA 4.2 muestra los valores de Resolución (R_s) obtenidos para cada compuesto estudiado por los tres métodos evaluados. En la figura 4.1a se observa la primera parte de un cromatograma generado bajo las condiciones del método 508.1 de la EPA (método A). En el cromatograma se puede observar falta de simetría en todos los picos, además de la sobre posición de los picos correspondientes al gama-HCH y el Pentacloronitrobenceno (Estándar Interno), resultando entre estos un valor de resolución (R_s) de 0.13. En la segunda parte de este cromatograma (figura 4.1b), además de la poca simetría en los picos, se hace evidente una separación incompleta entre los pares de

analitos Endosulfán I – alfa-Clordano ($R_s=0.16$), Dieldrin – 4,4'-DDE (0.10) y Sulfato de Endosulfán - 4,4'-DDT ($R_s=0.13$). En el resto de los compuestos se presentó en general una buena separación.

Dado que las condiciones cromatográficas probadas inicialmente no resultaron satisfactorias, principalmente por la interferencia entre el EI y el gama-HCH, se probó el método B. La simetría bajo estas condiciones mejoró notablemente; sin embargo la separación entre estos compuestos no mejoró mucho, de una R_s de 0.13 obtenida con el primer método paso a una R_s de 0.14 bajo las condiciones cromatográficas del segundo método (figura 4.2 a). Para el Endosulfán I y el alfa-Clordano la separación empeoró, los picos de ambos compuestos se traslaparon completamente. La resolución para el par Sulfato de Endosulfán – 4,4'-DDT también disminuyó bajando su R_s de 0.13 a 0.02, incluso el Endosulfán II y el 4,4'-DDD que con el método anterior se mostraron completamente separados, bajo estas nuevas condiciones resultaron sobrepuestos (figura 4.2 b). En general la resolución de todos los analitos con este método resultó ser menor comparada con el método EPA 508.1, TABLA 4.2.

Un tercer y último método cromatográfico (método C) fue probado. Las figuras 4.3 a y 4.3 b muestran la primera y segunda parte de un cromatograma generado bajo estas condiciones. La resolución de los picos con este método resultó ser mejor que con el segundo e igual o mejor respecto del primero,

excepto para Cloroneb, gama-HCH, Clorotalonil, Endosulfán I, alfa-Clordano, Dieldrin, 4,4'-DDE, 4,4'-DDT y cis-Permetrina de acuerdo con los valores de Rs mostrados en la TABLA 4.2. Sin embargo, lo más relevante fue, que se mejoró considerablemente la resolución entre el gama-HCH y el EI.

En las figuras 4.3 a y 4.3 b también se pueden observar marcados con una flecha, los plaguicidas organoclorados (excepto el Dicofol) que de acuerdo al resultado de las encuestas, son utilizados en la zona centro del estado de Tamaulipas.

En lo que respecta al Dicofol, este compuesto fue estudiado por separado posteriormente, ya que por motivos ajenos a esta investigación no se contó desde un principio con el estándar. La separación de este plaguicida se evaluó bajo las condiciones del método cromatográfico C, inyectando una mezcla empírica de una solución con los 27 analitos mostrados en las figuras antes mencionadas y una de Dicofol. Se pudo observar que este método puede lograr una buena separación de esta mezcla de 28 compuestos. La figura 4.4 muestra la parte del cromatograma, donde el Dicofol aparece después del Sulfato de Endosulfán y del 4,4'-DDT.

La TABLA 4.3 muestra los valores obtenidos para el parámetro de número de platos teóricos (N), donde se puede observar que los valores más altos corresponden al método C.

Tomando en cuenta todo lo anterior, se consideró apropiado establecer al método C como método cromatográfico de trabajo para el rastreo de los 28 plaguicidas evaluados.

5.1.2 Desarrollo del método de Microextracción en Fase Sólida

5.1.2.1 Validación de los tratamientos de MEFS

Los *Límites de Detección Instrumental y Límites de Cuantificación Instrumental* obtenidos en la validación de los tratamientos de MEFS para cada uno de los 28 plaguicidas citados anteriormente, se muestran en las TABLAS 4.4, 4.5 y 4.6. En ellas se puede observar que los valores más bajos de LDI, corresponden a los tratamientos de adición de metanol y metanol-sal, con valores de 0.02 µg/L, en ambos casos, para analitos como el Epóxido de Heptacloro y DCPA con la adición de metanol y gama-HCH y Epóxido de Heptacloro con la adición de metanol-sal. Así mismo los menores LCI también correspondieron a los tratamientos donde se adicionó modificador, para los compuestos DCPA, Epóxido de Heptacloro y 4,4'-DDT en el caso de la adición de metanol (0.04 µg/L) y el gama-HCH para la adición de metanol-sal (0.03 µg/L).

Cabe señalar que los compuestos Cloroneb, Propaclor, cis-Permetrina y trans-Permetrina, no fueron detectados con ninguno de los tratamientos

probados, en el rango de calibración experimentado en este trabajo ($0.03 \mu\text{g/L}$ – $1.0 \mu\text{g/L}$) y así mismo el beta-HCH y gama-HCH no se detectaron con el tratamiento testigo; esto indica que sus LDI se encuentran por arriba de $1.0 \mu\text{g/L}$.

Para la cis-Permetrina y la trans-Permetrina, posteriormente se probó un rango de calibración más alto, de 1 a $20 \mu\text{g/L}$, utilizando solamente adición de metanol. No hubo linealidad bajo las condiciones de este experimento, sin embargo, se pudo establecer que la mínima concentración detectada para ambos compuestos fue de $4 \mu\text{g/L}$, valor que se consideró como LDI.

En el tratamiento de adición de metanol-sal no se observó linealidad para el Dieldrin.

De manera similar a las Permetrinas, el Dicofol fue evaluado en un experimento por separado utilizando el tratamiento de adición de metanol. Se probó un rango de concentración en los estándares de calibración de $0.03 \mu\text{g/L}$ a $1.0 \mu\text{g/L}$ y se obtuvo un LDI de $0.1 \mu\text{g/L}$ y un LCI de $0.17 \mu\text{g/L}$.

Los rangos lineales de trabajo determinados para cada analito, con los tratamientos testigo, adición de metanol y metanol-sal se muestran en las TABLAS 4.7, 4.8 y 4.9 respectivamente. En estas tablas se puede observar en el tratamiento testigo, que en 9 de 21 analitos detectados se alcanzó el

rango lineal de trabajo más amplio, de 0.03 µg/L a 1.0 µg/L; así mismo en el tratamiento con metanol, en 6 de 24 analitos se alcanza este mismo rango lineal de trabajo. En lo que respecta al tratamiento de adición metanol-sal, el rango antes citado se alcanza solo en 3 de 23 analitos detectados bajo estas condiciones. Esto se puede deber a que la adición de sal disminuye la extracción en algunos POC's, de acuerdo a lo encontrados por algunos investigadores en experimentos similares (Aguilar *et al*, 1998).

Las figuras 4.5, 4.6, 4.7, 4.8, 4.9 y 4.10 muestran las graficas de calibración, para el rango lineal de trabajo obtenidas con el tratamiento de adición de metanol, para los plaguicidas organoclorados de uso regional. Las gráficas para el resto de los compuestos se incluyen en el Anexo B. Para el tratamiento testigo y el de adición de metanol-sal, las graficas se presentan en los anexos A y C respectivamente.

5.1.2.2 Demostración inicial de capacidad de los tratamientos de MEFS

La presentación y discusión de los resultados a partir de este punto se centrará únicamente en los plaguicidas organoclorados detectados como expendidos y utilizados en la zona centro de Tamaulipas (TABLA 4.1).

Como se describió en la metodología, la demostración inicial de capacidad se realizó utilizando los criterios establecidas en el método EPA 508.1. Se practicó un análisis estadístico para determinar diferencias entre los

tratamientos y se aplicó la prueba de comparación múltiple de Tukey para cada uno de los plaguicidas. Los resultados se muestran y discuten a continuación.

5.1.2.2.1 Resultados por plaguicida

Clorotalonil. El análisis estadístico de los tratamientos, para el Clorotalonil, muestra una diferencia del testigo con respecto a los otros dos tratamientos. Esto debido a que con el tratamiento testigo no fue detectado este plaguicida. Por lo que respecta a la comparación entre la adición de metanol y metanol-sal no se encontraron diferencias estadísticamente significantes, TABLA 4.10.

Algunos autores señalan que en muestras acuosas la adición de sal mejora la recuperación del clorotalonil considerablemente (Lambropoulou *et al*, 2000; Chen *et al*, 2000), sin embargo otros citan lo contrario (Salleh *et al*, 2000).

La adición de solvente en general se ha reportado como desfavorable en muestras acuosas, disminuyendo la cantidad de analitos extraídos (Alpendurada, 2000). Sin embargo, en el presente estudio la adición de metanol favoreció notablemente la extracción del Clorotalonil. Así mismo la combinación de metanol-sal, mejora la precisión respecto de la simple adición de metanol.

Endosulfán I. Aunque para el Endosulfán I no existe diferencia estadística entre los tratamientos (TABLA 4.11), se puede observar que la adición de metanol y metanol-sal mejora la precisión.

López-Blanco *et al* (2002) durante el proceso de optimización de un método de MEFS para la determinación de Endosulfán I y II en agua, determinaron que no existen diferencias entre adicionar o no NaCl durante la extracción, lo cual coincide con nuestros resultados. Por otro lado se ha reportado que en matrices como lixiviados y miel, la adición de sal favorece la extracción de estos mismos compuestos (Brás *et al*, 2000; Jiménez *et al*, 1998).

Endosulfán II. Para Endosulfán II, el testigo debido a su baja recuperación (45 %) resultó estadísticamente diferente a los otros dos tratamientos, mientras que entre la adición de metanol y metanol-sal no se demostró diferencia significativa, TABLA 4.12.

Sulfato de Endosulfán. De acuerdo con la prueba de Tukey se detectaron diferencias ($p < 0.05$) entre todos los tratamientos (TABLA 4.13). La diferencia del testigo con los otros dos tratamientos puede ser explicada por la baja recuperación (8 %) obtenida con este. Este hecho demostró que la adición de modificadores resultó favorable en la extracción de este analito. Aunque algunos autores como Gonçalves y Alpendurada (2002) al evaluar en particular la adición de sal en la MEFS de POC's en agua, no encontraron diferencias en

la eficiencia de la extracción de Sulfato de Endosulfán, al añadir o no este modificador.

Para los tratamientos de adición de metanol y metanol-sal se observó una diferencia de 29% entre las recuperaciones de ambos, misma que fue detectada estadísticamente. Es importante resaltar que los valores de recuperación obtenidos con estos tratamientos, se encuentran dentro del rango establecido en los criterios de demostración inicial del método, sin embargo, en el caso del tratamiento de adición metanol-sal dicho valor corresponde al límite alto del rango antes citado, por lo que la recuperación con la adición de metanol se considera más aceptable.

Trifluralín. Estadísticamente para el trifluralin no se detectaron diferencias entre los tratamientos. La recuperación para todos fue satisfactoria mostrándose valores dentro de los límites establecidos en los criterios de demostración inicial del método. Sin embargo es notorio que la mejor precisión, correspondió al tratamiento de adición de metanol, TABLA 4.14.

5.1.2.2.2 Resultados por parámetro

Resumiendo los resultados de los seis plaguicidas en discusión, para el parámetro de precisión (TABLA 4.15) se pudo apreciar que los valores más bajos de % de CV, que indica la mejor precisión correspondió al tratamiento de adición de metanol, para los analitos Endosulfán I (5 %), Sulfato de Endosulfán

(6 %) y Trifluralín (6 %). Por el contrario la menor precisión se observó con el tratamiento testigo para los plaguicidas Sulfato de Endosulfán (30 %) y Trifluralín (18 %).

Algunos autores citan la adición de modificadores (cloruro de sodio y solventes orgánicos) como una práctica que mejora la extracción, en el análisis de plaguicidas (Beltrán, 2000). El uso del cloruro de sodio esta reportado en la determinación de plaguicidas organofosforados y organoclorados tanto en muestras acuosas como en otras matrices (Aguilar et al, 1998; Jiménez et al, 1998). El empleo de solventes orgánicos, aún no esta bien documentado, incluso se reporta que en muestras acuosas se tiende a disminuir la cantidad de analito extraída, aunque en muestras sólidas y sedimentos incrementa la difusión de los analitos de la muestra a la fibra (Alpendurada, 2000).

En cuanto a la recuperación, la adición de metanol y metanol-sal, resultó notoriamente benéfica ya que para todos los analitos en cuestión, los valores obtenidos se encontraron dentro de los criterios de demostración inicial de capacidad del método (70% - 130%). Es importante señalar que para la adición de metanol, tales valores se acercan más al valor central (100 %) de este rango, hecho que resulta satisfactorio y ventajoso para este tratamiento. En contraste, la recuperación de analitos en el tratamiento testigo, solo fue satisfactoria para Endosulfán I y Trifluralín. Como ya se mencionó

anteriormente, el Clorotalonil no fue detectado en el tratamiento testigo, TABLA 4.16.

Los LDM's más bajos obtenidos en los diferentes tratamientos correspondieron a los plaguicidas Endosulfán II y Sulfato de Endosulfán para el tratamiento testigo y Endosulfán I en el tratamiento de adición de metanol con un valor de 0.08 µg/L. Sin embargo, cabe señalar que este parámetro se puede ver influenciado por la recuperación; ya que el cálculo de éste resulta del producto de un factor estadístico y la desviación estándar de las concentraciones del analito, detectadas en la solución sintética. Debido a esto los LDM's para Endosulfán II y Sulfato de Endosulfán en el tratamiento testigo pueden no ser fidedignos debido a la baja recuperación (45 y 8 % respectivamente) obtenida en ellos. De esta manera si no se toman en cuenta los compuestos antes mencionados, el LDM más bajo correspondería al Endosulfán I (0.08 µg/L) con el tratamiento de adición de metanol, TABLA 4.17.

5.1.2.2.3 Elección de método

De manera general para los POC's de uso regional, con la adición de metanol:

- Se mejoró la precisión en todos, con excepción del Clorotalonil.
- Se obtuvieron recuperaciones aceptables en todos los compuestos, en particular se mejoró notoriamente la recuperación del Clorotalonil, Endosulfan II y Sulfato de Endosulfan.

- Se lograron LDM satisfactorios para la mayoría de estos plaguicidas.

Este tratamiento se eligió como método de trabajo para la realización del monitoreo.

5.1.3 Comparación del método de MEFS con los métodos de referencia.

La comparación del método de MEFS con los métodos de referencia se realizó aplicando los criterios de demostración inicial de capacidad propuestos en el método EPA 508.1. Una evaluación estadística de los resultados fue llevada a cabo, se practicó un análisis de varianza y la prueba de comparación de medias Tukey de acuerdo a lo descrito en la metodología. A continuación se discutirá lo observado en primer término por plaguicida estudiado y enseguida por parámetro evaluado.

5.1.3.1 Resultados por plaguicida estudiado

Clorotalonil. Diferencias significativas ($p < 0.05$) entre todos los métodos de extracción, fueron detectadas al aplicar un análisis de varianza y la prueba de comparación múltiple de Tukey, para este plaguicida. Para este compuesto cabe resaltar que el valor de la recuperación en la MEFS, se acerca más al valor central (100 %) del rango establecido en los criterios de demostración

inicial de capacidad, lo que hace este valor más aceptable. Así mismo el LDM fue mejor en este método respecto de los de referencia. TABLA 4.18.

Endosulfán I. El análisis estadístico de este plaguicida muestra diferencias significativas entre los diferentes métodos de extracción. La MEFS resultó superior en todos parámetros comparado con la ELL y EFS. TABLA 4.19.

Endosulfán II. De acuerdo a la prueba de Tukey, el método MEFS resultó diferente de EFS y ELL ($p < 0.05$); así mismo los mejores valores de precisión, recuperación y LDM correspondieron a la MEFS, para este compuesto. TABLA 4.20.

Sulfato de Endosulfán. La comparación múltiple de Tukey detectó diferencias significativas ($p < 0.05$) entre la MEFS y los métodos de referencia, donde una vez más la MEFS resultó ser superior en todos los parámetros evaluados. TABLA 4.21.

Trifluralín. La prueba de multicomparación de Tukey mostró diferencias significativas entre la EFS y la MEFS ($p < 0.05$), donde la mejor precisión, el mejor LDM y la mejor recuperación correspondió a este último. En el caso de la ELL y MEFS a pesar de que no se encontraron diferencias significativas, la MEFS resultó con una mejor precisión y un mejor LDM. TABLA 4.22

5.1.3.2 Resultados de parámetros evaluados

La evaluación de la precisión resultó satisfactoria (% CV menores del 30%), en general tanto como para los métodos de referencia (ELL Y EFS), como para el de MEFS. Sin embargo con la MEFS se alcanzó la mejor precisión, con coeficientes de variación en un rango del 5 % al 11 %, TABLA 4.23.

En el caso del parámetro de recuperación, el método de MEFS desarrollado, también resultó mejor que los métodos de referencia. Debido a que para algunos analitos las recuperaciones obtenidas estuvieron fuera del rango establecido en los criterios de demostración inicial de capacidad del método (70% a 130%), como el Clorotalonil en la ELL y Endosulfán I, Endosulfán II y Trifluralín para la EFS, mientras que para la MEFS todos resultaron dentro del rango citado, TABLA 4.24.

LDM. Los resultados de la determinación de LDM mostraron que con la MEFS se lograron los valores más bajos para este parámetro, oscilando estos entre 0.12 µg/L y 0.26 µg/L. Límites de detección más altos fueron encontrados para los métodos de referencia, la ELL de 0.20 µg/L a 0.42 µg/L y la EFS de 0.28 µg/L a 53 µg/L, TABLA 4.25.

Como se pudo observar con los resultados obtenidos, el método de MEFS, superó en todos los parámetros a los métodos de referencia, en cada

uno de los plaguicidas evaluados (excepto las Permetrinas); Por lo que éste se considera apropiado como método de rastreo para los POC's de uso regional.

5.2 Monitoreo de plaguicidas

Durante el monitoreo de POC's en las principales fuentes de abastecimiento de agua de Cd. Victoria, Tamps. se detectó Clorotalonil en el agua proveniente de la presa Vicente Guerrero, en una concentración de 0.3 µg/L. Otros compuestos como Hexaclorobenceno, Epóxido de Heptacloro, alfa-clordano, Dieldrin, 4,4'-DDE y Endrin Aldehído, fueron encontrados a nivel de trazas. Dicha presa destaca dentro de la cuenca del río Soto la Marina, por ser el vaso colector de esta y el embalse de mayor capacidad de almacenaje (5 283 000 000 m³). Se encuentra ubicada a 54 Km. al noroeste de Cd. Victoria, tiene entre sus usos principales además del abastecimiento de agua para la población de Cd. Victoria, la irrigación de aproximadamente 42 000 hectáreas (INEGI, 1990).

En las muestras correspondientes a los Manantiales "La Peñita" no se encontró ningún plaguicida, TABLA 4.26.

En lo que respecta al monitoreo de la red municipal de agua potable, en el punto de muestreo Agronomía se detectó Clorotalonil en una concentración de 0.35 µg/L. En el punto de muestreo Industrial se encontraron trazas de Clorotalonil, Epóxido de Heptacloro y Dieldrin; así mismo en el punto Villa Jardín se detectaron trazas de Clorotalonil y Dieldrin y en la zona centro Dieldrin, TABLA 4.27.

La TABLA 5.1 muestra un resumen de todos los plaguicidas detectados en el monitoreo de las principales fuentes de abastecimiento de agua y red municipal de agua potable de Cd. Victoria Tamaulipas, además de los respectivos LDM y LDI para el método de MEFS, LDM para la ELL y concentraciones máximas permisibles de acuerdo con la NOM-041 y la USEPA (2002), así como valores guía emitidos por la OMS o bien valores guía calculados (VGC) de acuerdo con la metodología establecida en la Guía para la Calidad del Agua Potable de la OMS (1995). En dicha tabla se puede observar que la concentración de Clorotalonil no rebasa la concentración del valor guía calculado de acuerdo con los lineamientos de la OMS.

TABLA 5.1

Concentraciones máximas permisibles y valores guía reportados en la literatura oficial, para los plaguicidas encontrados.

PLAGUICIDA	LDM MEFS µg/L	LDI µg/L	LDM ELL	Concentración* µg/L	NOM- 041 µg/L	EPA	OMS µg/L	VGC** µg/L
Clorotalonil	0.26	0.10	0.42	0.35	-	-	-	45
Hexaclorobenceno	0.20	0.04	0.25	Tz***	0.01	1	1	-
Ep. de Heptacloro	0.14	0.02	0.22	Tz	0.03	0.2	0.03	-
alfa-clordano	0.19	0.06	0.31	Tz	0.3	2	0.2	-
Dieldrin	0.36	0.03	0.35	Tz	0.03	-	0.03	-
4,4'-DDE	0.13	0.04	0.26	Tz	1	-	2	-
Endrin Aldehído	0.17	0.03	0.32	Tz	-	2	-	-

* Concentración encontrada durante el monitoreo

** Valor Guía Calculado

*** Concentración inferior al LDM pero superior al LDI

5.3 Análisis de riesgo

5.3.1 Identificación del peligro.

En base al resultado del monitoreo de plaguicidas realizado durante el desarrollo de la presente investigación, se cuantificó Clorotalonil en concentraciones de 0.3 µg/L y 0.35 µg/L, lo que hace una concentración

promedio de 0.325 µg/L para este compuesto. Sin embargo los plaguicidas Hexaclorobenceno, Epóxido de Heptacloro, alfa-Clordano, Dieldrin, 4,4'-DDE y Endrín Aldehído se encontraron a nivel de trazas (concentración inferior al LDM y superior al LDI).

5.3.2 Evaluación de la exposición.

En este estudio se consideró a la población en general expuesta al Clorotalonil por vía oral a través del agua distribuida por la red municipal. Además, también se consideró que las otras vías de exposición no contribuyen significativamente a la exposición de los habitantes de Cd. Victoria al Clorotalonil.

5.3.3 Evaluación de la dosis-respuesta.

A continuación se cita información toxicológica relacionada con los plaguicidas encontrados en la etapa de Identificación del peligro.

Clorotalonil. El Clorotalonil de acuerdo a la clasificación carcinogénica del IARC (International Agency for Research on Cancer), se encuentra ubicado en el grupo 3. Lo que significa que no existe suficiente evidencia que demuestre carcinogenicidad en humanos para este compuesto. Sin embargo la administración de Clorotalonil en la dieta produce adenomas y adenocarcinomas en ratas (OHS, 2001).

En cuanto a los efectos sistémicos, la exposición aguda a este plaguicida provoca sedación, seguida de un incremento de la debilidad y posteriormente la muerte en animales. Por otro lado en un estudio de alimentación crónica al nivel del 1 %, las ratas eventualmente desarrollan ataxia, taquipnea, epistaxis, dermatitis, hematuria, hiperactividad, sangrado vaginal y orina amarillo brillante. También aparecieron masas nodulares progresaron a abscesos y en algunos animales desarrollaron tumores renales. Otros efectos reportados incluyen cambios en el riñón con hipertrofia, dilatación, vacuolación citoplasmática e hiperplasia de las células del epitelio de los túbulos y riñones granulares, café verdosos engrosados y alargados. Irregularidades en el hígado, tiroides y estómago también han sido reportadas. Los resultados de efectos reproductivos a tres generaciones incluyen la supresión del desarrollo en las crías y patologías del tracto gastrointestinal y riñón. (OHS, 2001).

Dieldrín. Este compuesto pertenece al grupo 3 de acuerdo a la clasificación del IARC. La evidencia de carcinogenicidad en humanos para el

Dieldrin es inadecuada, estudios epidemiológicos realizados en trabajadores expuestos ocupacionalmente no permiten hacer ninguna conclusión respecto a la existencia de un incremento de riesgo de desarrollar. Sin embargo, en un estudio realizado por 13 años en trabajadores expuestos a Aldrin, Dieldrin y Endrin se observó un incremento de la mortalidad por cáncer de esófago, recto e hígado en un pequeño número de trabajadores. En el caso de animales la evidencia se considera limitada. El Dieldrin ha sido evaluado administrado vía oral en ratones, ratas, truchas, perros y monos. En ratones este produjo neoplasmas de hígado benignos y malignos. En ratas no se observó efecto cancerígeno usando diversas razas de estas. En perros y monos el estudio resultó inadecuado, mientras que en truchas se incrementó la incidencia de tumores de hígado (IARC, 1987).

Clordano y Heptacloro. Estos compuestos están estructuralmente relacionados; el producto grado técnico de cada uno contiene aproximadamente del 10 al 20% del otro compuesto. El Clordano es principalmente metabolizado a Oxiclordano y en menor proporción puede ser declorinado y transformarse a heptacloro. El heptacloro es biotransformado en Epóxido de Heptacloro y después de reacciones de declorinación se transforma en compuestos hidroxilados, los cuales son excretados principalmente como glucoronidos. Estos compuestos son posibles carcinógenos en humanos, perteneciendo al grupo 2B de acuerdo a la clasificación del IARC, ya que la evidencia de

carcinogenicidad en humanos es inadecuada, mientras que en animales esta se considera suficiente.

Diferentes estudios de cohorte y de casos control han sido realizados para evaluar la mortalidad y el riesgo de cáncer relacionado a la exposición de Clordano y Heptacloro. Los resultados revelan un ligero incremento en la proporción de mortalidad en algunos tipos de cáncer, particularmente en cáncer de pulmón en trabajadores con exposición ocupacional a estos compuestos. Así mismo algunos estudios de caso han mostrado un incremento en el riesgo de Linfoma de No Hodgkin, leucemia y sarcoma de tejido suave. Sin embargo, todos estos estudios no son concluyentes, por lo que se considera que en humanos la evidencia es inadecuada para señalar como carcinógenos al Clordano y el Heptacloro (IARC, 2001).

En animales se han hecho pruebas de carcinogenicidad con Clordano, Clordano grado técnico, Heptacloro, Heptacloro grado técnico, Epóxido de Heptacloro y mezcla de Heptacloro y Epóxido de heptacloro, administrando vía oral en varias cadenas de ratones y ratas. En los estudios en ratón se observó un incremento en la incidencia de neoplasma hepatocelular incluyendo carcinoma, tanto en hembras como machos. En ratas se vio incrementada la incidencia de adenomas de células tiroideo foliculares y carcinomas en un estudio con Clordano y Heptacloro grado técnico. Un tercer estudio en ratas con Clordano grado técnico incremento la incidencia de adenomas de hígado en

machos. En estudios de promoción-iniciación en ratones, la administración de Clordano o Heptacloro después de N-nitrosodietilamina incremento la incidencia de tumores hepatocelulares. Con todos estos estudios se considero que en animales la evidencia es suficiente para referir carcinogenicidad en el Clordano y el Heptacloro.

El Clordano y el Heptacloro son tóxicos para la reproducción y el desarrollo en ratones, ratas y minks. La exposición pre y postnatal a Clordano afecta el desarrollo del sistema inmune en roedores (IARC, 2001).

DDE. El 4,4'-DDE es un metabolito del DDT, este último es clasificado por el IARC dentro del grupo 2B, considerándose como posible carcinógeno en humanos.

Los datos epidemiológicos sobre el riesgo de cáncer en humanos relacionado con la exposición a DDT, solamente es sugestiva. Si embargo en animales la carcinogenicidad ha sido probada adecuadamente por administración oral de este compuesto en ratones, ratas y hámsteres y por administración subcutánea en ratones. En ratones se reportó la producción de células tumorales en hígado, incluyendo carcinomas en animales de ambos sexos y hepatoblastos en hembras, así como el incremento en la incidencia de carcinomas de pulmón y de linfomas malignos. Con la administración subcutánea, se observó una mayor incidencia de tumores de hígado. En ratas

la incidencia de tumores de hígado aumentó, mientras que en hámsteres los adenomas adrenocorticales se incrementaron.

El 4,4'-DDE ha sido probado para carcinogenicidad por administración oral en ratones y hámsteres, observándose una alta incidencia de tumores de hígado. En otros estudios se ha visto que este compuesto induce una débil aberración cromosomal en cultivo de células de roedor y causa mutación en células de mamíferos e insectos (IARC, 1991).

Hexaclorobenceno. El Hexaclorobenceno es considerado como posible carcinógeno en humanos, perteneciendo al grupo 2B de acuerdo a la clasificación del IARC. No existen reportes de asociación directa entre este plaguicida y el cáncer en humanos. Sin embargo estudios de administración oral en ratones y hámsteres, produjeron en ratones células tumorales de hígado y en hámsteres hepatomas, hemangioendoteliomas de hígado y adenomas de tiroides (IARC, 1987).

5.3.4 Caracterización del riesgo.

Para realizar la caracterización del riesgo fue necesario calcular el valor guía (VG) correspondiente al Clorotalonil, usando los lineamientos de la OMS

(1995) debido a que la concentración máxima permisible no está establecida en la normatividad oficial. Los cálculos se muestran a continuación:

$$IDT = 1.5 \text{ mg/kg/día} / 10,000 = 1.5 \times 10^{-4}$$

$$VG = (1.5 \times 10^{-4} \text{ mg/kg/día})(60 \text{ kg})(10) / 2 \text{ L} = 0.045 \text{ mg/L} = 45 \mu\text{g/L}$$

Para calcular la IDT se tomó en cuenta el NSENO (1.5 mg/kg/día) obtenido a partir de un experimento en ratas alimentadas por 13 semanas con Clorotalonil observándose vacuolación de las células del epitelio tubular renal (USEPA, 1996). Además de un factor de incertidumbre (10,000) que resulta de multiplicar el valor máximo de cada factor de incertidumbre individual correspondiente cada uno a una fuente de incertidumbre (sección 3.5.4).

Utilizando la ecuación 10 (sección 3.8) descrita en la metodología se calculó el índice de peligro (sistémico), IP, para los plaguicidas encontrados durante el monitoreo. Es importante señalar que para los compuestos detectados a nivel de trazas (Hexaclorobenceno, Epóxido de Heptacloro, alfa-Clordano, Dieldrin, 4,4'-DDE y Endrin Aldehído) se decidió tomar como valor de concentración el LDI, ya que no se pudieron cuantificar por haber presentado una respuesta inferior a la del LDM. Los cálculos se muestran a continuación:

$$\begin{aligned}
 IP = & (0.33 \mu\text{g/L} / 45 \mu\text{g/L}) + (0.04 \mu\text{g/L} / 1 \mu\text{g/L}) + (0.02 \mu\text{g/L} / 0.2 \mu\text{g/L}) + \\
 & (0.06 \mu\text{g/L} / 2 \mu\text{g/L}) + (0.03 \mu\text{g/L} / 0.03 \mu\text{g/L}) + (0.04 \mu\text{g/L} / 2 \mu\text{g/L}) + (0.03 \mu\text{g/L} / 2 \mu\text{g/L}) = 1.21
 \end{aligned}$$

De acuerdo con la USEPA (1989) si un IP es superior a la unidad, se considera que existe un riesgo potencial a la salud para la población expuesta a un determinado xenobiótico o grupo de xenobióticos. Por lo tanto, la presencia de los compuestos citados anteriormente, en las fuentes de abastecimiento de agua y en la red municipal de agua potable de Cd. Victoria Tamaulipas, implica un riesgo potencial a la salud para la población de este asentamiento humano.

CAPITULO 6

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

6.1 Conclusiones

- 1) De acuerdo con los resultados obtenidos en el análisis de riesgo, el valor del Índice de Peligro Sistémico sobrepasó el parámetro de referencia, establecido en los criterios de la metodología utilizada para este fin (USEPA, 1989); por lo que se aceptó la hipótesis nula concluyendo que la presencia de plaguicidas organoclorados en el agua potable de Cd. Victoria, Tamaulipas implica un riesgo potencial para la salud de sus habitantes.
- 2) Se logró elaborar un listado de plaguicidas utilizados en la zona centro de Tamaulipas.

- 3) Se desarrolló una metodología para el monitoreo de plaguicidas organoclorados de uso regional en agua, por MEFS-Cromatografía de Gases, que puede ser usada como método de rutina.
- 4) Se logró establecer condiciones cromatográficas apropiadas para la separación de 28 plaguicidas organoclorados.
- 5) El método de MEFS-Cromatografía de gases desarrollado resultó más eficiente que los métodos de referencia.
- 6) Se estableció la presencia de los plaguicidas Clorotalonil Hexaclorobenceno, Epóxido de Heptacloro, alfa-Clordano, Dieldrín, 4,4'-DDE y Endrin Aldehído en las fuentes de abastecimiento de agua y la red municipal de agua potable de Cd. Victoria, Tamps.
- 7) El nivel de Clorotalonil detectado en las fuentes de abastecimiento de agua y la red municipal de agua potable de Cd. Victoria, Tamps., no excede el valor guía para este pesticida.
- 8) Los plaguicidas Hexaclorobenceno, Epóxido de Heptacloro, alfa-Clordano, Dieldrín, 4,4'-DDE y Endrin Aldehído se encontraron a nivel de trazas (concentración inferior al LDM y superior al LDI).

6.2 Recomendaciones

Se recomienda modificar el método de MEFS, utilizando un volumen de muestra mayor con la finalidad de bajar los LDM y poder determinar los plaguicidas a los niveles requeridos por la normatividad oficial.

BIBLIOGRAFIA

- Aguilar C., Peñalver S., Pocurull E., Borrul F. and R.M. Marcé. 1998. Solid-Phase Microextraction and Gas Chromatography with Mass Spectrometric Detection for the Determination of Pesticides in Aqueous Samples. *Journal of Chromatography A*, (795) 105-115.
- Aguilar C. Peñalver S., Pocurull E., Ferre J., Borrul F. and R.M. Marcé. 1999. Optimization of Solid-Phase Microextraction Conditions Using a Response Surface Methodology to Determine Organochlorine Pesticides in Water by Gas Chromatography and Electron-Capture Detection. *Journal of Chromatography A*, (844) 425-432.
- Albanis T. A., Hela D. G., Sakellarides T. M. and I. K. Konstantinou. 1998. Monitoring of Pesticides Residues and their Metabolites in Surface and Underground Waters of Imathia (N. Greece) by means of Solid-Phase Extraction Disk and Gas Chromatography. *Journal of Chromatography A*, (823) 59-71.
- Alpendurada M.F. 2000. Solid-Phase Microextraction: a Promising technique for Sample Preparation in Environmental Analysis. *Journal of Chromatography A*, (889) 3-14.
- Al-Saleh I.A. 1994. Pesticides: a Review Article. *Journal of Environmental Pathology, Toxicology and Oncology*, 13 (3) 151-161.
- Arthur C. and J. Pawliszyn. 1990. Solid-Phase Microextraction with Thermal Desorption Using Fused Silica Optical Fibers. *Analytical Chemistry*, (62) 2145-2148.
- Baird C. 2001. Química Ambiental. Editorial Reverté S. A. España. 622 pp.
- Battaglin W.A. and D.A. Goolsby. 1997. Statistical Modeling of Agricultural Chemical Occurrence in Midwestern Rivers. *Journal of Contaminant Hydrology*, (196) 1.
- Belardi R.P. and J.B. Pawliszyn. 1989. The Application of Chemically Modified Fused Silica Fibers in the Extraction of Organics from Water Matrix Samples and Their Rapid Transfer to Capillary Columns. *Water Pollution Research Journal of Canada*, 24 (1) 179-191.
- Beltran J., Lopez F.J. and F. Hernandez. 2000. Solid-Phase Microextraction in Pesticide Residue Analysis. *Journal of Chromatography A*, (885) 389-404.

- Bigar J. W. and J. N. Seiber. 1987. Fate of Pesticides in the Environment. University of California. Division of Agriculture and Natural Resources. U.S.A. 157 pp.
- Blain P.G. 1990. Aspects of Pesticide Toxicology. Adverse Drug Reactions and Acute Poisoning Reviews, 9 (1) 37-68.
- Bouaid A., Ramos L., Gonzalez M. J., Fernandez P. and C. Camara. 2001. Solid-Phase Microextraction Method for the Determination of Atrazine and Four Organophosphorus in Soil Samples by Gas Chromatography. *Journal Chromatography A*, (939) 13-21.
- Brás I., Santos L. and A. Alves. 2000. Monitoring Organochlorine Pesticides from Landfill Leaches by Gas Chromatography-Electron-Capture Detection After Solid-Phase Microextraction. *Journal of Chromatography A*, (891) 305-311.
- Cantelli-Forti G., Paolini M. and P. Hrelia. 1993. Multiple End Point Procedure to Evaluate Risk from Pesticides. *Environmental Health Perspectives*, 101 (3) 15-20.
- Castro R., Natera R., García M. and C. García. 2002. Optimisation of Headspace Solid-Phase Microextraction for Analysis of Aromatic Compounds in Vinegar. *Journal of Chromatography A*, (953) 7-15.
- Chen S., Su Y. and J. Jen. 2000. Determination of Aqueous Chlorothalonil with Solid-Phase Microextraction and Chromatography. *Journal of Chromatography A*, (896) 105-110.
- Christian G. D. 1994. Analytical Chemistry. Fifth Edition. John Wiley and Sons, Inc. U.S.A. 812 pp.
- CICOPLAFEST. 2002. Catálogo de Plaguicidas. Volumen 1. Comisión Intersecretarial para el Control del Proceso y Uso de Plaguicidas, Fertilizantes y Sustancias Tóxicas. México D.F.
- Colunga L.Y. 2001. Validación de un Método Analítico para la Determinación de Contaminantes Orgánicos Volátiles en Agua por Cromatografía de Gases. Tesis Facultad de Medicina, Universidad Autónoma de Nuevo León.
- Correia M., Delerue-Matos C. and A. Alves. 2000. Multi-Residue Methodology for Pesticide Screening in Wines. *Journal Chromatography A*, (889) 59-67.
- DeBruin L., Josephy D. and J. Pawliszyn. 1998. Solid-Phase Microextraction of Monocyclic Aromatic Amines from Biological Fluids. *Analytical Chemistry*, 70 (9) 1986-1992.

- EPA. 1997. California Environmental Protection Agency. Department of Pesticide Regulation, Sacramento, CA.
- EPA. 2001. Environmental Protection Agency. Office of Pesticide Programs. United States.
- Eurachem. 1998. Eurachem Guide. First Edition. The Fitness for Purpose of Analytical Methods. United Kingdom.
- EXTOXNET. 1993. Extension Toxicology Network. Toxicology Information Briefs. Oregon State University.
- Fernandez-Alba A. R., Agüera A., Contreras M., Peñuela G., Ferrer I. and D. Barceló. 1998. Comparison of Various Sample Handling and Analytical Procedures for Monitoring of Pesticides and Metabolites in Ground Waters. *Journal of Chromatography A*, (823) 35-47.
- Ferrari R., Nilsson T., Arena R., Arlati P., Bartolucci G., Basla R., Cioni F., Del Carlo G., Dellavedova P., Fattore E., Fungi M., Grote C., Guidotti M., Morgillo S., Müller L. and M. Volante. 1998. Inter-Laboratory Validation of Solid-Phase Microextraction for Determination of Triazine Herbicides and Their Degradation Products at ng/l Level in Water Samples. *Journal of Chromatography A*, (795) 371-376.
- García A.M. Benavides F.G., Fletcher T. and E. Orts. 1998. Paternal Exposure to Pesticides and Congenital Malformations. *Scandinavian Journal of Work, Environment and Health*, 24 (6) 473-480.
- Garmouma M., Blanchard M., Chesterikoff A., Ansart P. and M. Chevreuil. 1997. Seasonal Transport of Herbicides (Triazines and Phenylureas) in Small Stream Draining an Agricultural Basin: Melarchez (France). *Water Research*, (31) 1489.
- Gary G. L., Hook L., Gregory G. L., Kimm L., Hall T. T., Philip P. A. and A. Smith. 2002. Solid-Phase Microextraction (SPME) for Rapid Field Sampling and Analysis by Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC-MS). *Trends in Analytical Chemistry*, 21 (8) 534-543.
- Gerecke A.C., Tixier C., Bartels T., Schwarzenbach R.P. and S.R. Müller. 2001. Determination of Phenylureas Herbicides in Natural Waters at Concentrations Below 1 ng L⁻¹ Using Solid-Phase Extraction, derivation, and Solid-Phase Microextraction-Gas Chromatography-Mass Spectrometry. *Journal of Chromatography A*, (930) 9-19.
- Gimeno R.A., Altelaar A.F., Marcé R.M. and F. Borrul. 2002. Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Polycyclic Aromatic Sulfur Heterocycles by High-Performance Liquid Chromatography with

Fluorescence and Atmospheric Pressure Chemical Ionization Mass Spectrometry Detection in Seawater and Sediment Samples. *Journal of Chromatography A*, (958) 141-148.

Giraldo F., Cataño C., Morales G., López C. y E. Galeano. 2002. Determinación de Azadirachtina por Cromatografía Líquida de Alta Eficiencia (HPCL) en Semillas de Arbol de Neem (A. indica) Cultivadas en Colombia. *Vitae, Revista de la Facultad de Química Farmacéutica*, 9 (1) 59-63.

Gonçalves C. and M. F. Alpendurada. 2002. Multiresidue Method for Simultaneous Determination of four Groups of Pesticides in Ground Waters, Using Solid-Phase Microextraction-Gas Chromatography with Electron-Capture and Thermionic Specific Detection. *Journal of Chromatography A*, (968) 177-190.

Gorecki T. and J. Pawliszyn. 1997. Effect of the Volume on Quantitative Analysis by Solid-Phase Microextraction. Part 1. Teorical Considerations. *Analyst*, (122) 1079-1086.

Gorecki T., Mindrup R. and J. Pawliszyn. 1996. Pesticides by Solid-Phase Microextraction. Results of a Round Robin Test. *Analyst*, (121) 1381-1386.

Graffy E.A. 1998. Low-Level Detection of Pesticide so what? *Journal of Soil and Water Conservation*, 53 (1) 11-12.

Grote C. and J. Pawliszyn. 1997. Solid-Phase Microextraction for the Analysis of Human Breath. *Analytical Chemistry*, 69 (4) 587-596.

Haib J., Hofer I. and J. Renaud. 2003. Analysis of Multiple Pesticides Residues in Tobacco Using Pressurized Liquid Extraction, Automated Solid-Phase Extraction Clean-Up and Gas Chromatography Tandem Spectrometry. *Journal of Chromatography A*, (1020) 173-187.

Heyer L., Tchownowou P.B. and A.A. Abdelghani. 1998. Evaluación de Técnicas de Extracción de Compuestos Organoclorados en Tejidos Biológicos. XIII Congreso Nacional de Química Analítica. Campeche, Campeche.

IARC. 2001. International Agency for Research on Cancer. Clordano y Heptacloro. (79) 411.

IARC. 1987. International Agency for Research on Cancer. Dieldrin. (Suplement 7) 196.

IARC. 1991. International Agency for Research on Cancer. DDT. (53) 179.

IARC. 1987. International Agency for Research on Cancer. Hexaclorobenceno. (Suplement 7) 219.

- INEGI. 1990. Síntesis Geográfica del Estado de Tamaulipas (Anexo Cartográfico). Instituto Nacional de Estadística Geografía e Informática.
- INEGI. 1999. Anuario Estadístico del Estado de Tamaulipas. Instituto Nacional de Estadística Geografía e Informática.
- Ingelse B.A., van Dam R.C., Vreeken R.J. Mol H.G. and O.M. Steijger. 2001. Determination of Polar Organophosphorous Pesticides in Aqueous Samples by Direct Injection using Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry. *Journal of Chromatography A*, (918) 67-78.
- Jimenez J.J., Bernal J.L., del Nozal M.J., Martín A.L. and A.L. Mayorga. 1998. Solid-Phase Microextraction Applied to the Analysis of Pesticide Residues in Honey Using Gas Chromatography with Electron-Capture Detection. *Journal of Chromatography A*, (829) 269-277.
- Kataoka H., Lord H. and J. Pawliszyn. 2000. Applications of Solid-Phase Microextraction in Food Analysis. *Journal of Chromatography A*, (880) 35-62.
- Khrolenko M., Dzygiel P. and P. Wieczorek. 2002. Combination of Supported Liquid Membrane and Solid-Phase Extraction for Samples Pretreatment of triazine Herbicides in Juice Prior to Capillary Electrophoresis Determination. *Journal of Chromatography A*, (975) 219-227.
- Lacassie E., Dreyfuss M.F., Daguet J.L. Vignaud M., Marquet P. and G. Lachâtre. 1998. Multiresidue Determination of Pesticides in Apples and Pears by Gas Chromatography-Mass Spectrometry. *Journal of Chromatography A*, (805) 319-326.
- Lagana A., Bacaloni A., De Leva I., Faberi A., Fago G. and A. Marino. 2004. Analytical Methodologies for Determining the Occurrence of Endocrine Disrupting Chemical in Sewage Treatment Plants and Natural Waters. *Analytica Chimica Acta*, 501 (1) 79-88.
- Lambropoulou D.A., Konstantinou I.K. and T.A. Albanis. 2000. Determination of Fungicides in Natural Waters Using Solid-Phase Microextraction and Gas Chromatography Coupled with Electron-Capture and Mass Spectrometric Detection. *Journal of Chromatography A*, (893) 143-156.
- Lasheras A.M., Múzquiz J.L., Ruiz I., Omad M.P. y C. Ortega. 1999. Estudio de la Calidad de las Aguas del Río Aragón. Caracterización de Aguas, Sedimentos y Peces. *ANALES Sis San Navarra*, 22 (1) 245-251.
- Lee M., Lee R., Lin Y., Chen C. and B. Hwang. 1998. Gas-Phase Postderivatization Following Solid-Phase Microextraction for Determining Acidic Herbicides in Water. *Analytical Chemistry*, 70 (9) 1963-1968.

- Lentza-Rizos Ch., Avramides E.J. and E. Visi. 2001. Determination of Residues of Endosulfan and Five Pyrethroid Insecticides in Virgin Olive Oil Using Chromatography with Electron-Capture Detection. *Journal of Chromatography A*, (921) 297-304.
- Liao H.H. and U.S. Tim. 1997. An Interactive Modeling Environment for Non-Point Source Pollution Control. *Journal of the American Water Resource*, (33) 591.
- Liu Y., Lee M. L., Hageman K. J., Yang Y. and S. B. Hawthorne. 1997. Solid-Phase Microextraction of PAH's from Aqueous Samples Using Fibers Coated with HPLC Chemically Bonded Silica Stationary Phases. *Analytical Chemistry*, 69 (24) 5001-5005.
- Llompart M., Li K. and M. Fingas. 1998. Solid-Phase Microextraction and Headspace Solid-Phase Microextraction for Determination of Polychlorinated Biphenyls in Water Samples. *Analytical Chemistry*, 70 (13) 2510-2515.
- Lopez F. J., Pitarch E., Egea S., Beltran J. and F Hernandez. 2001. Gas Chromatographic Determination of Organochlorine and Organophosphorus Pesticides in Human Fluids Using Solid-Phase Microextraction. *Analytica Chimica Acta*, 433 (2) 217-226.
- López-Blanco M.C., Rebordea-Rodríguez B., Cancho-Grande B. and J. Simal-Gándara. 2002. Optimization of Solid-Phase Extraction and Solid-Phase Microextraction for the Determination of alfa and beta Endosulfan in Water by Gas Chromatography-Electron-Capture Detection. *Journal of Chromatography A*, (976) 293-299.
- Mata E.G. 1997. Una Nueva Era en el Descubrimiento de Medicamentos. *Ciencia Hoy*, 7 (40)
- Metcalf R. L. and W. H. Luckmann. 1990. Introducción al Manejo de Plagas de Insectos. Primera Edición. Editorial Limusa, S. A. de C. V. México, D. F. 710 pp.
- Mun M. D. and S. J. Gruber. 1997. The Relationship between Land Use and Organochlorine Compounds in Streambed Sediment and Fish in Central Columbia Plateau, Washington and Idaho, USA. *Environmental Toxicology and Chemistry*, (16) 1877.
- Nilsson T., Baglio D., Galdo-Miguez I., Ogaard J. and S. Facchetti. 1998. Derivatisation / Solid-Phase Microextraction Followed by Gas Chromatography-Mass Spectrometry for Analysis of Phenoxy Acid Herbicides in Aqueous Samples. *Journal of Chromatography A*, (826) 211-216.

- NOM-041. Norma Oficial Mexicana NOM-041-SSA1-1993, Bienes y Servicios. Agua Purificada Envasada. Especificaciones Sanitarias.
- NOM-127. Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994: Salud Ambiental. Agua para Uso y Consumo Humano. Límites Permisibles de Calidad y Tratamientos a que debe Someterse el Agua para su Potabilización.
- Nozal M. J., Bernal J. L., Jiménez J. J., González M. J. and M. Higes. 2002. Extraction of Thymol, Eucalyptol, Mentol, and Camphor Residues from Honey and Beeswax Determination by Gas Chromatography with Flame Ionization Detection. *Journal of Chromatography A*, (954) 207-215.
- Núñez O., Moyano E. and M.T. Galceran. 2002. Solid-Phase Extraction and Sample Stacking-Capillary Electrophoresis for Determination of Quaternary Ammonium Herbicides in Drinking Water. *Journal of Chromatography A*, (946) 275-282.
- Obenshain K.R., Metcalf M.C., Abdelghani A.A., Regens J.L., Hodges D.G. and C.M. Swalm. 1997. Spatial Analysis of Herbicide Decay Rates in Louisiana. *Environmental Monitoring and Assessment*, (48) 307.
- OHS. 2001. Occupational Health and Safety Data Base. Chlorothalonil. Material Safety Data Sheet.
- OMS. 1995. Guía para la Calidad del Agua Potable. Segunda Edición. Organización Mundial de la Salud. España. 195 pp.
- Ortega-Ceseña J., Espinosa-Torres F. and L. López-Carrillo. 1994. Health Risk Control for Organophosphate Pesticides in Mexico: Challenges Under the Free Trade Treaty. *Salud Pública de México*, 36 (6) 624-632.
- Peñalver A., Pocurull E., Borrull F. and R. M. Marcé. 1999. Trends in Solid-Phase Microextraction for Determining Organic Pollutants in Environmental Samples. *Trends in Analytical Chemistry*, 18 (8) 557-568.
- Peñalver A., Pocurull E., Borrull F. and R. M. Marcé. 2001. Comparison of Different Fibers for the Solid-Phase Microextraction of Phthalate Esters from Water. *Journal Chromatography A*, (922) 377-384.
- Pereira W.E., Domagalski J.L., Hostettler F.D., Brown L.R. and J.B. Rapp. 1996. Occurrence and Accumulation of Pesticides and Organic Contaminants in River Sediment, Water and Clam Tissues from the San Joaquin River and Tributaries, California. *Environmental Toxicology and Chemistry*, (15) 172.

- Perrone J. and C.A. Madramootoo. 1997. Use of AGNPS for Watershed Modeling in Quebec. *Transactions of the American Society of Agricultural Engineers*, (40) 1349.
- Pozo O., Pitarch E., Sancho J.V. and F. Hernandez. 2001. Determination of the Herbicide 4-chloro-2-methylphenoxyacetic and his main metabolite, 4-chloro-2-methylphenyl in water and Soil by Liquid Chromatography-Electrospray Tandem Mass Spectrometry. *Journal of Chromatography A*, (923) 75-85.
- PPP-48. 1999. Pesticides and Human Health Risk Assessment Policies, Processes, and Procedures. Purdue Pesticide Program, Purdue University Cooperative Extension Service.
- Prosen H. and L. Zupancic-Kralj. 1998. Use of Solid-Phase Microextraction in Analysis of Pesticides in Soil. *Acta Chimica of Slovenia*, 45 (1) 1-17.
- Rial O., Yagüe C., Cancho B. and J. Simal. 2002. Solid-Phase Microextraction Gas Chromatographic-Mass Spectrometric Method for Determination of Fungicides Cyprodinil and Fludioxonil in White Wines. *Journal of Chromatography A*, (942) 41-52.
- Ridal J., Fox M.E., Sullivan C.A., Maguire R.J., Mazumder A. and D.R. Lean. 1997. Evaluation of Automated Extraction of Organochlorine Contaminants from Freshwater. *Analytical Chemistry*, (69) 711-717.
- Rodricks J.V. 1994. Calculated Risks. Cambridge University Press. Great Britain. 256 pp.
- Rodriguez A. 2002. Propuesta de una Metodología Analítica para la Extracción y Determinación Cuantitativa por Cromatografía de Gases Capilar de Etoxiquin en una Muestra de Uso Veterinario. Departamento de Química Analítica. UNAM. <http://www.depa.pquim.unam.mx/>.
- Sabik H., Jeannot R. and B. Rondeau. 2000. Multiresidue Methods Using Solid-Phase Extraction Techniques for Monitoring Priority Pesticides, Including Triazines and Degradation Products, in Ground and Surface Waters. *Journal of Chromatography A*, (885) 217-236.
- Sakuma S., Kobayashi K., Tayama T. and H. Yokoyama. 1996. Formation of Sweet Flavor Compounds During Fermentation. *American Society of Brewing Chemists*, 54 (1) 37-40.
- Salleh S.H., Saito Y. and K. Jinno. 2000. An Approach to Solventless Sample Preparation Procedure for Pesticides Analysis Using Solid Phase Microextracction/Supercritical Fluid Extraction Technique. *Analytica Chimica Acta*, (418) 69-77.

- Senseman S.A., Lavy T.L. and T.C. Daniel. 1997. Monitoring Groundwater for Pesticides at Selected Mixing/Loading in Arkansas. *Environmental Science and Technology*, (31) 283.
- Simplicio A. L. and L. Vilas. 1999. Validation of a Solid-Phase Microextraction Method for the Determination of Organophosphorus Pesticides in Fruits and Fruit Juice. *Journal of Chromatography A*, (833) 35-42.
- Soesilo J.A. and S.R. Wilson. 1997. Site Remediation Planning and Management. Lewis Publishers. United States of America. 409 pp.
- Solomon G.M. and L. Motts. 1997. Trouble on the Farm: Growing Up with Pesticides in Agricultural Communities. Natural Resources Defense Council. www.nrdc.org/health/kids/farm/spinst.asp.
- Thompson T.S., Noot D.K. Calvert J. and S.F. Pernat. 2003. Determination of Lincomycin and Tylosin in Honey Using Solid-Phase Extraction and Chromatography-Atmospheric Pressure Chemical Ionization Mass Spectrometry. *Journal of Chromatography A*, (1020) 241-250.
- USEPA. 1989. Risk Assessment Guidance for Superfund Volume I Human Health Evaluation Manual (Part A). EPA/540/1-89/002. United States Environmental Protection Agency. Office Emergency and Remedial Response. Washington, D.C.
- USEPA. 1995. Methods for the Determination of Organic Compounds in Drinking Water. Supplement III. EPA/600/R-95/131. United States Environmental Protection Agency. Office of Research and Development. Washington, D.C.
- USEPA. 1997. Monitoring Guidance for Determining the Effectiveness of Nonpoint Source Controls. EPA-841/B-96-004. U.S. Environmental Protection Agency. Office of Water, Washington, D.C.
- USEPA. 2002. United States Environmental Protection Agency. Office of Groundwater and Drinking Water. National Primary Drinking Water Standards. <http://www.epa.gov/safewater/mcl.html>.
- USEPA. 2003. United States Environmental Protection Agency. Integrated Risk Information System. <http://www.epa.gov/iris/subst/0143.htm>.
- Valcárcel M. y H. Gómez. 1990. Técnicas Analíticas de Separación. Editorial Reverté, S. A. España. 778 pp.
- van Dijk H. and R. Guicherit. 1999. Atmospheric Dispersion of Current-Use Pesticides: A Review of the Evidence from Monitoring Studies. *Water, Air, and Soil Pollution*, 115 (1) 21-70.

- Volante M., Pontello M., Valoti L., Cattaneo M., Bianchi M. and L. Colzani. 2000. Application of Solid-Phase Microextraction (SPME) to the Analysis of Pesticide Residues in Vegetables. *Pest Management Science (Pesticide Science)*, 56 (7) 618-636.
- Wang Y. 1997. Sample Preparation / Concentration for Trace Analysis in GC/MS. Thesis of the Faculty of the Virginia Polytechnic Institute and State University.

APENCICE A

**GRAFICAS DEL RANGO LINEAL DE TRABAJO OBTENIDAS PARA CADA
PLAGUICIDA EVALUADO CON EL METODO TESTIGO Y MEFS**

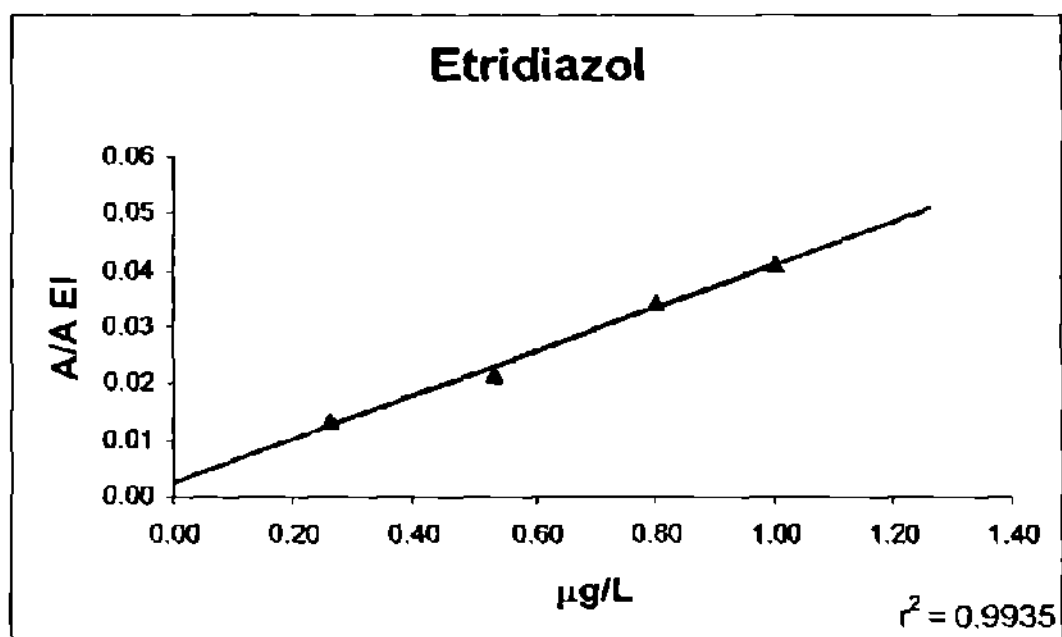


Figura A1. Rango lineal de trabajo obtenido para Etridiazol con el tratamiento testigo y MEFS.

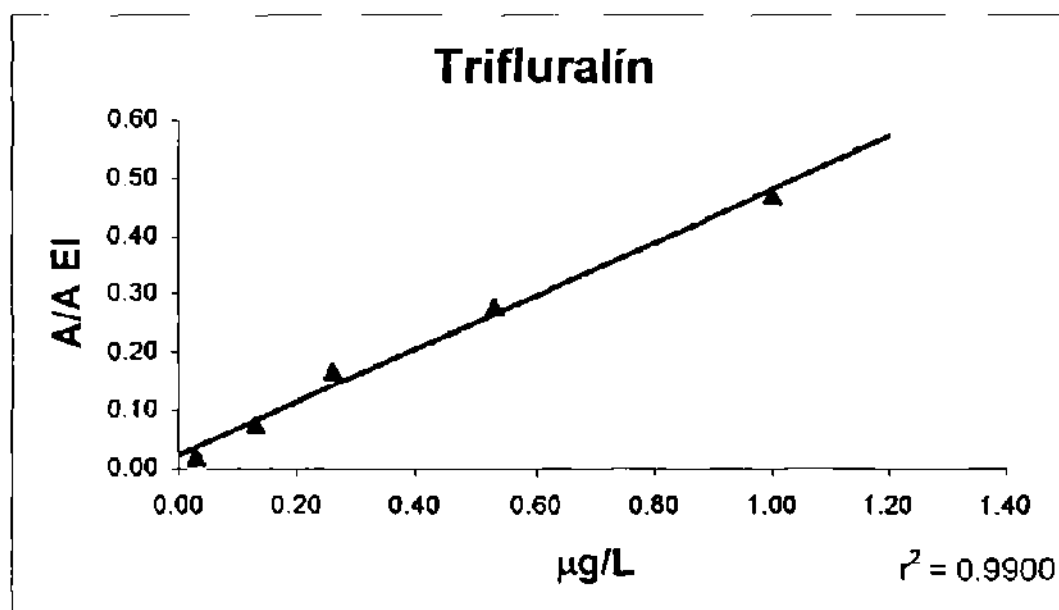


Figura A2. Rango lineal de trabajo obtenido para Trifluralín con el tratamiento testigo y MEFS.

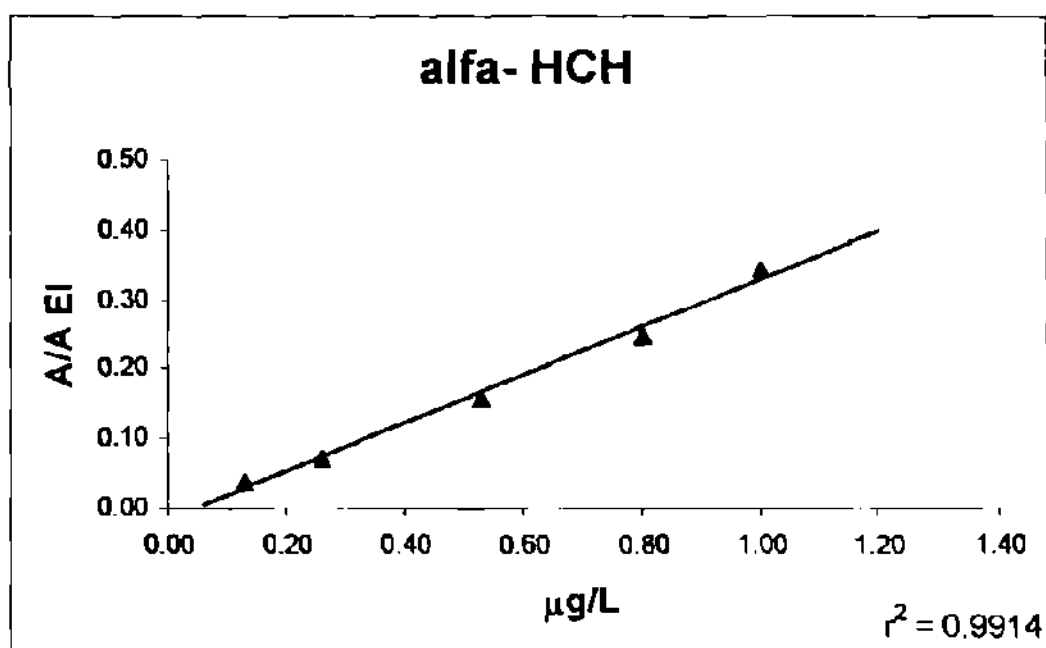


Figura A3. Rango lineal de trabajo obtenido para alfa-HCH con el tratamiento testigo y MEFS.

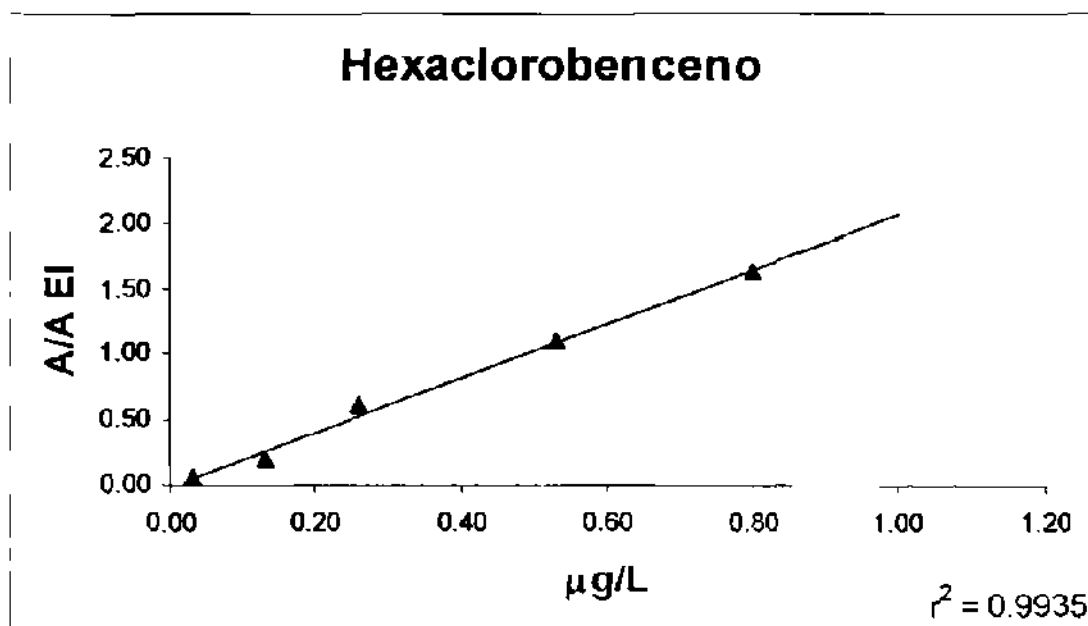


Figura A4. Rango lineal de trabajo obtenido para Hexaclorobenceno con el tratamiento testigo y MEFS.

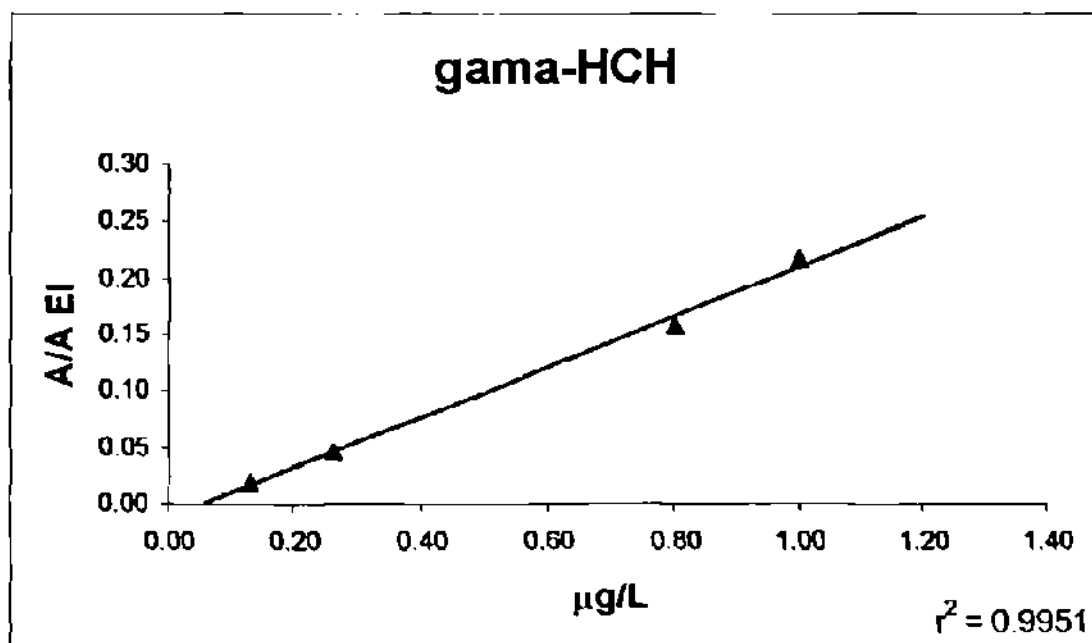


Figura A5. Rango lineal de trabajo obtenido para gama-HCH con el tratamiento testigo y MEFS.

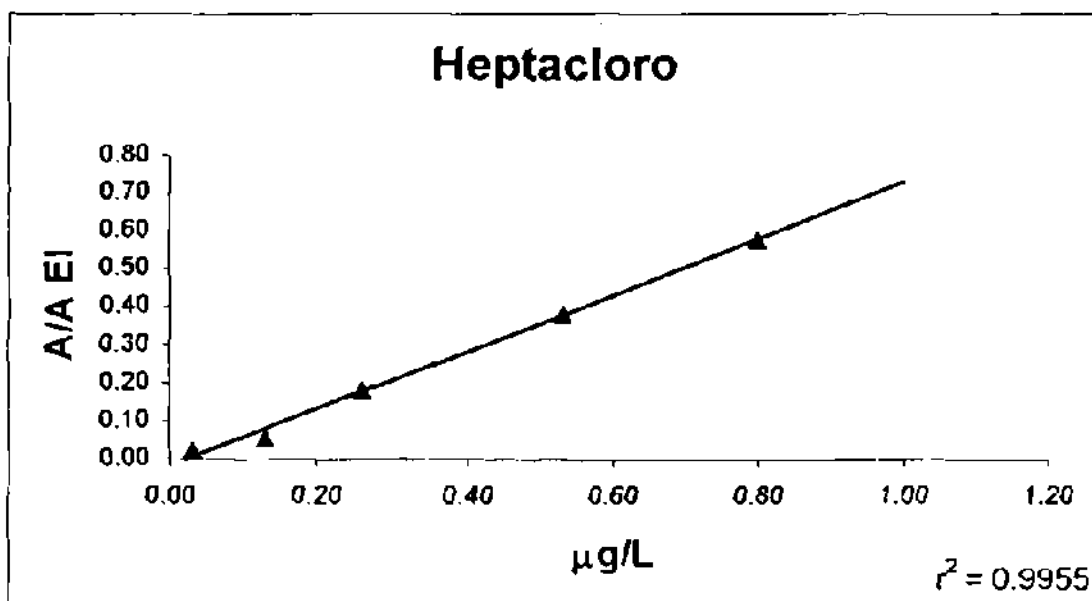


Figura A6. Rango lineal de trabajo obtenido para Heptacloro con el tratamiento testigo y MEFS.

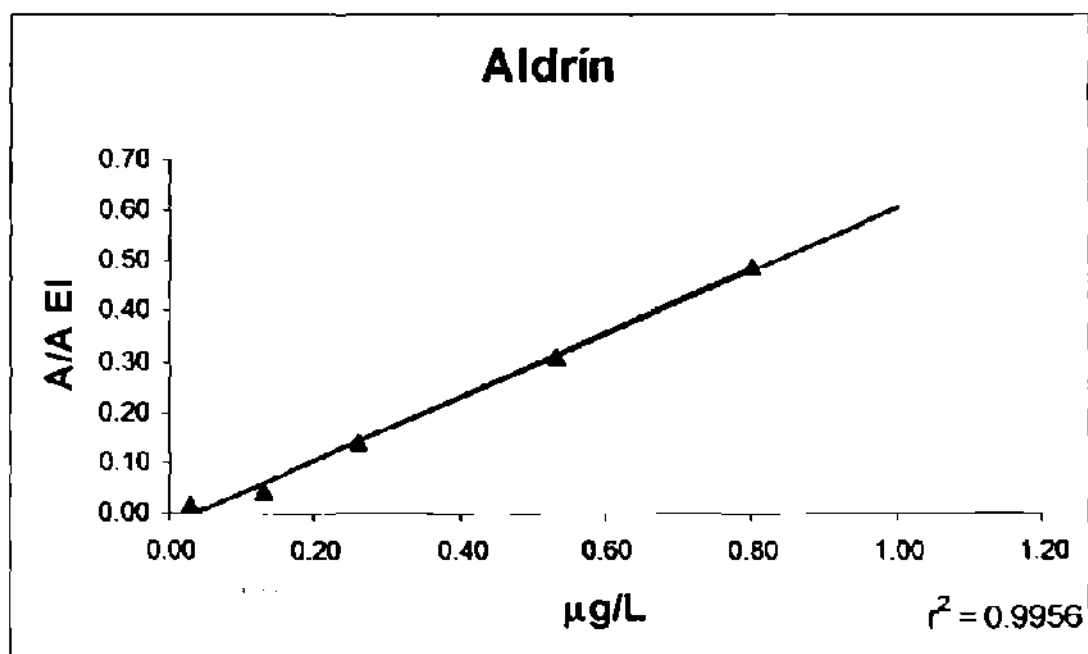


Figura A7. Rango lineal de trabajo obtenido para Aldrín con el tratamiento testigo y MEFS.

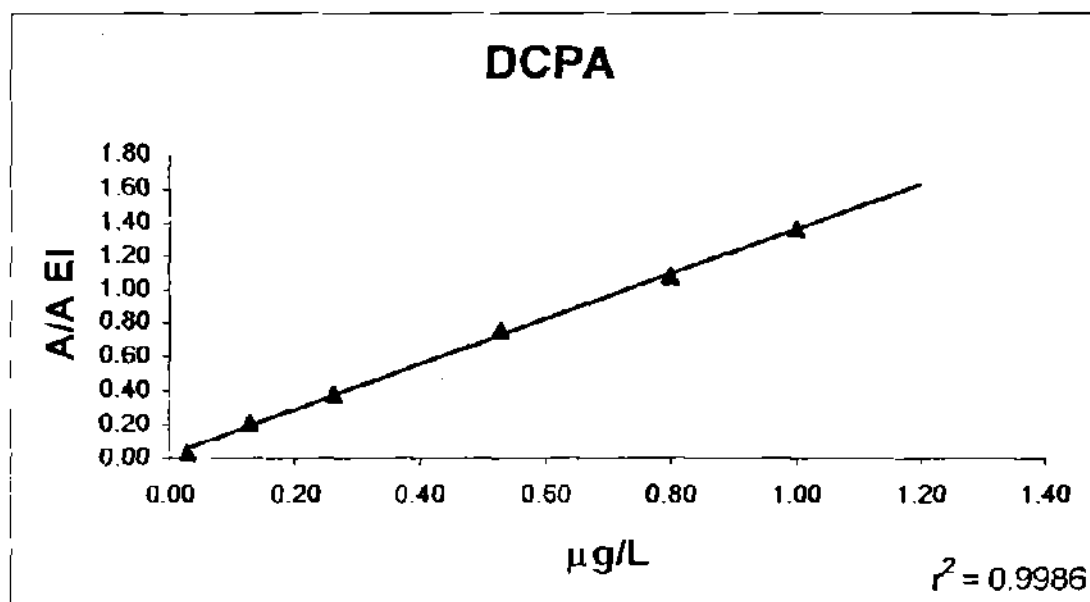


Figura A8. Rango lineal de trabajo obtenido para DCPA con el tratamiento testigo y MEFS.

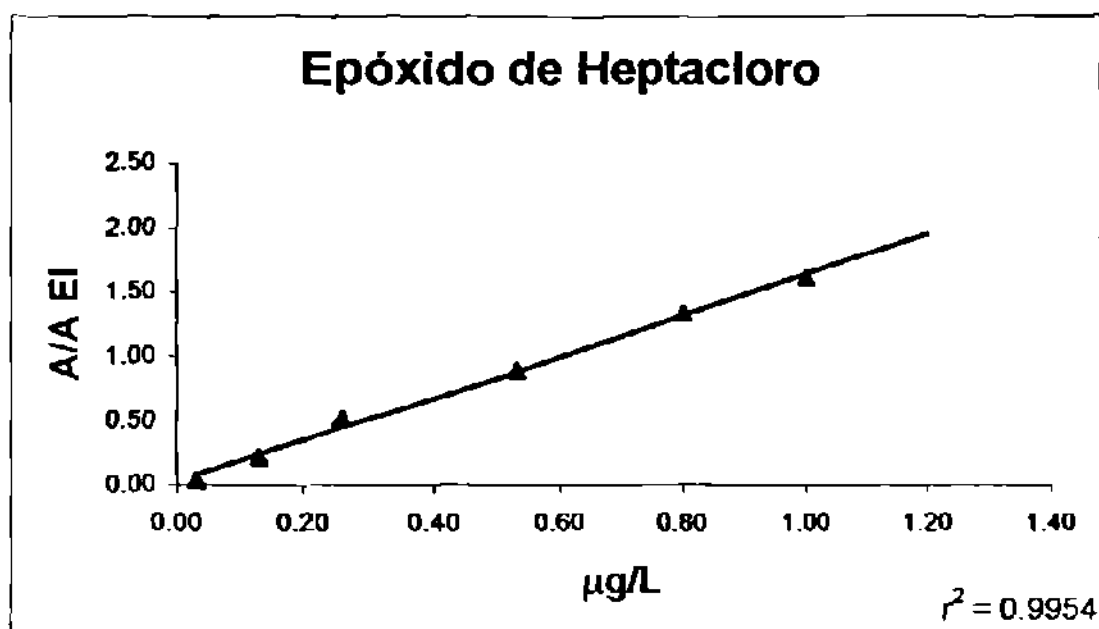


Figura A9. Rango lineal de trabajo obtenido Epóxido de Heptacloro con el tratamiento testigo y MEFS.

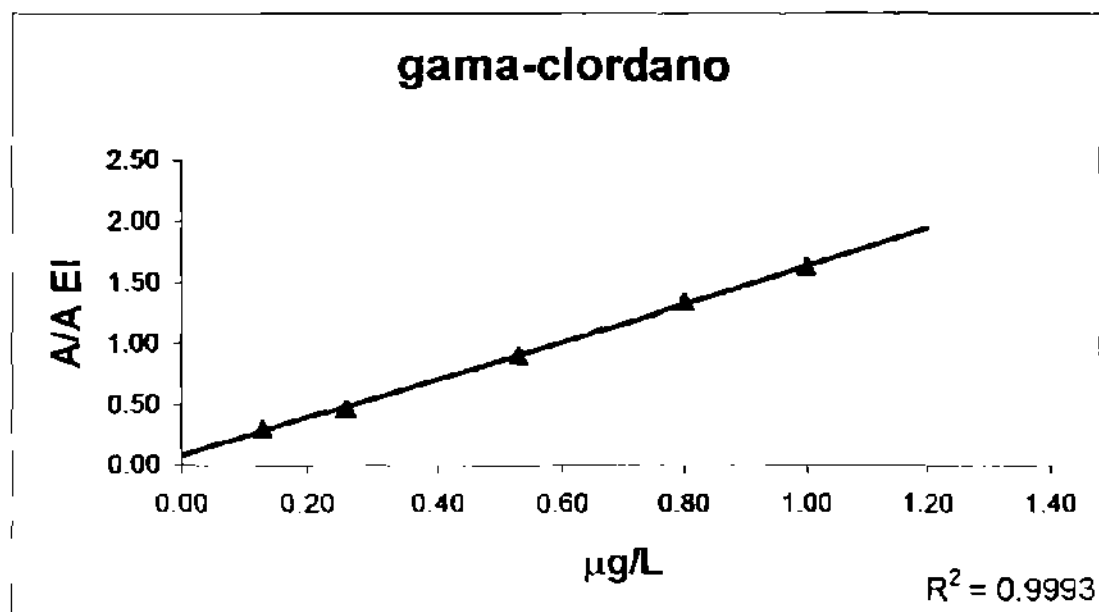


Figura A10. Rango lineal de trabajo obtenido gama-clordano con el tratamiento testigo y MEFS.

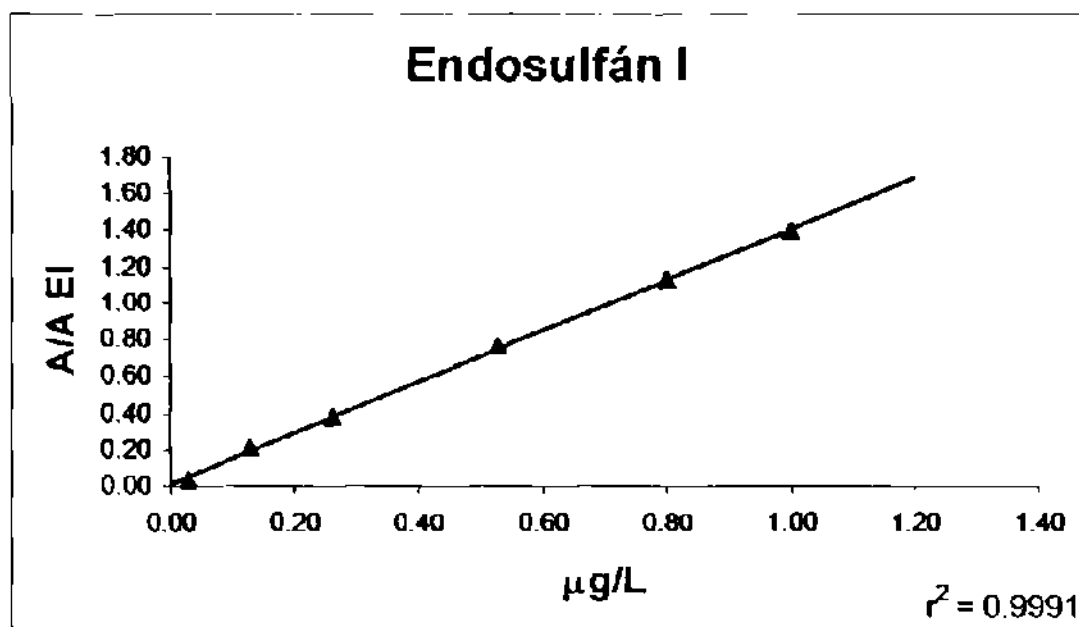


Figura A11. Rango lineal de trabajo obtenido para Endosulfán I con el tratamiento testigo y MEFS.

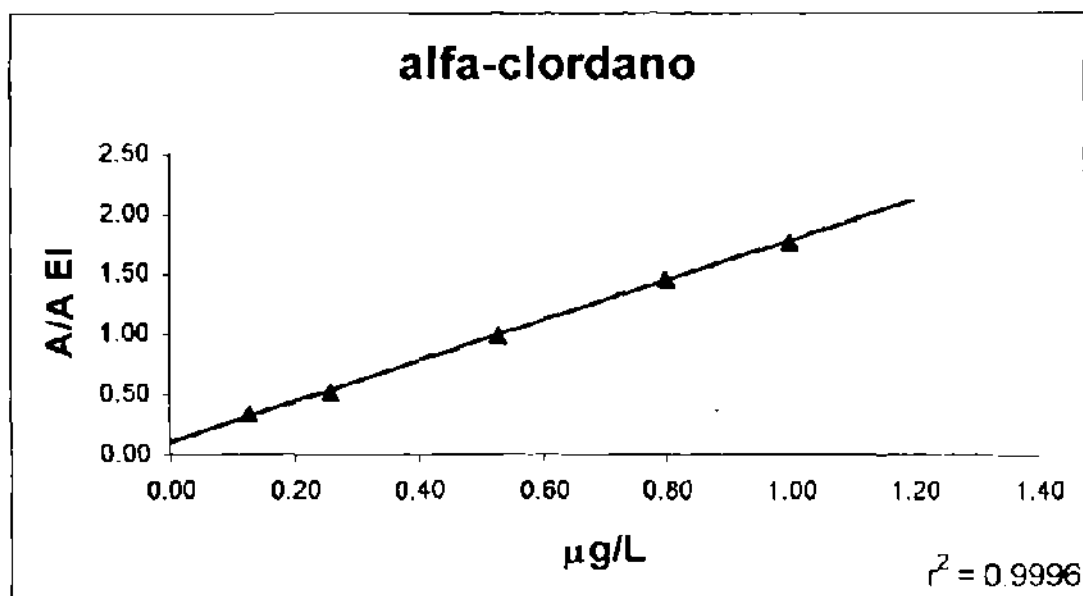


Figura A12. Rango lineal de trabajo obtenido alfa-clordano con el tratamiento testigo y MEFS.

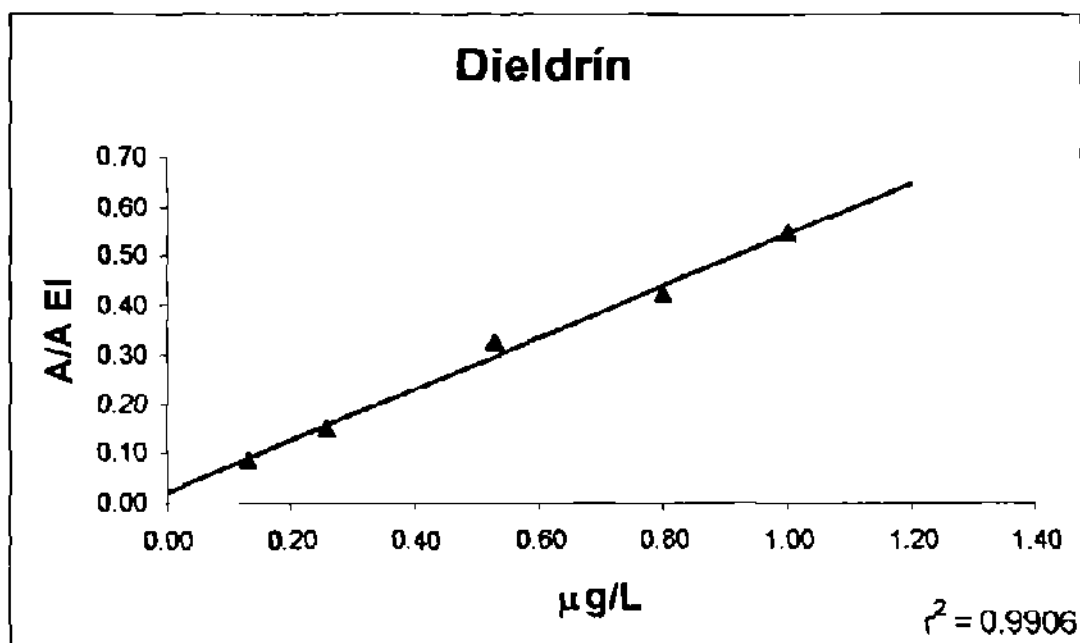


Figura A13. Rango lineal de trabajo obtenido Dieldrin con el tratamiento testigo y MEFS.

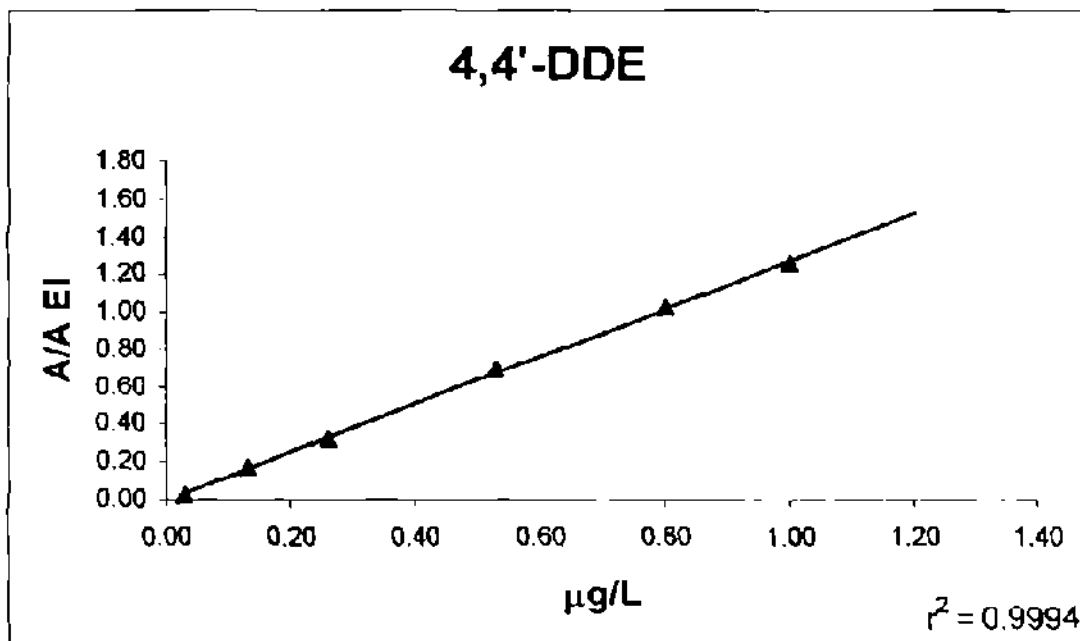


Figura A14. Rango lineal de trabajo obtenido 4,4'-DDE con el tratamiento testigo y MEFS.

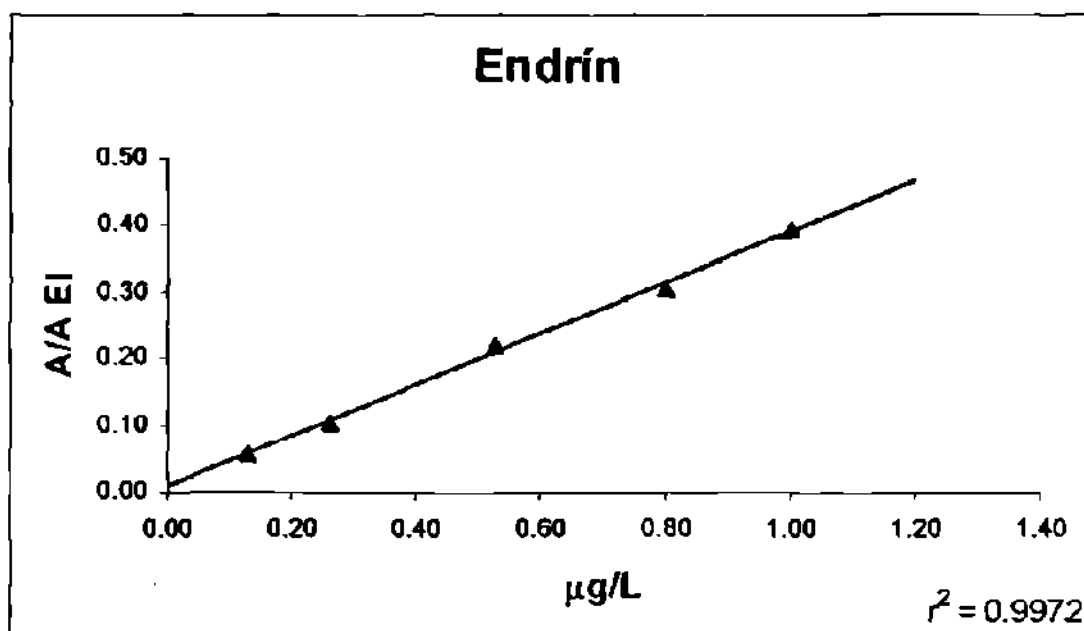


Figura A15. Rango lineal de trabajo obtenido Endrín con el tratamiento testigo y MEFS.

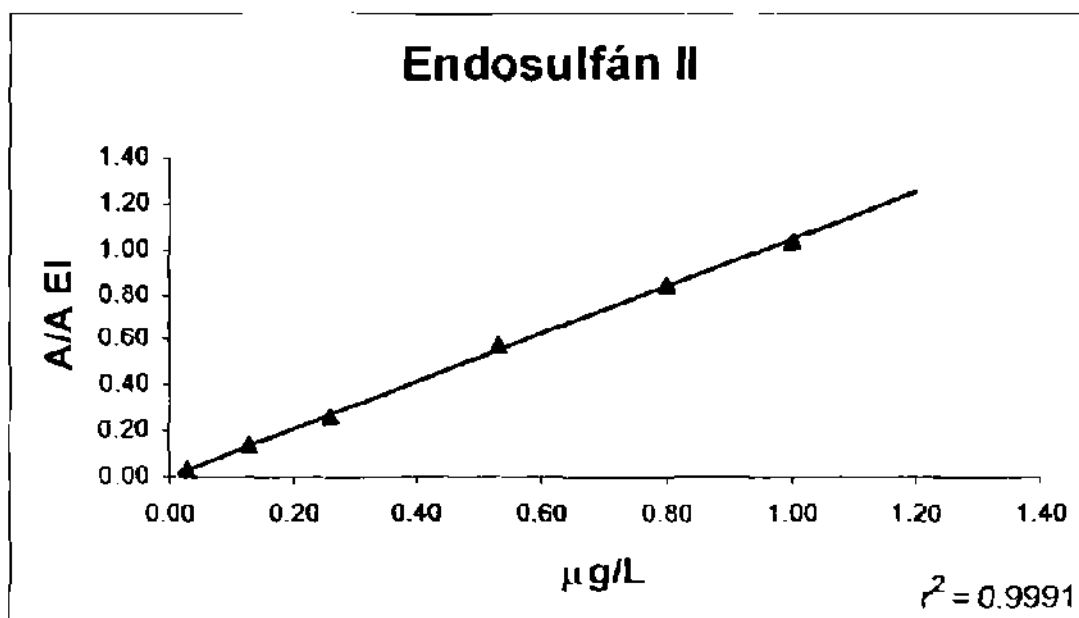


Figura A16. Rango lineal de trabajo obtenido para Endosulfán II con el tratamiento testigo y MEFS.

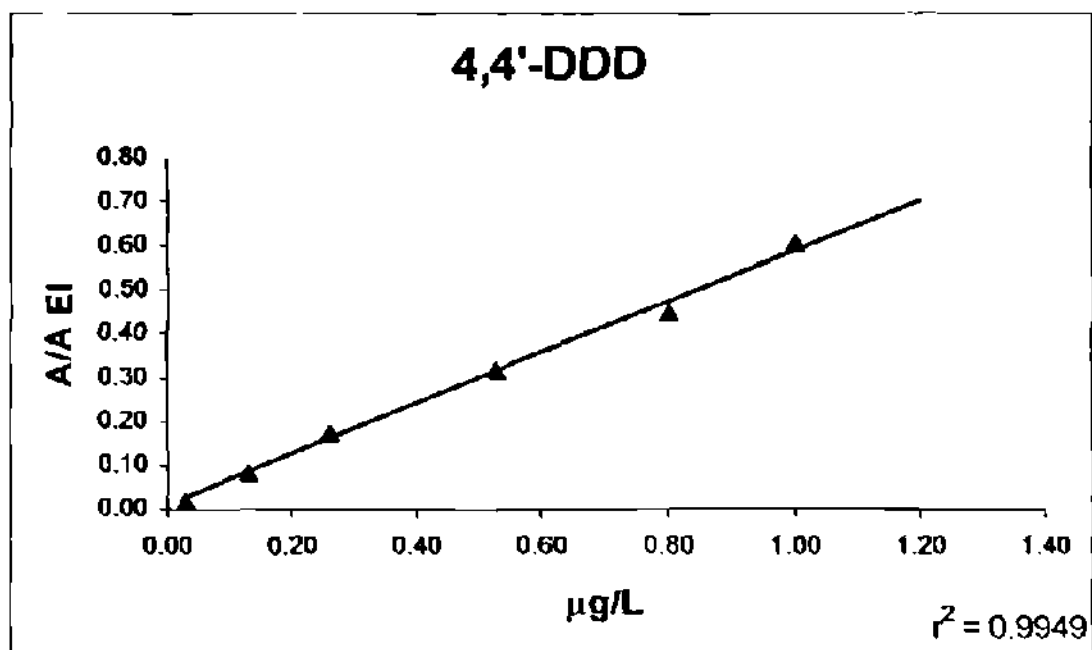


Figura A17. Rango lineal de trabajo obtenido 4,4'-DDD con el tratamiento testigo y MEFS.

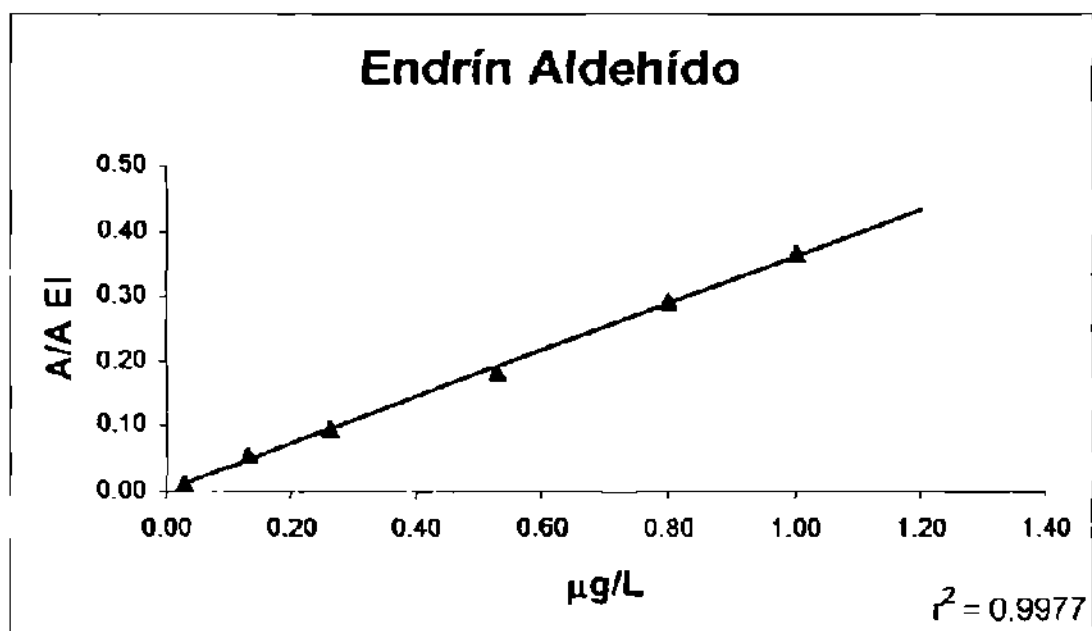


Figura A18. Rango lineal de trabajo obtenido Endrín Aldehído con el tratamiento testigo y MEFS.

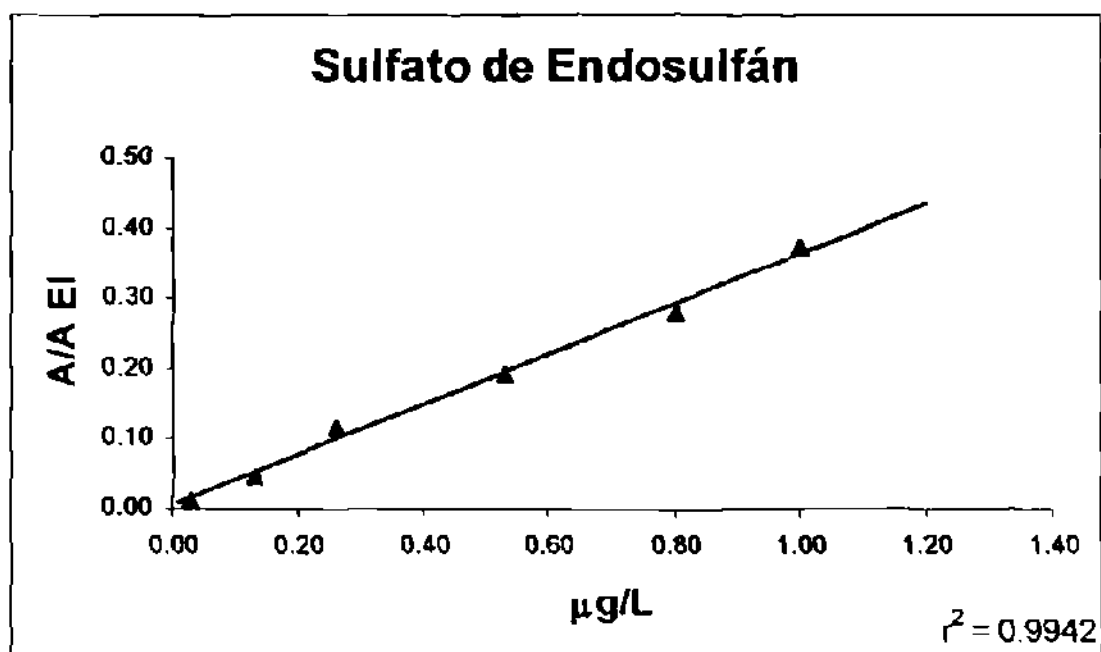


Figura A19. Rango lineal de trabajo obtenido para Sulfato de Endosulfán con el tratamiento testigo y MEFS.

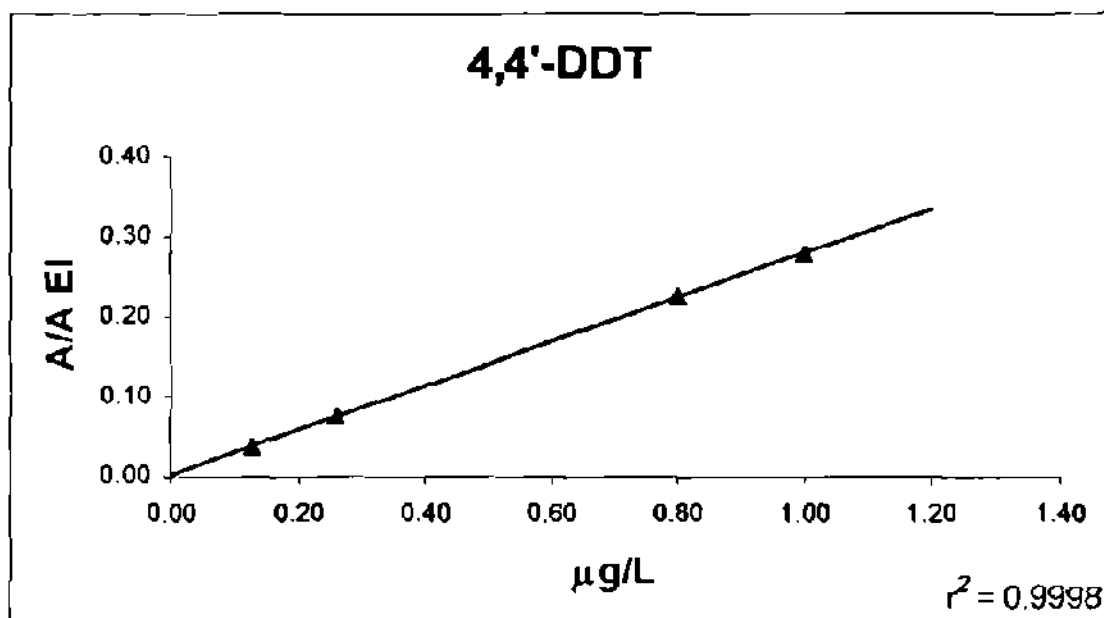


Figura A20. Rango lineal de trabajo obtenido para 4,4'-DDT con el tratamiento testigo y MEFS.

APENCICE B

**GRAFICAS DEL RANGO LINEAL DE TRABAJO OBTENIDAS PARA CADA
PLAGUICIDA EVALUADO CON EL METODO DE ADICIÓN DE METANOL Y
MEFS**

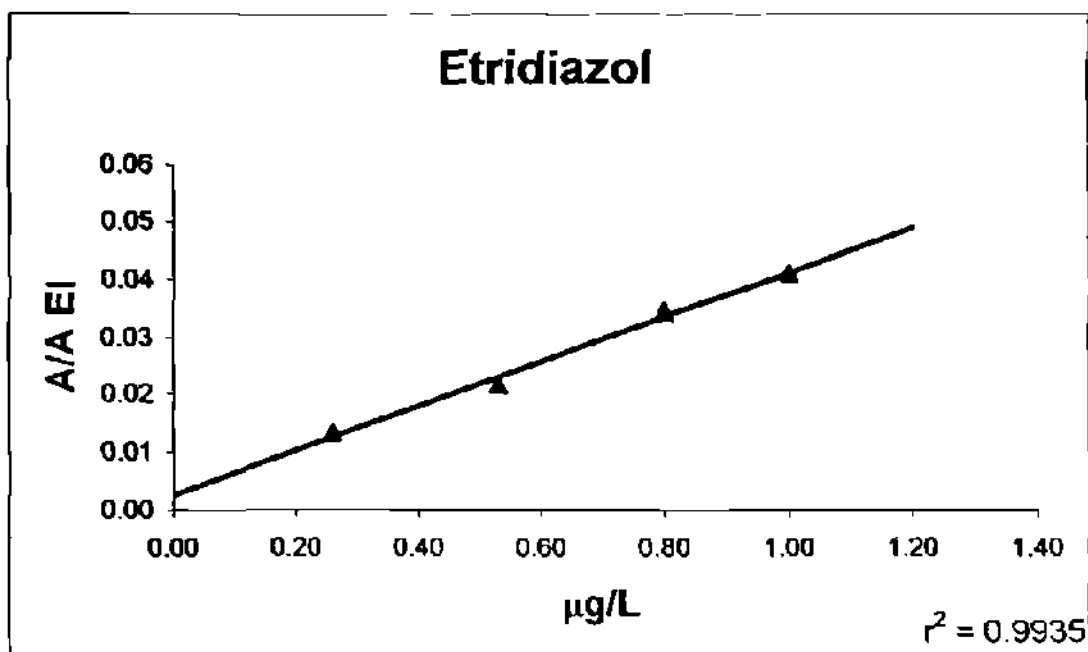


Figura B1. Rango lineal de trabajo obtenido para Etridiazol con el tratamiento de adición de metanol y MEFS.

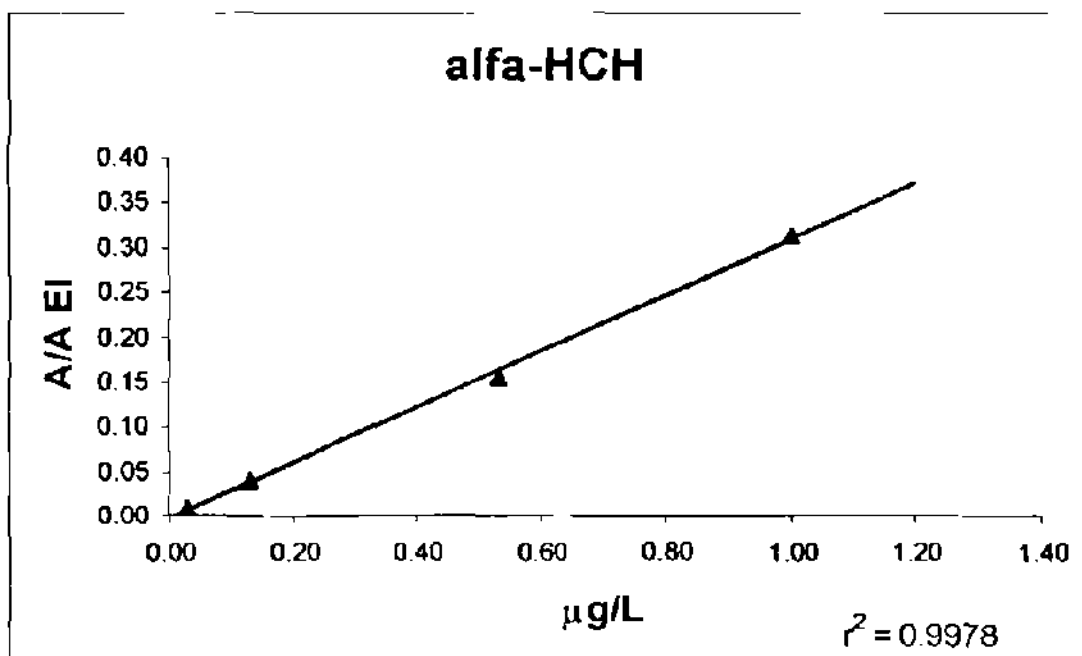


Figura B2. Rango lineal de trabajo obtenido para alfa-HCH con el tratamiento de adición de metanol y MEFS.

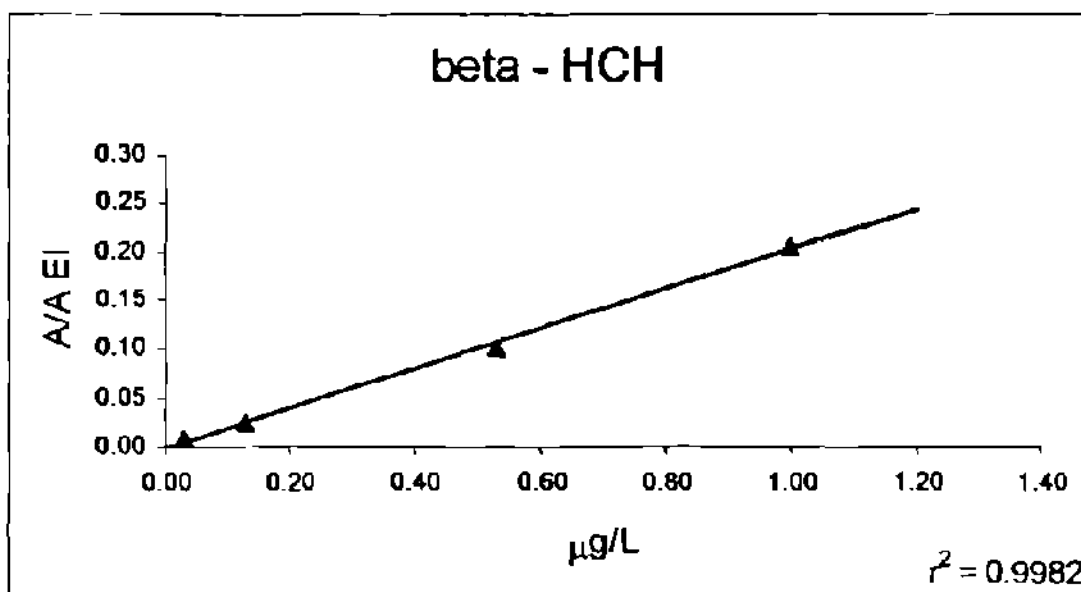


Figura B3. Rango lineal de trabajo obtenido para beta-HCH con el tratamiento de adición de metanol y MEFS.

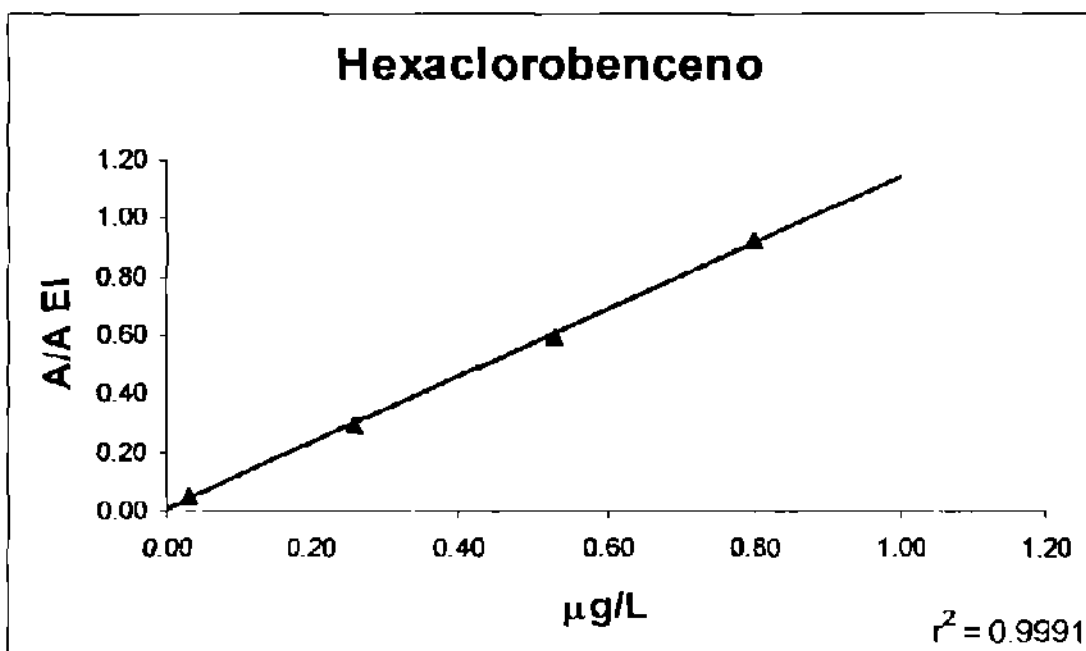


Figura B4. Rango lineal de trabajo obtenido para Hexaclorobenceno con el tratamiento de adición de metanol y MEFS.

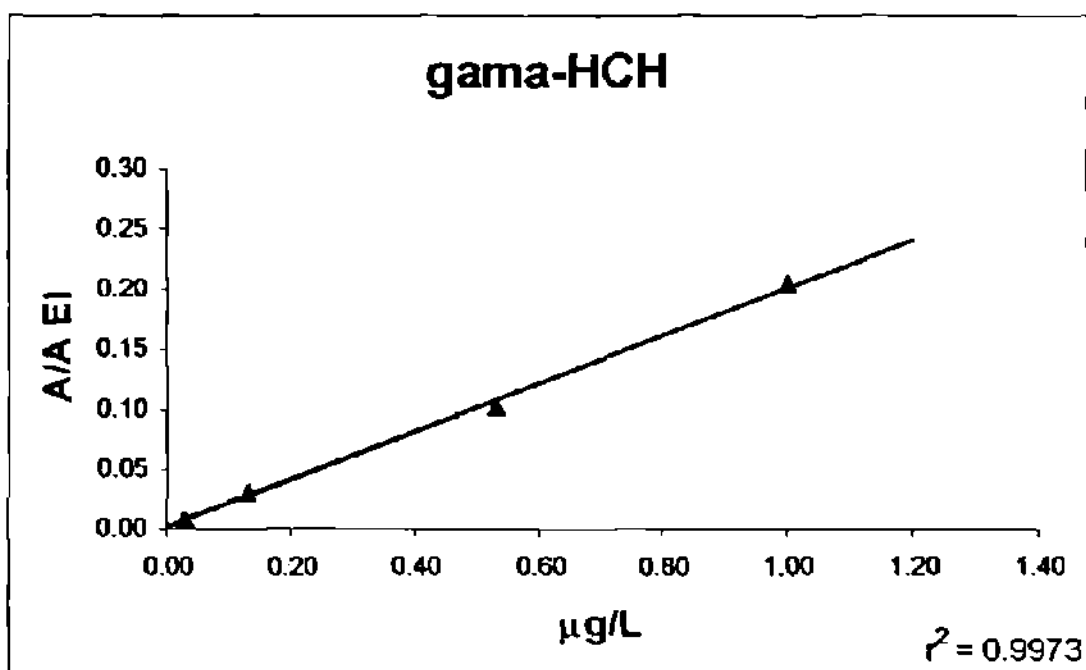


Figura B5. Rango lineal de trabajo obtenido para gama-HCH con el tratamiento de adición de metanol y MEFS.

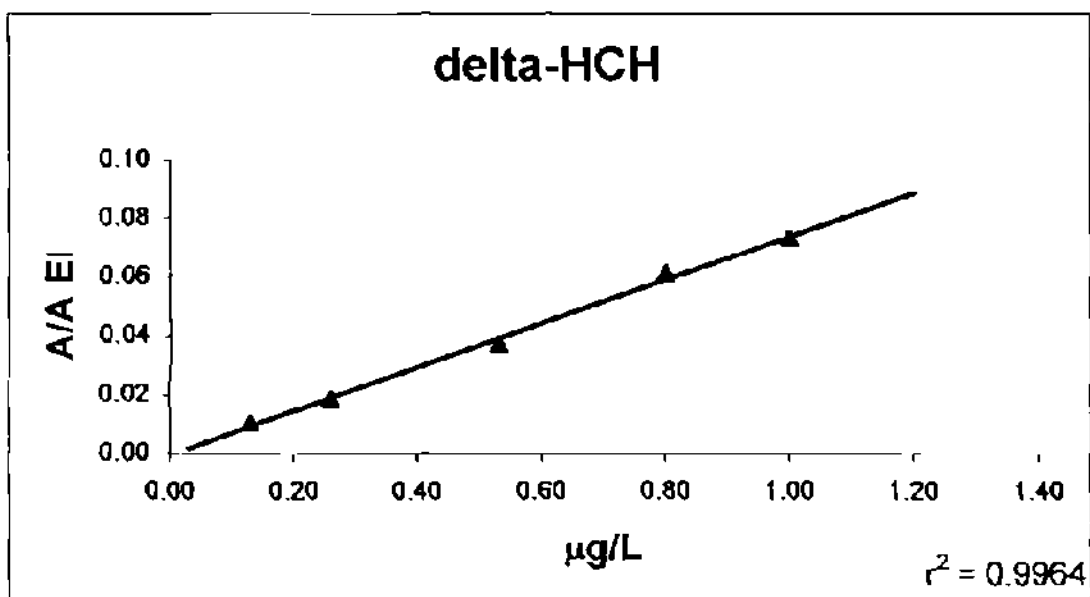


Figura B6. Rango lineal de trabajo obtenido para delta-HCH con el tratamiento de adición de metanol y MEFS.

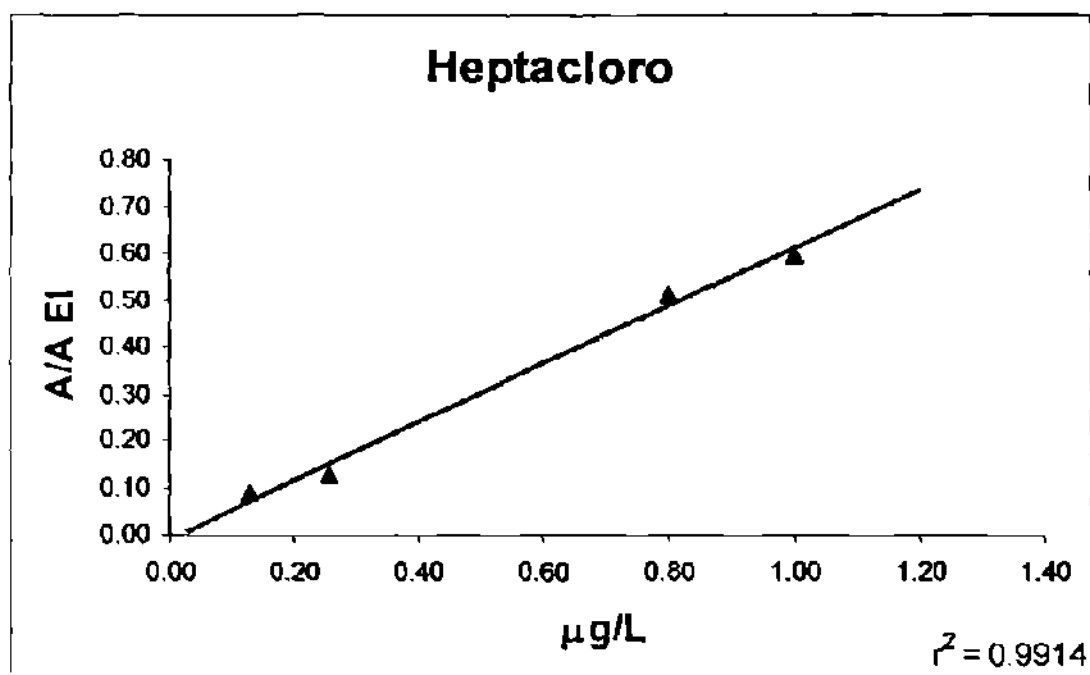


Figura B7. Rango lineal de trabajo obtenido para Heptacloro con el tratamiento de adición de metanol y MEFS.

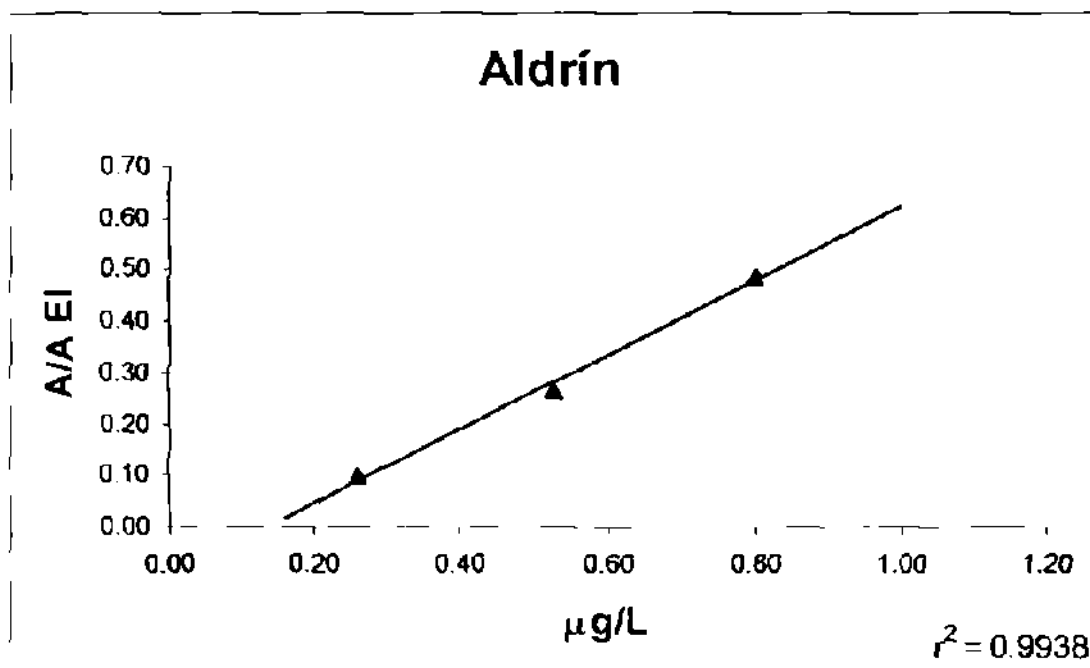


Figura B8. Rango lineal de trabajo obtenido para Aldrín con el tratamiento de adición de metanol y MEFS.

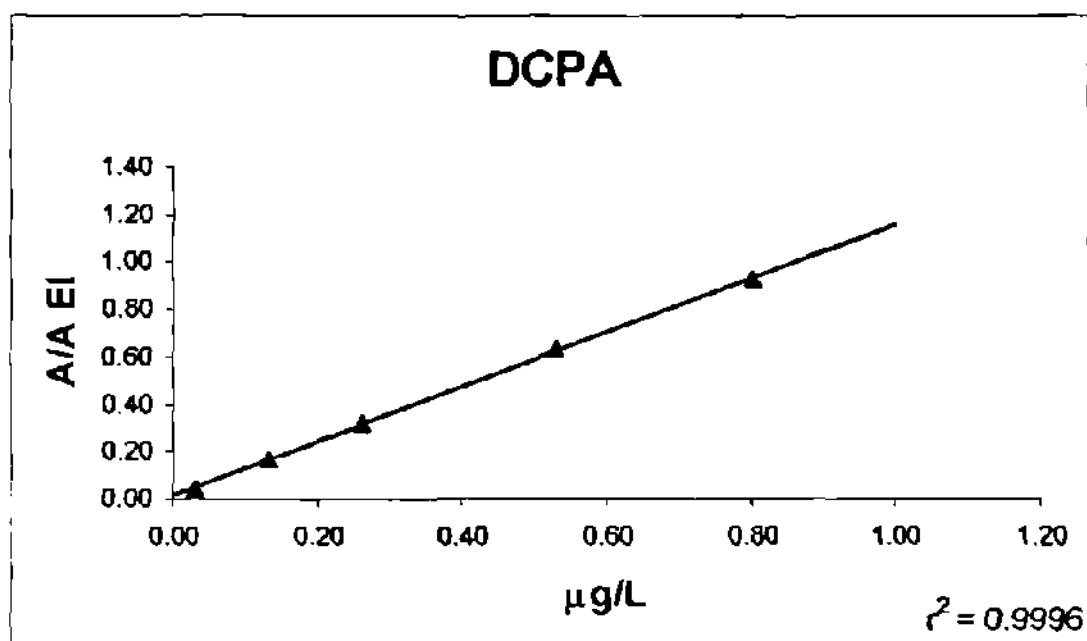


Figura B9. Rango lineal de trabajo obtenido para DCPA con el tratamiento de adición de metanol y MEFS.

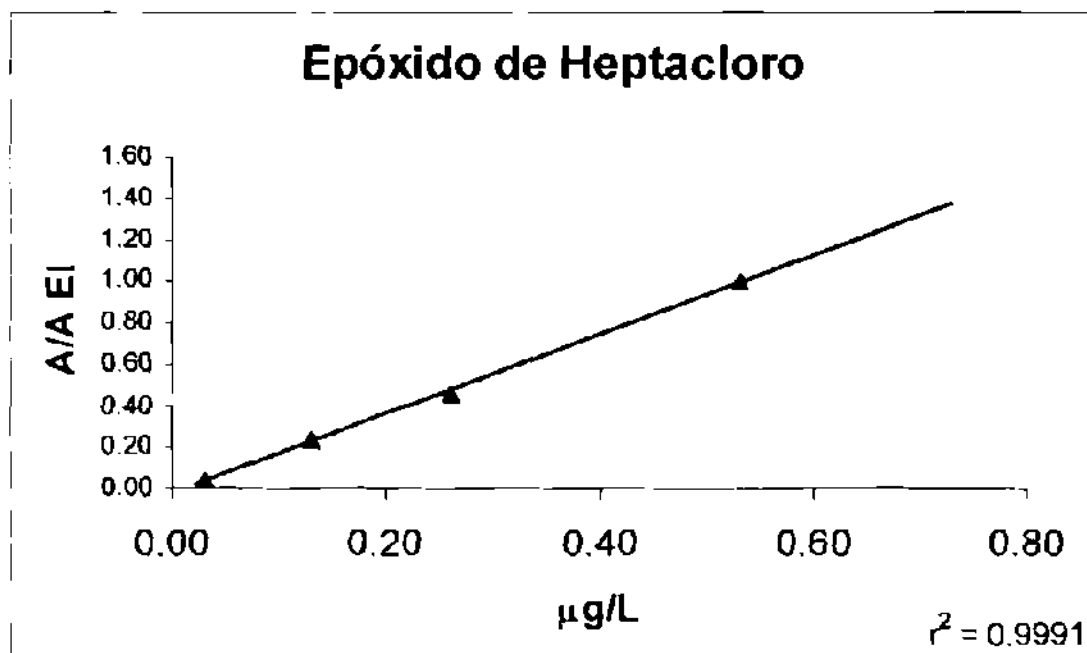


Figura B10. Rango lineal de trabajo obtenido para Epóxido de Heptacloro con el tratamiento de adición de metanol y MEFS.

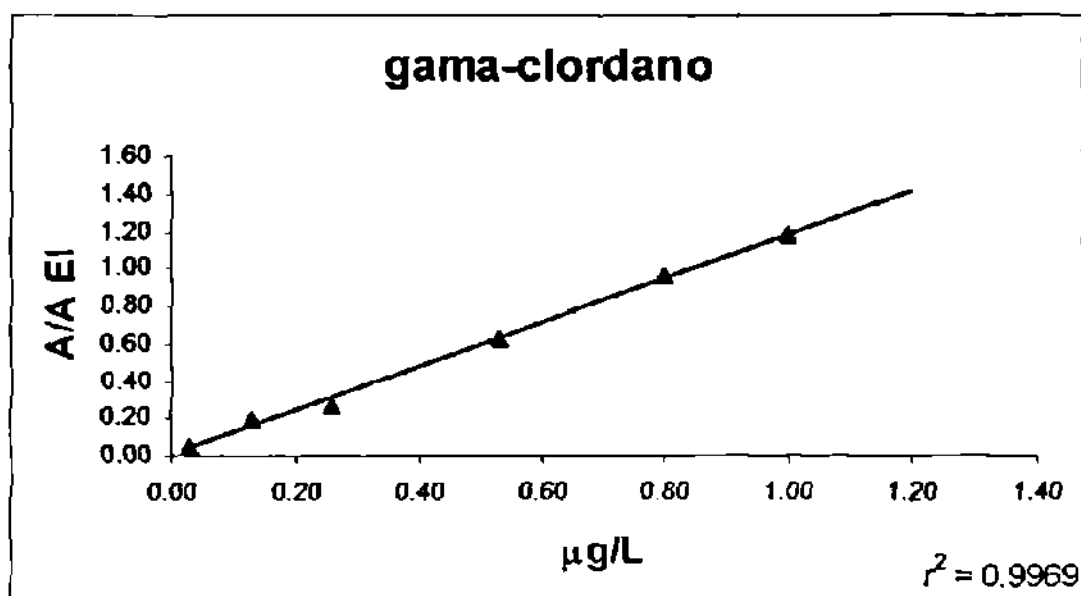


Figura B11. Rango lineal de trabajo obtenido para gama-clordano con el tratamiento de adición de metanol y MEFS.

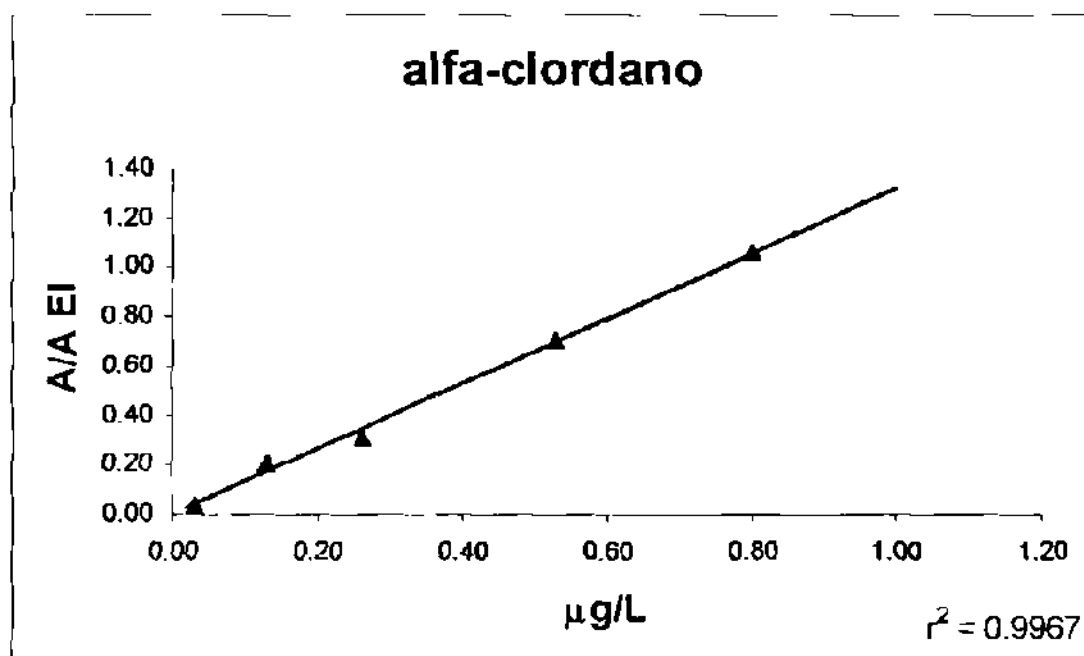


Figura B12. Rango lineal de trabajo obtenido para alfa-clordano con el tratamiento de adición de metanol y MEFS.

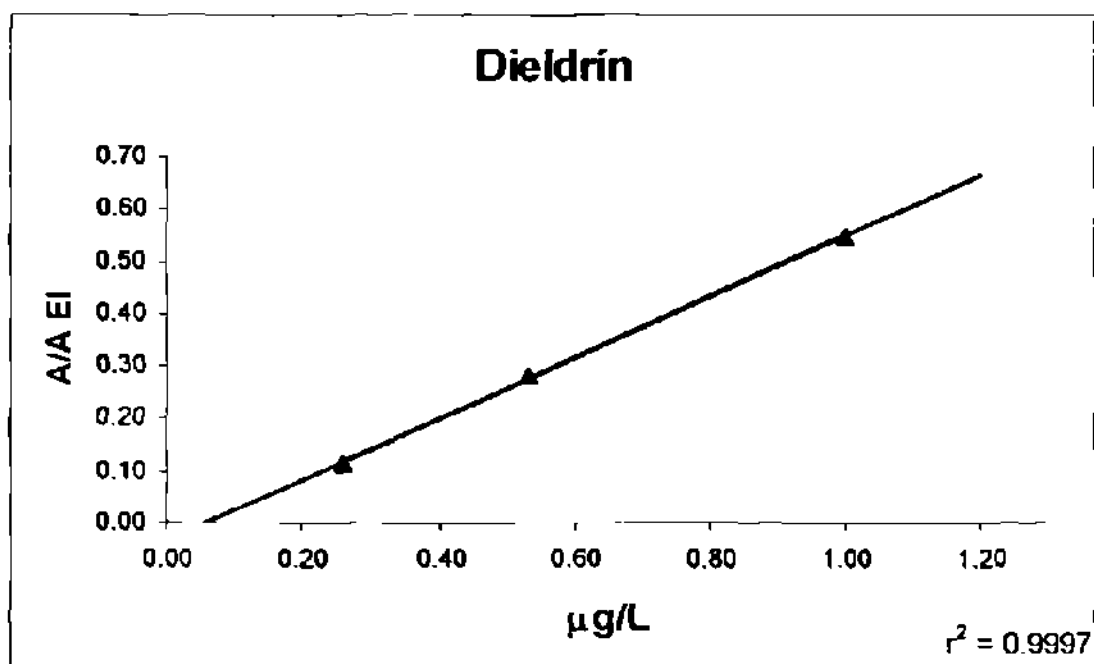


Figura B13. Rango lineal de trabajo obtenido para Dieldrín con el tratamiento de adición de metanol y MEFS.

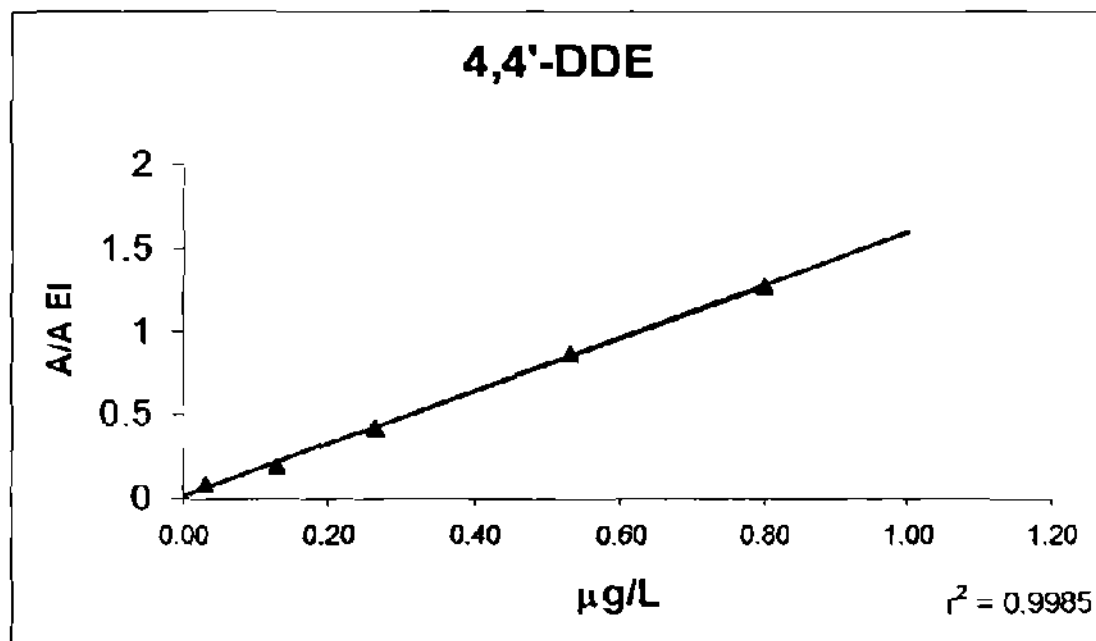


Figura B14. Rango lineal de trabajo obtenido para 4,4'-DDE con el tratamiento de adición de metanol y MEFS.

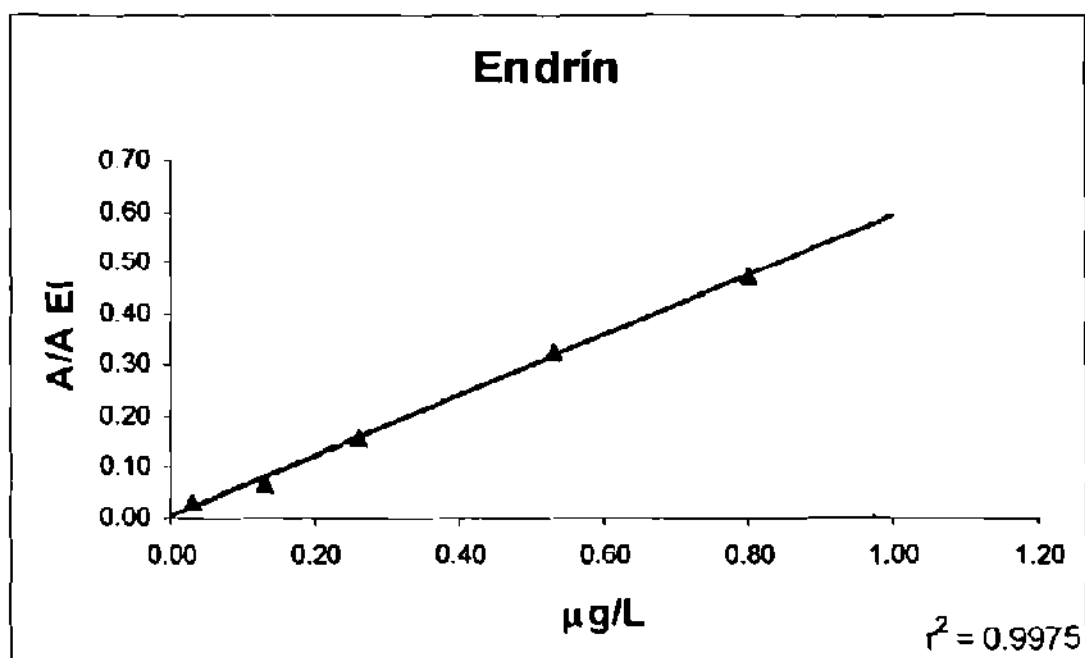


Figura B15. Rango lineal de trabajo obtenido para Endrín con el tratamiento de adición de metanol y MEFS.

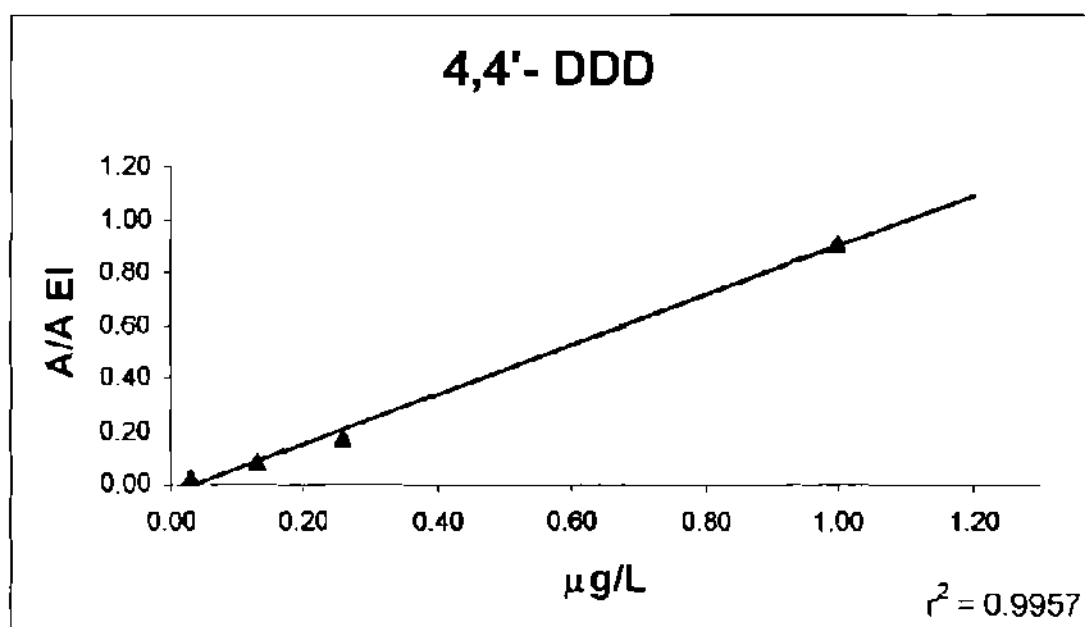


Figura B16. Rango lineal de trabajo obtenido para 4,4'-DDD con el tratamiento de adición de metanol y MEFS.

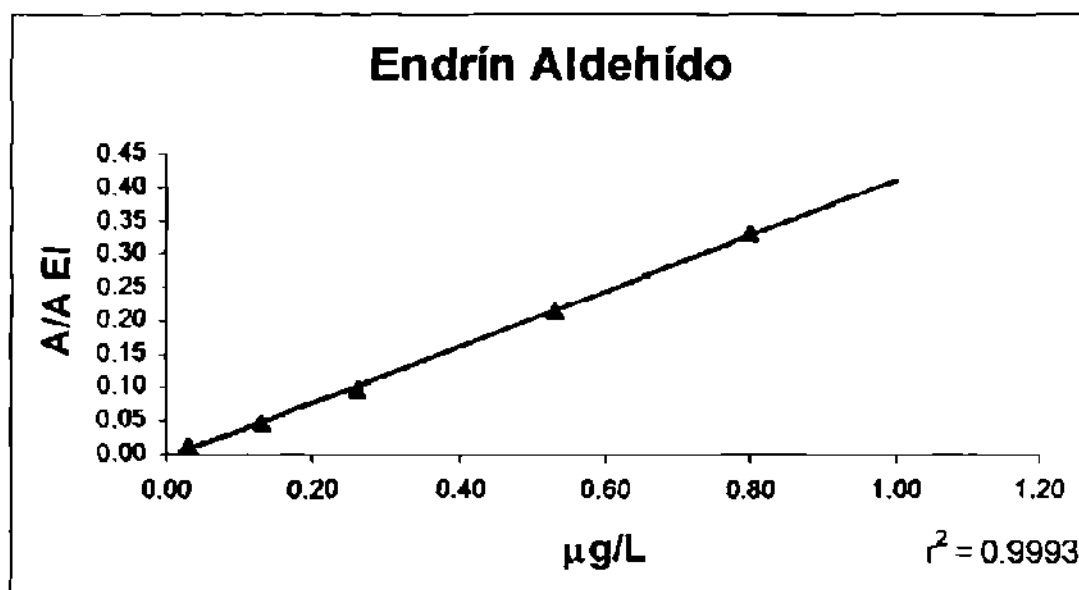


Figura B17. Rango lineal de trabajo obtenido para Endrín Aldehído con el tratamiento de adición de metanol y MEFS.

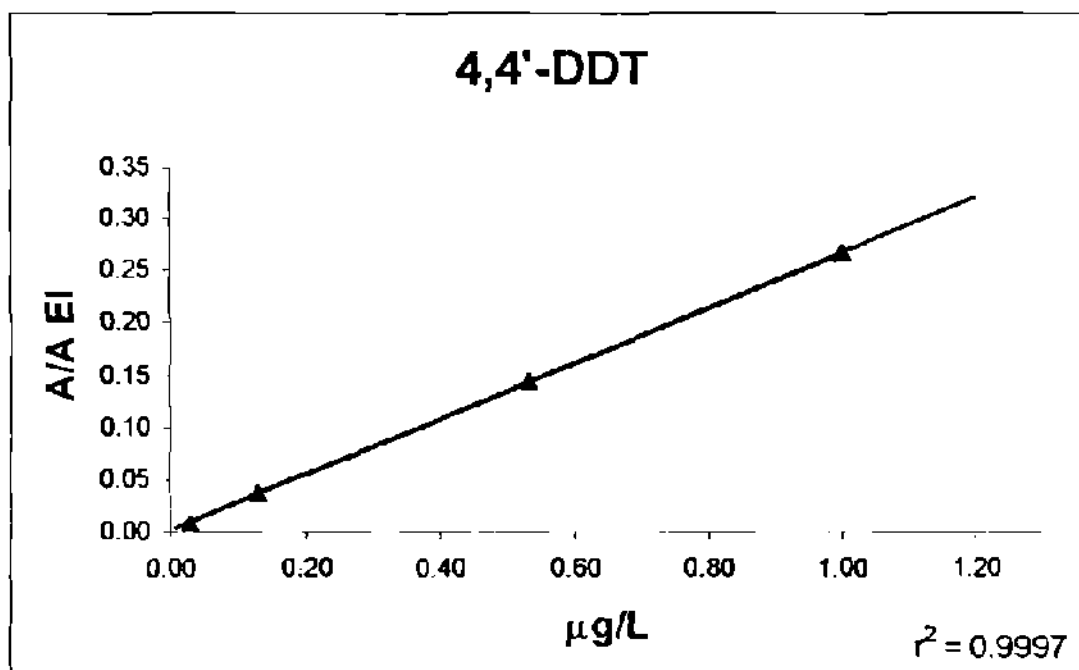


Figura B18. Rango lineal de trabajo obtenido para 4,4'-DDT con el tratamiento de adición de metanol y MEFS.

APENCICE C

**GRAFICAS DEL RANGO LINEAL DE TRABAJO OBTENIDAS PARA CADA
PLAGUICIDA EVALUADO CON EL METODO DE ADICIÓN DE METANOL-
SAL Y MEFS**

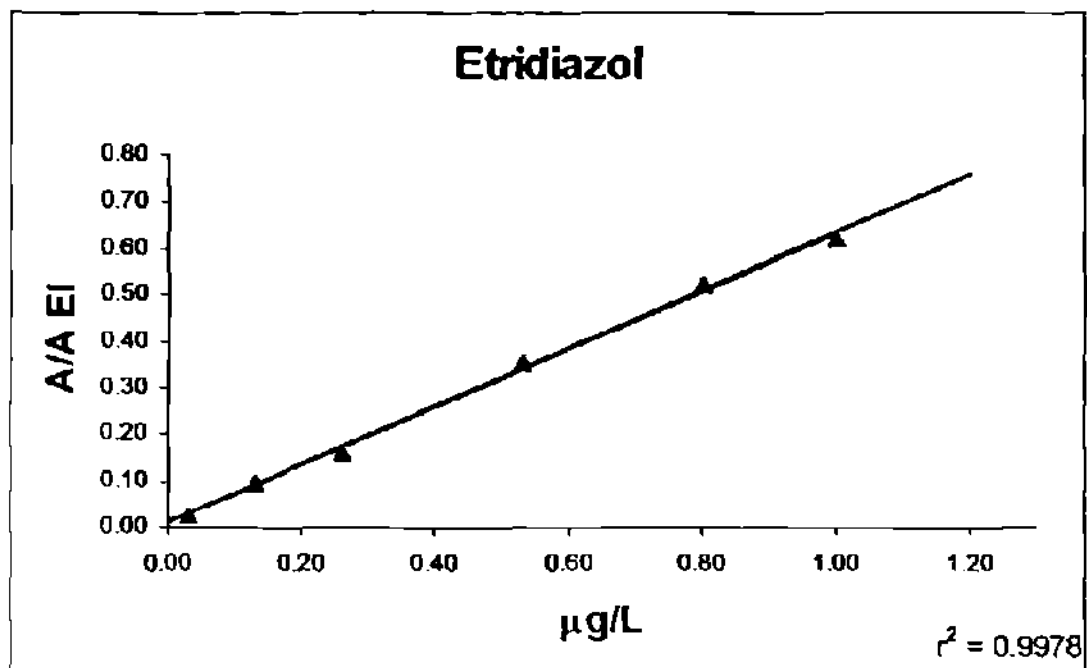


Figura C1. Rango lineal de trabajo obtenido para Etridiazol con el tratamiento de adición de metanol-sal y MEFS.

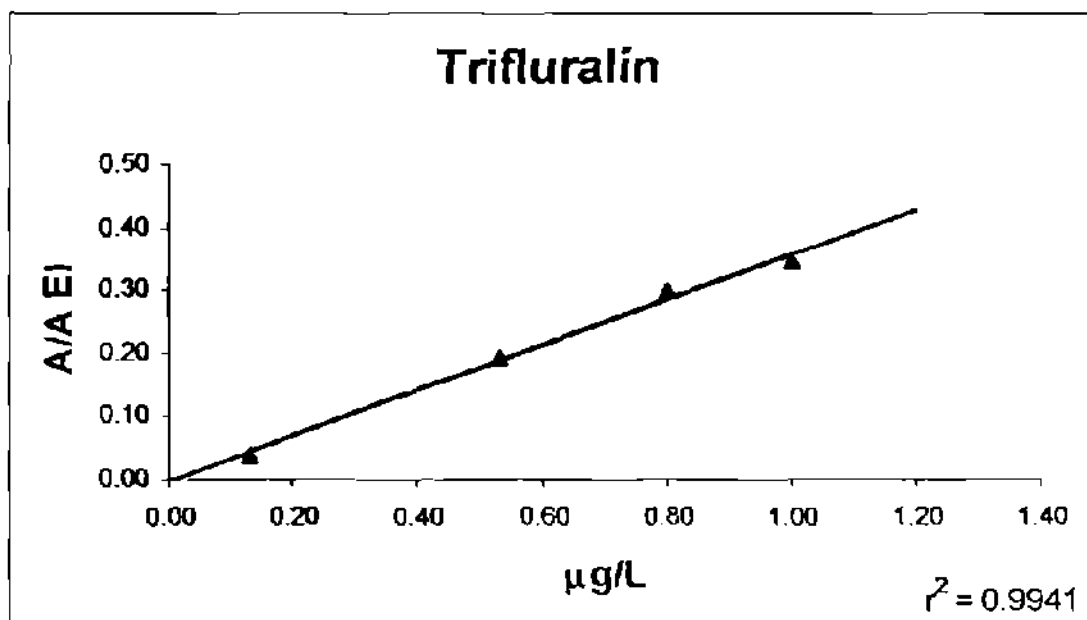


Figura C2. Rango lineal de trabajo obtenido para Trifluralín con el tratamiento de adición de metanol-sal y MEFS.

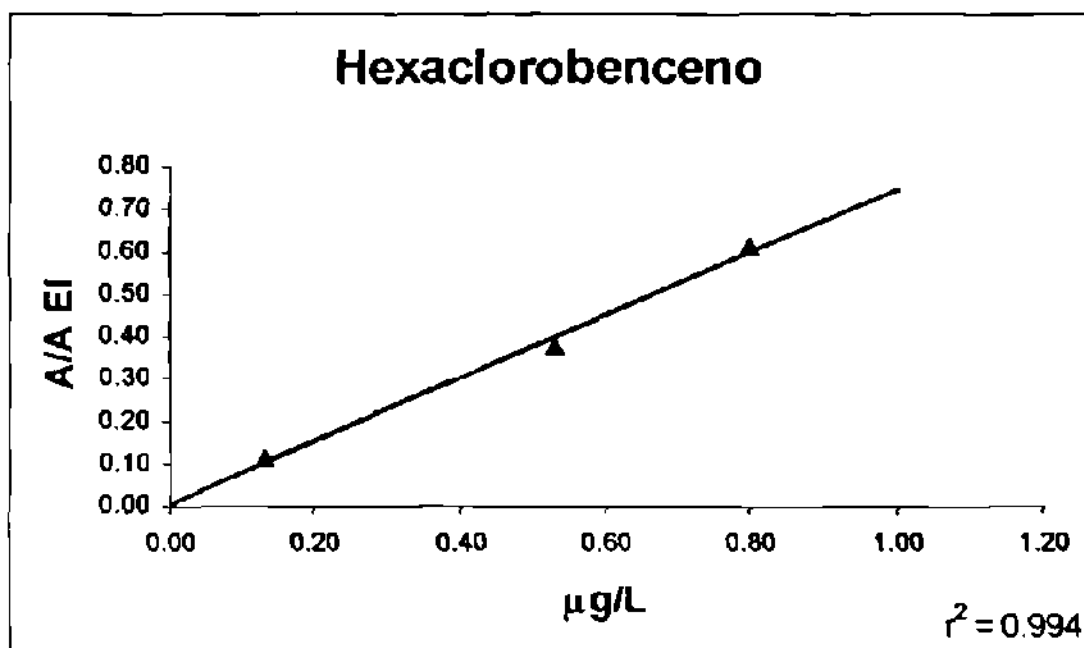


Figura C3. Rango lineal de trabajo obtenido para Hexaclorobenceno con el tratamiento de adición de metanol-sal y MEFS.

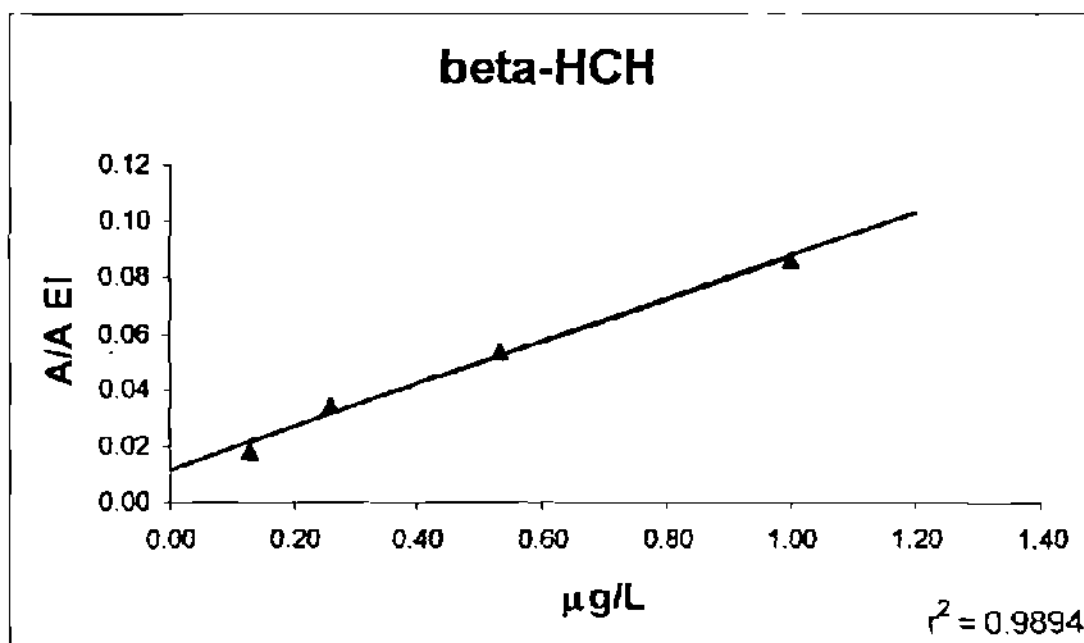


Figura C4. Rango lineal de trabajo obtenido para beta-HCH con el tratamiento de adición de metanol-sal y MEFS.

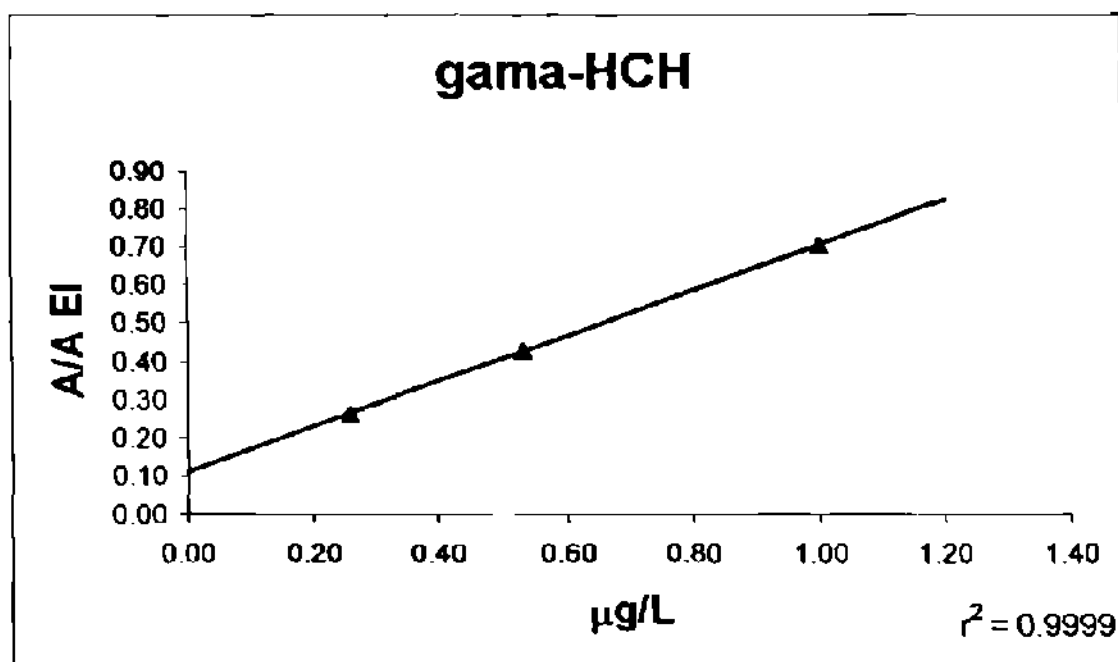


Figura C5. Rango lineal de trabajo obtenido para gama-HCH con el tratamiento de adición de metanol-sal y MEFS.

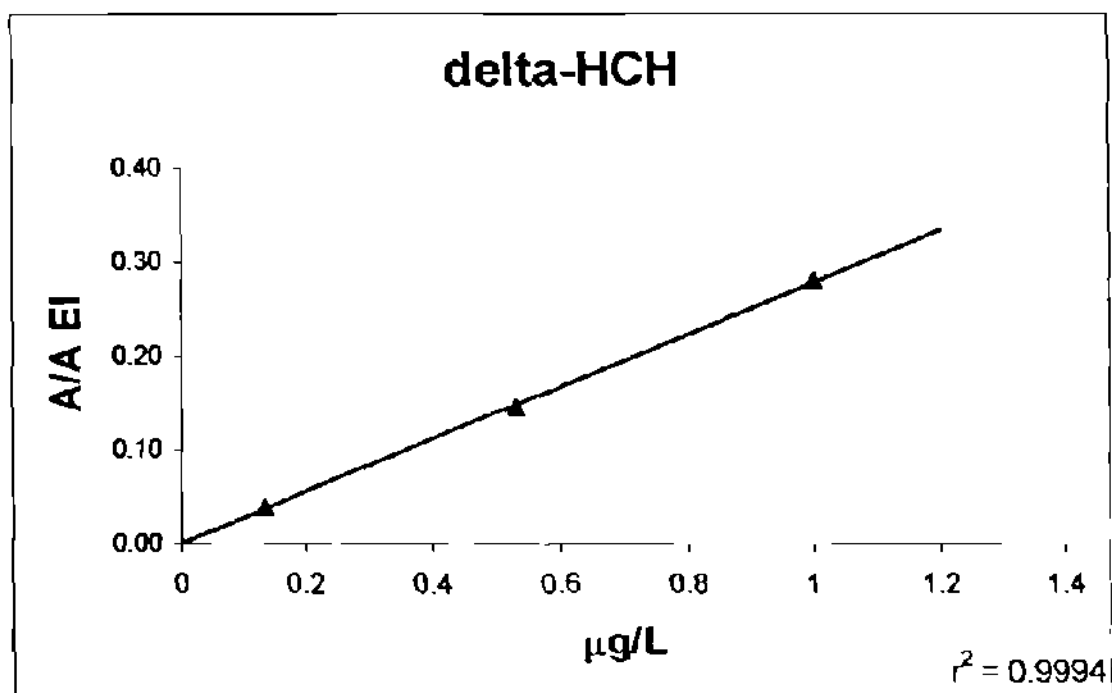


Figura C6. Rango lineal de trabajo obtenido para delta-HCH con el tratamiento de adición de metanol-sal y MEFS.

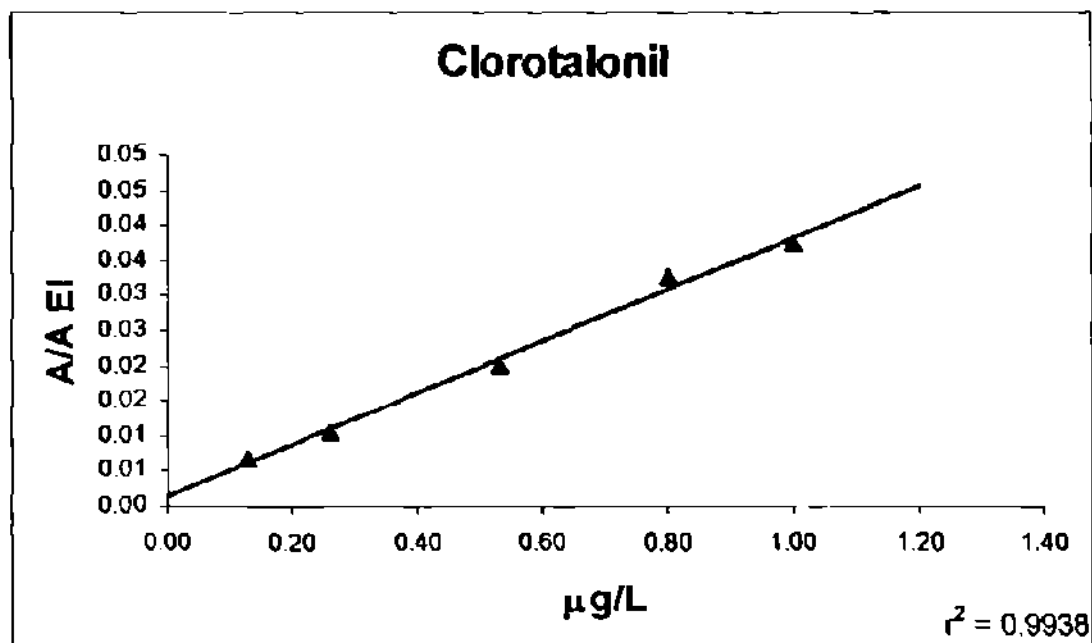


Figura C7. Rango lineal de trabajo obtenido para Clorotalonil con el tratamiento de adición de metanol-sal y MEFS.

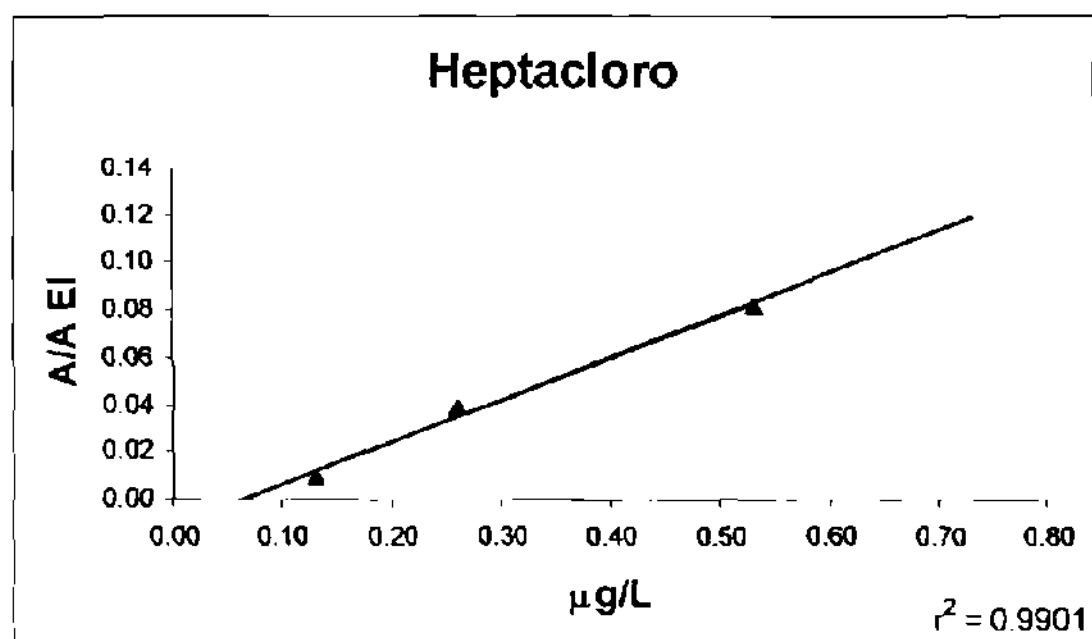


Figura C8. Rango lineal de trabajo obtenido para Heptacloro con el tratamiento de adición de metanol-sal y MEFS.

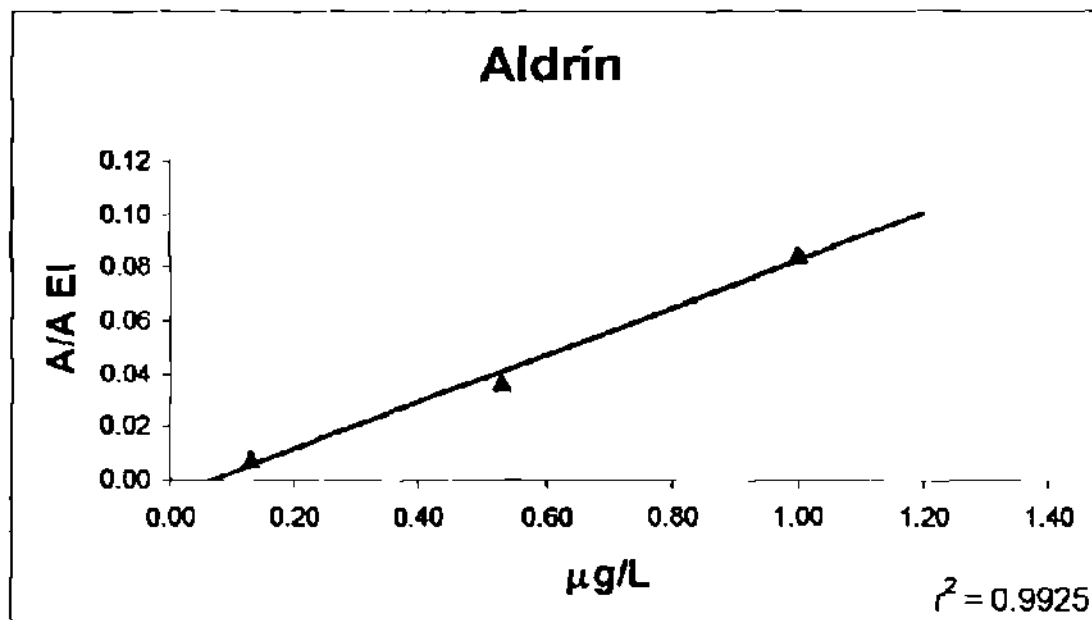


Figura C9. Rango lineal de trabajo obtenido para Aldrín con el tratamiento de adición de metanol-sal y MEFS.

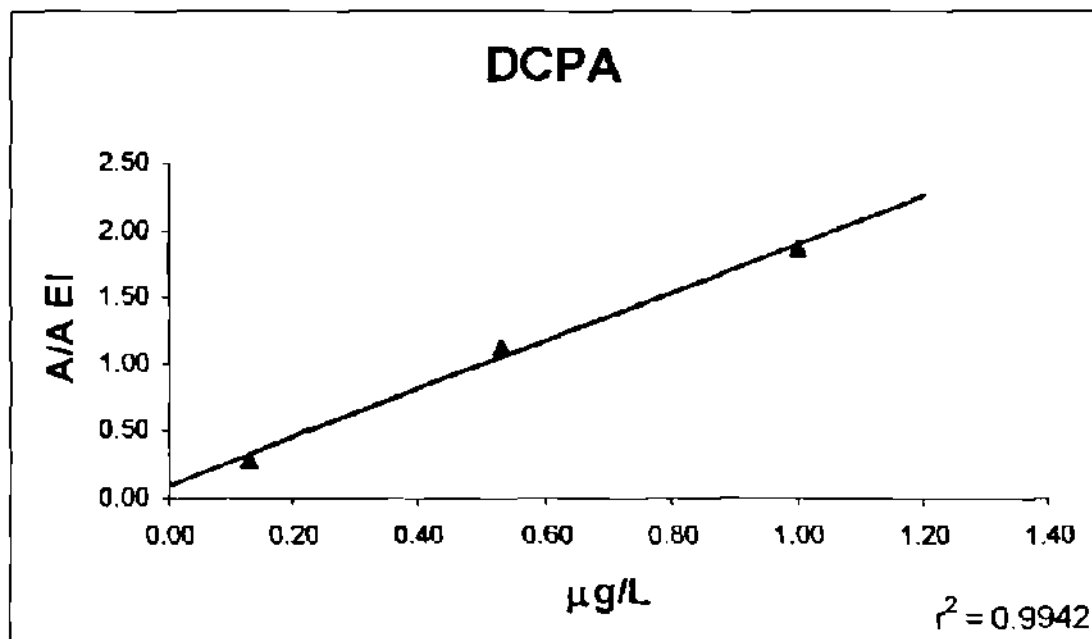


Figura C10. Rango lineal de trabajo obtenido para DCPA con el tratamiento de adición de metanol-sal y MEFS.

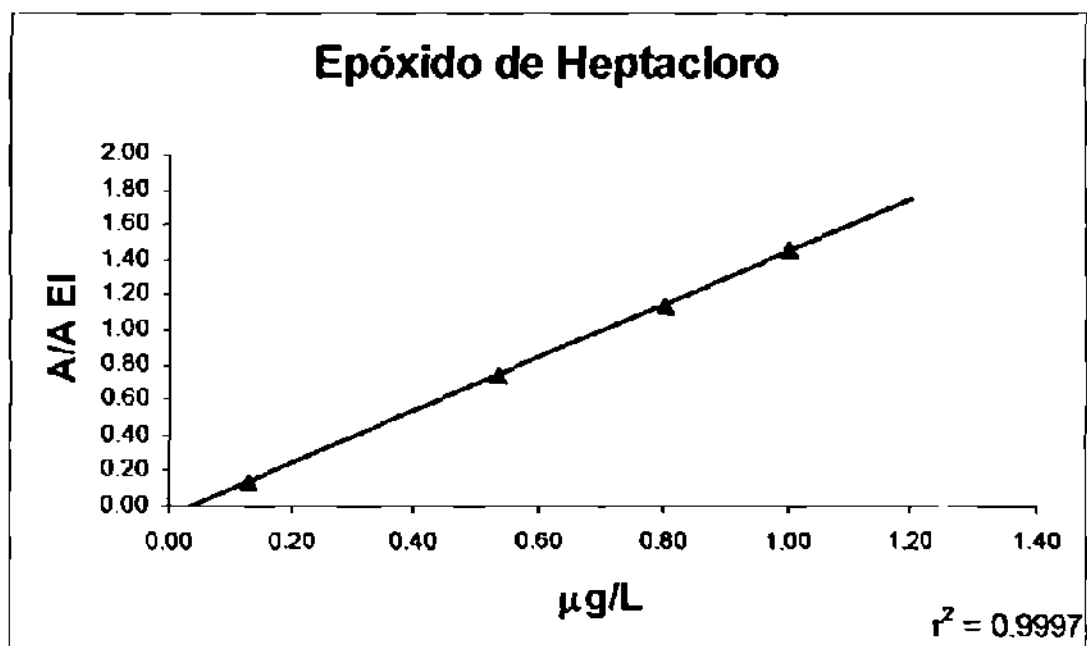


Figura C11. Rango lineal de trabajo obtenido para Epóxido de Heptacloro con el tratamiento de adición de metanol-sal y MEFS.

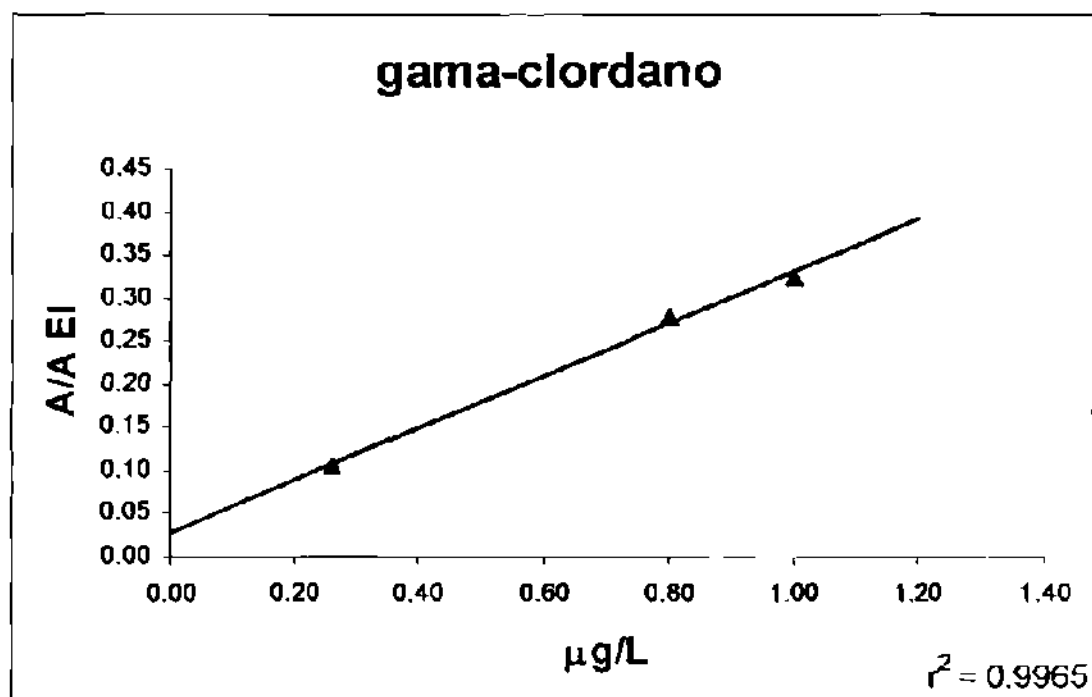


Figura C12. Rango lineal de trabajo obtenido para gama-clordano con el tratamiento de adición de metanol-sal y MEFS.

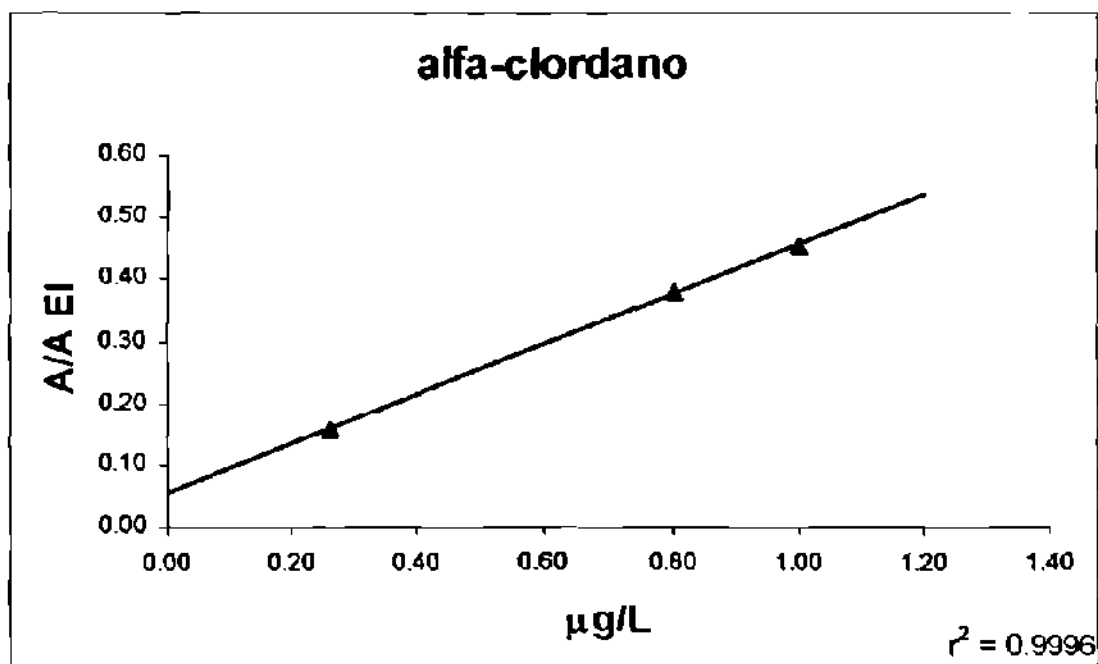


Figura C13. Rango lineal de trabajo obtenido para alfa-clordano con el tratamiento de adición de metanol-sal y MEFS.

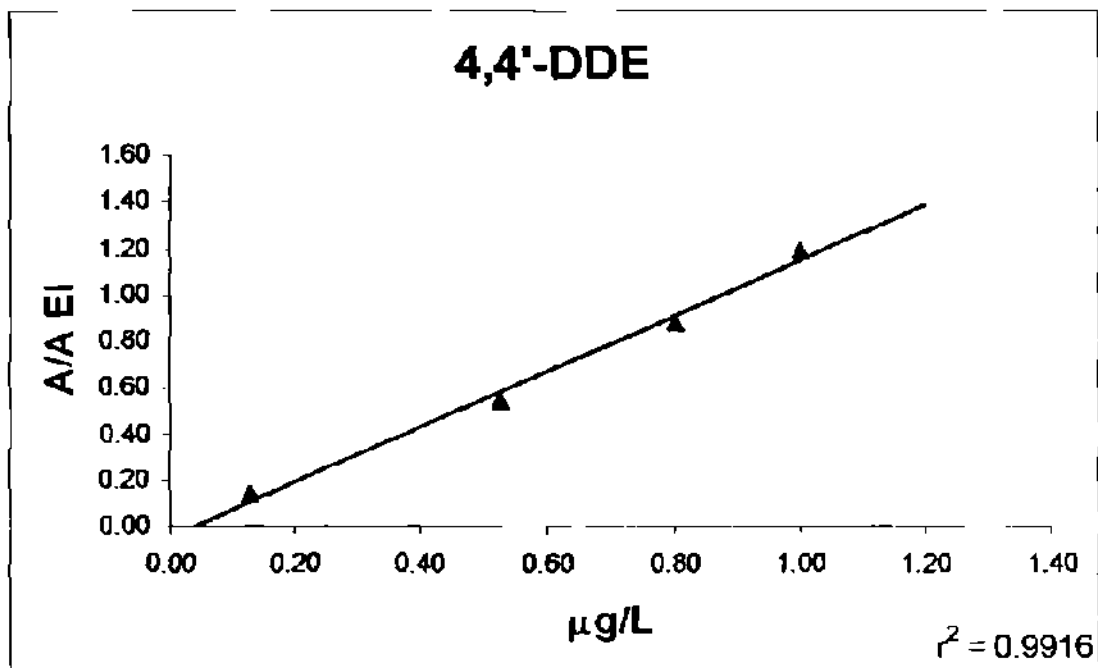


Figura C14. Rango lineal de trabajo obtenido para 4,4'-DDE con el tratamiento de adición de metanol-sal y MEFS.

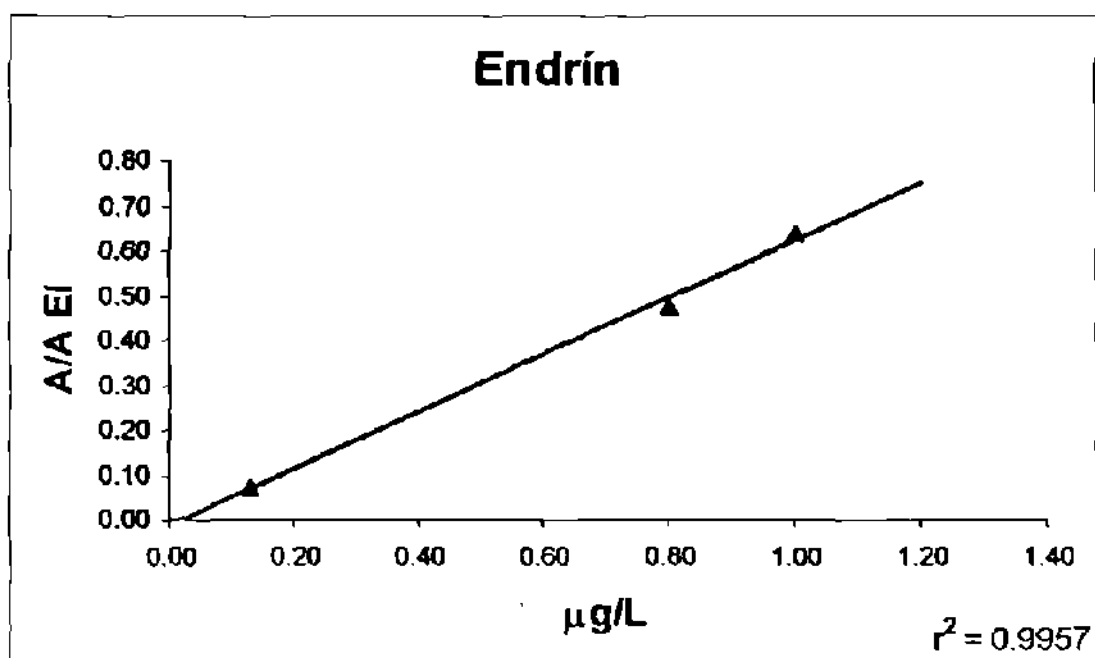


Figura C15. Rango lineal de trabajo obtenido para Endrín con el tratamiento de adición de metanol-sal y MEFS.

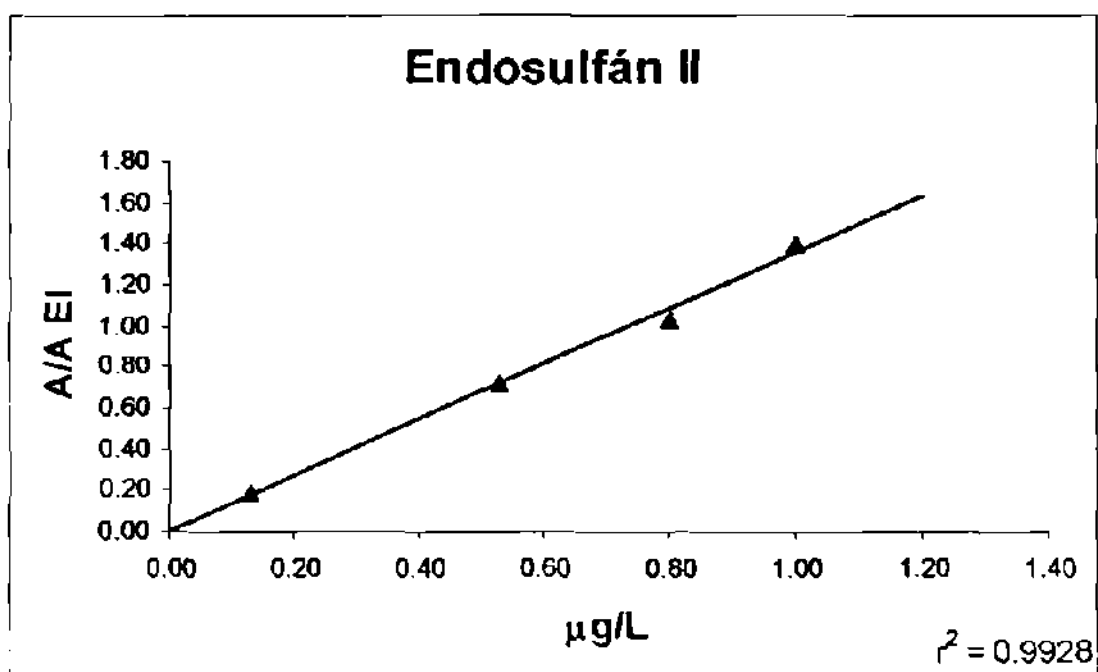


Figura C16. Rango lineal de trabajo obtenido para Endosulfán II con el tratamiento de adición de metanol-sal y MEFS.

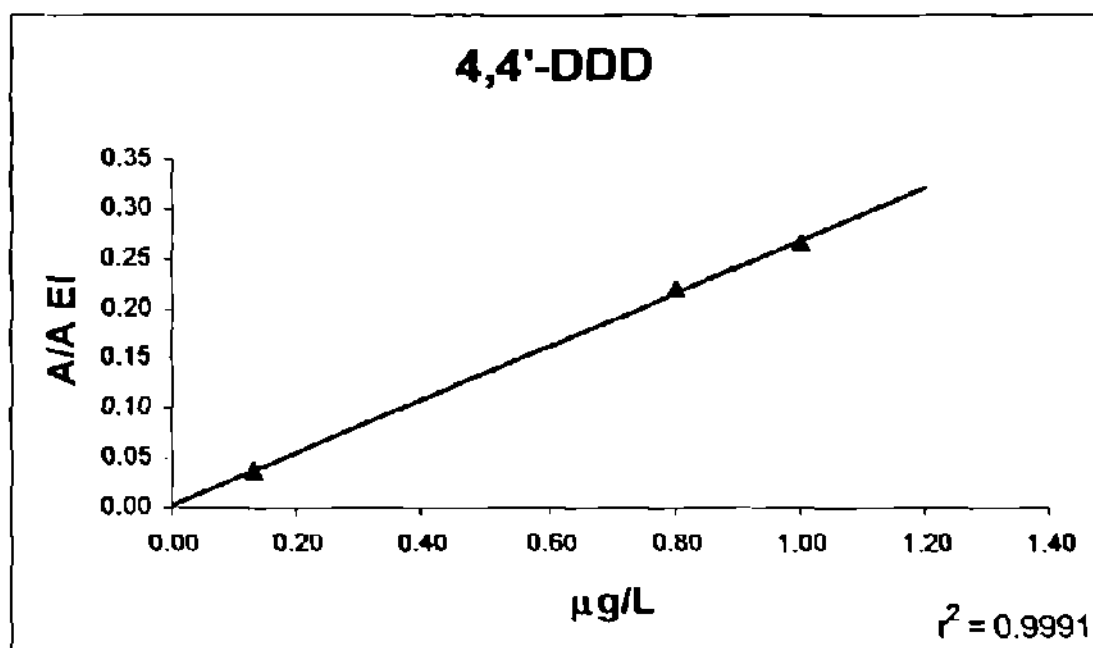


Figura C17. Rango lineal de trabajo obtenido para 4,4'-DDD con el tratamiento de adición de metanol-sal y MEFS.

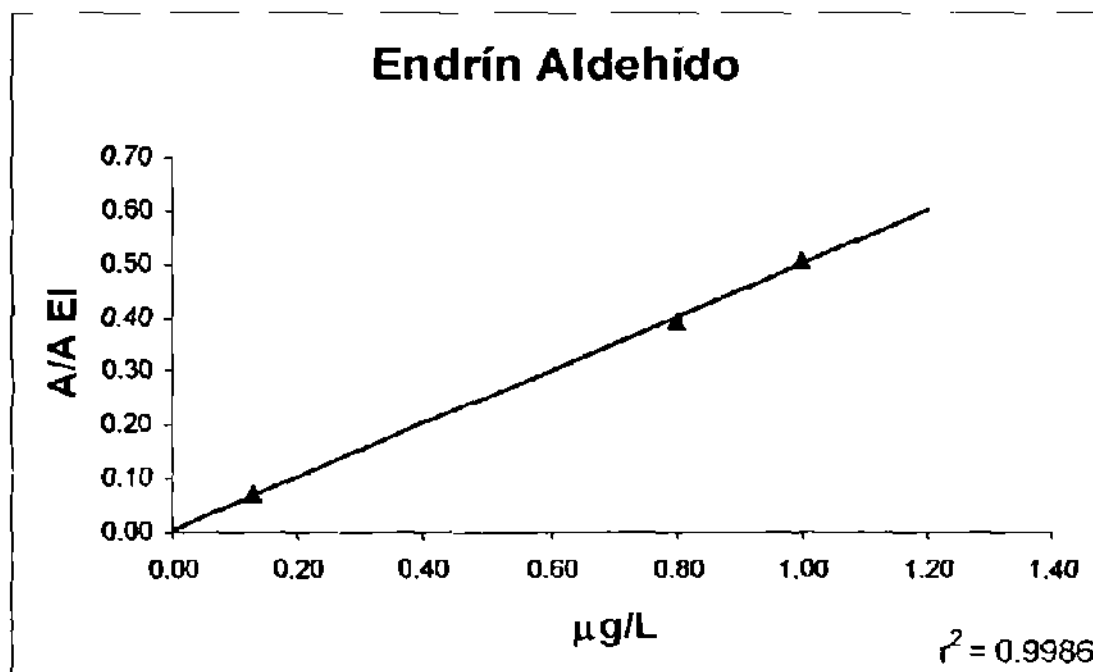


Figura C18. Rango lineal de trabajo obtenido para Endrín Aldehído con el tratamiento de adición de metanol-sal y MEFS.

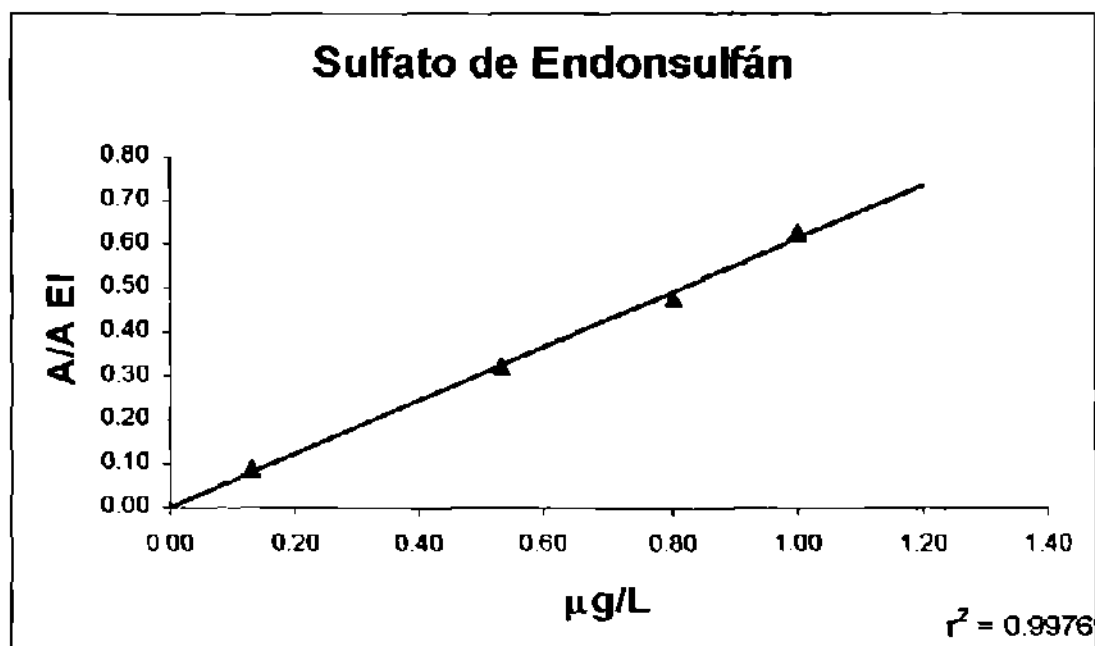


Figura C19. Rango lineal de trabajo obtenido para Sulfato de Endosulfán con el tratamiento de adición de metanol-sal y MEFS.

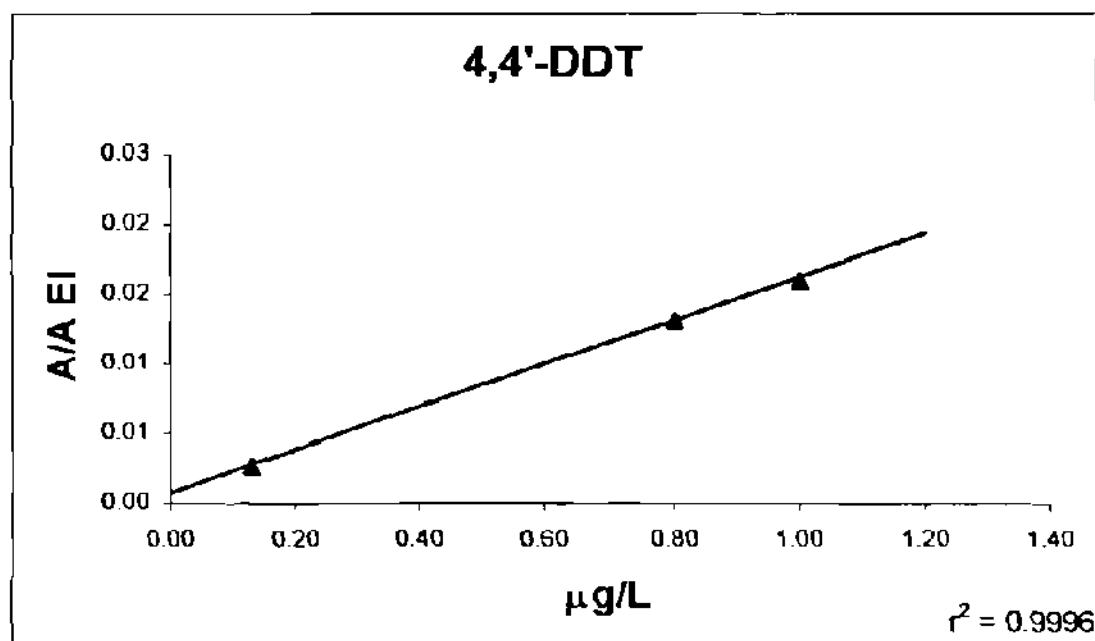


Figura C20. Rango lineal de trabajo obtenido para 4,4'-DDT con el tratamiento de adición de metanol-sal y MEFS.

RESUMEN AUTOBIOGRÁFICO

Olga Guadalupe Ramos García

**Candidato para el Grado de
Doctor en Ciencias con Especialidad en Química Biomédica**

Título de la Tesis: DETERMINACIÓN DE PLAGUICIDAS
ORGANOCORORADOS EN EL AGUA POTABLE DE
CD. VICTORIA, TAMPS. Y SU POTENCIAL
RIESGO A LA SALUD

Área de Estudio: Salud Ambiental

Biografía:

Datos Personales: Nacida el 16 de Septiembre de 1966 en Cd. Victoria, Tamaulipas, hija de Lino Héctor Ramos Hernández y María Guadalupe García Guevara.

Escolaridad: Egresada de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Tamaulipas (UAT), con el Título de Químico Fármaco Biólogo, 1984 – 1988. Obtención del grado de Maestro en Ciencias Agrícolas en la Facultad de Agronomía de la UAT, 1992-1994.

Experiencia Profesional: Auxiliar del Laboratorio de Química Orgánica de la Facultad de Ciencias Químicas de la UAT, de Enero de 1985 a Diciembre de 1989. Técnico Académico Asociado en el Instituto de Ecología y Alimentos de la UAT, de Agosto de 1990 a Julio de 1992. Técnico Laboralista en el Laboratorio Ambiental de la Sub-Secretaría de Desarrollo Urbano y Ecología, de Agosto de 1993 a Febrero de 1995. Profesor de Carrera de la Unidad Académica Multidisciplinaria "Agronomía y Ciencias" de la UAT, desde Febrero de 1995.



