



S.E.P.

S.E.S.

Tec.N.M.

INSTITUTO TECNOLÓGICO DE TOLUCA

**“DETERMINACIÓN DE CONTAMINANTES PLAGUICIDAS
ORGANOCORADOS Y BIFENILOS POLICORADOS EN LOS
LAGOS DE ALTA MONTAÑA EL SOL Y LA LUNA DEL ÁREA
NATURAL PROTEGIDA DEL NEVADO DE TOLUCA.”**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
DOCTORA EN CIENCIAS AMBIENTALES**

PRESENTA:

M.C. LILIANA GARCIA SOLORIO

No CONTROL: 1528D1638

DIRECTORA

DRA. CLAUDIA ROSARIO MURO URISTA

CO-DIRECTOR:

DR. ISAÍAS DE LA ROSA GÓMEZ

METEPEC, ESTADO DE MÉXICO, FEBRERO 2021

DICTAMEN DE IMPRESIÓN DE TESIS

OFICIO DE AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN

DEDICATORIAS

A mis hijos Fernando Alonso y Samantha,
a mis padres, hermanos, sobrinos y amigos.

Para mí son siempre la representación de una sonrisa plena.

Dedico el siguiente escrito, un pensamiento que rueda poco a poco:

Un guerrero nunca tiene prisa
el tiempo trabaja a su favor,
el aprende a dominar la
impaciencia y evita gestos
improvisados.

Andando despacio, nota la
firmeza de sus pasos
sabe que participa de un
momento decisivo
en la historia de la humanidad
y necesita cambiarse a sí
mismo antes de
transformar al mundo.

Por eso recuerda las palabras del
Intelectual lanza de vasto:
“una revolución necesita tiempo
para instalarse “
un guerrero nunca recoge
el fruto cuando aún está verde.

Autor Anónimo

AGRADECIMIENTOS

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, por el apoyo brindado para la realización de la presente tesis de doctorado (CVU:351532).

Agradezco a las autoridades del Instituto Tecnológico de Toluca, por las facilidades concebidas para la presentación de este estudio para la obtención del título de Doctor en Ciencias. A mi jurado asignado, por su valioso consejo para la culminación del presente trabajo.

Igualmente agradezco sinceramente a la Dra. María Guadalupe Ponce Veléz y al Dr. Omar Amador Muñoz y al Dr. Javier Alcocer Durand por su valioso apoyo y asesoría; a la Dra. Claudia Rosario Muro Urista cuya dirección y observaciones críticas fueron aportaciones fundamentales en el trabajo de tesis; al Dr. Isaías de la Rosa Gómez, al Biol. Rubén López Cano y en especial al Ing. Leobardo García Hernández, mi papá, por su asesoría y apoyo incondicional para efectuar la colecta científica de muestras ambientales en los lagos de alta montaña del Nevado de Toluca, México (Oficio. SGPA/DGVS/04990/10).

A mis hijos Fernando Alonso que siempre vive en mi corazón y Samantha Valentina, quienes me han enseñado a ser un mejor humano y a caminar fuerte y firme pese a las dificultades de la vida; por enseñarme que el valor del amor se demuestra día a día con un gesto amable, que la familia es primero y más cosas grandiosas. A mi padre y madre, los cuales son, los mejores humanos que haya conocido; por su buen corazón, por su fuerza de voluntad para hacer las cosas y por su pensar, puesto que al mirarlos reconozco sus enseñanzas, su nobleza, su honestidad y su sencillez. A mis hermanos, Leobardo y Luis Rubén, por cuidarme, por apoyarme y amarme de tal manera que me han enseñado a ser amiga y hermana.

A mis sobrinas, Valeria, Yamileth, Paulina y Zury, por enseñarme que el valor del amor se demuestra día a día con un gesto amable, que la familia es primero y más cosas grandiosas.

Especialmente agradezco, a todas aquellas personas, familia y amigos (as), que me alentaron y escucharon en mi sueño. A mi tío Raúl y familia y la Dra. Guadalupe Ponce, por brindarme su tiempo y morada cuando lo necesite. En conclusión, agradezco a tanta gente linda que encontré en el camino y que en algún momento de este ciclo que cierro me compartieron una lección de vida, cariño y amistad sincera (Eduardo Serrano Arriaga, Isay Juárez Amaro, Selene, Marisol, Emma, Uriel, Lalo, Allan, Roberto, Donovan, Pamela, Rene, Jacobo, Monse, Pedro, Karina, Abel, Naty, Francisco Jerónimo, Erick, Erika, Elsa, Eduardo, Pilar, Socorro, Jessica, Yesenia, por mencionar algunos).

A los compañeros (as) de los laboratorios de Membranas y Microbiología del LIIA-ITT; a los chicos de maestría y doctorado anexos al instituto; a los compañeros del Centro de Ciencias Atmosféricas e Instituto de Ciencias del Mar y Limnología de la UNAM, quienes aportaron con sus comentarios al final del proyecto.

A la escuela secundaria N.-306 Acolmiztli Nezahualcóyotl por brindarme la oportunidad de laborar oficialmente como apoyo en la docencia en la materia de artes visuales y tecnología. A mis compañeros del Consejo Técnico Escolar, entre ellos, a los directivos quienes me apoyaron en la culminación de mi tesis durante mis viajes continuos a la ciudad de México, a los profesores (as), Héctor Raúl Esquivel, Nayra Cuevas y Daisy Carreño.

RESUMEN

Los lagos de alta montaña son áreas de gran importancia ecológica y ambiental debido a las características particulares que presentan. De acuerdo con su ubicación se consideran los lugares menos contaminados por acción antropogénica; sin embargo, sus características geográficas y condiciones ambientales han permitido la llegada de compuestos de movilidad de largo alcance como **son** los Contaminantes Orgánicos Persistentes (COP). Entre los COP se incluyen los plaguicidas y bifenilos organoclorados (POC y BPC). Ambos de alto riesgo para la salud y el ambiente en general, ya que **gran** cantidad de ellos, tienen características cancerígenas, mutagénicas y genotóxicas, además de su capacidad para bioacumularse y biomagnificarse. Aunque su prohibición y control tiene alrededor de 50 años, su presencia ha sido revelada en diferentes lugares del mundo incluyendo zonas de alta montaña, por lo que es de sumo interés su detección para evaluar los riesgos que se pueden presentar o que ya se tienen actualmente.

El objetivo de esta investigación fue determinar la presencia de POC y BPC en los lagos de alta montaña El Sol y La Luna, ubicados en el cráter del Volcán El Nevado de Toluca, a su vez, localizado en el Estado de México, México. Los lagos antes mencionados, tienen gran importancia mundial porque son únicos en México; sin embargo, a la fecha no se cuenta con investigaciones sobre este tema.

Para el desarrollo del trabajo, se analizó el contenido de POC y BPC en muestras de agua de los lagos, nieve depositada en las montañas cercanas a los lagos y agua de lluvia; así como, sedimento de los lagos y biota, considerando muestras conjuntas de fitoplancton y zooplancton, y lombriz (*Tubifex tubifex*); además de aerosol atmosférico capturado en lugares altos y cercanos a los lagos.

El análisis de POC y BPC se realizó en un cromatógrafo de gases acoplado a un **espectrómetro** de masas con ionización química negativa (CG-EM/IQN), utilizando mezclas de estándares de 20 POC y 6 BPC mediante el método de estándar interno.

Dentro de los resultados obtenidos, destacan los siguientes. Los POC y BPC detectados en las muestras de aerosol atmosférico fueron los congéneres 28, 52, 118, 138 y 153; endosulfan I y II, endosulfan sulfato, clordano I, heptacloro epóxido, 4,4'-DDE y 4,4'-DDD. En muestras de sedimento se encontraron los contaminantes congéneres 118, 153; endosulfan I y II, endosulfan sulfato, clordano I y II, y 4,4'-DDE. En muestras biológicas correspondientes a fitoplancton y zooplancton, se detectaron clordano I y endosulfan II. Mientras que, en lombriz se detectaron, clordano I, y endosulfan I y II.

De acuerdo con los resultados encontrados, los contaminantes de mayor frecuencia detectados en las matrices estudiadas fueron endosulfan I, endosulfan II, clordano I y endosulfán sulfato, así como los congéneres 118 y 153.

Particularmente, el endosulfan II fue el compuesto de mayor incidencia, ya que fue encontrada en todas las muestras de sedimento y la mayor parte de biota en ambos lagos.

Las concentraciones más altas de BPC y POC se detectaron en sedimentos y muestras biológicas, destacando la del endosulfán II en sedimento de los lagos El Sol y La Luna (762 y 756 pg/g respectivamente). De este resultado se percibe que existe acumulación y biomagnificación de los contaminantes en estudio desde hace tiempo.

De forma particular, la concentración de POC en aerosol atmosférico se encontró en el rango de 10-33 pg/m³; mientras que en sedimento fue de 82- 762 pg/g, y en biota de 102-200 pg/g, destacándose un total de POC en sedimento de El Sol de 2,412 pg/g y en La Luna de 2,500 pg/g.

En su lugar, el rango de concentración de BPC en aerosol atmosférico fue de 8-51 pg/m³; en sedimentos de 8-53 pg/g, con un total en sedimentos de El Sol de 61 pg/g y de 64 pg/g en La Luna.

Referente a muestras de agua de los lagos, lluvia y deshielo, no se encontró POC y BPC en ninguna de las estaciones estudiadas, ni en ninguna época del año.

ABSTRACT

High mountain lakes are areas of great ecological and environmental importance due to the particular characteristics they present. According to their location, the places that are least polluted by anthropogenic action are considered; However, its geographical characteristics and environmental conditions have allowed the arrival of long-range mobility compounds such as Persistent Organic Pollutants (POPs). POPs include pesticides and organochlorine biphenyls (POCs and PCBs). Both are high risk to health and the environment in general, since a large number of them have carcinogenic, mutagenic and genotoxic characteristics, in addition to their ability to bioaccumulate and biomagnify. Although its prohibition and control is around 50 years old, its presence has been revealed in different parts of the world, including high mountain areas, so its detection is of great interest to evaluate the risks that may arise or that currently exist.

The objective of this research was to determine the presence of POC and PCBs in the high mountain lakes El Sol and La Luna, located in the crater of the El Nevado de Toluca Volcano, in turn, located in the State of Mexico, Mexico. The aforementioned lakes, are of great global importance because they are unique in Mexico; however, to date there is no research on this topic.

For the development of the work, the content of POC and PCBs in water samples from the lakes, snow deposited in the mountains near the lakes and rainwater were analyzed; as well as sediment from lakes and biota, considering joint samples of phytoplankton and zooplankton, and earthworm (*Tubifex tubifex*); in addition to atmospheric aerosol captured in high places and near lakes.

The POC and PCB analysis was performed in a gas chromatograph coupled to a negative chemical ionization mass spectrometer (GC-MS / IQN), using mixtures of 20 POC and 6 PCB standards by the internal standard method.

Among the results obtained, the following stand out. The POCs and PCBs detected in the atmospheric aerosol samples were congeners 28, 52, 118, 138 and 153; endosulfan I and II, endosulfan sulfate, chlordane I, heptachlor epoxide, 4,4'-DDE and 4,4'-DDD. In sediment samples, congeneric contaminants 118, 153; endosulfan I and II, endosulfan sulfate, chlordane I and II, and 4,4'-DDE. Chlordane I and endosulfan II were detected in biological samples corresponding to phytoplankton and zooplankton. While, in worms, chlordane I, and endosulfan I and II were detected.

According to the results found, the most frequent contaminants detected in the matrices studied were endosulfan I, endosulfan II, chlordane I and endosulfan sulfate, as well as congeners 118 and 153.

In particular, endosulfan II was the compound with the highest incidence, since it was found in all sediment samples and most of the biota in both lakes.

The highest concentrations of PCBs and POCs were detected in sediments and biological samples, highlighting that of endosulfan II in sediment from lakes El Sol and La Luna (762 and 756 pg/g respectively). From this result, it is perceived that there is accumulation and biomagnification of the pollutants under study for a long time.

In particular, the concentration of POC in atmospheric aerosol was found in the range of 10-33 pg/m³; while in sediment it was 82-762 pg/g, and in biota 102-200 pg/g, standing out a total POC in sediment of El Sol of 2,412 pg/g and in La Luna of 2,500 pg/g.

Instead, the atmospheric aerosol PCB concentration range was 8-51 pg/m³; in sediments of 8-53 pg/g, with a total in sediments of El Sol of 61 pg/g and 64 pg/g in La Luna.

Regarding water samples from the lakes, rain and snowmelt, POC and PCBs were not found in any of the studied stations, or at any time of the year.

CONTENIDO

ÍNDICE	Página
Dedicatorias	i
Agradecimientos	ii
Resumen	vi
Abstract	vii
Contenido	xi
Índice de Tablas	xiii
Índice de Figuras	xvi
INTRODUCCIÓN	1
1 FUNDAMENTOS	3
1.1 Contaminantes Orgánicos Persistentes, COP	6
1.1.1 Plaguicidas organoclorados, POC	8
1.1.2 Bifenilos policlorados, BPC	12
1.1.3 Características fisicoquímicas de los POC y BPC	14
1.1.4 Degradación abiótica y biótica de los POC y BPC	16
1.1.5 Bioacumulación y biomagnificación de los POC y BPC	18
1.2. Características de los lagos de alta montaña	20
1.3 Lagos de alta montaña El Sol y La Luna del Nevado de Toluca	25
1.3.1 Localización de los lagos El Sol y La Luna	25
1.3.2 Características generales de los lagos El Sol y La Luna	28
1.3.3 Limnología básica de El Sol y La Luna	32
1.3.4 Dinámica de los vientos en el Nevado de Toluca	33
1.3.5 Actividades industriales y de agricultura realizadas por la población cercana al Nevado de Toluca	36
1.4 Técnicas cromatográficas para la medición de POC y BPC	38
1.4.1 Cromatografía de Gases-Espectrometría de Masas asistida por una fuente de ionización Química Negativa	42

2	MÉTODO	44
2.1	Colecta y conservación de muestras correspondientes a diferentes matrices de estudio	45
2.1.1	Colecta de muestras de aerosol atmosférico	45
2.1.2	Colecta y conservación de muestras de agua	47
2.1.3	Colecta y conservación de muestras de sedimento	50
2.1.4	Colecta y conservación de muestras de biota	52
2.2	Determinación de parámetros fisicoquímicos de relevancia en las matrices de estudio	53
2.2.1	Determinación de características morfológicas y composición química de partículas provenientes de aerosol atmosférico	53
2.2.2	Determinación de parámetros fisicoquímicos de agua	54
2.2.3	Determinación de parámetros sedimentarios	55
2.2.3.1	Análisis granulométrico	55
2.2.3.2	Determinación de carbono orgánico	56
2.2.3.3	Determinación de carbono inorgánico	58
2.3	Extracción de POC y BPC provenientes de las muestras de estudio	59
2.3.1	Aerosol atmosférico	59
2.3.2	Agua de los lagos y aportes hídricos	61
2.3.3	Sedimentos de los lagos	62
2.3.4	Biota de los lagos	64
2.4	Validación del método analítico CG-EM/IQN para la determinación de POC y BPC	65
2.4.1	Construcción de curvas de calibración	66
2.4.2	Determinación de parámetros instrumentales a partir de las curvas de calibración	68

2.4.3	Determinación del porcentaje de recuperación de POC y BPC	70
2.5	Identificación y cuantificación de POC y BPC en matrices relativas a los lagos El Sol y La Luna	72
3	RESULTADOS	74
3.1	Características morfológicas y composición química de las partículas provenientes de aerosol atmosférico	74
3.2	Parámetros fisicoquímicos de agua de los lagos El Sol y La Luna	76
3.3	Parámetros sedimentarios de los lagos El Sol y La Luna	78
3.3.1	Análisis granulométrico y contenido de carbono orgánico e inorgánico	78
3.4	Respuesta instrumental del CG-EM/IQN	80
3.4.1	Análisis cromatográfico de estándares POC y BPC	80
3.4.2	Linealidad de curvas de calibración y límites de detección	82
3.4.3	Porcentajes de recuperación de POC y BPC	85
3.5	Identificación y cuantificación de POC y BPC en las matrices ambientales de los lagos El Sol y La Luna	87
3.5.1	Aerosol atmosférico	87
3.5.2	Agua de los lagos y aportes hídricos	95
3.5.3	Sedimentos de los lagos	96
3.5.4	Biota de los lagos	104
3.5.5	Análisis global de POC y BPC en las matrices de estudio relacionadas con los lagos El Sol y La Luna	107
4	CONCLUSIONES	114
5	FUENTES CONSULTADAS	141

ÍNDICE DE TABLAS		Página
1.1	Características de presión de vapor y solubilidad de algunos COP y BPC	15
1.2	Estudios realizados en lagos de alta montaña asociados a POC y BPC	24
1.3	Dimensiones de los lagos El Sol y La Luna	29
1.4	Estudios realizados en los lagos El Sol y La Luna del año 2012 a la fecha	31
1.5	Parámetros tróficos en los lagos El Sol y La Luna	33
1.6	Lista de plaguicidas utilizados en municipios aledaños al Nevado de Toluca	37
1.7	Propiedades de detectores para CG	41
2.1	Posición geográfica de los sitios de muestreo de aerosol atmosférico en los lagos El Sol y La Luna	47
2.2	Posición geográfica de los sitios de muestreo en los lagos El Sol y La Luna	49
2.3	Preparación de la serie de disoluciones de los estándares de POC	67
2.4	Preparación de la serie de disoluciones de los estándares de BPC	68
2.5	Concentraciones de POC y BPC en muestras de referencia	71
3.1	Resultados del análisis EDS de aerosol atmosférico contenido en EPU	75
3.2	Valores promedio con desviación estándar de los parámetros fisicoquímicos del agua de El Sol y La Luna	76
3.3	Datos de granulometría y porcentajes de CO y CaCO ₃ en los tres sitios de muestreo de los lagos El Sol y La Luna	78
3.4	Orden de elución, tiempos de retención e iones calificadores por IQN para los estándares de POC y BPC	82

3.5	Parámetros básicos de calidad de la respuesta instrumental del CG-EM/IQN para el análisis de muestras ambientales POC y BPC	85
3.6	Porcentaje de recuperación de POC y BPC en muestras de aerosol atmosférico, agua, sedimento y biota	87
3.7	Concentración promedio de POC y BPC con desviación estándar en muestras de aerosol atmosférico del Nevado de Toluca, expresados en pg/EPU y en pg/m ³	88
3.8	Análisis comparativo ANOVA para los niveles de endosulfan en muestras de aerosol atmosférico en los tres sitios de muestreo. el tipo de sitio con respecto a la concentración de endosulfan en muestras de aerosol atmosférico	92
3.9	Análisis comparativo ANOVA para el tipo de sitio con respecto a la concentración de BPC congénere 118 en muestras de aerosol atmosférico	92
3.10	Prueba de Tukey HSD, para los niveles de concentración de endosulfan I en aerosol atmosférico en los tres sitios de muestreo	92
3.11	Análisis comparativo ANOVA para el congénere 118 en muestras de aerosol atmosférico de los tres sitios de muestreo	92
3.12	Concentraciones promedio con desviación estándar de POC y BPC (N=18) en muestras sedimentarias de los lagos El Sol y La Luna. Periodo (2016-2018).	97
3.13	Análisis comparativo ANOVA de las épocas seca, lluvia y fría para los niveles de endosulfán en muestras de sedimento de los lagos El Sol y La Luna	101
3.14	Análisis comparativo ANOVA de los niveles de concentración del congénere 118, entre época y entre lago, en muestras de sedimento	101

3.15	Prueba de Tukey para los niveles de concentración del congénere 118 en sedimentos de los lagos El Sol y La Luna y tres épocas	102
3.16	Concentración promedio con desviación estándar de POC y BPC (pg/g) en muestras biológicas de los lagos El Sol y La Luna	104
3.17	Análisis comparativo ANOVA de los niveles de concentración de endosulfán II entre lagos y las matrices plancton y lombriz en muestras de los lagos.	106
3.18	Concentraciones totales de POC y BPC presentes en muestras de aerosol atmosférico, sedimentos y biota relativas a los lagos El Sol y La Luna. Periodo 2016-2018	108
3.19	Resultados del análisis comparativo ANOVA de los niveles globales de concentración de endosulfán I, entre lagos y matrices sedimento y biota	112
3.20	Resultados del análisis comparativo ANOVA de los niveles globales de concentración de endosulfán II, entre lagos y matrices sedimento, plancton y lombriz	112
3.21	Prueba de Tukey para los niveles globales de concentración de endosulfán I entre El Sol, La Luna y las matrices sedimento, plancton y lombriz	112
3.22	Prueba de Tukey para los niveles globales de concentración de endosulfán II entre El Sol, La Luna y las matrices sedimento, plancton y lombriz	113

ÍNDICE DE FIGURAS		Página
1.1	Estructura molecular del 4,4'-DDT y compuestos análogos	9
1.2	Estructura molecular de los cicloalcanos clorados	10
1.3	Estructura molecular de los Ciclodienos	10
1.4	Estructura molecular de los Policloroterpenos	11
1.5	Estructura general de todos los BPC	13
1.6	Duración de la cubierta de hielo en función de la altitud en los lagos de alta montaña	22
1.7	Localización del Zona Protegida del Nevado de Toluca y los municipios que comprenden	26
1.8	Vista aérea del cráter del volcán en donde se puede apreciar el domo El Ombligo entre los lagos de El Sol y La Luna	27
1.9	Lagos El Sol y La Luna	28
1.10	Simulación de velocidad predominante del viento en el Nevado de Toluca proporcionado por Meteoblue	34
1.11	Simulación de velocidad y dirección de los vientos mediante Meteoblue utilizando una gráfica de la rosa de los vientos en el Nevado de Toluca	35
1.12	Diagrama de un cromatógrafo de gases	39
1.13	Esquema de las características principales de un Espectrómetro de Masas	42
1.14	Fuente de Ionización en el Espectrómetro de Masas	43
2.1	Diagrama de las etapas de la metodología de la investigación	44
2.2	Muestreador pasivo PAS colocado en el Nevado de Toluca, México	45

2.3	Ubicación de sitios estratégicos de muestreadores de aerosol atmosférico en el Nevado de Toluca	46
2.4	Secado de frascos de vidrio para la colecta de POC y BPC	48
2.5	Localización de los sitios de muestreo en los lagos para la colecta de agua de lluvia y hielo, sedimento y biota	49
2.6	Imágenes de hielo en suelo cercano a las lagunas y colecta de lluvia	50
2.7	Colecta de sedimentos con una draga tipo Van Veen	51
2.8	Muestras de sedimentos de los lagos El Sol y La Luna para análisis de granulometría, CO, MO y carbono inorgánico	51
2.9	Colecta de muestras de sedimento en los lagos El Sol y La Luna	52
2.10	Trabajo realizado en el Laboratorio de Membranas para el análisis granulométrico en muestras sedimentarias de lagos en estudio	56
2.11	Muestras sedimentarias de estudio en matraces Erlenmeyer	57
2.12	Diagrama del sistema de extracción a microescala asistida por ultrasonido	60
2.13	Rotaevaporación de muestras atmosféricas del Nevado de Toluca	61
2.14	Separación de fase orgánica en deshielo	62
2.15	Procedimiento general en la extracción en fase sólida (EFS)	64
2.16	Cromatógrafo de Gases-Espectrometría de Masas, IQN utilizado en el análisis químico de POC y BPC	66
3.1	Micrografías de partículas atmosféricas menores a 5µm provenientes de del Nevado de Toluca	74
3.2	Tipo de sedimento dominante promedio en los sitios de muestreo evaluados	80
3.3	Cromatograma de la mezcla de estándares de 20 POC y 6 BPC identificados por CG-EM/IQN	81

3.4	Curvas de calibración de los POC analizados	83
3.5	Curvas de calibración de los BPC analizados	84
3.6	Porcentaje de recuperación de POC y BPC obtenido en sedimento, aerosol atmosférico, biota y agua de lago	86
3.7	Concentración total de POC y BPC ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) presentes en aerosol atmosférico en sitios de muestreo relativos a los lagos El Sol y La Luna	90
3.8	Porcentaje de POC y BPC detectados en aerosol atmosférico en tres sitios de muestreo relativos a los lagos El Sol y La Luna	107
3.9	Diagrama de cajas y bigotes correspondiente a los datos de concentración de POC y BPC en aerosol atmosférico en los sitios de muestreo relativos a los lagos El Sol y La Luna	91
3.10	Frecuencia porcentual de la ocurrencia de POC y BPC en muestras de sedimento, considerando ambos lagos El Sol y La Luna en el ciclo 2016 y 2017	98
3.11	Gráfica de cajas y bigotes de los datos de concentración de POC y BPC detectados en sedimentos por época de muestreo y para cada lago	100
3.12	Diagrama de cajas y bigotes relativo a la concentración de POC en plancton y lombriz de los lagos El Sol y la Luna	105

INTRODUCCIÓN

México cuenta con dos lagos de alta montaña, El Sol y La Luna, localizados en el cráter del volcán “Nevado de Toluca”. Gran parte del territorio que ocupa es Área de Protección de Flora y Fauna por lo que es un reservorio ambiental de gran importancia para el país. El Sol y La Luna son conocidos por su belleza escénica pues se sitúan entre las cumbres más altas del país, las cuales ocupan el cuarto lugar en altura, **con elevación** de 4,660 msnm. Los lagos El Sol y La Luna rodeados de esas montañas conforman los únicos lagos de alta montaña en México; por tanto, además de su belleza, son únicos, prevaleciendo su importancia geográfica.

Desde el punto de vista hidrológico, la localización de estos lagos permite **gran captación** de agua de lluvia y nieve, nutriendo de este líquido y de forma natural a dos de las cuencas más importantes del país, las de los ríos Lerma y Balsas. Gracias a esta aportación, algunas zonas urbanas y agrícolas del Valle de Toluca, Valle de Bravo y parte de la Ciudad de México tienen agua potable.

Derivado de la belleza enigmática de las montañas y su importancia científica, los lagos El Sol y La Luna y el territorio que los rodea, han sido motivo de diferentes investigaciones que dan cuenta de su riqueza natural, biota existente y geografía; además de su estudio como centinela del registro del cambio climático. Sin embargo, a la fecha, no se han encontrado trabajos ni publicaciones relacionadas con la contaminación en esos lugares, lo cual es explicable, considerando que su lejanía permite suponer que se encuentren exentos de las amenazas de contaminación antropogénica. No obstante, existen compuestos de largo alcance conocidos como contaminantes orgánicos; entre los que se encuentran los plaguicidas organoclorados (POC) y bifenilos policlorados, (BPC), los cuales, derivado de su aplicación o uso, permanecen en el ambiente, moviéndose con gran facilidad para alcanzar grandes alturas y distancias, hasta depositarse en lugares fríos de alta montaña. El clima frío que prevalece en esos lugares favorece la condensación de dichos contaminantes y por lluvia, nieve o escorrentías llegan a los lagos o cuerpos de agua cercanos, lo cual podría justificar su presencia en los

lagos El Sol y La Luna. Aunado a lo anterior, existen factores que hacen suponer la presencia de los POC y BPC; entre los que se encuentran el aumento de actividades industriales, urbanas y agrícolas en zonas cercanas; así como eventos originados por el cambio climático, tales como, fuertes precipitaciones de lluvia, nieve y las temperaturas que se han alcanzado en verano en los últimos años; lo cual incrementa la posibilidad de daños de contaminación por esos compuestos en los ambientes descritos. Además del conocimiento de la tala inmoderada y deforestación, erosión, disminución de áreas de captación, fragmentación de hábitat, crecimiento poblacional, pastoreo y la contaminación que existe en el Nevado de Toluca, lo cual favorece la contaminación por POC y BPC y su presencia en lugares inimaginables. Pese al planteamiento anterior, no se encuentran investigaciones al respecto, o información disponible, sobre estudios relativos a los niveles de POC y BPC en los lagos, por lo que este trabajo tiene como objetivo, analizar la contaminación por POC y BPC que guardan dichos lugares.

De acuerdo con lo descrito, la hipótesis del trabajo se enmarca en la suposición de contaminación por presencia de POC y BPC en los lagos de alta montaña El Sol y La Luna. Para comprobar la hipótesis, se analizaron POC y BPC en muestras de aerosol atmosférico capturado en sitios cercanos a los lagos, en muestras de agua y sedimento de los lagos, muestras de lluvia y deshielo que alcanza a los lagos; así como en muestras de plancton y lombriz de ambos lagos.

El escrito de la investigación se distribuyó en Fundamentos, en los que se incluyen los conceptos alusivos al tema referido; el Método, en el que se expone la metodología y técnicas utilizadas en el desarrollo del trabajo. Finalmente, el apartado de Resultados, los cuales se van estableciendo según la metodología planteada; además de las Conclusiones y Referencias del trabajo de investigación.

1 FUNDAMENTOS

Por su ubicación geográfica, los lagos de alta montaña se identifican como sitios “supuestamente” menos perturbados del planeta (Ibarra *et al.*, 2015). A pesar de lo apartado de su ubicación, es referido que dichos lagos son amenazados por presencia de Compuestos Orgánicos Persistentes (COP); considerados como compuestos de transporte atmosférico de largo alcance (LRAT, por sus siglas en inglés) (Hu *et al.*, 2010; Polkowska *et al.*, 2011; Guzella *et al.*, 2011; Garmash *et al.*, 2013; Ontiveros *et al.*, 2015). Incluso, este tipo de lagos se han llegado a convertir, en los ecosistemas más vulnerables a los efectos de los COP, debido a que se encuentran rodeados por zonas montañosas convirtiéndose en lugares idóneos para dar origen al fenómeno denominado efecto de destilación global, dado su carácter semi-volátil (Wania *et al.*, 1998). Así, su alta presión de vapor favorece la migración a grandes distancias a través de la atmósfera tanto en la forma de vapor como adheridos a partículas de aerosoles, para condensar posteriormente a temperaturas frías en las montañas que rodean a los lagos (Eckhardt *et al.*, 2009; Choi *et al.*, 2008; Hu *et al.*, 2010; Hung *et al.*, 2010; Bengtson., 2011; Garmash *et al.*, 2013).

Las características de los COP permiten que sean conducidos por corrientes de aire para depositarse en el agua, la nieve, el suelo y acumularse en la biota existente. Lo anterior se puede englobar en la teoría de Wania y Mackay (1993) sobre el fraccionamiento global (grassophing), la cual explica la posible presencia de estos compuestos en regiones remotas, a través de temperaturas y latitudes: “A bajas latitudes las temperaturas cálidas favorecen la evaporación de compuestos susceptibles a este fenómeno, **mientras que** a altas latitudes donde la temperatura es **menor**, se favorece **su** depósito, mediante condensación”.

Aunque existen algunas fuentes naturales de los COP, la mayor parte de estas sustancias deben su origen a fuentes antropogénicas asociadas con la fabricación,

uso y eliminación de esas sustancias (Dai *et al.*, 2016; Carvalho *et al.*, 2017). Entre los COP se encuentran los plaguicidas (POC) y bifenilos (BPC) policlorados. El Convenio de Estocolmo realizado por el Programa para el Ambiente de las Naciones Unidas (UNEP), define a los POC y BPC, como aquellos compuestos que tienen propiedades tóxicas, presentan resistencia a la degradación, se bioacumulan y **se transportan** al ambiente vía atmosférica, debido a su propiedad de volátilidad. **Su destino final son generalmente los lugares más remotos y fríos del mundo.** Dada su toxicidad, la mayoría de estos compuestos han sido prohibidos o restringidos durante más de 40 años (EPA, 2009); sin embargo, aun así, algunos se han encontrado de forma ubicua en el ambiente (Pacheco, 2008); su difícil degradación y largo alcance permiten que estén presentes en diferentes lugares del mundo. Entre los POC prohibidos en Europa se encuentran aldrin, clordano, clorobencilato, 4,4'-DDT y sus metabolitos 4,4'-DDE y 4,4'-DDD, dicofol, dieldrín, endrin, endosulfan, heptacloro, isobenzan, isodrin, lindano, metoxicloro, mirex, propilato de cloro y toxafeno. Sin embargo, a pesar de su prohibición en ese continente, algunos de los POC mencionados, **como el endosulfan, continúan utilizándose en otros países como en México.**

En relación con los BPC, estos compuestos son sustancias tóxicas que fueron utilizados por mucho tiempo como aditivos, o auxiliares en una variedad de aplicaciones industriales; como ejemplo se encuentran los congéneres 2,3,3',4,4'-pentaclorobifenil, 2,3,3',4,4',5'- hexaclorobifenil, 2,3,3',4,4',5,5'- heptaclorobifenil, entre otros. Aunque su uso reciente no se conoce, éstos han permanecido en el ambiente desde hace más de 20 años después de su prohibición.

De esta forma, diferentes estudios dan cuenta de la presencia de BPC y POC en zonas remotas como el mar abierto y las regiones polares. El transporte atmosférico ha sido sugerido como la principal ruta de dispersión y depositación, ya que pueden migrar y alcanzar lugares inimaginables, incluso a miles de kilómetros de distancia de las zonas **industrializadas** y aquellas densamente pobladas (Lohmann *et al.*, 2007; Bengtson., 2011; Magulova *et al.*, 2016; Ferrario *et al.*, 2017). Por tanto,

debido a su transporte atmosférico de largo alcance han conseguido bioacumularse y biomagnificarse, causando lentamente un amplio espectro de efectos adversos para los ecosistemas en general (Foster *et al.*, 2011; Morselli *et al.*, 2014; Jayaraj *et al.*, 2016).

Derivado de lo anterior, la contaminación por POC y BPC en los lagos de alta montaña se han convertido en objeto de investigación de gran importancia en todo el mundo, a fin de analizar la prevalencia de la contaminación y determinar la movilidad y migración de contaminantes de este tipo de compuestos (Castro-Jiménez *et al.*, 2008a, 2011b). Además, **estos lagos se consideran excelentes indicadores** de la contaminación de largo **alcance por POC y BPC** (Catalán *et al.*, 2006), ya que, debido a su lejanía, es posible detectarlos sin perturbación de otros contaminantes.

Sin embargo, en relación con los trabajos realizados en México, no existe información disponible sobre los niveles atmosféricos que alcanzan los POC y BPC en sus lagos de alta montaña.

A pesar de que México cuenta solamente con una zona con esas características, la información es nula; por tanto, una investigación con este corte es pionera en el país. La zona descrita se conoce como Nevado de Toluca y rodea a un volcán inactivo que recibe el mismo nombre. En las partes más altas de dicho volcán se **encuentran** dos lagos conocidos como EL Sol y La Luna. Los trabajos que existen sobre el Nevado de Toluca únicamente se han orientado a estudios geográficos de suelo, flora y fauna; entre los más recientes se encuentran el de Espinoza-Rodríguez *et al.* (2014), y los estudios ecológicos y de química del agua realizados en los lagos EL Sol y La Luna (Alcocer *et al.*, 2004; Dimas-Flores *et al.*, 2007; Armienta *et al.*, 2008). Otros estudios recientes en los lagos del Nevado, son los que describen la dinámica paleolimnológica y sus posibles cambios ocurridos en la composición fitoplanctónica (Cuna *et al.*, 2014; Cuna, 2015 y Cuna *et al.*, 2015) en los cuales, los autores muestran un modelo de edad de los lagos, mediante el análisis de una secuencia corta sedimentaria fechado por ^{210}Pb (0-14 cm) y con

radiocarbono (56 cm); identificando de esta forma, dos etapas de cambios climáticos y ambientales en El Sol y cuatro etapas de cambio en La Luna. En ambos lagos se registra un cambio reciente (2000-2010) en las especies de algas, con una tendencia hacia condiciones oligotróficas en La Luna y mesotróficas en El Sol. Debido a estas características, el lago de La Luna presenta una respuesta más clara con respecto a los cambios climáticos y ambientales (variaciones de pH, nutrientes, nivel de agua y temperatura) en los últimos 1,800 años, lo cual se atribuye a sus dimensiones, ya que La Luna es de menor tamaño en comparación con la del Sol. Otro reporte importante, es el dato de la introducción de pez trucha a partir de 1930, sin embargo, actualmente, solo El Sol tiene ese tipo de biota, lo cual se explica por las condiciones diferentes de pH y nutrientes en el lago de La Luna.

Posterior a estos últimos estudios, a la fecha no se tiene información de la contaminación ambiental que guardan los lagos del Nevado de Toluca por POC y BPC, por lo que se considera relevante determinar su alcance y nivel en estos ecosistemas lacustres.

1.1 Contaminantes orgánicos persistentes

Los contaminantes orgánicos persistentes (COP) son sustancias químicas orgánicas de origen sintético. Suelen ser compuestos halogenados, y en su mayoría clorados. Por sus características de resistencia a la degradación y bioacumulación poseen elevada permanencia en el ambiente. Por lo general, los enlaces carbono-cloro son muy estables frente a la hidrólisis y a mayor número de estos enlaces, más elevada es la resistencia a la degradación por acción fotolítica o biológica (Noyes *et al.*, 2009; Jaspers *et al.*, 2014; Bajaj *et al.*, 2015; Li *et al.*, 2017).

Los COP se caracterizan por ser altamente tóxicos y almacenarse, principalmente, en los tejidos grasos de peces, humanos y otros mamíferos. Algunos de ellos son semi-volátiles, lo cual facilita su incorporación a la atmósfera cuando se evaporan;

mientras que otros, simplemente se adhieren a partículas atmosféricas suspendidas y presentes en el aire (Choi *et al.*, 2008; Contreras-Gutiérrez, 2012; Curtis *et al.*, 2014; Ruiz-Fernández *et al.*, 2014; Khan *et al.*, 2017). El viento y otras rutas ambientales permiten la migración de la mayoría de estos compuestos a lo largo de miles de kilómetros hasta depositarlas en ecosistemas terrestres o acuáticos, alejados de su punto de origen. Una vez ahí, tienen la capacidad de reingresar a la atmósfera y ser nuevamente transportadas grandes distancias, por lo que su movimiento puede describirse como un “efecto saltamontes” debido a los “saltos” que efectúan entre el aire y los ecosistemas (Battarbe *et al.*, 2005; Weinberg, 2009; Bengtson, 2011; Bogdal *et al.*, 2013).

En general, los COP viajan de regiones más cálidas hacia zonas más frías ya que a temperaturas templadas se evaporan más fácilmente llegando a condensarse en zonas de alta montaña y cuerpos de agua allí existentes, lo cual explica la posible presencia de estos contaminantes en los lagos de alta montaña. Se ha demostrado que los lagos árticos, de alta montaña o en reservas naturales (lagos remotos) representan sistemas ideales para estudiar el transporte atmosférico de estos compuestos, ya que debido a su altitud son susceptibles de deposición (Kallenborn, 2006; Wuebbles *et al.*, 2007; Ruiz, 2009; Janssen *et al.*, 2014; Ma *et al.*, 2016; Barbante *et al.*, 2017). En la clasificación de los COP, se encuentran los plaguicidas halogenados, principalmente los policlorados (POC).

Son sustancias manufacturadas que se utilizaron en su mayoría como plaguicidas, insecticidas y herbicidas; tales como 4,4'-DDT, aldrin, clordano, dieldrin, endrin, heptacloro, lindano, mirex, metoxicloro, toxafeno y hexaclorobenceno (HCB). Pese a que muchos de ellos han sido prohibidos, algunos de ellos continúan en uso. También es conocido que son iniciadores de plaguicidas que se utilizan actualmente. Por tanto, se pueden encontrar en su forma original o en metabolitos debido al tiempo que han permanecido en la naturaleza.

Otro tipo de COP son los bifenilos halogenados, entre los que se encuentran los policlorados (BPC) y los polibromados (BPB). Estos compuestos son sustancias químicas manufacturadas que hace más de 60 años se encontraban formando parte de una variedad de artículos de consumo como aceites aislantes de transformadores e interruptores; líquidos dieléctricos tales como R-Temp, Silicón, Envirotemp y FR3; usados en sistemas de transferencia de calor. Principalmente se utilizaban para monitores de computadoras, televisores, telas, espumas plásticas, plastificantes en resinas sintéticas, adhesivos, diluyentes de ceras, plaguicidas y tintas. El objetivo, era conferir a estos productos principalmente resistencia contra el fuego. Sin embargo, pese a que ya no son utilizados desde 1976-1980, aún son detectados en su forma química original o en metabolitos una vez que han sido transformados en el ambiente. Algunas de las marcas registradas de los BPB incluyen FireMaster BP-6 y FireMaster FF-1.

1.1.1 Plaguicidas organoclorados

Los plaguicidas organoclorados, POC son sustancias o mezclas químicas destinadas a prevenir, destruir o controlar las plagas de animales (insectos, ratones, etc.); plantas (mala hierba, maleza) y microorganismos (hongos, bacterias y virus de plantas). En su estructura química estos compuestos contienen fundamentalmente carbono, hidrógeno y cloro. Se les conoce como hidrocarburos clorados, orgánicos clorados, insecticidas clorados, y sintéticos clorados (Wave y Whitacre, 2004; Jayaraj *et al.*, 2016; Carvalho, 2017). En 1970, la mayoría de los POC fueron prohibidos en casi la totalidad de los países desarrollados a causa de los efectos adversos observados en organismos de vida libre y la potencial amenaza que representan para la salud humana (Manzano, 2007; Noyes *et al.*, 2009; Mikak *et al.*, 2011; Sharma *et al.*, 2014; Wang *et al.*, 2016). Sin embargo, en la actualidad han surgido otros presumiblemente menos dañinos, por contener menos cantidad de sustancias activas. Diferentes muestras ambientales y los tejidos animales dan cuenta de su presencia debido a su uso y persistencia.

La vida media de estos compuestos es de varios años. El contacto directo con estos compuestos produce cáncer y pueden afectar diferentes parámetros bioquímicos y fisiológicos de un ser vivo (Jayaraj *et al.*, 2016). El uso y manejo inadecuado de los plaguicidas durante su almacenamiento, transporte o aplicación en el campo, conlleva al riesgo de intoxicación o de contaminación del ambiente que puede desembocar en cualquier lugar del planeta. Dentro del grupo de los POC pueden distinguirse cuatro subgrupos.

a) 4,4'-DDT y compuestos análogos: 4,4'-DDT, 4,4'-DDD, el dicofol, etilán, metoxicloro y clorobenzilato, cuya estructura molecular se presenta en la figura 1.1.

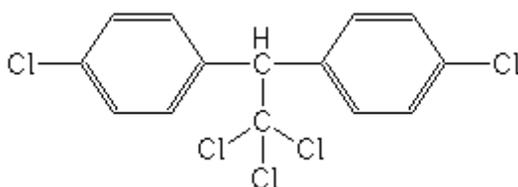


Figura 1.1 Estructura molecular del 4,4'-DDT y compuestos análogos (Rubinson, 2001).

Referente a **su** toxicidad, es conocido que destruyen el balance de los iones de sodio y potasio de los axones de las neuronas de una manera tal, que impide la transmisión normal de los impulsos nerviosos en insectos-mamíferos.

b) Cicloalcanos clorados. Son isómeros del hexaclorociclohexano HCH, también erróneamente conocido como hexacloruro de benceno BHC. Hay cinco isómeros, alpha, beta, gamma, delta y épsilon, dentro de los cuales el más conocido por sus propiedades insecticidas es el isómero gamma (lindano). La estructura molecular del lindano, se muestra en la figura 1.2.

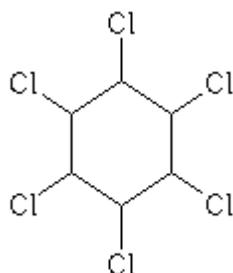


Figura 1.2. Estructura molecular de los cicloalcanos clorados (Rubinson, 2001).

El efecto tóxico del HCH se parece a los compuestos del DDT. El isómero gamma es neurotóxico cuyos efectos ocurren normalmente en pocas horas (temblores y convulsiones).

c) Ciclodienos. Son conocidos como aldrin, dieldrin, heptacloro, endrin, mirex, endosulfan y clordano. La estructura molecular se presenta en la figura 1.3.

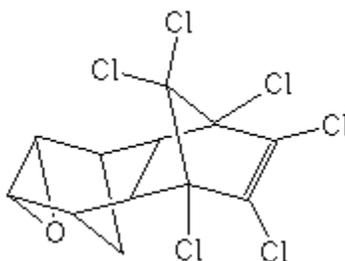


Figura 1.3. Estructura molecular de los Ciclodienos (Rubinson, 2001).

La toxicidad de estos compuestos aumenta al incrementar la temperatura del ambiente. Los ciclodienos actúan sobre el mecanismo inhibitor del receptor GABA (ácido γ -aminobutírico). Este receptor opera incrementando la permeabilidad de los iones cloro de las neuronas, de esta manera se impide que los iones entren en las neuronas, y por tanto antagonizan los efectos “calmantes” del GABA. Afectan a los animales en la actividad del sistema nervioso con temblores y convulsiones.

d) Policloroterpenos. El toxafeno, estrobano, pertenecen a estos compuestos, cuya estructura molecular se presenta en la figura 1.4.

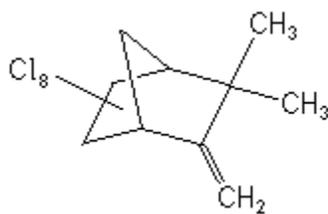


Figura 1.4 Estructura molecular de los Policloroterpenos (Rubinson, 2001).

El toxafeno y el estrobano actúan sobre las neuronas, causando un desbalance en los iones sodio y potasio, similar al causado por los insecticidas ciclodienos.

Las fuentes de contaminación ambiental por POC son la agricultura (68%), la cual domina el consumo del plaguicida total; otras fuentes incluyen la industrial y comercial (17%), hogar y jardín (8%). Los problemas ambientales asociados al uso de plaguicidas comprenden, la aplicación directa en el riego de la superficie, transporte atmosférico, descarga de desechos industriales y descarga por plantas de tratamiento de agua. Después de la aplicación de un plaguicida, la pérdida inicial es rápida (disipación), seguida por una pérdida más lenta que persiste. Cuando entra a la fauna, ésta puede sufrir un envenenamiento agudo debido a la persistencia de plaguicidas altamente lipofílicos. También se acumula en plantas oleosas y ceras; los plaguicidas se pueden almacenar en los tegumentos de las plantas, y la fauna puede estar expuesta a estos compuestos por la ingestión de las plantas. Sin embargo, su mayor acumulación es en el suelo y sedimentos

El transporte atmosférico de plaguicidas puede ocurrir por corrientes aéreas, volatilización del sitio donde se aplicó, o por erosión del suelo y formación de polvo. El transporte aéreo es un problema muy complejo que se ve afectado por las propiedades fisicoquímicas, al igual que la partícula a la cual se adsorbe el plaguicida. Se debe a la presión de vapor y se afecta por varios parámetros ambientales. Una vez que el contaminante es transportado puede llegar a cuerpos de agua por infiltración, lluvia o deshielo. La presencia y permanencia del tóxico en el agua depende de su solubilidad, la cual puede ser alterada por pH, temperatura y la presencia de sales disueltas y material orgánico. Ejemplos de plaguicidas que

pueden alcanzar altos niveles en el agua, debido a su solubilidad incluyen el 4,4'-DDT, toxapheno y kepone. Pero sin duda, la mayor ocurrencia de los plaguicidas se encuentra en los sedimentos y organismos acuáticos del cuerpo de agua.

1.1.2 Bifenilos policlorados

Los bifenilos policlorados, BPC son compuestos químicos formados por carbono, hidrógeno y cloro, su fórmula general es $C_{12}H_{10-n}Cl_n$. Existen como mezclas de más de doscientos compuestos clorados. A cada compuesto distinto de BPC se le llama un congénere para su identificación. A la fecha se conocen 209 congéneres, entre los cuales, doce, fueron identificados por la Organización Mundial de la Salud como potenciales contaminantes y de daño a la salud debido a su similitud con la dioxina. Los 12 BPC mencionados son conocidos de acuerdo con su número como, 77, 81, 105, 114, 118, 123, 126, 156, 157, 167, 169 y 189.

El proceso de síntesis de los BPC involucra la cloración de bifenilo con anhídrido clórico en presencia de un catalizador como el cloruro férrico. El grado de cloración, el cual determina la naturaleza del BPC, es controlado por el tiempo de contacto con el cloruro, entre 12 y 36 horas (ATSDR, 2000). En su estructura molecular, los BPC pueden contener de dos a diez átomos de cloro unidos a una molécula de bifenilo, que es una molécula compuesta de dos aros de benceno, como se observa en la figura 1.5.

Por su estructura química, los BPC son resistentes a los ácidos y bases, tienen compatibilidad con materiales orgánicos y son resistentes a la oxidación-reducción (Dai *et al.*, 2016). Son también resistentes al fuego, son muy estables, no conducen electricidad y tienen baja volatilidad a temperaturas normales. Son insolubles en agua, químicamente estables, altamente aislantes, con el punto de ebullición a alta temperatura, y no inflamables (+170 °C). Éstas y otras características como su estabilidad química, contribuyeron a su uso industrial extenso, y los convirtieron en

excelente materia prima para la elaboración de una amplia gama de productos industriales y de consumo, tales como aceites, fluidos transmisores de calor, fluidos hidráulicos, retardantes de flama, diluyentes orgánicos y fluidos dieléctricos. También fueron conocidos por su nombre comercial como Aroclor o como askareles, los cuales fueron producidos como mezclas BPC.

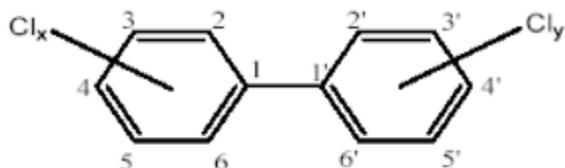


Figura 1.5. Estructura general de todos los BPC (Rubinson, 2001).

Los productos que pueden contener BPC incluyen tubos fluorescentes antiguos, dispositivos o artículos eléctricos que contienen condensadores con BPC fabricados antes de que el uso de los BPC se prohibiera, aceite de microscopio y aceites hidráulicos antiguos. Por sus características no inflamables, la mayoría de los aceites dieléctricos con BPC se usaron fundamentalmente en lugares con riesgo alto de incendio, tales como en plantas industriales, industria petroquímica y en los sistemas de transporte colectivo de tracción eléctrica, como el Metro y los tranvías. Sin embargo, las altas cualidades de los BPC, repercutieron en su resistencia extrema a la ruptura química y biológica a través de procesos naturales. Su resistencia inusual, más su tendencia a permanecer y acumularse en organismos vivos, generó alarma y la predicción de sus graves consecuencias sobre los seres vivos. En este sentido, los BPC fueron producidos en Estados Unidos para su comercialización desde 1929 hasta agosto de 1977 que fue prohibida su fabricación, siendo decretada en 1979 por el Congreso Federal de Estados Unidos, tras demostrar el grave daño que causan a la salud y a la naturaleza (ATSDR, 2000), a raíz de evidencia de que se acumulan en el ambiente y que pueden causar efectos perjudiciales. Por tanto, la contaminación actual por BPC, se debe a emisiones por manufactura, disposición de residuos, los cuales se colocaban en vertederos; a través de derrames y escapes accidentales durante su transporte, escapes o

incendios de transformadores, condensadores o de otros productos que contenían BPC. Sin embargo, pese a su prohibición, los BPC aún suelen utilizarse en países en desarrollo, principalmente en zonas rurales que por ignorancia aún conservan en residuos almacenados (UNEP, 2005), por tanto, pueden ser liberados a través de descargas ilegales o impropias de líquidos de transformadores viejos, escapes o liberaciones de transformadores eléctricos que contenían BPC. No obstante, actualmente, los BPC son liberados por la combustión de residuos plásticos.

Debido a lo anterior, desde su prohibición a la fecha, los BPC han sido estudiados extensamente, ya que se estima que simplemente por efecto de las acciones de su síntesis y uso anterior, su efecto se extenderá hasta el año 2025 (Lung *et al.*, 2003; Head, 2004; Jaspers *et al.*, 2014; Dai *et al.*, 2016; Magulova *et al.*, 2016).

1.1.3 Características fisicoquímicas de los POC y BPC

Los POC y BPC, tienen propiedades particulares que los distinguen de los demás, ello determina su comportamiento **en el ambiente** y sus efectos sobre los organismos. Ambos **se consideran** contaminantes atmosféricos, ya que es su principal medio de transporte. La dispersión de estos contaminantes presenta variaciones según la época del año. En época de lluvias, la temperatura propicia su acumulación, por tanto, se registran los mayores niveles de contaminación atmosférica y por lluvia se depositan **en las montañas**. En época seca-cálida, la presencia de vientos fuertes en superficie genera altas concentraciones de partículas o polvos que muchas veces contienen los contaminantes en cuestión, lo cual también puede ayudar a que lleguen a lugares altos. En la época seca-fría, la vía de depositación es a través de nieve y posteriormente el deshielo. Sin embargo, su transporte, movilidad y ocurrencia, depende de sus propiedades fisicoquímicas.

Según Shoeib *et al* (2002) y Schenker *et al.* (2005), el comportamiento de estos compuestos es gobernado en gran medida por tres de sus propiedades: 1) son medianamente solubles o insolubles en agua y solubles en lípidos; 2) **tienen presión**

de vapor superior a 0.14 mmHg a temperatura ambiente (20°C); 3) Son químicamente estables y resistentes a la degradación biológica y abiótica. Algunos datos de solubilidad del agua y presión de vapor de varios de estos compuestos se muestran en la tabla 1.1, donde se observan que en su mayoría presentan valores bajos de solubilidad en agua y presiones de presión de vapor altas.

Tabla 1.1. Características de presión de vapor y solubilidad de algunos COP y BPC (Shoeib *et al.*, 2002; Schenker *et al.*, 2005).

Compuesto	Masa molecular (g/mol)	Solubilidad del agua (mol/m ³)	Presión de vapor (Pa, 20°C)	Coefficiente de partición octanol-agua (log K _{ow})	Coefficiente de partición octanol-aire (log K _{oa})
alpha-HCH	290.83	5.2	1.25X10 ⁻³	3.8	7.6
beta-HCH	290.83	7	1.25X10 ⁻³	3.9	8.8
gamma-HCH	290.83	2.1	1.25X10 ⁻³	3.8	7.8
heptacloro	373.30	0	3.99X10 ⁻¹	5.2	7.6
delta-HCH	290.83	3.1	1.25X10 ⁻²	4.1	8.8
aldrin	364.93	27	9.82X10 ⁻³	3.0	8.0
heptacloro epóxido	389.32	0	3.99X10 ⁻¹	5.2	7.6
clordano I	490.63	0.056	1.33X10 ⁻³	6.0	8.8
clordano II	490.93	0.056	1.33X10 ⁻³	6.0	8.9
endosulfan I	406.93	0.53	1.33X10 ⁻³	3.6	8.6
4,4'-DDE	342.00	2.5	7.95X10 ⁻¹	5.7	9.6
dieldrin	380.91	0.14	2.66X10 ⁻⁴	5.2	8.9
congéneres 28	169.00	1.0	2.58X10 ⁻²	5.5	7.8
congéneres 52	190.00	1.4	1.15X10 ⁻²	5.8	8.2
endrin	380.90	0.24	3.00X10 ⁻²	5.2	8.1
4,4'-DDD	345.49	1.5	2.66X10 ⁻⁴	6.0	10.1
congéneres 101	376.10	4.7	2.15X10 ⁻³	6.4	8.8
endosulfan II	406.93	0.33	1.33X10 ⁻³	3.6	8.6
4,4'-DDT	354.49	5.6	2.36X10 ⁻¹	6.0	9.8
endrin aldehído	380.90	N. R	3.00X10 ⁻²	5.2	8.1
endosulfan sulfato	406.93	0.53	1.33X10 ⁻³	3.6	8.6
congéneres 118	387.09	4.7	8.88X10 ⁻⁴	6.6	9.4
congéneres 138	390.21	4.8	5.33X10 ⁻⁴	6.7	9.6
endrin cetona	380.90	N. R	3.00X10 ⁻⁴	3.6	8.1
congéneres 153	401.12	7.7	5.51X10 ⁻⁴	6.8	9.4

N. R. = No Reportado

En general, la solubilidad de los POC y BPC en cualquier medio, depende de la polaridad o de las características eléctricas del mismo. Los compuestos de baja polaridad tienden a concentrarse tanto en la interfase aire-agua como en la superficie de las partículas coloidales de esta última.

La baja solubilidad de los POC y BPC en agua promueve su evaporación y escape hacia otro medio no polar o hacia los organismos acuáticos y sedimentos.

Lee *et al.* (2000); Harner *et al.* (2001) y Shoeib *et al.* (2002); señalan que la presión de vapor de estos contaminantes se relaciona con su movilidad atmosférica. Por tanto, entre mayor sea, mayor es su movilidad, la cual puede alcanzar grandes distancias, debido a que presentan un efecto saltamontes. Por ejemplo, un compuesto POC por su alta presión de vapor tiende a volatilizarse rápidamente y llegar a lugares lejanos, mucho antes de que suceda su degradación.

1.1.4 Degradación abiótica y biótica de los POC y BPC

La estructura química del plaguicida determina su estabilidad y persistencia en el ambiente; sin embargo, la mayoría persiste por muchos años y su degradación es muy lenta, por tanto, después de muchos años, estos contaminantes se encuentran como metabolitos de la estructura original. La degradación de los contaminantes a metabolitos, puede ocurrir de forma biótica y/o abiótica, mediante varias reacciones químicas, físicas y biológicas que los transforman en otros compuestos.

Generalmente, es difícil determinar cuándo un contaminante se encuentra bajo una transformación biótica o abiótica, ya que en muchos casos ambos procesos ocurren de manera simultánea

La degradación abiótica **se refiere** a las transformaciones fisicoquímicas que se presentan en los contaminantes por fotólisis; en el caso de los POC, la degradación puede suceder tanto en suelo como en agua, por medio de la radiación ultravioleta solar (RUV o luz visible), que causa **su** transformación a otras sustancias, **para iniciar** posteriormente la ruta hacia la mineralización (Matykiewiczova *et al.*, 2007; Noyes *et al.*, 2009; Nadal *et al.*, 2015). Kallenborn (2006); Lohman *et al.*, (2007); Ma *et al.*, (2016), mencionan que otras de las reacciones abióticas que ocurren en los

POC y BPC, particularmente en agua y sedimentos son la hidrólisis y las reacciones de oxidación y reducción.

Los parámetros fisicoquímicos que condicionan estos procesos de degradación son el pH, la temperatura, las sustancias orgánicas disueltas y particuladas, la presencia de ciertos iones metálicos y el estado de reducción (Cabrerizo *et al.*, 2012). Sin embargo, no siempre se llega a la mineralización y, por tanto, los productos de ciertas transformaciones llamados metabolitos pueden ser más tóxicos que el contaminante original, lo que sucede frecuentemente con la mayoría de los POC (Wuebbles *et al.*, 2007; Carvalho, 2017; Ferrario *et al.*, 2017).

Con respecto a la degradación biótica de los POC y BPC, ésta se lleva a cabo de forma biológica por la gran cantidad de organismos que se encuentran en el suelo y el agua. Según Albert y Benítez (2005), las transformaciones biológicas comunes en los ambientes acuático y terrestres son la oxidación; desalquilación oxidativa; descarboxilación; hidroxilación de anillos aromáticos; ruptura de anillos; β -oxidación; epoxidación; oxidación de aminas; deshalogenación hidrolítica; deshalogenación reductiva y deshidrohalogenación. Dichos mecanismos pueden llegar a reducir la persistencia y toxicidad de los POC y BPC, sin embargo, tales reacciones también pueden dar como resultado, un compuesto de estructura diferente, que no siempre es menos tóxico ni menos estable que el que le dio origen. Estos compuestos resultantes, o bien los originales, que no son transformados, implican la conversión de material soluble en lípidos, dentro de un organismo, por lo que una vez solubilizados, los POC y BPC o sus derivados, **se acumulan** (Ermias *et al.*, 2011; Li *et al.*, 2016). Particularmente en el caso de los BPC, que son mezclas de diferentes congéneres del clorobifenilo, los mecanismos de dispersión en el **ambiente** dependen generalmente del grado de cloración. Los BPC monoclorados, diclorados y triclorados se biodegradan con relativa rapidez, los bifenilos tetraclorados se biodegradan lentamente y los bifenilos más clorados **resisten** la biodegradación. Debido a que, en sistemas naturales de **agua** y **suelo**, no se han observado mecanismos importantes de degradación abiótica; por consiguiente, es

posible que la biodegradación de BPC sea un mecanismo en **agua** y **suelo**. Se ha demostrado que las concentraciones de BPC en sedimentos y materias en suspensión son mayores que en la columna de agua asociada. Sin embargo, aquellos menos clorados se pueden concentrar en el agua, debido a su mayor solubilidad, pero también se pueden volatilizar con relativa rapidez. Sin embargo, la fuerte adsorción de los BPC en sedimentos compite notablemente con la volatilización, siendo la semidesintegración de los BPC de mayor cloración más prolongada que la de los BPC de menor cloración. Por tanto, la tasa de volatilización resultante puede ser baja y la pérdida total por volatilización en el curso del tiempo no es apreciable a causa de la persistencia y la estabilidad de dichos compuestos.

1.1.5 Bioacumulación y biomagnificación de los POC y BPC

En un ambiente acuático, más que llevarse a cabo una degradación biótica de los POC y BPC, éstos se bioacumulan en los organismos que habitan el ecosistema. Una vez que los POC y BPC se encuentra en el agua, suelo o sedimento, **pueden** entrar fácilmente en la cadena alimentaria, primero a través del fitoplancton de allí al zooplancton (que se alimenta del primero), **hasta llegar a la cima de la pirámide del consumo, que muchas veces son los seres humanos. Una vez que los POC y BPC se solubilizan en los organismos,** tienden a bioacumularse y, posteriormente, a biomagnificarse y movilizarse a través de las redes tróficas, hasta alcanzar concentraciones **elevadas** (Waite *et al.*, 2005; Pacheco, 2008; Morselli *et al.*, 2014; Mwangi *et al.*, 2016; Kirchgeorg *et al.*, 2016). Así, la velocidad de bioacumulación depende, sobre todo, de la naturaleza química del POC y BPC, de la cantidad que está en contacto con el organismo y de la velocidad de adsorción y de excreción de la sustancia en cada organismo. De esta manera, la capacidad de bioacumulación y biomagnificación está en relación directa con su persistencia (Bizzoto *et al.*, 2009; Ontiveros, 2015; Ren *et al.*, 2017). Por estas razones, aunque los niveles de exposición ambiental sean muy bajos, los contaminantes pueden llegar a representar una carga corporal importante en los organismos situados en los niveles

tróficos superiores como los depredadores. En el agua, los BPC **se incorporan** en el cuerpo de pequeños organismos y de peces. También son incorporados por animales que se alimentan de estos organismos acuáticos. Los BPC se acumulan especialmente en peces y en mamíferos marinos (tales como focas y ballenas) alcanzando niveles que pueden ser miles de veces más altos que los que se encuentran en el agua. Los niveles más altos de BPC se encuentran en animales situados en las posiciones más altas de la cadena alimentaria, como se menciona en la sección 1.2.5.

Según Jaspers *et al.* (2014), el fenómeno de magnificación está influenciado por variables como edad, sexo, cantidad de tejido adiposo, posición en la cadena alimenticia, tiempo (estaciones) y espacio (gradientes de la concentración de exposición). Muchos factores biológicos favorecen la acumulación de POC y BPC en las redes alimentarias alpinas. Por lo general, la fauna alpina tiene tasas de crecimiento más lentas e incluso almacena más lípidos que los organismos a menor altura. Esta característica favorece concentraciones más altas de POC y BPC (Thomann, 1989). Las adaptaciones fisiológicas también aumentan el potencial ecotoxicológico asociado con los niveles elevados de contaminantes (Blais *et al.*, 2003).

De acuerdo con lo anterior, los niveles de bioacumulación y biomagnificación de BPC y POC en la cadena trófica, se han reportado de acuerdo **con el Nivel 1; que** corresponde a fitoplancton y zooplancton. Jiao *et al.* (2017); Ren *et al.* (2017) encontraron concentraciones de BPC y POC de 0.001- 0.003 ng/g y 0.01- 0.04 ng/g respectivamente. **El nivel 2**, se refiere a insectos acuáticos. Schmid *et al.* (2007); Bizzotto *et al.* (2009); Jiao *et al.* (2017) reportaron un intervalo de 0.007- 0.01 ng/g y 0.02- 0.07 ng/g para BPC y POC respectivamente. **El nivel 3**, pertenece a músculo de pez. Jarque *et al.* (2010); Romanic *et al.* (2018) establecieron concentraciones de BPC y POC de 0.08- 5.7 y 0.3- 8.9 ng/g respectivamente.

Particularmente, la bioacumulación en peces se inicia por la ingestión de agua, sedimentos o fito y zooplancton contaminados con las rutas de exposición por POC

y BPC (Reis-Henriques *et al.*, 2009; Sharma *et al.*, 2014; Li *et al.*, 2016; Tran *et al.*, 2019). De esta forma, los peces son comúnmente utilizados para el biomonitoreo de contaminantes en ecosistemas acuáticos, ya que tienen una amplia distribución, diversidad e importancia en estos ambientes, pues ocupan diferentes niveles tróficos y están en contacto directo con los contaminantes (Osman *et al.*, 2012). Además, se ha visto que responden con gran sensibilidad a cambios en el ambiente acuático y a bajas concentraciones de contaminantes ambientales (Hafez, 2009). Sin embargo, la bioacumulación no se detiene en estos organismos; debido a que los peces constituyen parte de la dieta de mamíferos acuáticos y aves, al igual que **proporcionan importante** fuente de proteínas en la dieta humana, por tanto, la bioacumulación concluye en el último depredador (Oropesa, 2008).

1.2 Características de los lagos de alta montaña

En la actualidad, las regiones montañosas remotas y alpinas se identifican como sitios importantes de "alerta temprana" con respecto al transporte mundial y de medio alcance, así como para los procesos de distribución de los COP. Al igual que las regiones polares remotas, los ecosistemas alpinos y prístinos se caracterizan por equilibrios climáticos, ecológicos y geológicos sensibles. Por lo tanto, la presencia de contaminantes antropogénicos bioacumulables en estos entornos vulnerables puede alterar el equilibrio ecológico sensible en la biosfera y la geosfera alpina (Kallenborn, 2006).

Los lagos de alta montaña se caracterizan por ubicarse por arriba de la cota de crecimiento de la vegetación arbórea. La altitud de ésta, depende de la latitud lo que repercute tanto en la temperatura como la humedad ambiental. La cota de vegetación arbórea se ubica a mayor altitud en latitudes más bajas, en latitudes tropicales se localiza entre los 3,500 y los 4,800 msnm (Cuna, 2015). Dentro de los lagos de alta montaña, se encuentran los de clima tropical, templados y árticos. Por su elevada altitud, los lagos tropicales de alta montaña suelen presentar condiciones

climáticas similares a los lagos templados y árticos. Ejemplos de estas condiciones son las bajas temperaturas de agua (3 a 10°C en la superficie), la presencia de nieve y, en ocasiones, una capa de hielo que cubre la superficie del lago (Peeters *et al.*, 2007). Sin embargo, el patrón de radiación solar diaria y anual es diferente entre ellos; en los trópicos hay una radiación continua y de intensidad similar durante todo el año, motivo por el cual no se observa una estacionalidad tan marcada como en regiones templadas (Lewis, 1996; Sommaruga, 2001). Debido a que la mayoría de los lagos de alta montaña son someros y tienen una circulación frecuente, presentan un régimen térmico más uniforme durante todo el año por lo que se describen como polimícticos ya sea cálidos o fríos (Ibarra *et al.*, 2015). Únicamente algunos lagos tropicales de alta montaña como el Titicaca, presentan una termoclina bien definida debido a su gran profundidad que, en ese caso, es de 107 m en promedio.

La incidencia de la radiación ultravioleta es mayor en este tipo de ambientes debido a que presentan una atmósfera más reducida con baja humedad y bajo contenido de ozono. Además, se caracterizan por presentar aguas poco mineralizadas, pH bajo-ácido, y concentración de materia orgánica reducida debido a que se encuentran sobre rocas graníticas y en los suelos poco desarrollados de sus cuencas hidrológicas (Granados *et al.*, 2006).

Los aportes de agua a estos lagos provienen principalmente de riachuelos de montaña y precipitación atmosférica, como lluvia y nieve. En ambos casos, la cantidad y duración de estos aportes en los lagos, varía **de acuerdo con** su localización. Por ejemplo, la temperatura de los lagos disminuye progresivamente con la altitud y, por tanto, la formación y la duración de la cubierta de hielo y de nieve varían linealmente a medida que la altitud cambia. En la figura 1.6 **se muestra** una imagen de la linealidad que se **presenta** entre la altitud del lago y la duración de hielo y nieve en el mismo, así como la sensibilidad de este aporte con el aumento o disminución de la temperatura.

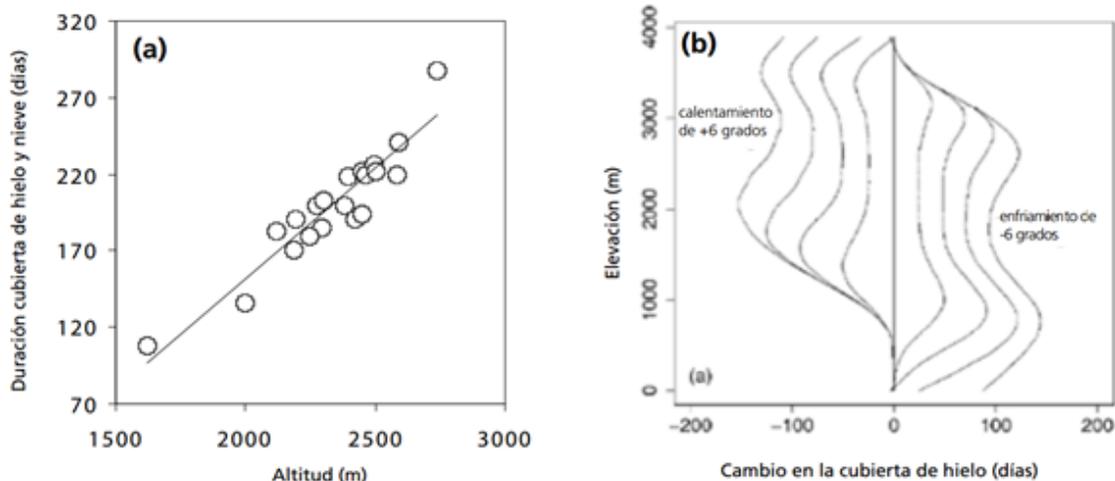


Figura 1.6 (a) Duración de la cubierta de hielo en función de la altitud en los lagos de alta montaña; y (b) sensibilidad de la duración de la cubierta de hielo en función de la altitud y aumento o disminución de la temperatura (simulación extraída de Thompson *et al.*, 2005).

Entre los lagos de alta montaña a nivel internacional, se encuentran: El Lago San Pablo en Ecuador a 2,660 msnm; Cuenca del Lago Titicaca limítrofe con Bolivia y Perú a 3,812 msnm; Los Alpes en Europa Central a 4,810 msnm; las montañas de Noruega a 2,469 msnm; Tatra (Cárpatos) limítrofe con Polonia y Eslovaquia; los Pirineos en Europa del Sur a 2,200 msnm; las montañas Rila en Bulgaria a 2,500 msnm y montañas de Escocia a 1,344 msnm.

Particularmente, entre los lugares remotos que han sido estudiados y muestran evidencia de la presencia y acumulación de POC y BPC, se encuentran los de alta montaña como los Lagos Pirineos y de los montes Tatras y Eslovaquia (Ermias *et al.* 2011; Mwangi *et al.* 2016; Kirchgeorg *et al.* 2016; Ren *et al.* 2017). También se han realizado estudios sobre la afectación de estos contaminantes sobre los organismos que habitan ecosistemas contaminados; mostrando que su toxicidad altera la actividad hormonal (perturbadores endocrinos) y la homeostasis de los organismos, dando lugar a efectos adversos en su crecimiento, desarrollo y reproducción (Morgan, 2012; Viveros, 2013; Ma *et al.*, 2016; Jayaraj *et al.*, 2016). En estos estudios, se reportan niveles de contaminación considerables en peces

(hígado y músculo) y fauna silvestre (aves, reptiles) en el orden de magnitud de 1 µg/mL.

Los continentes Ártico y Antártico también ha sido testigos de la presencia de POC y BPC (Evenset *et al.*, 2007; Jiao *et al.*, 2009; Klanova *et al.*, 2008; Polkowska *et al.*, 2011; Fuoco *et al.*, 2012; Cabrerizo *et al.*, 2012; Wang *et al.*, 2012; Vecchiato *et al.*, 2015; Mwangi *et al.*, 2016; Yao *et al.*, 2016). Así como los Lagos de Asia (Guzella *et al.*, 2011; Yuan *et al.*, 2013; Sharma *et al.*, 2014; Meng *et al.*, 2017); Lagos de Europa (Jarque *et al.*, 2010; Villa *et al.*, 2011; Nellier *et al.*, 2015; Jakobi *et al.*, 2015; Bettinetti *et al.*, 2016; Romanic *et al.*, 2018); América del Norte (Donald *et al.*, 2007; Hu *et al.*, 2010), y América del Sur (Pozo *et al.*, 2007; Miranda *et al.*, 2008). Especialialmente, Jarque *et al.* (2010) encontraron policlorodibenzo-p-dioxinas y policlorodibenzofuranos (PCDD/Fs), Polibromobifenilos (PBDE) y BPC; mientras que Klanova *et al.* (2008) detectaron la presencia de POC en sedimento de la Antártida.

En la tabla 1.2 se presentan algunos trabajos realizados sobre el tema, y las concentraciones de los contaminantes encontrados. Se da especial énfasis a estudios en lagos de alta montaña.

Por otra parte, también se ha reportado que ecosistemas prístinos de alta montaña en la Antártida (Vecchiato *et al.*, 2015), la meseta del Tíbet (Yang *et al.*, 2010; Zheng *et al.*, 2012), el lago Victoria y los lagos alpinos ecuatoriales de África oriental (Arinaitwe *et al.* 2016) se han visto alterados por POC y BPC en núcleos sedimentarios, ya que las altas montañas han desempeñado un papel importante en el transporte mundial de los contaminantes. Otros estudios han dado evidencia de los efectos transgeneracionales de los POC y BPC en los seres vivos y el daño al ambiente; donde se calcula que las emisiones actuales causarán trastornos desastrosos en los próximos mil años (Arata, 2011).

Tabla 1.2 Estudios realizados en lagos de alta montaña asociados a POC y BPC

Lugar de estudio	Tipo de muestra	BPC	POC	Referencia
Nam Co Lake, Tibetan Plateau, China	Agua de lago	BPC total (1.9 pg/L)	HCHs (37.9- 127.4 pg /L) 4,4'-DDT (1.3pg/L)	Jiao <i>et al.</i> , 2017 Sharma <i>et al.</i> , 2014
Nam Co Lake, Tibetan Plateau, China	Sedimento de lago	BPC total (0.0103- 21.9 pg/g)	HCHs (14.5- 50 pg /g) 4,4'-DDT (46.7- 256.2 pg/g)	Jiao <i>et al.</i> , 2017; Tran <i>et al.</i> , 2019 Li <i>et al.</i> , 2016
Lago Iseo, Europa	Sedimento de lago	8 -163.7 ng/ g; congénere 1260	4,4'-DDD (1- 50.5); 4,4'-DDT (0.9- 37.6) y 4,4'-DDE (6.4- 447.5) ng/g.	Bettinetti <i>et al.</i> , 2011
Himalaya, Nepal	Sedimento de lago	BPC total (3.9- 84.3ng/g)	4,4'-DDD y 4,4'-DDE (1.3- 43ng/g);	Guzella <i>et al.</i> , 2016
Lago Como, Europa	Plancton		4,4'-DDE (81.4- 534 pg/g)	Bettinetti <i>et al.</i> , 2016
Nam Co Lake, Tibetan Plateau, China	Fitoplancton	BPC total (1- 65.8 pg/g)	HCHs (13.7- 14.9 pg /g) 4,4'-DDT (41.1-45.6 pg /g)	Jiao <i>et al.</i> , 2017 Ren <i>et al.</i> , 2017
Nam Co Lake, Tibetan Plateau, China	Zooplancton	BPC total (3.3- 7.5 pg/g)	HCHs (10.4- 380.5 pg /g) 4,4'-DDT (31.9-317.5 pg/g)	Jiao <i>et al.</i> , 2017
Nam Co Lake, Tibetan Plateau, China	Insectos acuáticos (lombriz)	BPC total (7.2- 16.3 pg/g)	HCHs (21.6- 76.9 pg /g) 4,4'-DDT (74.7-224.5 pg/g)	Jiao <i>et al.</i> , 2017 Bizzotto <i>et al.</i> , 2009
Lago Como, Europa	Músculo de pez	Hexa- CB (125ng/g)		Bettinetti <i>et al.</i> , 2016
Gossenkollesee, Tyrol, Europa	Músculo de pez	Hexa- CB (0.70ng/g), BPC 28 (0.35ng/g), BPC 52 (1.39ng/g), BPC 101 (3.27ng/g), BPC 118 (2.51ng/g), BPC 135 (8.91ng/g), BPC 153 (8.53ng/g) y BPC 180 (0.95ng/g).	α-HCH 0.08 ng/g; γ-HCH 0.81 y 4,4'-DDE 5.72 ng/g	Jarque <i>et al.</i> , 2010; Romanic <i>et al.</i> , 2018 Schmid <i>et al.</i> , 2007

Estudios realizados por Leyva- Morales *et al.* (2015); Bettinetti *et al.* (2016) y Wang *et al.* (2017) reportaron altos niveles de contaminación en sedimentos lacustres de lagos de alta montaña por POC como 4,4'-DDT, 4,4'-DDE y 4,4'-DDD, BPC e hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP). Dado que sus cuencas son relativamente pequeñas en comparación con los lagos de las zonas bajas, las entradas atmosféricas **tienen gran** influencia en las aguas que se drenan y en las características del agua. Guzella *et al.* (2011); Sharma *et al.* (2014); Vecchiato *et al.*

(2015); Jiao *et al.* (2017) reportaron concentraciones de 23- 340 pg/L y 60- 580 pg/L para BPC y POC respectivamente en agua; mientras que, **en sedimentos, los valores de BPC y POC fueron** alrededor de 0.01- 163.7 ng/g y 0.01- 75 ng/g respectivamente (Li *et al.*, 2016; Jiao *et al.*, 2017; Tran *et al.*, 2019). **Aunque** hasta ahora solo se han realizado pocos estudios exhaustivos sobre la aparición y el destino de los POC y BPC en organismos alpinos, Battarbe *et al.* (2005); Lohman *et al.* (2007); Choi *et al.* (2008), **describieron alto potencial** de biomagnificación en la red alimenticia desde plancton. Mientras que Janssen *et al.* (2014); Qiu *et al.* (2017); Ren *et al.* (2017) lo hicieron desde macroinvertebrados.

1.3 Lagos de alta montaña El Sol y La Luna del Nevado de Toluca

1.3.1. Localización de los lagos El Sol y La Luna

El Sol y la Luna son lagos de alta montaña únicos en México. Ambos lagos se encuentran en el cráter de un volcán no activo conocido como el Nevado de Toluca, el cual se localiza en el Estado de México. El Nevado de Toluca es reconocido a nivel internacional como un ecosistema único en México, por su aislamiento geográfico, su elevada altitud (arriba de la línea de la vegetación arbórea), su clima frío y la presencia de los lagos de alta montaña El Sol y La Luna (CONANP, 2012). Debido a lo anterior, el Nevado de Toluca es una de las áreas naturales protegidas con más antigüedad en el territorio mexicano; fue decretado inicialmente en 1936 como Parque Nacional con el objetivo **de** proteger la belleza escénica y su importancia hidrológica. Posteriormente en 2013, la zona en la que se encuentra el volcán fue decretada como área de protección de especies de flora y fauna silvestres (SEMARNAT, 2013). En la figura 1.7 se muestra un mapa de localización del Nevado de Toluca.

El Nevado de Toluca ocupa el cuarto lugar entre las cumbres más altas del país, ya que cuenta con una elevación de **4,660 msnm** (CONANP, 2013) y una extensión de

927.69 km² con una superficie total de 53,912 hectáreas. Su ubicación corresponde a la zona centro Sur del Estado de México, a 23 kilómetros al Suroeste de la ciudad de Toluca, a 4,200 msnm, y a los 19°06'N, 99°45'W. La Zona Protegida donde se localiza el volcán y sus lagos comprende once municipios del Estado de México (Almoloya de Juárez, Amanalco, Calimaya, Coatepec Harinas, Temascaltepec, Tenango del Valle, Texcaltitlán, Toluca, Villa Guerrero, Villa Victoria y Zinacantepec) (CONANP, 2012).

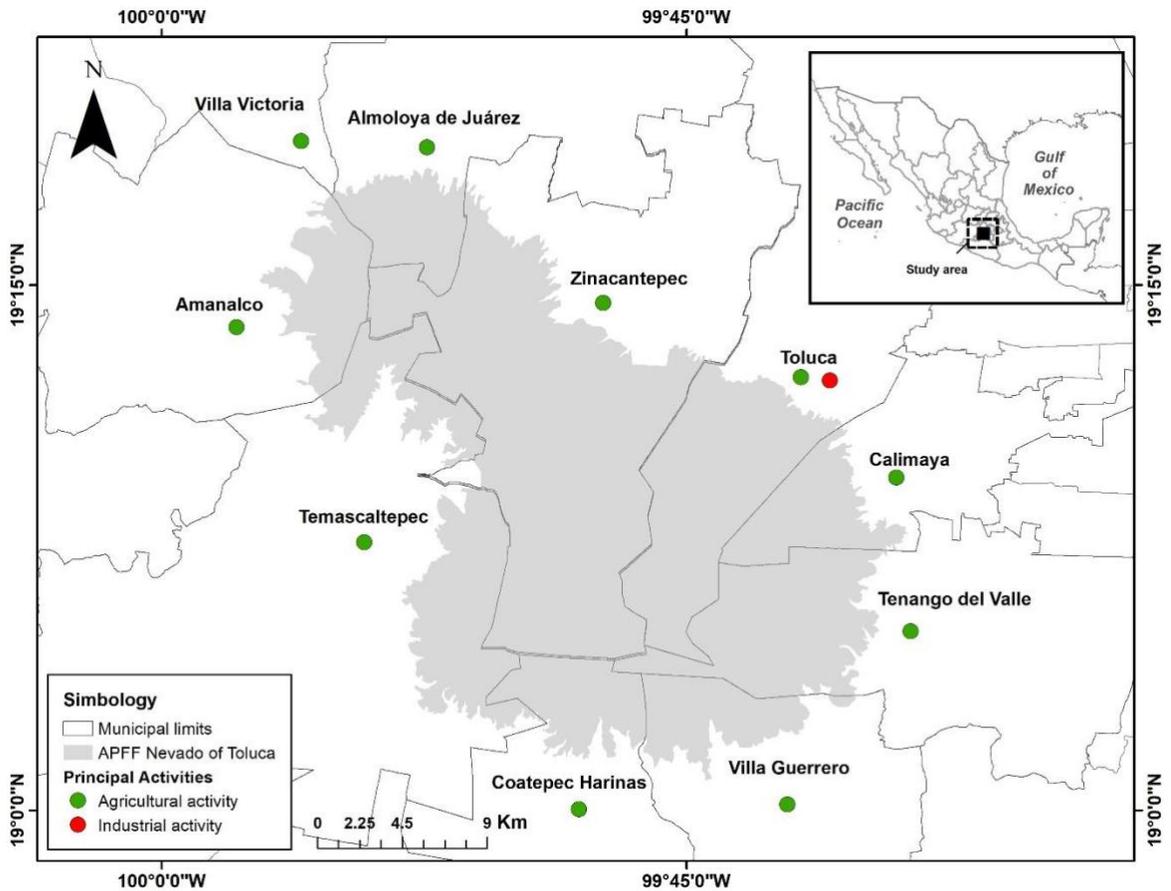


Figura 1.7. Localización de la Zona Protegida del Nevado de Toluca y los municipios que comprende.

El cráter del volcán tiene forma elíptica y el fondo está ocupado por los dos lagos, El Sol y La Luna, las cuales se encuentran separadas por una corriente o bóveda

de lava. Ambos cuerpos de agua se conectan mediante filtración, ya que ocupan el espacio de las chimeneas del volcán.

En la figura 1.8 se presenta una vista aérea del cráter del Nevado de Toluca donde se observan los lagos y algunos picos y laderas que lo circundan, entre los que destacan el 1) Pico del Fraile (cima), 2) el Pico del Águila (cima secundaria, apenas 20 metros más baja que el del Fraile), 3) la Oruga o Brazo, 4) el Escorpión y 5) el Águila (laderas), 6) el Paso del Quetzal, 7) el Pico Humboldt, 8) el Cerro Mamelón (también llamado el Ombligo) y 9) el Cerro Prieto o Negro adosado al exterior del cráter. Finalmente, 10) El Sol y 11) La Luna, donde se apreciar el cerro “El Ombligo” que los separa.



Figura 1.8 Vista aérea del cráter del volcán en donde se puede apreciar el domo (El Ombligo) entre los lagos de El Sol y La Luna que marca su separación. Imagen tomada de (CONANP, 2013).

1.3.2 Características generales de los lagos EL Sol y La Luna

El Sol y La Luna, son lagos polimícticos cálidos, ya que se registran cambios de temperatura extrema del aire entre el día y la noche; aunque en ocasiones llegan a formar una delgada capa de hielo. La superficie del espejo de agua es de 23.7 ha en el lago El Sol y 3.1 ha en el lago La Luna, la profundidad máxima es de 15 y 10 m respectivamente. Los aportes de agua provienen principalmente de la atmósfera, ya sea directamente como precipitación o indirectamente como deshielo.

En la figura 1.9 se presentan los lagos El Sol y La Luna por separado, de izquierda a derecha y en la tabla 1.3 se presentan algunas características dimensionales de los lagos en mención. El lago la Luna es de menor tamaño en comparación con El Sol. Este lago se clasifica como ultraoligotrófico (Cuna, 2015) ya que posee poca cantidad de clorofila ($0.2 \mu\text{g/L}$), y bajo contenido de nutrientes ($10.9 \mu\text{mol/L}$ de NID, nitrógeno inorgánico disuelto; $0.73 \mu\text{mol/L}$ de P- PO_4 , fosfatos y $4.65 \mu\text{mol/L}$ de Si- SiO_4 , silicatos).



Figura 1.9 Lagos El Sol (Izquierda) y La Luna (Derecha).

El Sol, se clasifica como oligotrófico por la baja cantidad de clorofila (3.0 µg/L) y el bajo contenido de nutrientes (6.9 µmol/L de NID, nitrógeno inorgánico disuelto; 0.54 µmol/L de P-PO₄, fosfatos y 35.55 µmol/L de Si-SiO₄, silicatos). De esta forma, y dada la naturaleza de las variaciones, estudios realizados por Ibarra *et al.*, (2015) y Cuna *et al.*, (2014), sugieren que esta mutabilidad estacional (intra-anual) e interanual de los lagos El Sol y La Luna, está asociada con cambios intrínsecos (procesos naturales) más que al cambio ambiental.

Tabla 1.3 Dimensiones de los lagos El Sol y La Luna, NT México.

Características Morfológicas	El Sol	La Luna	Fuente
Altitud (msnm)	4,220	4,216	CONANP, 2013
Diámetro (m)	800	230	CONANP, 2013
Profundidad máxima (m)	15	10	CONANP, 2013
Profundidad máxima (m)	10-12	7-9	Alcocer <i>et al.</i> (2004) y Dimas-Flores <i>et al.</i> (2007)
Área (m ²)	237,321	31,083	Alcocer <i>et al.</i> (2004) y Dimas-Flores <i>et al.</i> (2007)

El lago El Sol tiene una profundidad máxima de 15 m y una profundidad media de 6 m, con un área de 237,321 m². La profundidad máxima de La Luna es de 10 m, su profundidad media es de 5 m y su área es de 31,083 m². En este sentido, el área del lago El Sol es más extensa, que el adyacente lago de La Luna, y las divide el cerro El Ombligo el cual fue formado por lavas dacíticas.

Con respecto a las temperaturas del lugar, según los datos de 1951-2010 de la estación meteorológica más cercana (SMN-CONAGUA, 2010), el Nevado de Toluca registra las siguientes condiciones meteorológicas: temperatura media anual de 3.9°C, que van desde un promedio de 2.4°C durante los meses de invierno (diciembre-enero) a 5.2°C; durante los meses más cálidos (abril-junio), el rango de temperaturas extremas va desde -2.5°C en invierno (diciembre-enero) hasta los 10°C en primavera (marzo- junio). En las faldas del volcán el clima es templado y muy lluvioso en verano, fresco y muy frío en invierno; en la cumbre, fresco y frío en verano, polar de alta montaña en invierno o cuando está nevado. Su vertiente meridional desciende hacia la depresión del Balsas, mientras que la ladera

septentrional enlaza con el Valle de Toluca, la ladera sur con el Valle de Tenango, la ladera norte con el municipio de Zinacantepec y la ladera occidental con el Valle de Temascaltepec. A los 4,100 m de altura se desarrollan bosques de encinas y coníferas, grimos, helechos y arbustos; a mayor altura sólo crecen las gramíneas, pastos, musgos y algas.

Actualmente, la fauna silvestre en el Nevado se compone de mamíferos silvestres como: lince (*Lynx rufus*), coyote (*Canis latrans*), venado cola blanca (*Odocoileus virginianus*), roedores, murciélagos, zarigüeyas, mapaches, ardillas, chinchillas y conejos. También habitan aves como el chipe rojo o mejillas de plata (*Ergaticus ruber*), gorrión cachetiobscuro (*Oriturus superciliosus*), exclusivo de las zonas altas de México, el halcón chitero o cernícalo (*Falco sparverius*), el junco ojos de fuego (*Junco phaeonotus*), el azulejo (*Sialia sialis*) y cuervos (*Corvus corax*). En los zacatonales subalpinos (por abajo de los 3,900 msnm), habitan especies como el pradero gorjeador (*Sturnella magna*) y la zorzal primavera (*Turdus migratorius*). Una de las especies de peces que frecuentemente se encuentran en los lagos de alta montaña es la trucha arcoíris (*Oncorhynchus mykiss*). Es una especie de amplia distribución geográfica, pues posee una gran capacidad de adaptación, lo que le ha permitido colonizar hábitats muy diversos. En México, aunque de forma artificial ha sido introducida por el hombre y se encuentra incluida en la lista de especies exóticas invasoras más dañinas del mundo de la Unión Internacional para la Conservación de la Naturaleza (Lowe *et al.*, 2004). La trucha arcoíris, es de alta importancia comercial, pues es de ambiente bentopelágico, tolerante a bajas temperaturas y amplio rango de salinidad, omnívoro (se alimenta generalmente de zooplancton, invertebrados y peces de escaso tamaño) (Riede, 2004). Se encuentra en la mayoría de los cuerpos de agua dulce y sirve como alimento para el humano, además por sus hábitos alimenticios puede estar en contacto con diversos tipos de contaminantes provenientes de su alimentación y su posición en la red trófica varía de depredador y presa, por lo que es un eslabón importante dentro del ecosistema acuático. Todas estas características hacen a esta especie idónea para el biomonitoreo ambiental.

Además de su belleza, los lagos El Sol y La Luna son conocidos por su importancia hidrológica ya que ofrecen servicios ambientales como la recarga de acuíferos y abasto de agua de más de cincuenta municipios de las cuencas de Lerma, Balsas y Valle de México, incluyendo al Distrito Federal (CONANP, 2013). Las condiciones geográficas y climatológicas favorecen que dichos lagos presenten características fisicoquímicas poco comunes para la región, siendo lagos de aguas transparentes, frías, con muy baja mineralización, contenido de nutrientes y con valores de pH cercanos o por debajo de 7 (Armienta *et al.*, 2008; Alcocer *et al.*, 2004; Cuna *et al.*, 2015). Dada la importancia ecológica del Nevado, a la fecha se han realizado diversos estudios en los lagos del APFF “Nevado de Toluca”, los cuales se resumen en la tabla 1.4. Entre éstos destacan los trabajos de Zawisza *et al.*, 2012; CONANP, 2012a y 2013b; Sinev *et al.*, 2013; CONABIO, 2013; Cuna *et al.*, 2014a, 2015b y 2015c; Ibarra *et al.*, 2015.

Tabla 1.4 Estudios realizados en los lagos El Sol y La Luna del año 2012 a la fecha

Título del estudio	Año	Autor
Ficha descriptiva del Área Natural Protegida, Nevado de Toluca	2012	CONANP
500 years of ecological changes recorded in subfossil cladocera in a high-altitude tropical lake la Luna, central México.	2012	Zawisza, E., M. Caballero and C. Ruiz-Fernández
Lagos cráter del Nevado de Toluca	2013	CONABIO
Borrador del Programa de Manejo del APFF Nevado de Toluca,	2013	CONANP
Comments on cladocerans of crater lakes of the Nevado de Toluca Volcano (Central México), with the description of a new species, <i>Alona manueli</i> sp.	2013	Sinev, A. Y. and E. Zawisza
Environmental impacts of Little ice Age cooling in central México recorded in the sediments of a tropical alpine lake.	2014	Cuna, E., E. Zawisza, M. Caballero, A. C. Ruiz-Fernández, M. S. Lozano-García Y J. Alcocer
Dinámica limnológica estacional e interanual de dos lagos tropicales de alta montaña en el centro de México.	2015	Ibarra, D., J. Alcocer, L.A. Oseguera y M. Merino-Ibarra.
Registro de cambios ambientales en dos lagos de alta montaña en México con base en sus algas modernas y fósiles	2015	Cuna, E.
Historia ambiental de un lago alpino en el centro de México (1230 - 2010).	2015	Cuna, E., M. Caballero, E. Zawisza y A. C. Ruiz-Fernández

Entre algunos de los resultados acerca de los lagos, y que son referidos a parámetros fisicoquímicos del agua, se reportan los de Cuna *et al.*, (2015), que indica que el agua de la Luna presenta un pH más ácido que el lago El Sol, ya que se encuentra menos mineralizada. Además, se encontró, que cada lago tiene un conjunto de diatomeas característico, con menor abundancia y riqueza específica.

Similarmente, por su belleza e importancia geográfica en los lagos El Sol y La Luna predominan trabajos de investigación sobre el fitoplancton, vegetación acuática y composición florística de hidrofítas, variables fisicoquímicas del agua y sedimento, biomasa de especies y efectos climáticos (Zawisza *et al.*, 2012; CONANP, 2012a y 2013b; Sinev *et al.*, 2013; CONABIO, 2013; Cuna *et al.*, 2014a, 2015b y 2015c; Ibarra *et al.*, 2015).

1.3.3 Limnología básica de El Sol y La Luna

Los estudios relativos a la limnología básica de los lagos El Sol y La Luna se resumen en la tabla 1.5, y corresponden a trabajos realizados por diferentes investigadores de 2004 a 2015.

Entre los resultados que destacan, se indica que la transparencia del agua de los lagos muestra diferencias entre ellos, revelando que La Luna es más transparente que El Sol.

En cuanto a los valores de clorofila, se reportan valores mayores en El Sol con respecto a los reportados en La Luna en 2004. Sin embargo, datos reportados del 2015, reportan un incremento de clorofila en ambos lagos siendo mayor en El Sol con 3 µg/L, evidenciando la tendencia de eutrofización en este lago.

Con respecto a los nutrientes, el nitrógeno inorgánico disuelto (NID), en La Luna **mostró** valores más altos que El Sol, de acuerdo con el reporte del 2004; asimismo, de acuerdo con el reporte del 2015, este parámetro fue mayor nuevamente en La Luna a diferencia que El Sol. Referente a los fosfatos, no hay diferencias entre

lagos, según con lo reportado en 2004; sin embargo, en 2015 se observó un incremento de este nutriente en La Luna. En cuanto a los silicatos, El Sol mostró valores más altos que La Luna, según lo reportado en 2004 y 2015.

Tabla 1.5. Parámetros tróficos en los lagos El Sol y La Luna, Nevado de Toluca México.

Parámetros Tróficos	El Sol	La Luna	Fuente
Transparencia (m)	4.6 +/- 1.1	7.7 +/- 1.5	Alcocer <i>et al.</i> (2004) y Dimas-Flores <i>et al.</i> (2007)
Transparencia (m)	4.5 +/- 1.8	8.6 +/- 1.7	Cuna (2015)
Clorofila a (µg/L)	0.58 +/- 0.32	0.33 +/- 0.26	Alcocer <i>et al.</i> (2004) y Dimas-Flores <i>et al.</i> (2007)
Clorofila a (µg/L)	3.00 +/- 2.15	0.2 +/- 0.21	Cuna (2015)
Nitrógeno inorgánico disuelto (µmol/L)	7.61 +/- 4.06	25.63 +/- 2.75	Alcocer <i>et al.</i> (2004) y Dimas-Flores <i>et al.</i> (2007)
Nitrógeno inorgánico disuelto (µmol/L)	6.9 +/- 6.5	10.9 +/- 7.6	Cuna (2015)
Fosfatos (µmol/L)	0.15 +/- 0.11	0.13 +/- 0.13	Alcocer <i>et al.</i> (2004) y Dimas-Flores <i>et al.</i> (2007)
Fosfatos (µmol/L)	0.54 +/- 0.60	0.73 +/- 0.87	Cuna (2015)
Silicatos (µmol/L)	2.5 +/- 2.22	0.62 +/- 1.08	Alcocer <i>et al.</i> (2004) y Dimas-Flores <i>et al.</i> (2007)
Silicatos (µmol/L)	35.55 +/- 11.32	4.65 +/- 2.13	Cuna (2015)
Estado trófico	Oligotrófico	Ultraoligotrófico	Cuna (2015)

1.3.4 Dinámica de los vientos en el Nevado de Toluca

De acuerdo con los datos de simulación del servicio meteorológico Meteoblue del Instituto de Meteorología, Climatología y Teledetección (Universidad de Basilea, Suiza, en cooperación con la Administración Nacional Oceánica y Atmosférica de los Estados Unidos y los Centros Nacionales de Predicción Ambiental), las condiciones meteorológicas del Nevado de Toluca han presentado poca variación a través de los años, con comportamiento similar de acuerdo con las épocas.

En la figura 1.10, se presenta una muestra del comparativo de la velocidad del viento que predominó durante 8 días, del año del 2019 y 2020, donde se observa que, a

una altura de 10 m, la velocidad del viento en 2019 estuvo entre 1-10Km/h y en 2020, 0-15 km/h. Los rangos proporcionados indican que los vientos predominantes en ese periodo fueron de calmos a leves; sin embargo, la simulación meteorológica ha mostrado que también se encuentran vientos regulares que van de 29 -38 km/h, lo cual se presenta en época de lluvias y fría. A través de la figura 1.11 correspondiente a una gráfica de rosa de vientos, Meteoblue también muestra que en el periodo indicado en la figura 1.10, la velocidad del viento se presenta en tres rangos y diferente dirección. El predominio de los vientos a 0-5 km/h se encuentra en dirección **O**; 5-15 km/h en dirección **ONO**, N, NE, NNE y SSE y S.

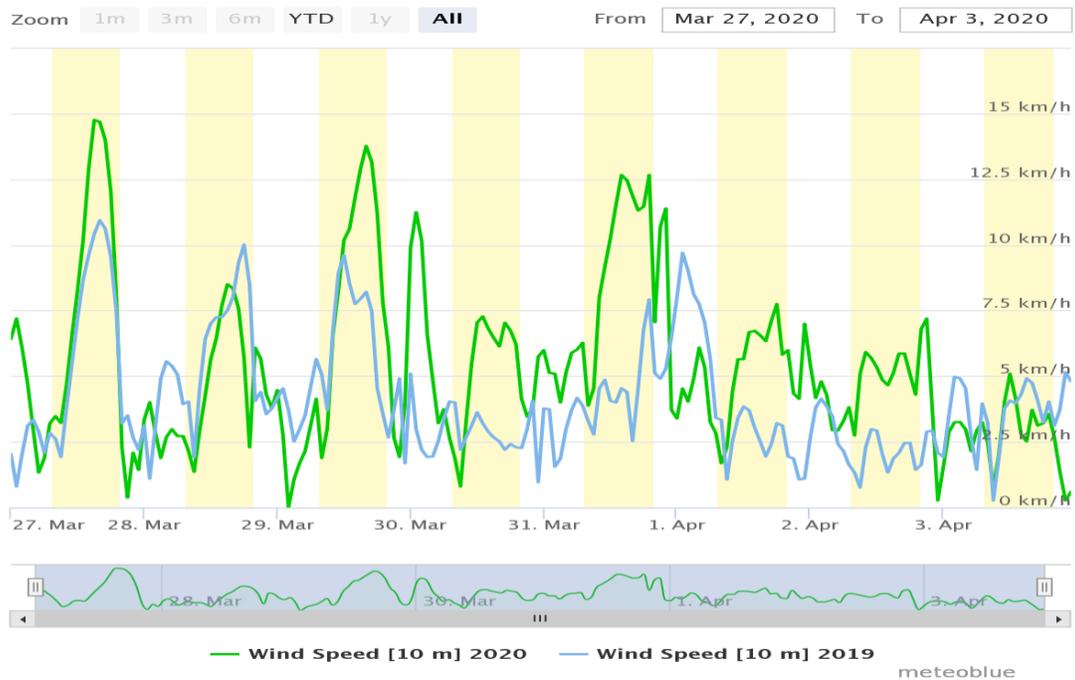


Figura 1.10. Simulación de velocidad predominante del viento en el Nevado de Toluca proporcionado por Meteoblue.

Por otro lado, los datos de la Red Automática de Monitoreo Atmosférico (RAMA), a través del módulo de medición de la estación Nueva Oxtotitlán de la Zona Metropolitana del Valle de Toluca (ZMVT) (cercana al Nevado de Toluca, 21 km) han mostrado que, el comportamiento de los vientos es análogo a lo simulado por Meteoblue, poniendo de manifiesto que los vientos dominantes en las tres épocas

del año van de calmos a regulares, con la dirección indicada, donde los primeros se mueven de **O** al E; mientras que los segundos van del **SO** al NE y se presentan principalmente en época cálida húmeda. De esta forma, se esperaría que los contaminantes de la zona industrial de Lerma podrían afectar la parte NE de las montañas que rodean a las lagunas El Sol y La Luna; mientras que las actividades de agricultura de los municipios de Coatepec Harinas, Valle de Bravo; Temascaltepec; Villa Guerrero, Tenancingo y Tenango del Valle y en menor medida del noroeste Villa Victoria, Almoloya de Juárez, Amanalco y Zinacantepec, afectarían el **O**, S, N y NE del Nevado de Toluca.

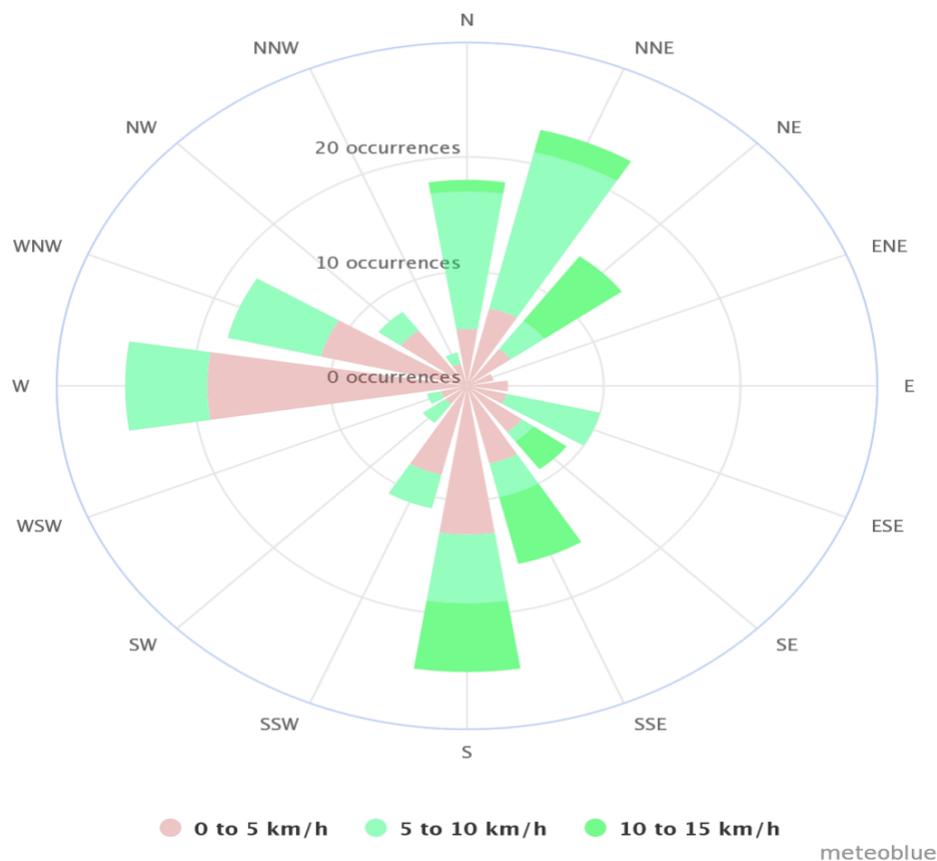


Figura 1.11. Simulación de velocidad y dirección de los vientos mediante Meteoblue utilizando una gráfica de la rosa de los vientos en el Nevado de Toluca.

1.3.5 Actividades industriales y de agricultura realizadas por la población cercana al Nevado de Toluca

Dadas las condiciones topográficas, climatológicas, ubicación geográfica y las altas montañas del Nevado de Toluca (4,660 msnm), se puede plantear la vulnerabilidad de contaminación por POC y BPC que tienen sus lagos El Sol y La Luna, ya que constituyen un blanco de punto final de ocurrencia de esos contaminantes, los cuales pueden alcanzar sitios alejados y de gran altura mediante su transporte por aire y depositación en el agua por escorrentía, lluvia o deshielo, para posteriormente adsorberse en sedimentos y bioacumularse.

El origen de los POC y BPC en los lagos se podría justificar desde el punto de vista de las actividades de agricultura y ganadería que se practican en las zonas cercanas, en el Estado de México y demás lugares del país.

Específicamente, dentro de los municipios que comprenden al volcán se encuentran Santiago Tianguistenco, Coatepec de las Harinas y Villa Guerrero, los cuales se distinguen por alta actividad ganadera y agrícola (Monitoreo Agroeconómico del Estado de México, 2014). Para las actividades de agricultura temporal de maíz, papa, trigo, cebada, fresa y avena; de productos perennes como nopal, alfalfa verde y durazno, y de riego como maíz, jitomate, avena y tomate verde, se aplican diversos POC todo el año, sobre todo insecticidas, fungicidas, acaricidas y herbicidas. También se tiene conocimiento, que para la producción de flores (rosa, clavel y flor chica), se aplican frecuentemente los mismos contaminantes (Albert, 2005).

En la tabla 1.6 se presenta un concentrado de los cultivos que se realizan en esos lugares y los plaguicidas que utilizan.

Bajo el panorama anterior, se considera que dichos contaminantes siguen una ruta de migración en la época de secas, alcanzando las altas montañas del Nevado de Toluca, y en época de lluvias o caída de nieve, dichos contaminantes llegan a los lagos. Sin embargo, no hay datos claros sobre la cantidad de POC que se emiten a la atmósfera a causa de las actividades anteriormente mencionadas y cuáles y en que niveles son los que alcanzan los lagos.

Tabla 1.6 Lista de plaguicidas utilizados en municipios aledaños al Nevado de Toluca (Pérez *et al.*, 2013; García Hernández *et al.*, 2018)

Cultivo	Componente activo POC	Clase	Categoría Toxicológica	Aplicación
Acelga	Metoxicloro	Insecticida/ acaricida	IV	mancha foliar
Alfalfa verde	endosulfan, metoxicloro	Insecticida/ acaricida	II y IV	mancha foliar; contra plagas en follaje
Avena	Metoxicloro	Insecticida/ acaricida	IV	mancha foliar
Betabel	Metoxicloro	Insecticida/ acaricida	IV	mancha foliar
Brócoli	endosulfan, metoxicloro	Insecticida/ acaricida	II y IV	mancha foliar; contra plagas en follaje
Café	Endosulfan	Insecticida/ acaricida	II	contra plagas en follaje
Calabacita	endosulfan, metoxicloro	Insecticida/ acaricida	II y IV	mancha foliar; contra plagas en follaje
Caña de azúcar	Endosulfan	Insecticida/ acaricida	II	contra plagas en follaje
Cebada	endosulfan, metoxicloro	Insecticida/ acaricida	II y IV	mancha foliar; contra plagas en follaje
Chícharo	endosulfan, metoxicloro	Insecticida/ acaricida	II y IV	mancha foliar; contra plagas en follaje
Ciruela	Endosulfan	Insecticida/ acaricida	II	contra plagas en follaje
Clavel	Endosulfan	Insecticida/ acaricida	II	contra plagas en follaje
Col	endosulfan, metoxicloro	Insecticida/ acaricida	II y IV	mancha foliar; contra plagas en follaje
Col de Bruselas	endosulfan, metoxicloro	Insecticida/ acaricida	II y IV	mancha foliar; contra plagas en follaje
Coliflor	endosulfan, metoxicloro	Insecticida/ acaricida	II y IV	mancha foliar; contra plagas en follaje
Durazno	Endosulfan	Insecticida/ acaricida	II	contra plagas en follaje
Espinaca	Metoxicloro	Insecticida/ acaricida	IV	mancha foliar
Fresa	Endosulfan	Insecticida/ acaricida	II	contra plagas en follaje
Frijol	endosulfan, metoxicloro	Insecticida/ acaricida	II y IV	mancha foliar; contra plagas en follaje
Jitomate	Endosulfan	Insecticida/ acaricida	II	contra plagas en follaje
Lechuga	Endosulfan	Insecticida/ acaricida	II	contra plagas en follaje
Maíz	endosulfan, metoxicloro	Insecticida/ acaricida	II y IV	mancha foliar; contra plagas en follaje
Manzana	Endosulfan	Insecticida/ acaricida	II	contra plagas en follaje
Papa	endosulfan, metoxicloro	Insecticida/ acaricida	II y IV	mancha foliar; contra plagas en follaje

De acuerdo con la información de la tabla 1.6, los POC de mayor uso son, endosulfán y metoxicloro (Pérez *et al.*, 2013; García Hernández *et al.*, 2018) que se encuentran clasificados dentro de los insecticidas (40%), seguidos de los fungicidas (24%), herbicidas (16%) y por último los nematocidas, bactericidas y molusquicidas. Por su parte el endosulfan, es un contaminante tóxico prioritario listado por la EPA de categoría II (moderadamente peligroso), en tanto que metoxicloro es categoría IV clasificado por la Organización Mundial de la Salud como producto que probablemente representa un riesgo agudo con su uso normal.

Con respecto a los BCP, se desconoce que existan actividades cercanas al Nevado de Toluca que puedan generar este tipo de contaminantes y que sean de reciente origen. Sin embargo, su existencia pudiera deberse a contaminantes que se generan por quema de plásticos incluidos en basura o bien que su procedencia sea de industria o lugares lejanos.

1.4 Técnicas cromatográficas para la medición de POC y BPC

La cromatografía fue introducida en 1970 por Mikhail Tswett y engloba a un conjunto de técnicas variadas, pero que todas ellas tienen como objetivo principal separar los componentes contenidos en las muestras en base a las propiedades fisicoquímicas de los distintos componentes buscando las diferencias entre ellos que dé lugar a su separación. En la cromatografía de gases (CG) se utiliza como fase móvil un gas portador inerte, que eluye los componentes de una mezcla a través de una columna que contiene una fase estacionaria inmovilizada. El gas portador es generalmente helio, nitrógeno o hidrógeno de elevada pureza, con un caudal conocido y controlado (Rubinson, 2000). La fase móvil no interacciona con el analito y su única misión es la de transportar la muestra. En la inmensa mayoría de los análisis se utilizan columnas capilares, largas y estrechas, hechas de sílice fundida (SiO_2) y recubiertas de poliamida como soporte y como protección frente a la humedad

atmosférica y una posible rotura de la columna. Los diámetros internos típicos son de 0.1-0.53 mm y las longitudes típicas de 15 a 100 m (Loro Ferrer, 2001).

Las partes esenciales de un cromatógrafo de gases se pueden observar en la figura 1.12, el cual comprende; a) fuente de gas portador (cilindro a presión), b) sistema de regulación de caudales (válvula reguladora y manómetro), c) Inyector de muestras, d) columna cromatográfica, e) detector con amplificador de señal y d) registro gráfico.

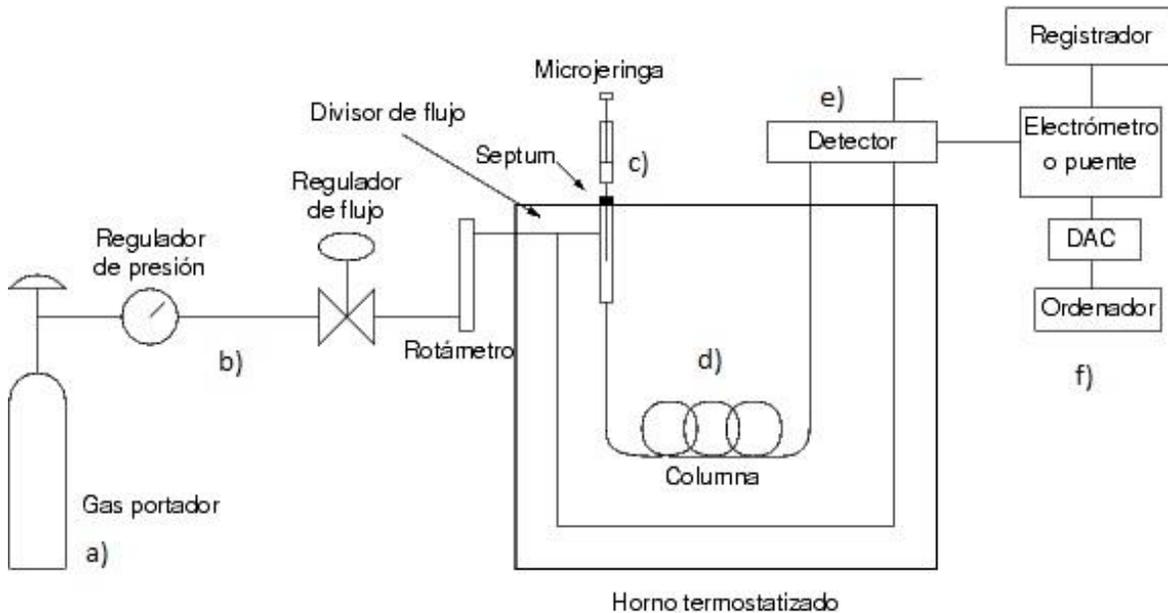


Figura 1.12 Diagrama de un cromatógrafo de gases (Saavedra-Charca *et al.*, 2015).

El principio de funcionamiento es el siguiente: La muestra se inyecta, a través de un septum, en la cámara de inyección donde se vaporiza y se arrastra hasta la cabeza de la columna. La temperatura inicial de la columna se fija por debajo del punto de ebullición del disolvente, que condensa, por lo tanto, en la cabeza de la columna. Como los solutos van quedando atrapados lentamente en la porción de disolvente condensado, forman una estrecha banda al principio de la columna. Los analitos, en forma gaseosa, se hacen pasar a través de la columna, arrastrados por el gas portador, y por equilibrios sucesivos entre la fase móvil y estacionaria, cada componente se desplaza por la columna a velocidades diferentes. La columna debe estar suficientemente caliente a fin de que los analitos alcancen una presión de

vapor para que fluyan en un tiempo razonable. Finalmente, los analitos después de separados llegan al detector cuya respuesta aparece en la pantalla de un ordenador en forma de cromatograma. El detector se mantiene a una temperatura más alta que la columna, de forma que los analitos se encuentran en forma gaseosa.

Dentro de las técnicas de identificación de los analitos, existe una gran variedad de detectores que pueden estar acoplados al cromatógrafo de gases y permiten identificar los compuestos de interés que se encuentran en la muestra. En la tabla 1.7 se enlistan los detectores utilizados, con un resumen de sus características. Los detectores más sensibles han permitido el desarrollo de métodos de análisis de trazas.

La CG puede usarse para cuantificar niveles de concentración en pg y ng. Específicamente, la espectrometría de masas (EM) utiliza el movimiento de iones en campos eléctricos y magnéticos para clasificarlos de acuerdo con su relación masa carga (m/z).

De esta manera la espectrometría de masas es una técnica analítica por medio de la cual las sustancias químicas se identifican separando los iones gaseosos en campos eléctricos y magnéticos.

Por su parte, la EM brinda información cualitativa y cuantitativa acerca de la composición atómica y molecular de materiales inorgánicos y orgánicos; de esta manera, se puede obtener la masa de un compuesto de interés mediante el ion molecular en el espectro de masa. El ion molecular es el pico con mayor relación m/z ; también se encuentra en el espectro de masa con mayor abundancia relativa y se le conoce como pico base. Su versatilidad se debe en parte al amplio abanico de posibilidades de las secciones de un espectrómetro de masa que son la fuente de ionización, el analizador de masa y el detector, estas tres secciones se pueden observar en la figura 1.13.

Tabla 1.7 Propiedades de detectores para CG.

Tipo	Características	Referencia
Conductividad Térmica	Detector universal. Mide cambios en la conductividad del calor. Se emplea para identificar hidrocarburos, medir hidrógeno o aire en CO ₂	1) Rubinson, K. A.; Rubinson, J. F. 2001.
Ionización de Llama (Flama)	Detector universal. Mide corrientes iónicas de pirólisis. Sólo para hidrocarburos pues permite detectar los iones de C-H que se forman durante la combustión a temperatura alta. La mayor desventaja es que no puede emplearse para detectar H ₂ O, N ₂ y CO ₂	1) Rubinson, K. A.; Rubinson, J. F. 2001.
Captura de Electrones	Detector selectivo para compuestos que contiene átomos con afinidad electrónica elevada. Se emplea para identificar compuestos halogenados . Empleado frecuentemente para observar contaminación en frutas, vegetales, jugos, cereales, especias, nueces, carne, pescado, queso, entre otros. Proveen resultados ambiguos. Está sujeto a interferencias por la matriz.	1) Kotretsou, S. I. <i>et al.</i> , 2006.
Fotométrico de Llama y Nitrógeno-Fósforo	Detector selectivo para compuestos que contienen S ó P y N ó P, respectivamente Detectan pesticidas organofosforados. Proveen resultados ambiguos. Están sujetos a interferencias por la matriz.	1) Rubinson, K. A.; Rubinson, J. F. 2001.
Espectrometría de Masa (EM)	Detector universal - Un analizador de masa: Altamente sensible para la elucidación estructural de compuestos químicos. Herramienta útil debido a la disponibilidad de bibliotecas con espectros de pesticidas. Popular en el análisis de contaminantes en alimentos	1) Lehotay, S. J. <i>et al.</i> , 1997. 2) Rubinson, K. A.; Rubinson, J. F. 2001.

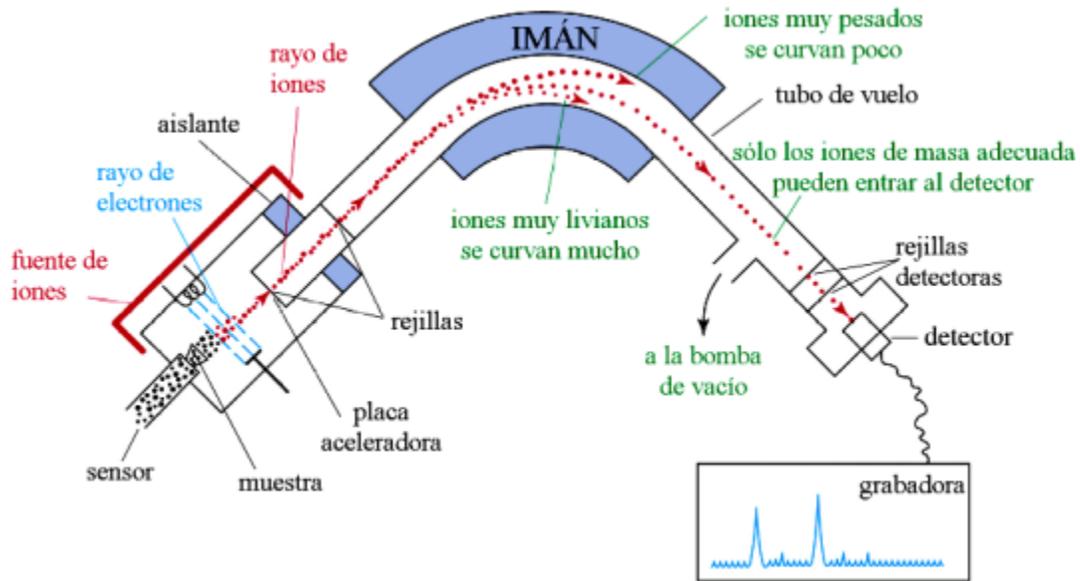


Figura 1.13. Esquema de las características principales de un Espectrómetro de Masas (Saavedra-Charca *et al.*, 2015).

1.4.1 Cromatografía de Gases- Espectrometría de Masas asistida por una fuente de Ionización Química

La cromatografía de gases asistida por una fuente de ionización química se utiliza para identificar y cuantificar especies que generan iones, y se aplica dependiendo de su polaridad positiva (IQP) o negativa (IQN)

La IQN, se usa principalmente para muestras que contienen grupos electronegativos como los POC y BPC ya que generan iones negativos. En su caso, la IQP, se usa para muestras que generan iones positivos.

Como paso intermedio del proceso de ionización de los analitos, se ocupa un gas ionizable (gas reactante) como metano, isobutano y/o amoniaco.

Los iones resultantes se fraccionan con las moléculas del analito que se encuentran en la fuente, con transferencia de carga (protón). Así, las moléculas neutras del analito se transforman en iones, produciendo iones gaseosos. De esta manera, la

electronebulización pasa los iones preexistentes en la disolución a fase gaseosa, pero no crea nuevos iones.

En la figura 1.14, ilustra una fuente de iones que se llena con un gas reactivo generalmente metano que se ioniza creando iones reactivos que reaccionan con el analito.

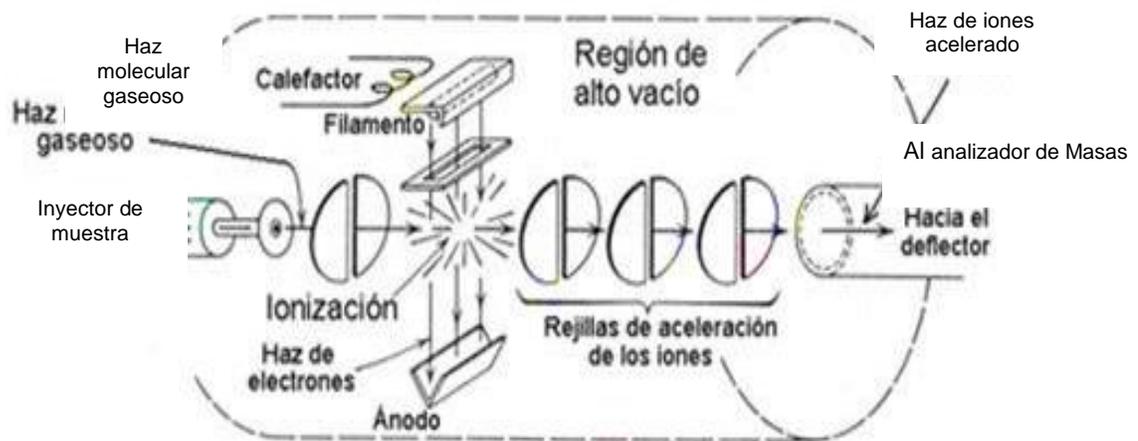


Figura 1.14. Fuente de Ionización en el Espectrómetro de Masas (Saavedra-Charca *et al.*, 2015).

2 MÉTODO

La metodología planteada para la realización del presente estudio comprende cuatro etapas (figura 2.1):

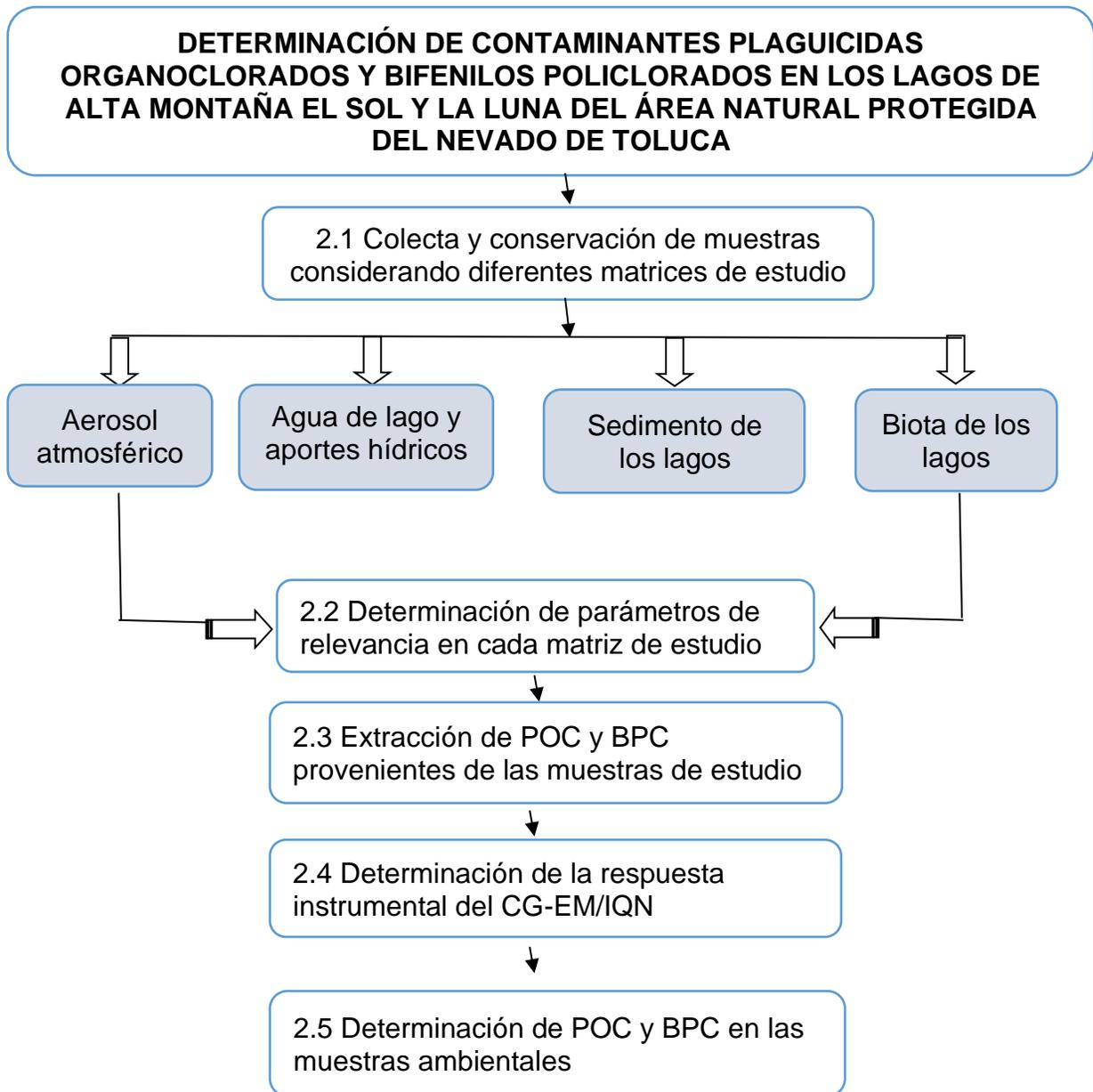


Figura 2.1. Diagrama de las etapas de la metodología de la investigación

2.1 Colecta y conservación de muestras correspondientes a diferentes matrices de estudio

Para llevar a cabo la presente investigación, se estudiaron cuatro matrices de análisis de POC y BPC, relacionadas con los lagos El Sol y La Luna; 1) aerosol atmosférico, 2) agua de los lagos, agua de lluvia y deshielo, 3) sedimento de los lagos, y 4) biota en los lagos considerando bentos y una mezcla de fitoplancton y zooplancton. A continuación, se describen cada una de las etapas planteadas en la metodología para analizar dichas matrices de estudio.

2.1.1 Colecta de muestras de aerosol atmosférico

La colecta de aerosol atmosférico se realizó mediante muestreadores pasivos (PAS) en espumas de poliuretano (EPU) de 1/2" x 5 1/2" TISCH Environmental (Model TE-200 PAS Sampler). Las espumas fueron acondicionadas previamente con hexano grado HPLC. La colecta de muestras atmosféricas fue en época fría (septiembre-noviembre) y en época seca (febrero- abril) de 2018. En la figura 2.2 se presentan los muestreadores utilizados.



Figura 2.2 Muestreador pasivo PAS colocado en el Nevado de Toluca, México.

Los muestreadores fueron colocados en los tres sitios seleccionados cercanos a los lagos del Nevado de Toluca. En la figura 2.3 se presenta una imagen en donde se observan los sitios estratégicos en donde se colocaron los muestreadores y en la tabla 2.1 las coordenadas geográficas de dichos sitios.

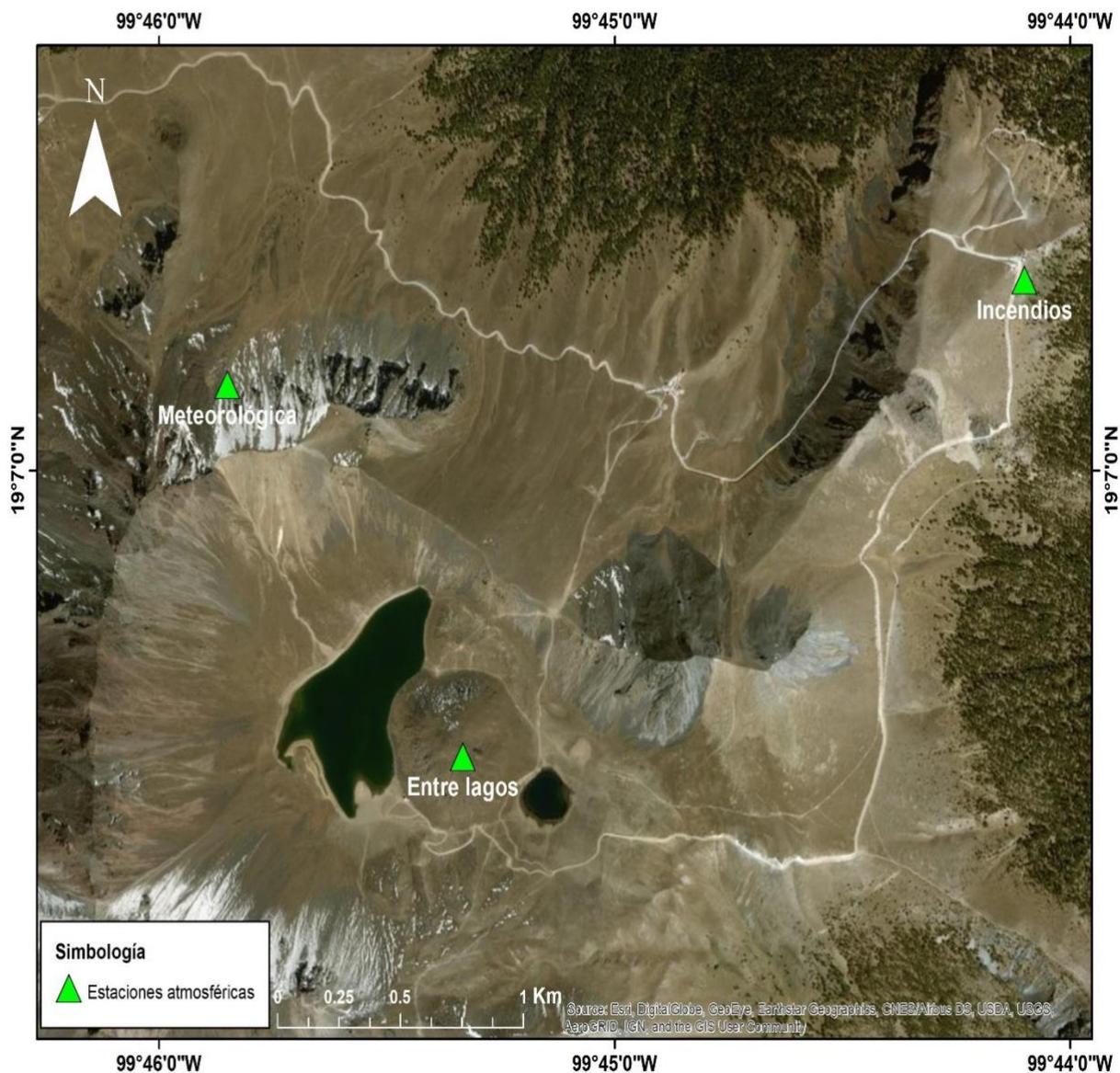


Figura 2.3 Ubicación de sitios estratégicos de muestreadores de aerosol atmosférico en el Nevado de Toluca: sitio 1, Meteorológica (zona norte); sitio 2, Incendios (zona este); sitio 3, Entre lagos (zona sur).

Tabla 2.1 Posición geográfica de los sitios de muestreo de aerosol atmosférico en los lagos El Sol y La Luna, Nevado de Toluca, México.

No	Sitio de muestreo	Latitud Norte	Longitud Oeste
1	Meteorológica, zona norte	19° 07' 09"	99° 45' 51"
2	Incendios, zona este	19° 07' 20"	99° 44' 06"
3	Entre lagos, zona sur	19° 06' 30"	99° 45' 20"

2.1.2 Colecta y conservación de muestras de agua

Con respecto a las muestras acuosas de estudio, estas fueron colectadas de la siguiente manera: 1) Agua de lago: Muestreada tres veces al año, con réplica de campo en ambos lagos y a 30 cm de profundidad; 2) Lluvia: Colectada mientras las condiciones ambientales lo permitieron mediante la colocación de pluviómetros en la estación meteorológica del Nevado de Toluca, para obtener información del depósito húmedo de los POC y BPC; 3) Hielo: Se colectó en frascos de vidrio directamente de suelo cercano a los lagos con la ayuda de espátulas de acero inoxidable cuando las condiciones ambientales lo permitieron, a fin de obtener información del depósito esporádico en la zona de estudio.

Los frascos de vidrio se prepararon de la siguiente manera: Lavados previamente con agua y detergente libre de fósforo, y enjuagados cinco veces con agua corriente, dos veces con agua destilada, una vez con acetona, metanol y finalmente con hexano. Posteriormente, se dejaron secar por evaporación a temperatura ambiente en una campana de extracción y finalmente se secaron en una mufla marca Lindberg ISB (figura 2.4) a 350 °C durante tres horas, cubriendo la boca de los frascos con papel aluminio.

El secado de los frascos se realizó con el fin de eliminar completamente las sustancias orgánicas. Una vez, cumplido ese tiempo, los frascos se dejaron enfriar a temperatura ambiente y se cerraron con su tapa para almacenarlos hasta su uso.



Figura 2.4. Secado de frascos de vidrio para la colecta de POC y BPC.

En cada caso, el Permiso de colecta fue emitido por la CEPANAF (Comisión Estatal de Parques Naturales y Fauna), y la CONANP (Comisión Nacional de Áreas Naturales Protegidas), con fundamento en los artículos 97 de la Ley General de Vida Silvestre y 123 Fracción IV del Reglamento de la Ley General de Vida Silvestre, mediante el trámite “Colecta científica por proyecto sobre especies o poblaciones en riesgo o sobre hábitat crítico”.

La colecta de muestras de agua se llevó a cabo en 2016 y 2017 durante los meses de marzo-abril, agosto-septiembre y diciembre-enero; considerando época de secas, lluvias y frío, en ambos lagos.

En la figura 2.5 se muestran imágenes de la localización de los lagos; y en la tabla 2.2 los puntos georreferenciados en los que se realizó el muestreo.

Una vez concluida la colecta de muestras acuosas, estas fueron refrigeradas a 4°C, para su posterior análisis. En la figura 2.6 se presentan las imágenes del lugar donde se colectaron las muestras de lluvia y deshielo cercanas a los lagos.

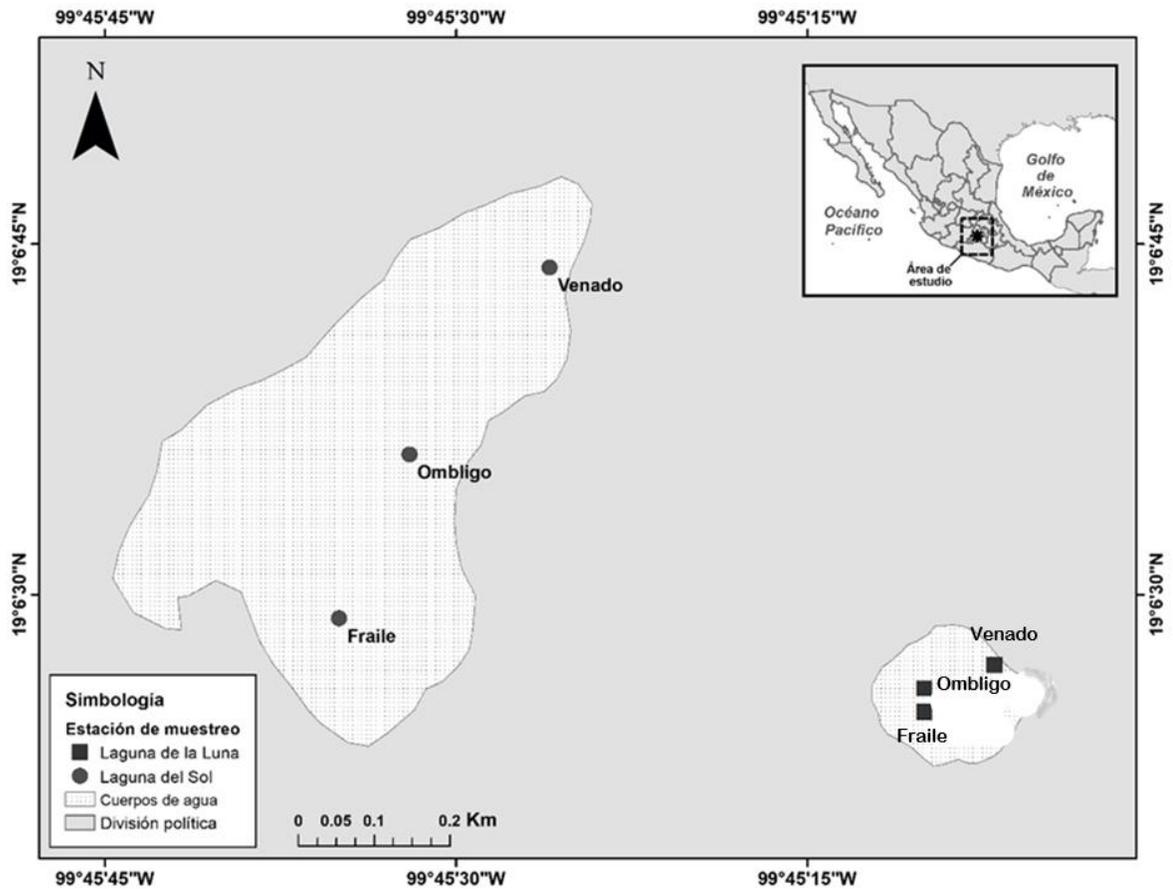


Figura 2.5 Localización de los sitios de muestreo en los lagos para la colecta de agua de lluvia y hielo, sedimento y biota.

Tabla 2.2 Posición geográfica de los sitios de muestreo en los lagos El Sol y La Luna, Nevado de Toluca, México.

No	Sitio de muestreo	Latitud Norte	Longitud Oeste
1	Lago Luna, Venado	19° 06' 27"	99° 45' 07"
2	Lago Luna, Omblogo	19° 06' 26"	99° 45' 10"
3	Lago Luna, Fraile	19° 06' 25"	99° 45' 10"
4	Lago Sol, Venado	19° 06' 44"	99° 45' 26"
5	Lago Sol, Omblogo	19° 06' 36"	99° 45' 32"
6	Lago Sol, Fraile	19° 06' 29"	99° 45' 35"



Figura 2.6 Imágenes de hielo en suelo cercano a las lagunas y colecta de lluvia (derecha) e izquierda.

2.1.3 Colecta y conservación de muestras de sedimento

En lo referente a las muestras sedimentarias, estas fueron colectadas en tres sitios de muestreo (sitio 1 y 4, estación Venado; sitio 2 y 5, estación Ombligo y sitio 3 y 6, estación Fraile). Las muestras fueron colectadas con una embarcación fuera de borda y con la ayuda de una draga metálica tipo Van Veen.

En la Figura 2.7 se presenta una imagen de la draga utilizada y la colecta del sedimento. Los sedimentos fueron obtenidos de los primeros 10 cm de la columna sedimentaria.

En cada estación, se obtuvieron aproximadamente 50 gramos de muestra que se colocaron en frascos de vidrio de boca ancha con tapa de rosca de 250 mL directamente del sitio de colecta (figura 2.4), se cubrió la boca del frasco con papel aluminio y se mantuvo en hielo hasta su traslado al laboratorio. De la misma manera, se obtuvo aproximadamente 15 gramos de muestra de la columna sedimentaria para análisis de granulometría, carbono orgánico (CO) y carbono inorgánico.



Figura 2.7 Colecta de sedimentos con una draga tipo Van Veen.

Las muestras colectadas se guardaron en una bolsa ziplock para cada estación de muestreo en ambos lagos, hasta su análisis en laboratorio donde se preservaron y conservaron a -20°C . En la figura 2.8, se observan imágenes de las muestras de sedimento en bolsas.



Figura 2.8 Muestras de sedimentos de los lagos El Sol y La Luna para análisis de granulometría, CO, MO y carbono inorgánico.

2.1.4 Colecta y conservación de muestras de biota

En el estudio de la biota se consideró bentos y una mezcla de fito y zooplancton, los cuales fueron recaudados de la siguiente manera. 1) Se colectó una muestra compuesta de fitoplancton y zooplancton, obtenidas en cada “pico” de cada estación climática en un ciclo anual (dos muestras al año 2016 y 2017), mediante la ayuda de una red de plancton con abertura de malla de 63 μm y una embarcación fuera de borda. En todos los casos, la red se amarró a una cuerda y se lanzó a la columna de agua del lago de estudio, para posteriormente ser arrastrada en los primeros 5 metros por debajo de la superficie del agua. Una vez terminado el arrastre, se sacó la red del agua y se tomó del tubo colector el contenido de muestra y se trasvasó a un frasco de vidrio de 500 mL de capacidad para el análisis de POC y BPC. 2) Bentos: Se colectó una muestra compuesta de lombriz en ambos lagos en los primeros 2-5cm de la superficie sedimentaria en varios puntos de cada lago con la ayuda de espátulas y un tamiz de 1 mm de tamaño de poro de acero inoxidable. Posterior a la colecta, todas las muestras se conservaron a -20°C y en papel aluminio. En la figura 2.9, se presentan imágenes del muestreo en lancha en los lagos El Sol y La Luna.



Figura 2.9 Colecta de muestras de sedimento en los lagos El Sol (a la izquierda) y La Luna (a la derecha).

Después de la colecta, todas las muestras se etiquetaron con la siguiente información: sitio, estación, fecha, matriz colectada, tipo de análisis, coordenadas geográficas, hora de la toma de muestra, nombre del colector y condiciones de climatológicas.

2.2 Determinación de parámetros fisicoquímicos de relevancia en las matrices de estudio

Se consideraron como matrices de estudio, muestras de aerosol atmosférico, muestras sedimentarias y muestras acuosas provenientes de lluvia, deshielo y agua de los lagos El Sol y La Luna.

Los parámetros analizados fueron los siguientes: 1) Caracterización de muestras de aerosol atmosférico captado en espumas de poliuretano (EPU) mediante microscopia electrónica de barrido (MEB) y análisis elemental EDS (Energy Disperse Spectrometer, por sus siglas en inglés); 2) Determinación de parámetros fisicoquímicos del agua; 3) Determinación de parámetros sedimentarios: granulometría, carbono orgánico, materia orgánica y carbono inorgánico. El procedimiento de cada análisis se presenta a continuación.

2.2.1 Determinación de características morfológicas y composición química de partículas provenientes de aerosol atmosférico

Para determinar las características morfológicas y la composición química del aerosol atmosférico del Nevado de Toluca, se estudiaron las partículas retenidas en espumas de poliuretano (EPU) con un microscopio electrónico de barrido (MEB) OXFORD Spectrometer x-act JSM-6610LV, mediante tomas de micrografías y análisis químico elemental (EDS) (Energy Dispersive Spectrometer, por sus siglas

en inglés). Para el estudio se realizaron cortes de 1x1 cm de EPU y se analizó una espuma sin muestra previamente (blanco de referencia).

2.2.2 Determinación de parámetros fisicoquímicos de agua

Se determinaron tres parámetros fisicoquímicos para evaluar la calidad del agua de ambos lagos y aportes hídricos, considerando, temperatura, pH y oxígeno disuelto (OD). La medición de la temperatura se realizó con un termómetro de mercurio de manera *in situ*, en los puntos de muestreos de ambos lagos.

Con respecto al pH, se determinó de acuerdo con la NMX-AA-008-SCFI-2011 utilizando un equipo HANNA modelo HI 9126. El equipo fue previamente calibrado en campo antes de cada determinación *in situ*, mediante la inmersión de un electrodo combinado en soluciones patrón de pH 4 y 7. El electrodo fue enjuagado con agua desionizada y secado antes de cada lectura.

La determinación del oxígeno disuelto se realizó de acuerdo con la NMX-AA-012-SCFI-2001 por el método electrométrico utilizando un equipo marca YSI, 5100. El equipo fue previamente calibrado mediante la estandarización del instrumento a 0 mg/L de oxígeno disuelto durante la inmersión del electrodo en una disolución estándar de concentración nula (sulfito de sodio 0.1 M).

Posterior a la calibración del instrumento, se enjuagó el electrodo con agua destilada y se hizo la medición de las muestras introduciendo el electrodo al agua de las muestras con agitación uniforme, posteriormente se tomó la lectura del instrumento, proporcionando el nivel de oxígeno disuelto en mg/L.

2.2.3 Determinación de parámetros sedimentarios

2.2.3.1 Análisis granulométrico

El análisis granulométrico de las fracciones gruesas se realizó mediante el método de tamizaje, con tamices A.S.T.M., cada $\frac{1}{4}$ phi (-2.25 ϕ , -1.00 ϕ , 0.25 ϕ , 1.00 ϕ , 2.00 ϕ , 2.75 ϕ y 3.75 ϕ) para la obtención de los parámetros estadísticos: Mz (promedio gráfico), σ_1 (desviación estándar), Sk₁ (grado de asimetría) y K_G (curtosis), según Folk (2001).

En la figura 2.10, se observa el proceso de tamizaje de muestras sedimentarias estudiadas en el Laboratorio de Membranas-LIIA del Instituto Tecnológico de Toluca. La determinación de las fracciones gruesas del sedimento se realizó mediante la separación de muestras húmedas en un tamiz de malla 10 ASTM (>0.0625 mm), para eliminar la grava de la fracción lodosa. La determinación de las fracciones finas del sedimento se realizó mediante el equipo Coulter LS230.

Para el análisis, se tomó una pequeña muestra lo más homogéneamente posible, se colocó en un vaso de precipitados de 50 mL con 30 mL de solución dispersante de hexametáfosfato de sodio (100 g en 1 L de agua destilada), se dejó 24 h en reposo para dejar actuar el dispersante y disgregar todas las partículas.

A fin de eliminar la presencia de materia orgánica, se adicionó agua oxigenada al 5% y se dejó reposar la muestra un día completo. Posteriormente, se retiró el agua oxigenada enjuagando la muestra con agua destilada y finalmente se le agregó el dispersante para luego agitar y homogenizar. Se tomó una alícuota con una pipeta Pasteur y se adicionó al equipo láser; posteriormente, el equipo indicó la cantidad de muestra aceptable (entre 8 y 10 % de obscurecimiento), para iniciar el análisis de tamaño de partículas finas. Una vez analizada la muestra, el equipo mandó información a la computadora para proporcionar una gráfica (% de volumen de muestra vs diámetro de partículas) y el listado de todos los tamaños presentes en las partículas detectadas. Se consideraron 3 réplicas para cada muestra analizada.

En la Figura 2.10 se muestra una imagen que ilustra el trabajo en laboratorio para realizar el análisis granulométrico.



Figura 2.10 Trabajo realizado en el Laboratorio de Membranas para el análisis granulométrico en muestras sedimentarias de lagos en estudio.

El fundamento del equipo de difracción láser de partículas (Beckman Coulter LS230-small volumen modulo plus), **consistió** en medir el tamaño de las partículas por difracción del haz de luz láser. La luz del láser es usada como analizador y todas las partículas que lo atraviesan difractan la luz; el rango del tamaño de partículas de la muestra **debe** estar entre 0.04 a 2000 μm .

2.2.3.2 Determinación de carbono orgánico

Para la determinación de carbono orgánico (CO) en sedimentos, se usó la técnica descrita por Gaudette *et al.* (1974) modificada por Ortiz *et al.* (1993), la cual consiste en las siguientes etapas.

Para llevar a cabo el análisis, se pesó 0.5 g de sedimento seco y se tamizó en la malla de 0.2 mm; la muestra de sedimento se colocó en un matraz Erlenmeyer de 250 mL (figura 2.11).



Figura 2.11 Muestras sedimentarias de estudio en matraces Erlenmeyer.

A la muestra de sedimento se le agregó 5 mL de dicromato de potasio 1.0 N ($K_2Cr_2O_7$) y se mezclaron uniformemente. Posteriormente, se añadió 10 mL de ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4) agitando suavemente el matraz con objeto de asegurar la interacción completa de los reactivos con los sedimentos. Se dejó en reposo la muestra por 30 minutos y se diluyó a 100 mL con agua destilada. Posteriormente, se adicionó 5 mL de ácido fosfórico (H_3PO_4) al 85% y 15 gotas de difenilamina como indicador; y se tituló con una disolución de sulfato ferroso (0.5 N) hasta que el color de la solución pasó a verde brillante. Las muestras se analizaron por duplicado, así como un blanco de reactivo.

Los resultados del análisis se calcularon mediante la ecuación 1 para obtener el porcentaje de carbono orgánico (%CO).

$$\%CO = 10 \frac{(1-T)}{S} [1.0N (0.003) (100/W)] \quad (1)$$

Donde:

S = Volumen gastados de solución férrica para el blanco, en mL

T = Volumen gastados de solución férrica para la muestra, en mL

10= Volumen de muestra de $K_2Cr_2O_7$ (blanco), en mL

1.0N= normalidad de $K_2Cr_2O_7$

0.003= meq CO= $12/4,000$ = miliequivalentes del carbono

W= Peso de la muestra en gramos

2.2.3.3 Determinación de carbono inorgánico

Para la determinación de carbonato inorgánico, se usó el método de análisis de carbonato de calcio mediante neutralización ácida basada en la NOM-021-RECNAT-2000. La muestra se trató con ácido diluido y el ácido restante (no usado por el carbonato), se tituló. Los resultados son referidos como carbonato de calcio equivalente, dado que la disolución no es selectiva para la calcita, también otros carbonatos pueden ser disueltos de la misma manera, como la dolomita. Las etapas de este método fueron las siguientes.

Se pesó 0.25 g de sedimento seco y tamizado en la malla de 0.2 mm; la cantidad de muestra estuvo en función del tipo de sedimento el cual se colocó en un matraz Erlenmeyer de 250 mL. Enseguida, se adicionó 20 mL de ácido clorhídrico 0.1 N (previamente estandarizado con estándar primario de carbonato de sodio) y se agitó. Posteriormente, la muestra se calentó en una parrilla de calentamiento hasta ebullición, para eliminar todo el bióxido de carbono presente en la muestra. Consecuentemente, la muestra se dejó en reposo para enfriar y se tapó el matraz para evitar la disolución nuevamente del CO_2 . Se tituló la muestra con solución de hidróxido de sodio 0.3 N (previamente valorado con el estándar primario ftalato de potasio) usando unas gotas del indicador azul de bromotimol hasta que la solución viró de amarillo a un azul marino permanente (pH 6.0 – 8.6). Se realizaron tres blancos con el mismo procedimiento. Los cálculos se realizaron con la ecuación 2.

$$\%CaCO_3 = \frac{[(V_b - V_m)(N_{NaOH})(meq CO_3^{--})100]}{P_{muestra}} \quad (2)$$

Donde:

V_b = Volumen gastado de NaOH para el blanco, en mL

V_m = Volumen gastado de NaOH por la muestra, en mL

meq CO_3^{--} = miliequivalentes del carbonato = 0.05

$P_{muestra}$ = Peso de la muestra, **en gramos**

2.3 Extracción de POC y BPC provenientes de las muestras de estudio

Para llevar a cabo la extracción de POC y BPC en las muestras colectadas, se utilizaron los procedimientos analíticos propuestos por la Agencia de Protección Ambiental (EPA, por sus siglas en inglés), ya que son técnicas estandarizadas y probadas internacionalmente para cuantificar POC y BPC en agua de los lagos y aportes hídricos, sedimento y biota de lago. En aerosol atmosférico, se utilizó la metodología propuesta por Arias-Loaiza *et al.* (2018). A continuación, se describe cada método.

2.3.1 Aerosol atmosférico

En la extracción de POC y BPC del aerosol atmosférico se empleó una celda de micro extracción asistida por ultrasonido y filtración en serie **modificada**, conocida por CEMAUF, considerando la metodología propuesta por Arias-Loaiza *et al.* (2018).

En la figura 2.12 se muestra una imagen de la CEMAUF, la cual contiene una celda a microescala [1], que contiene la muestra EPU y el disolvente (Diclorometano HPLC 50mL).

La celda está conectada en el lado inferior a un portafiltros de PTFE [2] y una válvula rotatoria de teflón [3]. En la parte superior, la celda se conectó a un condensador [4] para evitar la pérdida de analitos por evaporación.

La celda, el portafiltro y la válvula están protegidos por una chaqueta de vidrio [5].

Todos los componentes del sistema de extracción antes descrito fueron sumergidos en un baño de ultrasonido por 30 minutos a 60°C. Después del proceso de extracción, el extracto se dejó a temperatura ambiente por unos minutos y enseguida se abrió la válvula rotatoria y se obtuvo el extracto orgánico de interés. Se concentró el extracto a un volumen aproximado de 1 mL por rotaevaporación y se aforo a 1 mL con estándar interno 1-bromo-2-nitrobenceno en concentración de 50 ng/mL.

En la figura 2.13, se observa el proceso de rotaevaporación de muestras atmosféricas. La extracción de POC y BPC de aerosol atmosférico fue realizada en el Grupo de Especiación Química del Centro de Ciencias Atmosféricas de la UNAM.

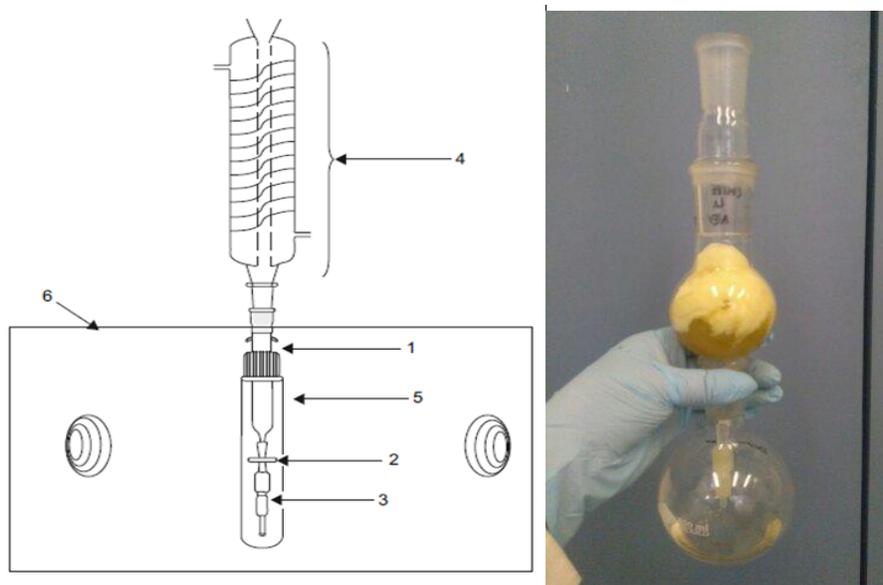


Figura 2.12 Diagrama del sistema de extracción a microescala asistida por ultrasonido e imagen de mismo sistema (Arias-Loaiza *et al.* 2018).



Figura 2.13 Rotaevaporación de muestras atmosféricas del Nevado de Toluca

2.3.2 Agua de los lagos y aportes hídricos

Para la extracción de POC y BPC en **agua**, se empleó la metodología propuesta por la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (USEPA, 1979 modificada por CIOH, 1982), que se basa en las siguientes etapas: 1) Extracción de POC y BPC, 2) Separación de los contaminantes del resto de la fracción extraída y finalmente el análisis químico de los compuestos de interés.

El proceso de extracción consistió en la separación de los POC y BPC en fase líquida en muestras acuosas (500 mL), **empleando** una serie de tres extracciones; la primera extracción, se realizó con 75 mL **de** solución éter etílico anhidro: n-hexano al 15 %, seguido de una agitación vigorosa durante 2 minutos. Posteriormente, se dejó reposar 1 minuto en campana de extracción y se tomó la fase orgánica con pipeta volumétrica de 10 mL de capacidad. La segunda extracción, consistió en la incorporación de 50 mL de solución éter etílico anhidro: n-hexano al 6 %, seguido de una agitación vigorosa durante 2 minutos, con reposo de 1 minuto para la recuperación de la fase orgánica con pipeta volumétrica. **La tercera extracción consistió en la incorporación de 50mL n-hexano, seguido de una agitación vigorosa**

durante 2 minutos, reposo 1 minuto, y extracción de la fase orgánica. Los extractos obtenidos de las tres extracciones se colocaron en el mismo recipiente ámbar, el cual se mantuvo a -20°C durante 24 horas. Transcurrido el tiempo de congelación, se separó la fase orgánica (disolvente) del agua congelada (figura 2.14) y se colocó en un vial de fondo plano de 15 mL previamente lavado y horneado.

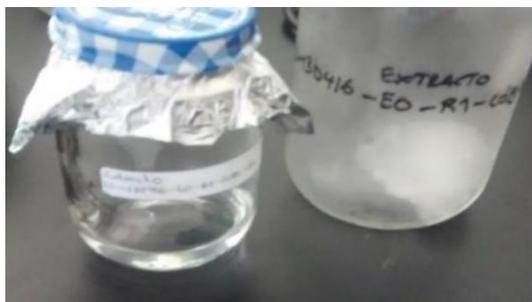


Figura 2.14 Separación de fase orgánica (solvente) en deshielo.

Posteriormente, los extractos se concentraron a un volumen aproximado de 5 mL por rotaevaporación y consecuentemente con arrastre de gas inerte (nitrógeno) hasta un volumen aproximado de 0.5 mL.

2.3.3 Sedimento de los lagos

Para realizar la extracción POC y BPC de muestras de sedimento, se descongelaron las muestras y posteriormente se secaron en un horno a 45-55°C durante 48 horas; transcurrido el tiempo, la muestra se maceró en mortero de porcelana y se tamizó con malla de 250 μm .

Para el proceso de extracción, se empleó el método EPA 3550B mediante extracción asistida con ultrasonido EAU, utilizando una mezcla extractante de n-hexano y acetona grado HPLC (50:50 v/v). Se pesó aproximadamente 0.5 g de muestra pulverizada sedimentaria, y se colocó en un tubo de ensaye de 10 mL con 3 mL de una mezcla de disolvente: Acetona: Hexano (50: 50v/v). Posterior a la

adición, se agitó vigorosamente en vortex durante un minuto. Ya dispersa la muestra en el disolvente se sometió a ultrasonido durante 30 minutos en un baño de agua a 60°C; transcurrido el tiempo, el extracto se dejó enfriar a temperatura ambiente para su centrifugación a 3000 rpm durante 3 minutos con la finalidad de sedimentar el residuo sólido y separarlo del extracto sobrenadante (fase orgánica). Se tomó la fase hexánica con pipeta Pasteur y se colocó en un vial de fondo plano de 15 mL previamente lavado y horneado. Se lavó tres veces el sólido residual con 3 mL de hexano agitando y centrifugando en cada adición y se reunieron todos los extractos en el mismo vial.

Posterior a la extracción se realizó la limpieza de extractos mediante el método EPA 3620B, consistente en aplicar una extracción en fase sólida (EFS) utilizando una cámara colectora múltiple (manifold) para procesar muestras en cartuchos empacados con 1 gramo de florisil con 6 mL de capacidad.

En la figura 2.15, se observa una imagen de los pasos que se siguieron en la extracción en fase sólida (EFS) y el manifold utilizado para realizar la limpieza de muestras de sedimentos de los lagos.

El procedimiento general para la limpieza de las muestras de sedimento fue el siguiente:

- 1) **Activación del cartucho.** El adsorbente (florisil) se preparó con 4 mL de n-hexano para recibir la muestra con un flujo de alrededor de 1 mL min⁻¹, mismo que se suspendió al momento que el disolvente alcanzó la superficie del relleno de la columna del cartucho para evitar que se secase el florisil. Para el acondicionamiento del cartucho previo a su activación, se añadió 3 mL de n-hexano manteniendo el mismo flujo.
- 2) **Carga de la muestra.** Se transfirió la totalidad del extracto (1mL de muestra previamente agitada con vortex) al cartucho con la ayuda de una pipeta Pasteur y con un flujo constante de 1 mL min⁻¹ hasta que toda la muestra estuvo en contacto con el relleno de la columna. El lavado del cartucho, se realizó con 0.5 mL de n-

hexano (flujo de 1 mL min^{-1}) para desplazar los analitos de interés que pudieran encontrarse en el extracto de la muestra.

3) **Elución de POC y BPC.** Se colocó 9 mL de una mezcla de n-hexano y acetona (9:1 v/v) sobre la cama del cartucho y se colectó el eluato obtenido en un vial de fondo plano de 15 mL previamente lavado y horneado a flujo de 1 mL min^{-1} , mismo que se concentró con gas nitrógeno, hasta reducir el volumen a menos de 1 mL

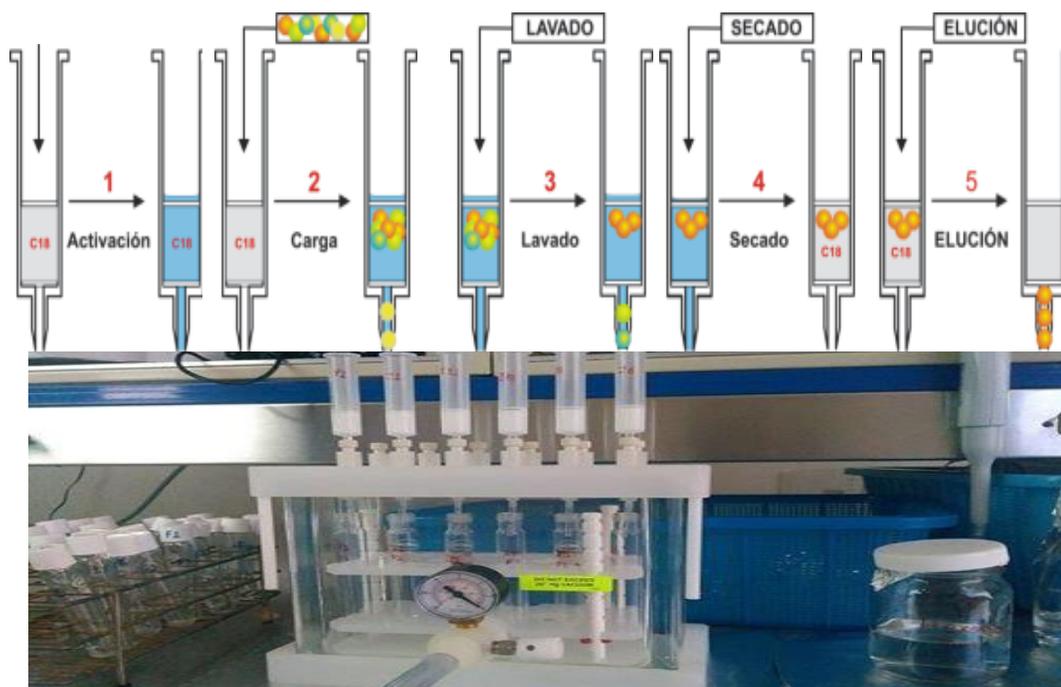


Figura 2.15 **Vista superior**: procedimiento general en la extracción en fase sólida (EFS). **Vista inferior**: fotografía de la limpieza por EFS de muestras sedimentarias con cartuchos empacados con florisil de 1 g.

2.3.4 Biota de los lagos

Para el proceso de extracción y limpieza de POC y BPC en muestras biota (lombriz y plancton), se empleó la metodología propuesta por la EPA 3550B, anteriormente descrita en la sección 2.3.3. A partir de muestra congelada y liofilizada (50°C por 48

horas a 0.110 mbar) de los tejidos lombriz, la muestra se trituró en mortero y se tamizó con un vástago a 2 mm hasta **obtener** un polvo fino y homogéneo.

Para la extracción en plancton, una vez descongelada la muestra, ésta se filtró a vacío en un embudo de plástico conectado al sistema. Se filtró un volumen total de 1 L de muestra en una membrana estéril (micro poro córner) de 45 µm como tamaño de poro durante 1 minuto.

Posteriormente, la membrana con la muestra de plancton se dejó secar en campana de extracción y se colectó en un vial de 15 mL para continuar con el proceso de liofilización.

2.4 Validación del método analítico CG-EM/IQN para la determinación de POC y BPC

El CG utilizado para la determinación de POC y BPC es de marca Agilent Technologies 5973 y Agilent Technologies 7890A (Sistema de Inyección Split/Splitless), acoplado a un detector selectivo de masas con ionización química negativa (EM/IQN).

En la figura 2.16, se observa el CG-EM/IQN en donde, se analizaron las muestras ambientales estudiadas.

La columna capilar CG fue DB-35 MS (35% fenilmetilpolisiloxano) de 60 m de longitud y 0.25 mm de diámetro interno; el grosor de la fase estacionaria de 0.25 µm. La temperatura máxima de trabajo de la columna es de 360/370 °C.

El gas acarreador utilizado fue Helio con modo de flujo constante de 1.2 mL/min. **La temperatura en el horno del CG-EM/IQN se programó a 40 °C (1min), 50 °C/min hasta alcanzar 110°C (0 min), 5 °C/min hasta alcanzar 303 °C (0 min), 20°C/min hasta alcanzar 335°C (5.40 min).**

La temperatura del inyector fue de 250°C y la temperatura del detector, 300 °C. La temperatura del cuadrupolo y la fuente de iones fueron de 150°C, y la línea de transferencia se mantuvo a 250°C.

Se utilizó metano como flujo de gas reactivo del filtro de masas cuadrupolo acoplado al espectrómetro de masas. El tiempo total del programa fue de 45 minutos.

Para el análisis se utilizó el programa de software Agilent MSD Chemstation Classic Data Analysis



Figura 2.16 Cromatógrafo de Gases- Espectrometría de Masas, IQN utilizado en el análisis químico de POC y BPC.

2.4.1 Construcción de curvas de calibración

Para determinar los tiempos de retención de los POC y BPC de la mezcla de estándares, asignar la identidad a cada pico y evaluar la respuesta instrumental, se analizó una mezcla de POC y BPC de 0.02 µg/mL operando el espectrómetro de

masas en modo de barrido en ionización química negativa y SCAN completo de 50 a 550 m/z.

Los tiempos de retención de los compuestos se determinaron al analizar la serie de soluciones en modo SIM (monitoreo selectivo de iones). La respuesta instrumental, se evaluó a partir del análisis de regresión de las áreas obtenidas en modo SIM de cada estándar.

Para la identificación de los estándares POC y BPC se empleó la base de datos de la proporción de iones calificadores Q1, Q2 y Q3 en que se fragmenta el ion principal (target) de cada analito. En la tabla 3.4 se puede consultar datos del ión principal (target) y los iones en que se fragmentan cada uno de los estándares (relación masa/carga) de la mezcla POC y BPC.

Las curvas de calibración se construyeron a diferentes concentraciones de las mezclas de estándares de POC y BPC, considerando 1, 10, 20, 40, 60, 80 y 100 pg/ μ L de acuerdo con la preparación de las disoluciones indicadas en la tabla 2.3 y 2.4. A cada una de las disoluciones se le agregó 0.05 μ g/mL = 50 pg// μ L de estándar interno (EI), 1-bromo-2-nitrobenceno.

Tabla 2.3 Preparación de la serie de disoluciones de los estándares de POC.

Solución obtenida	Preparación
Disolución de POC 0.2 μ g/mL	Se incorporaron 100 μ L de disolución de POC (2 μ g/mL) a un matraz aforado de 1 mL y se llevó a la marca con DCM.
Punto 1, 100 pg/ μ L	Se incorporaron 500 μ L de la disolución de POC (0.2 μ g/mL) a un matraz aforado de 1 mL y se llevó a la marca con DCM.
Punto 2, 80 pg/ μ L	Se incorporaron 400 μ L de la disolución de POC (0.2 μ g/mL) a un matraz aforado de 1 mL y se llevó a la marca con DCM.
Punto 3, 60 pg/ μ L	Se incorporaron 300 μ L de la disolución de POC (0.2 μ g/mL) a un matraz aforado de 1 mL y se llevó a la marca con DCM.
Punto 4, 40 pg/ μ L	Se incorporaron 200 μ L de la disolución de POC (0.2 μ g/mL) a un matraz aforado de 1 mL y se llevó a la marca con DCM.
Punto 5, 20 pg/ μ L	Se incorporaron 100 μ L de la disolución de POC (0.2 μ g/mL) a un matraz aforado de 1 mL y se llevó a la marca con DCM.
Punto 6, 10 pg/ μ L	Se incorporaron 50 μ L de la disolución de POC (0.2 μ g/mL) a un matraz aforado de 1 mL y se llevó a la marca con DCM.
Punto 7, 1 pg/ μ L	Se incorporaron 5 μ L de la disolución de POC (0.2 μ g/mL) a un matraz aforado de 1 mL y se llevó a la marca con DCM.

Tabla 2.4 Preparación de la serie de disoluciones de los estándares de BPC.

Solución obtenida	Preparación
Disolución de BPC 0.2 µg/mL	Se incorporaron 100 µL de la disolución de BPC 2 µg/mL en un matraz aforado de 1 mL y se llevó a la marca con DCM.
Punto 1, 100 pg/µL	Se incorporaron 500 µL de la disolución de BPC 0.2µg/mL a un matraz aforado de 1 mL y se llevó a la marca con DCM.
Punto 2, 80 pg/µL	Se incorporaron 400 µL de la disolución de BPC 0.2µg/mL a un matraz aforado de 1 mL y se llevó a la marca con DCM.
Punto 3, 60 pg/µL	Se incorporaron 300 µL de la disolución de BPC 0.2µg/mL a un matraz aforado de 1 mL y se llevó a la marca con DCM.
Punto 4, 40 pg µL	Se incorporaron 200 µL de la disolución BPC 0.2µg/mL a un matraz aforado de 1 mL y se llevó a la marca con DCM.
Punto 5, 20 pg/µL	Se incorporaron 100 µL de la disolución de BPC 0.2µg/mL a un matraz aforado de 1 mL y se llevó a la marca con DCM.
Punto 6, 10 pg/µL	Se incorporaron 50 µL de la disolución de BPC 0.2µg/mL a un matraz aforado de 1 mL y se llevó a la marca con DCM.
Punto 7, 1 pg/ µL	Se incorporaron 5 µL de la disolución de BPC 0.2µg/mL a un matraz aforado de 1 mL y se llevó a la marca con DCM.

2.4.2 Determinación de parámetros instrumentales a partir de las curvas de calibración

A través de los datos obtenidos en la curva de calibración, se estimaron parámetros básicos instrumentales, tales como, sensibilidad (pendiente de las curvas), interceptos (ordenada al origen de las rectas), límites de detección (LODs) y cuantificación (LOQs), coeficiente de correlación (r) y el coeficiente de variación porcentual (CV%). El coeficiente de variación porcentual (%CV) se calculó mediante la ecuación 3.

$$\%CV = \left(\frac{\delta}{\mu} \right) \times 100 \quad (3)$$

Donde:

CV = Coeficiente de variación

δ = desviación estándar de áreas relativas cromatográficas de estándares POC y BPC

μ = media aritmética de áreas relativas cromatográficas de estándares POC y BPC

Los parámetros de calidad de la respuesta instrumental se evaluaron a partir del análisis de regresión sobre los resultados en modo SIM al analizar una serie de disoluciones de la mezcla de estándares. La linealidad de las curvas de calibración se evaluó con coeficientes de correlación de Pearson. El modelo generalizado fue el siguiente:

$$y = mx + b \quad (4)$$

Donde:

$y = A/A_{EI}$, Área del analito/Área del estándar interno

$m =$ Pendiente ponderada

$x = m/m_{EI}$, Masa del analito (pg) / Masa del estándar interno (pg)

$b =$ Intercepto ponderado

Los límites de detección y cuantificación (LODs y LOQs) se establecieron mediante el cálculo de 3 y 10 desviaciones estándar de la recta de regresión ponderada respectivamente, y la pendiente correspondiente de la curva de calibración. Los cálculos se realizaron de acuerdo con lo establecido por Miller y Miller *et al.*, (2018). Las ecuaciones empleadas para la determinación de LODs y LOQs fueron las siguientes:

$$LOD = y_b + 3s_b \quad (5)$$

$$LOQ = y_b + 10s_b \quad (6)$$

Donde, “ y_b ” es la concentración del analito que da una señal igual a la señal del blanco y “ s_b ” es la desviación estándar del blanco.

Los resultados que ilustran los parámetros básicos de calidad del método analítico se observan en la figura 3.4 y 3.5 (curvas de calibración para los POC y BPC,

respectivamente) y en la tabla 3.6 (sensibilidad, intercepto, límites de detección y cuantificación, coeficiente de correlación y coeficiente de variación).

2.4.3 Determinación del porcentaje de recuperación de POC y BPC

En la determinación del porcentaje de recuperación de los analitos POC y BPC se utilizaron como matrices de referencia las siguientes muestras. 1) Aerosol atmosférico relativo a los lagos, capturado en espuma de poliuretano (EPU) de 14 cm de diámetro X 1.35 cm de espesor, 365 cm² de área superficial y 4.4 g de peso. 2) Agua de los lagos conteniendo una mezcla de 250 mL de cada lago para tener una muestra de 500 mL. 3) Biota de los lagos compuesta de lombriz y plancton conteniendo fito y zooplancton (0.5 g). 4) Un material sedimentario de referencia certificado por la IAEA (Organismo Internacional de Energía Atómica) con número de serie 417, identificado como IAEA-417.

Las matrices aerosol, agua y biota de los lagos, así como el material certificado se enriquecieron con una solución de 50 pg/μL de la mezcla de analitos POC y BPC y 50 pg/μL del estándar interno 1-bromo-2-nitrobenceno (se partió de una disolución intermedia de 1 μg/mL, tomando una alícuota de 50 μL y ajustando a un volumen final de 1 mL en diclorometano).

De acuerdo con el material sedimentario certificado, esta matriz contiene la mayoría de los contaminantes de POC y BPC, cuya concentración puede ser encontrada en IAEA-417 SEDIMENT SAMPLE (IAEA, 2002), sin embargo, mediante el enriquecimiento con la mezcla de analitos, la concentración incrementó para los analitos presentes en el material, mientras que para los que no se encontraron en este material, el enriquecimiento permitió contar con cada uno de los analitos.

En la tabla 2.5 se indica la concentración de los analitos POC y BPC obtenida por enriquecimiento con 50 pg/μL de la mezcla en las matrices de aerosol, agua, sedimentos y biota. La desviación estándar que se encuentra en la concentración

de los analitos en sedimentos es la establecida en la información del material de referencia (IAEA, 2002).

Posterior a la adición de los analitos y estándar interno, las muestras debidamente etiquetadas y herméticamente cerradas se mantuvieron refrigeradas a 4°C hasta el momento de analizarlas por CG-EM/IQN.

Las muestras de referencia, el blanco y sus duplicados se analizaron según el procedimiento ya descrito para cada una de las matrices estudiadas (sección 2.3).

Tabla 2.5 Concentraciones de POC y BPC en muestras de referencia

No	Compuesto	Aerosol atmosférico (ng/EPU)	Agua (ng/mL)	Sedimento IAEA-417 (ng/g)	Biota (ng/g)
1	alpha-HCH	37.6	0.075	75.48± 0.19	75.2
2	beta-HCH	65.7	0.131	78.28± 2.3	131.4
3	gamma-HCH	50.0	0.100	100.0	100.0
4	Heptacloro	62.5	0.125	127.0 ± 2.0	125.0
5	delta-HCH	51.9	0.104	103.8	103.8
6	Aldrin	40.3	0.081	82.2± 1.1	80.6
7	heptacloro epóxido	36.2	0.072	77.2± 4.3	72.4
8	clordano I	76.0	0.152	153.8 ± 1.7	152.0
9	clordano II	34.4	0.069	69.2± 0.72	68.8
10	endosulfán I	6.76	0.013	27.5± 19	13.5
11	4,4'-DDE	24.8	0.050	49.6	49.6
12	Dieldrin	26.8	0.054	55.9± 2.5	53.6
13	BPC congénere 28	9.57	0.019	19.1	19.1
14	BPC congénere 52	11.2	0.022	22.4	22.4
15	Endrin	27.1	0.054	61.3± 6.4	54.2
16	4,4'-DDD	21.0	0.042	53±5.0	42.0
17	BPC congénere 101	8.83	0.018	17.6	17.6
18	endosulfán II	7.02	0.014	19.1 ± 3.7	14.04
19	4,4'-DDT	10.9	0.022	40.8± 12	21.8
20	endrin aldehído	48.1	0.096	96.2	96.2
21	endosulfán sulfato	96.1	0.192	200.6± 7.6	192.2
22	BPC congénere 118	15.5	0.031	74± 18	31.0
23	BPC congénere 138	11.3	0.022	22.6	22.6
24	endrin cetona	48.0	0.096	96.0	96.0
25	metoxicloro	29.0	0.058	58.0	58.0
26	BPC congénere 153	16.5	0.033	72.0± 20	33.0

Para el cálculo del porcentaje de recuperación de los analitos descritos en la tabla 2.5, se utilizó la ecuación (7).

$$\% \text{ Recobro} = (A/B) \times 100 \quad (7)$$

Donde, "A" es la concentración del analito observada en el instrumento y "B" es la concentración adicionada a las matrices de referencia utilizadas, conocida estadísticamente como esperada.

2.5 Identificación y cuantificación de POC y BPC en matrices relativas a los lagos El Sol y La Luna

Para la identificación y cuantificación de contaminantes POC y BPC en las matrices de estudio (aerosol atmosférico, agua de los lagos y sus aportes, sedimento y biota de los lagos) se adicionó a cada extracto orgánico 50 pg/μL de estándar interno (EI), 1-bromo-2-nitrobenceno, y se inyectó al CG-EM/ IQN un volumen de 2 μL de muestra.

Para la identificación de POC y BPC en las muestras, se empleó la información del target y sus iones calificadoros Q1, Q2 y Q3 de cada analito, los cuales se presentan en la tabla 3.4.

Para determinar el nivel de concentración de POC y BPC en las matrices estudiadas se utilizaron las ecuaciones (8)-(11).

Aereosol atmosférico

$$C \text{ (pg/EPU)} = \frac{\left[\frac{(y-aw)}{bw} (cEI)(Va) \right] \times 100}{\%R} \quad (8)$$

$$C \text{ (pg/m}^3\text{)} = \frac{C \text{ (pg/EPU)}}{V} \quad (9)$$

Sedimento y biota:

$$C \text{ (pg/g)} = \frac{\left[\frac{(y-aw)}{bw} (cEI)(Va)\right] \times 100}{\%R (M)} \quad (10)$$

Agua:

$$C \text{ (pg/mL)} = \frac{\left[\frac{(y-aw)}{bw} (cEI)(Va)\right] \times 100}{\%R (VL)} \quad (11)$$

Donde:

C (pg/EPU) = Concentración del analito POC o BPC por EPU

C (pg/m³) = Concentración del analito POC o BPC en aire

C (pg/g) = Concentración del analito en sedimento o biota por g de muestra.

C (pg/mL) = Concentración del analito en agua por mL de muestra

y = A/A_{EI}, Área del analito/Área del estándar interno, adimensional.

aw= Ordenada al origen que proporciona el analito en la curva de calibración, adimensional.

bw= Pendiente de la curva de calibración del analito, adimensional.

cEI = Concentración del estándar interno (EI) en pg/μL en las muestras. En este caso fue utilizado para todas las muestras 50 pg/μL.

Va = Volumen de aforo del analito (mL). En este caso fue de 1mL.

%R = Porcentaje de recuperación obtenido de cada analito en la matriz estudiada.

100= Factor del porcentaje.

V = Volumen de aire que circula por cada EPU, tomando como referencia 150 m³ de aire (Harner *et al.*, 2001).

M = masa de sedimento o biota, considerando 0.5 g por peso seco

VL = volumen de muestra de agua, considerando 5 mL de muestra

3 RESULTADOS

3.1 Características morfológicas y composición química de las partículas provenientes de aerosol atmosférico

La figura 3.1 muestra algunas micrografías de partículas contenidas en el aerosol atmosférico capturado en EPU y provenientes de los sitios de muestreo considerados y cercanos a los lagos EL Sol y La Luna.

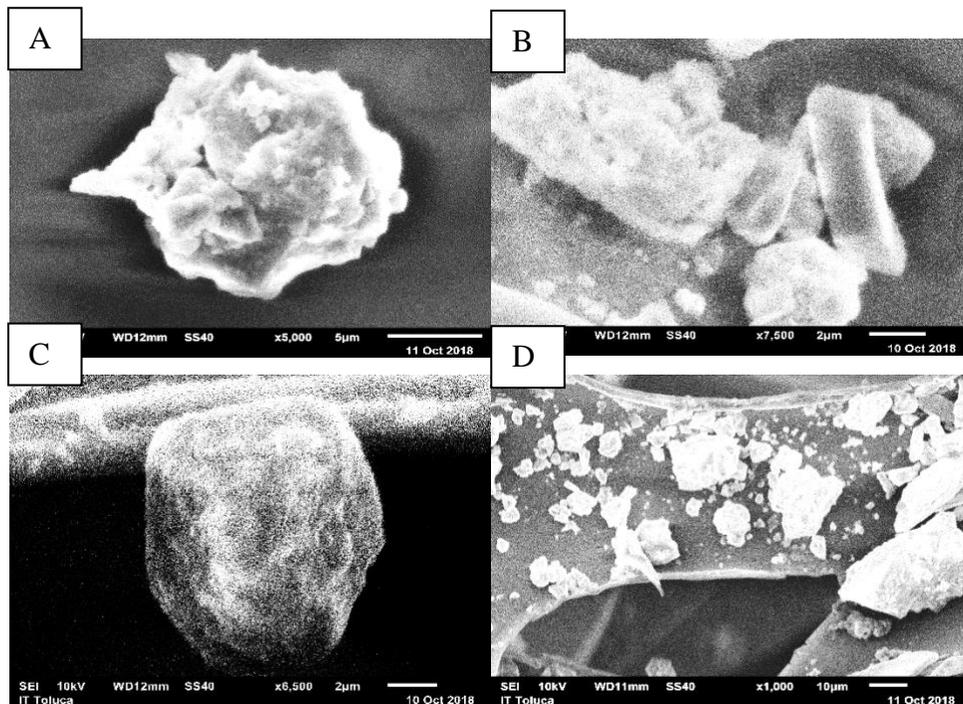


Figura 3.1 Micrografías de partículas atmosféricas menores a 5 μ m provenientes del Nevado de Toluca. Sitios de muestreo: A) Incendios, zona este; B) Incendios, zona este; C) Meteorológica, zona norte y D) Entre los lagos, zona sur.

Las micrografías indican que en las muestras de aerosol atmosférico prevalece un mayor número de partículas pequeñas ($\leq 5\mu$ m), lo que sugiere que no son partículas suspendidas provenientes del mismo cráter, sino que fueron aerotransportadas, y probablemente con recorrido de grandes distancias.

Por otra parte, la forma de las partículas atmosféricas es variada, presentan rugosidad en su superficie, formas esféricas y esponjosas, hasta materiales irregulares y lisos, lo cual se asocia a partículas que corresponden a fragmentos de origen inorgánico y orgánico como polen, esporas y polvo mineral contenidos en los aerosoles (Reyes *et al.*, 2009).

Los resultados del análisis EDS de las EPU se muestran en la tabla 3.1, donde se indica el porcentaje de los elementos detectados en el aerosol atmosférico. El aporte de carbono, oxígeno y silicio es referido al excedente de estos elementos tomando como referente el blanco EPU.

Tabla 3.1 Resultados del análisis EDS de aerosol atmosférico contenido en EPU.

Sitio de muestreo	Carbono (%)	Aporte de carbono (%)	Oxígeno (%)	Aporte de oxígeno (%)	Silicio (%)	Aporte de silicio (%)
Meteorológica, zona norte	66.89	2.84	32.76	1.72	0.35	0.35
Incendios, zona este	67.34	3.29	32.43	1.39	0.23	0.23
Entre los lagos, zona sur	67.94	3.89	32.06	1.02	0.36	0.36
Blanco de Referencia (EPU)	64.05	0	31.04	0	0	0

Los elementos detectados por EDS fueron carbono, oxígeno y silicio, lo que indicó polvo inorgánico y partículas con carbono y oxígeno como polen, hollín e hidrocarburos. Sin embargo, los análisis no mostraron la presencia de cloro e hidrógeno, como se podría esperar; sin embargo, dado que se analiza solo una porción del disco, es posible que las muestras analizadas podrían no ser representativas, o bien, las concentraciones en que se encuentran aquellos compuestos con cloro, son inferiores a los límites de detección del EDS.

Estudios realizados por Romero-Guzmán *et al.*, 2012; Romero-Guzmán *et al.*, (2014), también indicaron la prevalencia de hollín y silicio en muestras de aerosol

atmosférico analizados en la Zona Metropolitana del Valle de Toluca, encontrando que los agregados de hollín contienen principalmente carbono.

Por su parte, Kim *et al.*, (2010) reportaron que el tráfico vehicular y motores de diésel son la principal fuente de carbono y se encuentran asociados a partículas menores a 5µm, alcanzando a los ecosistemas lacustres de alta montaña.

3.2 Parámetros fisicoquímicos de agua de los lagos El Sol y La Luna

La tabla 3.2 presenta los valores promedio de los parámetros fisicoquímicos de agua de los lagos El Sol y La Luna estudiados por época de colecta en 2016 y 2017.

Tabla 3.2 Valores promedio con desviación estándar de los parámetros fisicoquímicos del agua de El Sol y La Luna. N= 12 observaciones

Lago	Parámetro	Secas 2016	Lluvias 2016	Fría 2017
Sol	Temperatura (°C)	10.8 ± 0.07	7.4 ± 0.06	3.5 ± 0.05
	pH	7.3 ± 0.03	7.1 ± 0.05	7.6 ± 0.06
	Oxígeno Disuelto (mg/L) a 10°C	6.5 ± 0.08	6.9 ± 0.04	6.7 ± 0.08
Luna	Temperatura (°C)	10.2 ± 0.08	6.9 ± 0.03	3.1 ± 0.09
	pH	6.3 ± 0.02	6.5 ± 0.08	6.6 ± 0.06
	Oxígeno Disuelto (mg/L) a 10°C	7.6 ± 0.04	8.0 ± 0.04	8.7 ± 0.08

El análisis ANOVA arrojó que los parámetros estudiados en agua de los lagos mostraron diferencias significativas ($p > 0.05$) de acuerdo con el tipo de lago y las épocas.

La temperatura que presentó cada lago muestra un comportamiento diferente entre épocas, como era de esperarse, siendo menor en época fría para ambos lagos.

El comparativo entre los lagos mostró que la temperatura en El Sol fue más alta ($p < 0.05$) que la de La Luna, lo cual se atribuye a las dimensiones de los lagos.

A su vez, el pH también fue diferente entre cada lago y época, mostrando valores en el rango de 6.3 a 7.6. Particularmente, El Sol presentó valores más altos de pH

(7.6) en comparación que La Luna (6.3) en época fría ($p < 0.05$). La diferencia de pH en El Sol se asocia a la presencia de compuestos de nitrógeno y fósforo y materia orgánica por acción antropogénica y presencia del pez trucha.

Según un estudio de Cuna (2015), ambos lagos han presentado cambios de pH a través de los años con tendencia a básico, mostrando que la diferencia en el contenido de fósforo en El Sol ($35.5 \pm 11.3 \mu\text{mol/L}$) y La Luna ($4.6 \pm 2.1 \mu\text{mol/L}$) es indicativo de la eutrofización de El Sol, debido a la cantidad de organismos que habitan y a la cantidad de materia orgánica por residuos fecales de animales que allí se depositan.

Con respecto al oxígeno disuelto (OD), el valor obtenido por época fue diferente siendo menor ($p < 0.05$) en época de secas y mayor en época fría, como era de esperarse. Sin embargo, el nivel de OD que presentan ambos lagos, se encuentra dentro de los valores para la supervivencia de diferentes especies, considerándose que en época de secas, El Sol presentó un OD de 6.5 mg/L, y se encuentra levemente deteriorado para algunos estados de vida; mientras que La luna con 7.3 mg/L se encuentra no deteriorada (Folleto informativo *Water Resources*, 2020). No obstante, de acuerdo con los criterios de calidad admisibles para la preservación de la vida acuática y silvestre en aguas dulces (>80% de saturación) de la NOM-001-ECOL-1996, los valores de OD se encuentran por debajo de lo establecido < 80%.

La reducción de OD en El Sol se asocia al florecimiento de algas, residuos fecales de humanos y animales, y respiración microbiana resultante de la degradación de compuestos orgánicos por la presencia de trucha arcoíris y otros microorganismos que se encuentran ausentes en el lago La Luna.

3.3 Parámetros sedimentarios de los lagos El Sol y La Luna

3.3.1 Análisis granulométrico y contenido de carbono orgánico e inorgánico

La textura sedimentaria (granulometría) aportó información sobre el tipo de sedimento dominante en los lagos El Sol y La Luna en 3 sitios de colecta (Fraile, Venado y Ombligo).

La tabla 3.3 presenta los datos obtenidos del análisis granulométrico de los lagos El Sol y La Luna y el contenido porcentual de carbono orgánico (CO) e inorgánico como CaCO_3 en sedimentos de los lagos.

Los datos presentados son el resultado del promedio de tres muestras por cada sitio de muestreo. El tipo de sedimento encontrando en ambos lagos fue dependiente de las zonas de muestreo. En El Sol, sitio el Venado, predominó la arena y la arcilla, por lo que se estableció un tipo de sedimento areno-arcilloso.

Tabla 3.3 Datos de granulometría y porcentajes de CO y CaCO_3 en los tres sitios de muestreo de los lagos El Sol y La Luna.

Lago	Sitio de muestreo	Composición del sedimento				CO (%)	CaCO_3 (%)
		Limo (%)	Arcilla (%)	Arena (%)	Grava (%)		
El Sol	Venado	11.7 ± 0.1	28.4 ± 0.5	58.1 ± 0.9	1.8 ± 0.1	5.2 ± 1.3	12.2 ± 2.3
	Ombligo	17.5 ± 0.4	59.5 ± 0.7	22.1 ± 0.5	0.9 ± 0.3	22.9 ± 2.5	15.6 ± 1.8
	Fraile	15.4 ± 0.5	27.2 ± 0.5	55.7 ± 0.3	1.7 ± 0.5	35.7 ± 2.3	16.8 ± 1.5
La Luna	Venado	10.6 ± 0.1	21.3 ± 0.8	67.4 ± 0.8	0.7 ± 0.4	3.9 ± 2.1	16.0 ± 1.9
	Ombligo	17.8 ± 0.8	61.3 ± 0.5	20.1 ± 0.1	0.8 ± 0.5	1.5 ± 1.8	19.1 ± 0.8
	Fraile	9.2 ± 0.5	29.5 ± 0.2	60.3 ± 0.5	1.0 ± 0.5	5.3 ± 1.8	17.8 ± 1.1

En el sitio Ombligo, el tipo de sedimento sobresaliente fue arcilloso-arenoso; mientras que, en el sitio Fraile, nuevamente imperó la arena y la arcilla, por lo que el tipo de sedimento resultante fue areno-arcilloso.

En La Luna, los resultados del tipo de sedimento fueron similares a los encontrados en los diferentes sitios de muestreo del lago El Sol, con algunas diferencias en los porcentajes de composición, donde se destaca mayor porcentaje de grava y arena

en la periferia de El Sol, lo cual se explica debido a que este lago se encuentra rodeado por montañas; por lo que, mediante escorrentía superficial y caída directa, éstos alcanzan las orillas y posteriormente el cuerpo del lago.

Los tipos de sedimento que se encontraron en los sitios de muestreo de los lagos El Sol y La Luna fueron semejantes a lo reportado por Vigliani, (2009), cuyo esquema se presenta en la figura 3.2, donde se representa los tipos de sedimento que encontró en su estudio. Se observa que en la periferia de los lagos predomina sedimento arenoso, con algunas zonas de grava y lodo (arcilla); mientras que en el centro de los lagos predominan las arcillas.

De acuerdo con lo anterior, los resultados del tipo de sedimento provenientes de los lagos El Sol y La Luna se **encontraron** dentro de los datos conocidos de los lagos epicontinentales, los cuales se caracterizan por ser zonas en donde se acumulan sedimentos finos como los limos y arcillas (Kim *et al.*, 2014; Vigliani, 2009).

Con respecto a porcentaje de CO y CaCO₃ encontrados en sedimentos de los lagos El Sol y La Luna, se observa mayor prevalencia de CaCO₃ en todos los sitios de muestreo, con mayor énfasis en La Luna. Sin embargo, se observa que el mayor porcentaje de CO se encontró en sedimentos arcillo-arenosos, destacándose valores más altos en El Sol, particularmente en el sitio el Fraile.

Los niveles de CaCO₃ en sedimentos de los lagos se atribuye a la disolución del tipo de rocas volcánicas que forman la cuenca del lago (andesitas y dacitas) predominando iones calcio, y bicarbonato lo cual coincide con **lo** reportado en la literatura (Armienta *et al.*, 2000; Vigliani, 2009). Mientras que los niveles de CO se asocian a restos de flora y fauna, humus y residuos fecales de organismos presentes como la trucha arcoíris en El Sol, cuya zona de reproducción se encuentra a un costado del sitio Fraile. A su vez, cercano a este mismo sitio se observan residuos fecales de animales como perros, vacas y caballos que por visita o pastoreo llegan a los lagos.

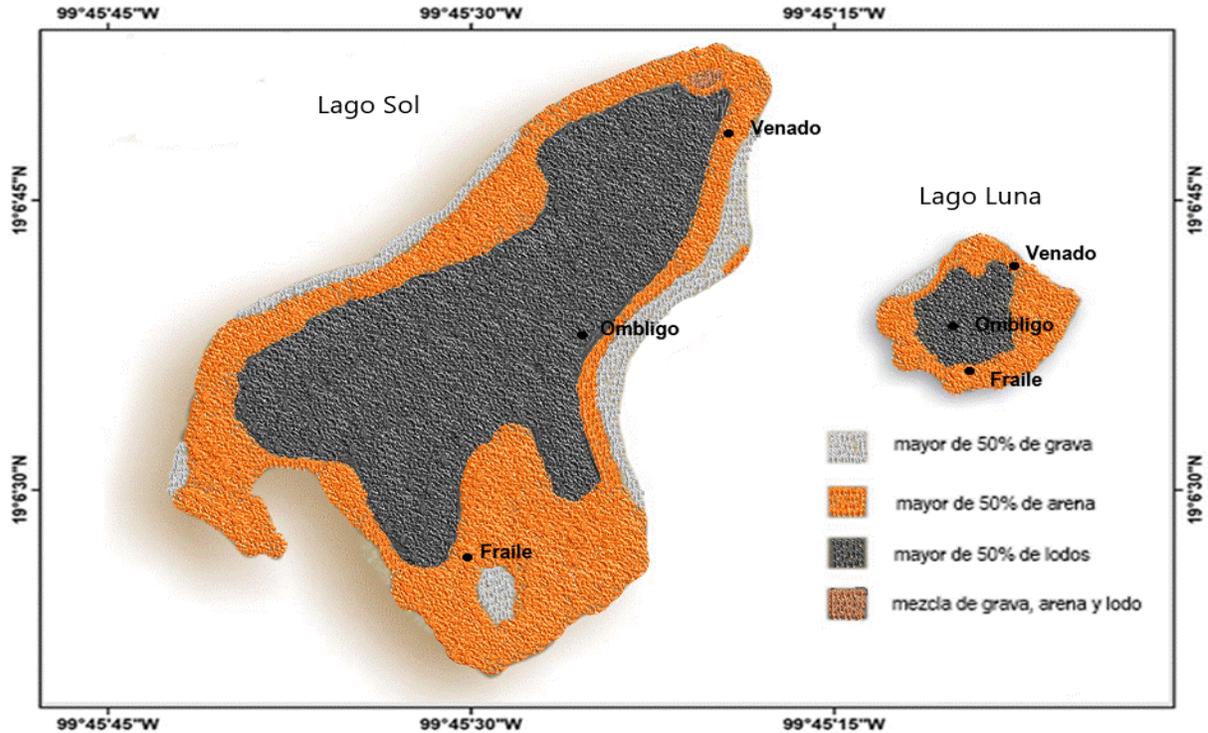


Figura 3.2 Tipo de sedimento dominante promedio en los sitios de muestreo evaluados (Vigiliani, 2009).

El contenido de CO en el lago El Sol **justifica** la visible eutrofización que presenta este lago, destacándose en época seca, en la cual el agua y el sedimento presenta una alta carga de nutrientes principalmente nitrógeno y fósforo, lo que causa incremento en la producción de algas y alteraciones en el ambiente abiótico.

3.4 Respuesta instrumental del CG-EM/IQN

3.4.1. Análisis cromatográfico de estándares POC y BPC

La figura 3.3 muestra un cromatograma de la mezcla de estándares. La información presentada se obtuvo mediante la detección de los iones de fragmentación específicos Q1, Q2 y Q3, de los analitos; los que, a su vez, fueron identificados por

su espectro de masa utilizando modo de barrido total del espectro (SCAN) de 50 a 550 m/z.

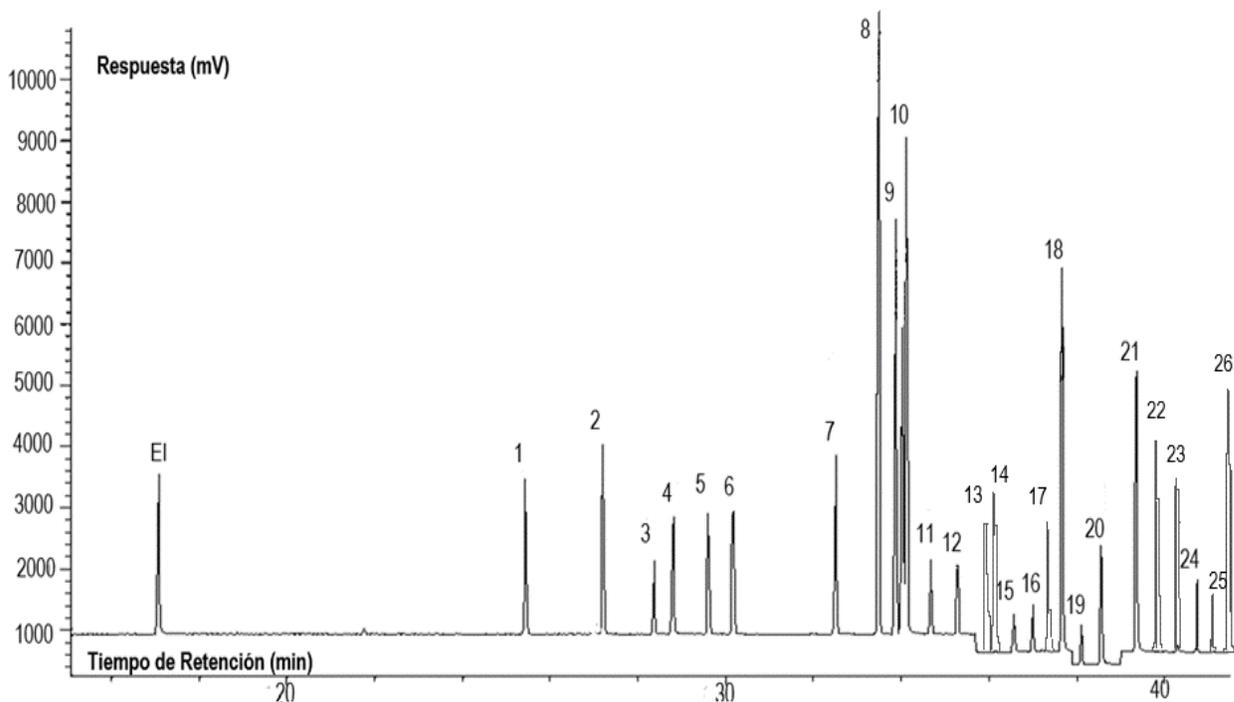


Figura 3.3 Cromatograma de la mezcla de estándares de 20 POC y 6 BPC identificados por CG-EM/IQN.

De acuerdo con el cromatograma, todos los analitos fueron identificados de la mezcla POC y BPC, mostrando picos definidos para cada uno, incluyendo el estándar interno. La figura 3.3, muestra un cromatograma limpio sin superposición de picos, ni interferencias.

La tabla 3.4 presenta el orden de elución y tiempos de retención de los estándares (20 POC y 6 BPC) incluyendo el estándar interno (EI). También se incluye el ion principal y los iones en que se fragmentaron los analitos en la mezcla POC y BPC. Como puede observarse, el rango en los tiempos de retención de los analitos estudiados fue de 24.53-40.73 min para POC (alpha-HCH y metoxicloro) y de 35.01-41.60 min para BPC (congéneres 28 y 153).

Tabla 3.4 Orden de elución, tiempos de retención e iones calificadores por IQN para los estándares de POC y BPC

Orden de elución	Compuesto	Tiempo de retención (minutos)	Target (m/z)	Q1 (m/z)	Q2 (m/z)	Q3 (m/z)
Estándar Interno (EI)	1-bromo-2-nitrobenzono	17.0	79	81	201	203
1	alpha-HCH	25.4	71	255	257	253
2	gamma-HCH	27.2	71	255	257	253
3	beta-HCH	28.4	71	255	257	253
4	heptacloro	28.8	266	264	232	71
5	delta-HCH	29.6	71	255	257	253
6	aldrin	30.2	237	330	239	203
7	heptacloro epóxido	32.5	35	237	318	388
8	clordano I	33.5	410	374	266	237
9	clordano II	33.8	410	266	237	408
10	endosulfán I	34.1	406	372	242	408
11	4,4'-DDE	34.7	35	318	320	316
12	dieldrin	35.2	35	237	346	380
13	BPC congénere 28	36.0	35	380	237	346
14	BPC congénere 52	36.1	326	324	326	328
15	endrin	36.6	326	324	328	330
16	4,4'-DDD	37.0	35	71	248	355
17	BPC congénere 101	37.6	326	324	328	292
18	endosulfán II	37.7	406	408	35	237
19	4,4'-DDT	38.1	35	71	281	73
20	endrin aldehído	38.7	380	272	346	308
21	endosulfán sulfato	39.4	386	422	97	352
22	BPC congénere 118	40.4	360	362	358	326
23	BPC congénere 138	41.4	360	362	358	326
24	endrin cetona	41.6	35	310	346	380
25	metoxicloro	41.7	35	382	380	386
26	BPC congénere 153	42.4	394	396	398	360

3.4.2 Linealidad de curvas de calibración y límites de detección

Las figuras 3.4 y 3.5 muestran las curvas de calibración de los estándares POC y BPC. Las de los POC, se presentan en el grupo drines, DDT y análogos, así como cicloalcanos y ciclodienos clorados.

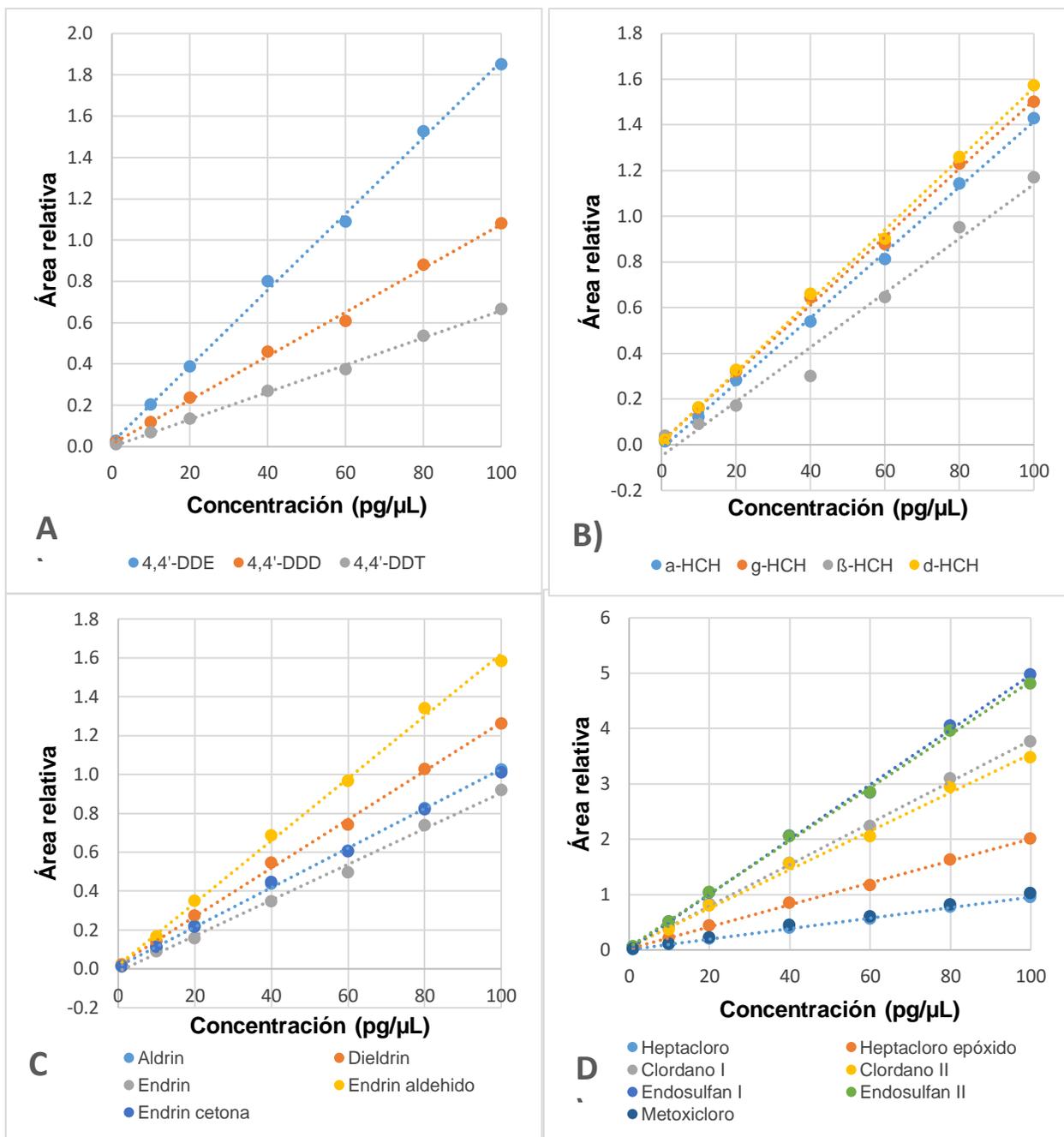


Figura 3.4 Curvas de calibración de los POC analizados. A) DDT y análogos; B) Cicloalcanos clorados; C) Drines; D) Ciclodienos clorados.

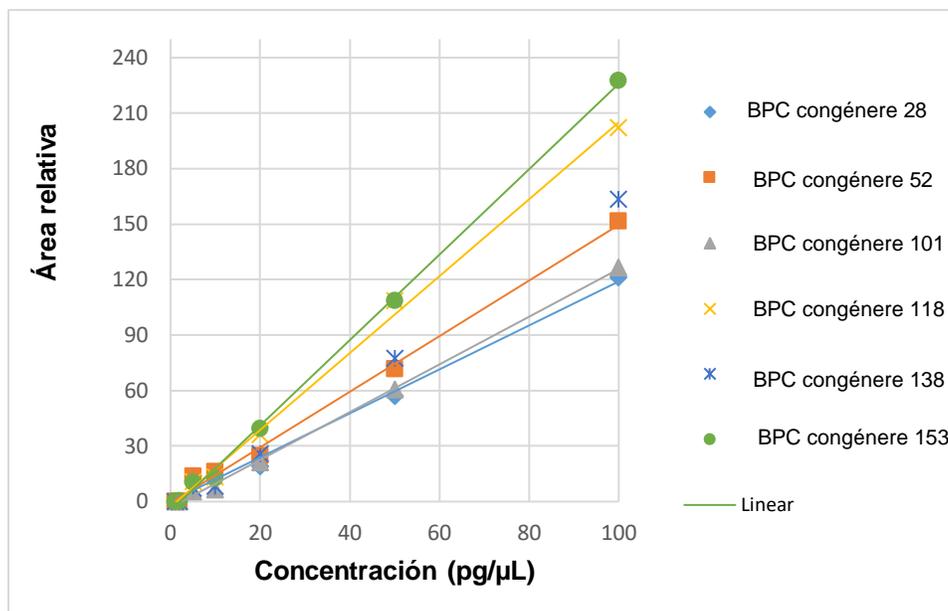


Figura 3.5 Curvas de calibración de los BPC analizados.

Todos los analitos presentaron **respuesta** lineal cuyos coeficientes de correlación de Pearson (r) arrojaron valores entre 0.998-0.999, **excepto** endrin cetona ($r=0.995$), metoxicloro ($r=0.996$) y endrin (0.997); sin embargo, en todos los casos las curvas cumplieron los criterios de aceptación ($r > 0.99$).

Los coeficientes de Pearson y los datos de **la calificación** instrumental **se presentan** en **la tabla 3.5**.

Los datos de LODs tanto para POC como para BPC variaron entre 0.03 (heptacloro) y 1.70 pg/μL (aldrin); mientras que los LOQs se encontraron entre 0.11 y 5.66 pg/μL para los mismos analitos respectivamente.

Respecto a la sensibilidad del método, se observó que los contaminantes más sensibles al análisis fueron el beta-HCH, heptacloro y endrín cetona; mientras que en los BPC el congénere 101 y 138 presentaron mayor sensibilidad.

No obstante, se destaca que la variación de la respuesta instrumental en el intervalo 1-100 pg/μL de concentración de los POC y BPC analizados fue inferior 15%, lo que indicó que el método de análisis instrumental fue reproducible para la determinación de este grupo de contaminantes (EURACHEM, 2014).

Tabla 3.5 Parámetros básicos de calidad de la respuesta instrumental del CG-EM/IQN para el análisis de muestras ambientales POC y BPC.

No	Compuesto	Resultados de regresión		Límites		Coeficiente de correlación (r)	CV%
		Pendiente (Sensibilidad)	Intercepto (10^{-3})	LODs (pg/ μ L)	LOQs (pg/ μ L)		
1	alpha-HCH	0.93	7	1.55	5.19	0.9988	4.1
2	gamma-HCH	0.70	9	0.85	2.86	0.9985	5.4
3	beta-HCH	0.38	6	1.06	3.56	0.9994	3.9
4	heptacloro	0.40	4	0.03	0.11	0.9994	7.8
5	delta-HCH	0.77	6	1.62	5.41	0.9993	7.4
6	aldrin	0.62	5	1.70	5.66	0.9996	4.9
7	heptacloro epóxido	1.38	1	0.32	1.08	0.9994	5.2
8	clordano I	1.25	0	0.67	2.23	0.9983	3.1
9	clordano II	2.18	2	1.11	3.70	0.9987	4.1
10	endosulfán I	3.70	4	0.27	0.92	0.9992	2.7
11	4,4'-DDE	1.81	5	0.51	1.70	0.9984	7.5
12	dieldrin	1.21	0	2.24	7.41	0.9992	6.9
13	BPC congénere 28	1.04	7	0.51	1.70	0.9991	5.6
14	BPC congénere 52	1.11	8	0.77	2.59	0.9995	5.1
15	endrin	1.34	1	1.33	4.44	0.9979	2.3
16	4,4'-DDD	1.19	4	0.77	2.59	0.9985	4.4
17	BPC congénere 101	1.03	6	0.67	2.26	0.9992	6.5
18	endosulfán II	3.56	3	0.62	2.07	0.9994	4.4
19	4,4'-DDT	1.37	5	0.67	2.26	0.9991	4.6
20	endrin aldehído	0.83	2	1.69	5.68	0.9989	5.6
21	endosulfán sulfato	1.56	3	0.48	1.63	0.9993	2.6
22	BPC congénere 118	1.08	6	0.64	1.89	0.9981	7.1
23	BPC congénere 138	1.04	6	0.51	1.65	0.9987	7.0
24	endrin cetona	0.52	1	0.87	2.90	0.9959	9.7
25	metoxicloro	0.86	7	0.89	2.98	0.9966	2.1
26	BPC congénere 153	1.06	6	0.70	2.18	0.9980	6.7

3.4.3 Porcentajes de recuperación de POC y BPC

La figura 3.6 presenta los datos de los resultados del porcentaje de recuperación de los POC y BPC provenientes de muestras de aerosol atmosférico en EPU,

sedimento (IAEA-417), agua y biota de los lagos El Sol y La Luna. Los mismos datos se exponen en la tabla 3.6.

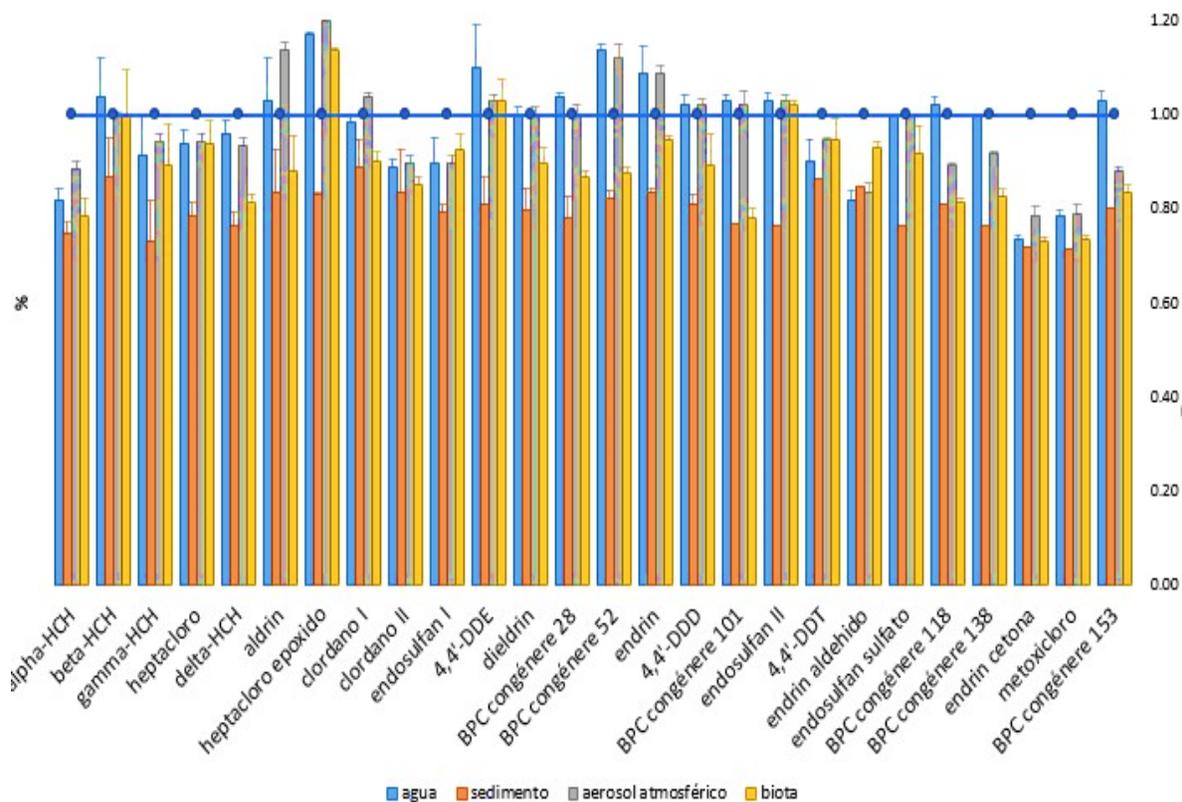


Figura 3.6 Porcentaje de recuperación de POC y BPC obtenido en sedimento, aerosol atmosférico, biota y agua de lago. N= 2.

El porcentaje de recuperación más alto de POC y BPC se obtuvo de muestras sedimentarias, con un rango de 78 a 120%, seguido de la matriz atmosférica reportando de 73.5-117%, biota, con un rango de 72 a 114% y por último agua, con un rango de 72 a 89%.

Tomando como referencia el rango establecido en el material sedimentario certificado (IAEA-417, 2002) indicado en la Tabla 2.5, los resultados de porcentaje de recuperación fueron aceptables. Mediante los resultados expuestos sobre el análisis de los estándares POC y BPC, se establece la validación del método cromatográfico por CG-EM/IQN, mostrando que dicho método es efectivo para la determinación de los compuestos analizados en el intervalo 0-100 pg/μL.

Tabla 3.6 Porcentaje de **recuperación** de POC y BPC en muestras de aerosol atmosférico, agua, sedimento y biota. **N= 2.**

No	Compuesto				
		Aerosol atmosférico	Agua	Sedimento	Biota
1	alpha-HCH	81.8 ± 2.7	74.6 ± 0.8	88.6 ± 1.7	78.6 ± 3.5
2	beta-HCH	104 ± 8.3	86.8 ± 5.8	100 ± 0.7	100 ± 9.7
3	gamma-HCH	91.3 ± 8.7	73.1 ± 4.1	94.3 ± 1.7	89.3 ± 8.8
4	heptacloro	93.9 ± 2.8	78.6 ± 2.4	94.4 ± 1.7	94.0 ± 4.7
5	delta-HCH	96.1 ± 2.8	76.3 ± 0.8	93.3 ± 1.7	81.6 ± 1.6
6	aldrin	103 ± 9.1	83.3 ± 8.8	114 ± 1.5	87.9 ± 7.8
7	heptacloro epóxido	117 ± 0.4	82.9 ± 2.7	120 ± 0.2	114 ± 0.2
8	clordano I	98.3 ± 1.2	88.9 ± 2.0	104 ± 0.8	90.3 ± 1.9
9	clordano II	88.7 ± 1.9	83.3 ± 1.6	89.6 ± 1.9	85.0 ± 2.0
10	endosulfán I	89.6 ± 5.7	79.2 ± 5.5	89.6 ± 1.7	92.7 ± 3.3
11	4,4'-DDE	110 ± 9.1	81.1 ± 1.5	103 ± 1.1	103 ± 4.7
12	dieldrin	100 ± 1.7	79.9 ± 5.9	100 ± 1.7	89.9 ± 3.0
13	BPC congénere 28	104± 0.8	78.2± 1.9	100± 2.3	86.8± 1.3
14	BPC congénere 52	114± 1.0	82.3± 1.1	112± 3.0	87.8± 0.9
15	endrin	109 ± 5.6	83.6 ± 0.1	109 ± 1.6	94.7 ± 1.0
16	4,4'-DDD	102 ± 2.1	80.9 ± 8.3	102 ± 1.6	89.4 ± 6.7
17	BPC congénere 101	103± 1.1	76.7± 1.9	102± 2.9	78.1± 2.0
18	endosulfán II	103 ± 1.8	76.6 ± 0.8	103 ± 1.3	102 ± 1.2
19	4,4'-DDT	90.2 ± 4.7	86.4 ± 7.9	94.9 ± 0.3	94.9 ± 4.2
20	endrin aldehído	81.8 ± 2.2	84.8 ± 8.8	83.3 ± 2.2	93.0 ± 1.1
21	endosulfán sulfato	99.5 ± 0.5	76.5 ± 1.6	99.5 ± 0.7	91.7 ± 5.8
22	BPC congénere 118	102± 1.8	80.9± 1.1	89.4± 0.3	81.6± 0.8
23	BPC congénere 138	99.5± 0.5	76.5± 1.5	91.7± 0.7	82.7± 1.8
24	endrin cetona	73.5 ± 0.8	71.8 ± 3.0	78.3 ± 2.3	72.9 ± 1.0
25	metoxicloro	78.4 ± 1.2	71.5 ± 2.7	78.9 ± 1.9	73.5 ± 0.7
26	BPC congénere 153	103± 2.0	80.1± 2.0	87.9± 0.9	83.3± 1.8

3.5 Identificación y cuantificación de POC y BPC en **las matrices ambientales de los lagos El Sol y La Luna**

3.5.1 Aerosol atmosférico

En la tabla 3.7 se exhiben los resultados del análisis de POC y BPC en muestras atmosféricas del Nevado de Toluca. Los datos corresponden a la época fría 2018. En el anexo I, se muestran **los** cromatogramas de los analitos encontrados en al menos una muestra.

Tabla 3.7 Concentración promedio de POC y BPC con desviación estándar en muestras de aerosol atmosférico del Nevado de Toluca, expresados en pg/EPU y en pg/m³ (datos tomados durante la época fría 2018).

Tipo de analito	Sitio Meteorológica Lagos Norte	Concentración		DE (±)	Sitio Incendios Lagos Este	Concentración		DE (±)	Sitio Entre lagos	Concentración		DE (±)
		(pg/EPU)	(pg/m ³)			(pg/m ³)	(pg/EPU)			(pg/m ³)	(pg/EPU)	
POC	clordano I	2250	15	0.2	clordano I	2	300	0.7	clordano I	15	2250	0.6
	endosulfán I	2100	14	0.6	endosulfán I	2	300	0.7	endosulfán I	14	2100	0.3
	4,4' -DDE	1650	11	0.4	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	4,4' -DDE	15	2250	0.4
	4,4' -DDD	1350	9	0.3	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	4,4' -DDD	19	2850	0.1
	heptacloro epóxido	1650	11	0.1	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	heptacloro epóxido	14	2100	0.5
	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	endosulfán II	13	1950	0.5
	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	4,4' -DDT	9	1350	0.3
ΣTotal POC	5 analitos	9300	62	n.e.	2 analitos	4	600	n.e.	7 analitos	101	15150	n.e.
BPC	n.e	n.e	n.e	n.e.	BPC congénere 28	7	1050	0.7	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.
	BPC congénere 52	300	2	0.9	BPC congénere 52	6	900	0.4	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.
	BPC congénere 118	2400	16	0.4	BPC congénere 118	9	1350	0.3	BPC congénere 118	14	2100	0.1
	BPC congénere 138	2400	16	0.9	BPC congénere 138	4	600	0.7	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.
	n.e	n.e	n.e	n.e.	BPC congénere 153	50	7500	0.6	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.
ΣTotal BPC	3 analitos	5100	34	n.e.	5 analitos	78	11700	n.e.	1 analito	14	2100	n.e.

n.e, indica no encontrado.

Según los datos de la tabla 3.7, los sitios de muestreo donde se encontró mayor concentración de POC fueron entre lagos y meteorológica (7 analitos, 101pg/m³; 5 analitos, 62pg/m³, respectivamente), y finalmente la de menor concentración fue el sitio Incendios (2 analitos, 4pg/m³).

Se hace notar que el sitio entre los lagos corresponde a un área descubierta de las altas montañas del Nevado permitiendo una mayor afluencia de los vientos en comparación con los otros sitios; mientras que el sitio meteorológica se encuentra en uno de los niveles más altos del Nevado de Toluca y cercano a los lagos en comparación con el sitio Incendios (ubicado en las faldas del volcán más alejado de los lagos), lo cual podría explicar la diferencia en la concentración de POC. Además

de la altura de los sitios de muestreo, su localización jugó un papel preponderante en relación con los vientos que dominan el lugar.

La llegada de dichos contaminantes en los sitios mencionados se puede asociar a la velocidad y dirección de los vientos que se presentan en lagos, los cuales provienen de municipios cercanos al Nevado de Toluca.

Por otro lado, se destaca que clordano I, endosulfan I, fueron detectados en los tres sitios de muestreo, mientras que los contaminantes 4,4'-DDE, 4,4'-DDD y heptacloro epóxido, se detectaron en los sitios de mayor afluencia de POC (meteorológica y entre lagos), dejando nuevamente en evidencia la importancia de la localización de dichos sitios, debido a los vientos que se presentan en los lagos.

Respecto a los BPC, la tabla 3.7 muestra que en el sitio incendios se identificaron 5 BPC; donde el contaminante común en los tres sitios fue el congénere 118, seguido por los congéneres 52 y 138 que fueron frecuentes en dos sitios.

En las figuras 3.7 se presenta la gráfica que indica la concentración total de los analitos POC y BPC detectados por m^3 en los tres sitios de muestreo relativos a los lagos El Sol y La Luna. De estos resultados se observa que la mayor concentración de los analitos, la presentan los BPC, particularmente los congéneres 153 y 138 (40 y 50 pg/m^3); mientras que los otros BPC y POC detectados, se encuentran en (2-33 pg/m^3)

En la figura 3.8 se presenta una gráfica sobre el porcentaje que ocupan los analitos detectados por los tres sitios de muestreo.

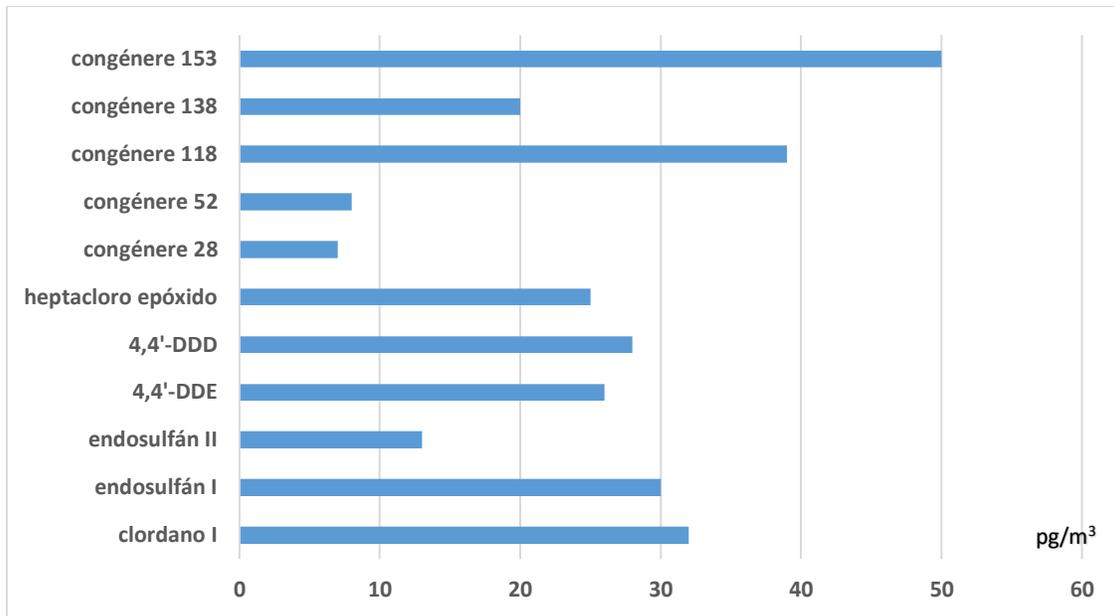


Figura 3.7 Concentración total de POC y BPC (pg/m³) presentes en aerosol atmosférico en sitios de muestreo relativos a los lagos El Sol y La Luna.

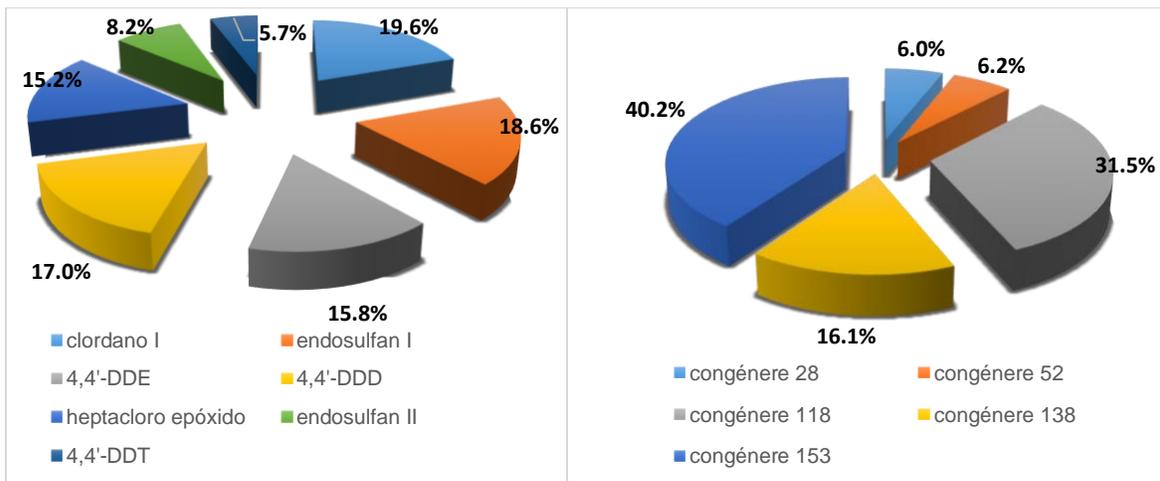


Figura 3.8 Porcentaje de POC y BPC detectados en aerosol atmosférico en tres sitios de muestreo relativos a los lagos El Sol y La Luna (2016 y 2017).

Con respecto al análisis estadístico de los datos de concentración POC y BPC detectados en aerosol atmosférico, la figura 3.9 presenta un diagrama de caja y bigotes que muestra el rango de los datos obtenidos de los contaminantes de los grupos sitios de muestreo. Aquí se observa que los sitios meteorológica y entre lagos presentan similar rango de datos (similar tamaño de caja), debido a que la

concentración de los contaminantes detectados en estos sitios mostró un rango de 2-19 pg/m^3 , arrojando una mediana de 10-11 pg/m^3 .

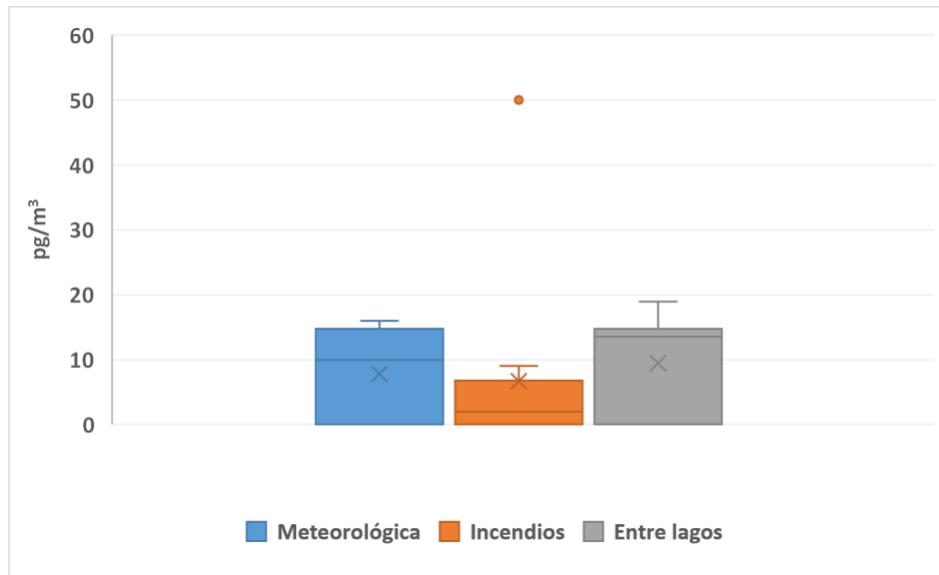


Figura 3.9 Diagrama de cajas y bigotes correspondiente a los datos de concentración de POC y BPC en aerosol atmosférico en los sitios de muestreo relativos a los lagos El Sol y La Luna.

En el caso del sitio incendios, el diagrama muestra una caja de menor tamaño, indicando un rango menor de concentración de contaminantes. Este resultado se atribuye a que la mayor cantidad de contaminantes detectados en este sitio corresponden a BPC y su concentración presenta un rango pequeño de 2-9 pg/m^3 . También se hace notar que en este mismo sitio existe un dato atípico correspondiente a 50 pg/m^3 y relativo al congénere 153, lo cual indica que la concentración de ese analito se encuentra fuera del rango de los otros analitos detectados. El resultado podría estar asociado a que este analito se encuentra en el ambiente con mayor frecuencia, o bien que su emisión es en altas concentraciones en comparación con los otros analitos.

Complementando el análisis estadístico mediante el análisis ANOVA, el comparativo sobre la concentración de POC y BPC detectados en aerosol

atmosférico, indicó que existe diferencia entre los sitios de muestreo ($p < 0.05$), rechazándose la hipótesis de nulidad (H_0). Los resultados fueron obtenidos de un diseño unifactorial, utilizando 3 observaciones por cada sitio de muestreo y contaminante, dando un total de 9 observaciones. En las Tablas 3.8-3.11 se presenta los datos del análisis ANOVA y prueba de Tukey para los contaminantes endosulfan I y BPC congénere 118 en muestras de aerosol atmosférico, a fin de exponer dichas diferencias.

De estos resultados se deriva que la zona de muestreo tuvo impacto en el nivel de concentración de los POC y BPC, proporcionando una diferencia entre medias $474 > \text{Fisher } (5.14)$; $355 > \text{Fisher } (5.14)$ ($p > 0.05$) respectivamente.

Tabla 3.8 Análisis comparativo ANOVA para los niveles de endosulfan en muestras de aerosol atmosférico en los tres sitios de muestreo. **el tipo de sitio con respecto a la concentración de endosulfan** en muestras de aerosol atmosférico.

Efecto	SC	GL	CM	F	P
Sitio	325.39	2	162.69	474.80	0.00001
Error	2.05	6	0.34		

Tabla 3.9 Análisis comparativo ANOVA para **el tipo de sitio con respecto a la concentración de BPC** congénere 118 en muestras de aerosol atmosférico.

Efecto	SC	GL	CM	F	P
Sitio	80.50	2	40.252	355.79	0.000001
Error	0.679	6	0.113		

Tabla 3.10 Prueba de Tukey HSD, para los niveles de concentración de endosulfan I en aerosol atmosférico en los tres sitios de muestreo.

Sitio de muestreo	(1) - 14.740	(2) - 1.9300	(3) - 14.630
Meteorológica (1)		0.000227	0.971445
Incendios (2)	0.000227		0.000227
Entre lagos (3)	0.971445	0.000227	

Tabla 3.11 Análisis comparativo ANOVA para el congénere 118 en muestras de aerosol atmosférico de los tres sitios de muestreo.

Efecto	SC	GL	CM	F	P
Sitio	80.50	2	40.252	355.79	0.000001
Error	0.679	6	0.113		

La presencia de los POC en los sitios de muestreo de aerosol atmosférico se atribuye mayoritariamente a la persistencia de dichos contaminantes en el ambiente derivado de actividades habituales de agricultura que se practican desde hace varios años en lugares como Villa Guerrero, Tenango del Valle y Calimaya. Especialmente, se tiene conocimiento que el endosulfan ha sido utilizado con mucha frecuencia en esos municipios (incluso en fechas recientes), por lo que el arribo continuo de este contaminante se asocia a su uso habitual en lugares cercanos a los lagos.

Por otro lado, no se descarta que los niveles de endosulfan también tengan aporte de lugares lejanos, incluso fuera de México, ya que se encuentra identificado como el POC más extensamente usado a nivel mundial; actualmente ha sido identificado como de los contaminantes de envenenamiento más importantes dentro de los plaguicidas (Betancur *et al.*, 2015).

Además de la amplia aplicación del endosulfan, su presencia en el ambiente se explica por su largo alcance, volatilización y gran estabilidad en el aire (Shen y Wania, 2005), lo que facilita que este contaminante sea reconocido como uno de los plaguicidas de mayor su ocurrencia en el planeta (Muir, *et al.*, 2004); no obstante, que está prohibido en 82 países, mientras en otros 12 no está permitido, pero tampoco tiene prohibición legal.

A pesar del anuncio del Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente (PNUMA) de incorporar el endosulfan a la lista de contaminantes orgánicos prohibidos (Convención de Estocolmo, 2011), existe evidencia de que el uso de este pesticida continua. Se conoce que en Latinoamérica, Argentina y otros países, su uso fue legal hasta el año 2016; sin embargo, en Colombia, Brasil y México aún se aplica (SC, 2011); por lo cual, bajo este panorama, se espera la presencia de endosulfan en el ambiente por muchos años más (Quijano, 2000).

Una revisión de Weber *et al.* (2010), sobre el endosulfan, indica es éste es un contaminante ambiental ubicuo, exponiendo que a diferencia de otros pesticidas "heredados", los niveles de endosulfán no muestran una disminución, lo cual refleja el uso continuo de este pesticida. El endosulfan ha sido detectado en Europa, India, Indonesia, Australia, Canadá, Estados Unidos, México y Centroamérica, Brasil y

China, entre otros (Ayres y Ayres, 2000; Botello *et al.*, 2000; Herrmann, 2002; Laabs *et al.*, 2002; OSPAR, 2002; Shen *et al.*, 2005).

Estudios recientes revelan el endosulfán también está presente en lugares remotos y por lo tanto su transporte es de largo alcance; el hielo, la nieve y los sedimentos de los lagos de montaña, revelan un marcado aumento de este contaminante a partir de la década de 1980 en adelante. Después del α - y γ -HCH en este ambiente, es de los pesticidas más abundantes (Halsall, 2004; Barakat, *et al.*, 2013).

Particularmente, Carroll *et al.* (2008) estimaron que los principales ríos rusos del Ob y Yenisei aportan ~ 8 kg/año de α -endosulfán al océano Ártico.

También es remarcable, la presencia de otros POC en el ambiente relativo a los lagos, tales como el heptacloro, 4,4'-DDT, 4,4'-DDE, beta-HCH, se asocia a su propiedad de largo alcance debido a su alta presión de vapor (Tabla 1.1). De forma similar, estos contaminantes han sido extensamente utilizados por varios años en México; son conocidos por su aplicación para el control de plagas en la producción agrícola y enfermedades humanas por insectos (Magulova *et al.*, 2016), por lo que no se extraña su ocurrencia y permanencia en el ambiente, alcanzando el área de los lagos.

Por su parte, la ocurrencia de los BPC se asoció a la emisión de contaminantes de industrias de fabricación de polímeros, así como a la quema reciente de residuos plásticos, residuos municipales y médicos (Harner *et al.*, 2006; Li *et al.*, 2016). En menor contribución, la procedencia de los BPC también se puede ligar a emisiones añejas provenientes de plantas generadoras de electricidad, o del sector de transporte, y que a más de 40 años permanecen en el ambiente (Hu *et al.*, 2010; Hung *et al.*, 2010). Según datos obtenidos del Directorio Estadístico Nacional de Unidades Económicas (DENUE, 2015) del INEGI, el número de establecimientos del país, dedicados a la fabricación de productos de plástico es de 5031, donde tan solo el Estado de México cuenta con 766 industrias. Los municipios de Toluca y Lerma son lugares reconocidos por su alta actividad en este ramo, y se encuentran cercanos al Nevado de Toluca. De acuerdo con la localización del sitio incendios,

en este lugar circulan vientos del NNE al SSO, lo cual podría explicar la presencia y arribo que podría ser frecuente, de estos contaminantes a los lagos.

En general, la detección de los contaminantes POC y BPC y los niveles de concentración hallados en el aerosol atmosférico en sitios de muestreo relativos a los lagos El Sol y La Luna en el Nevado de Toluca, fueron cercanos a los niveles reportados por Choi *et al.*, (2008), ellos encontraron menores niveles de BPC (0.04 a 14.84 pg/m³), clordanos (1.56 pg/m³) y DDT (0.16 pg/m³) en la isla Signy e isla King George, ambas ubicadas en Antártica. Gamaro *et al.*, (2005), investigó la ocurrencia de estos contaminantes en Terra Nova, Antártica; los BPC estuvieron en el rango de 2.03 a 50.89 pg/m³, mientras que el hallazgo de clordanos reveló una concentración de 2.46 a 19.01 pg/m³ y DDT de 9.51 a 19.01 pg/m³.

También se destaca el estudio Ouyang *et al.* (2012) en el cual se demostró que los niveles de endosulfan en el lago Chaou (China) cambian con las estaciones climáticas, encontrando que las concentraciones atmosféricas son menores en el invierno, lo cual podría explicar que el nivel de este contaminante en los sitios de muestreo detectados en los lagos El Sol y La Luna (14.74 pg/m³) sean más bajos que otros ya reportados, debido a que el muestreo se realizó en invierno, época fría.

3.5.2 Agua de los lagos y aportes hídricos

En las matrices relativas a agua de los lagos y sus aportes hídricos, no se detectaron POC y BPC, lo cual se atribuyó a las siguientes causas.

1) Las concentraciones de dichos contaminantes en las matrices mencionadas fueron inferiores a los LOD descritos en la tabla 3.5.

2) La baja solubilidad y bajo coeficiente de partición en agua de los analitos dominantes en las muestras atmosféricas como clordano I, endosulfán II, congéneres 28, 118 y 138 (tabla 1.1) analizados en este trabajo, justifican su

ausencia en el agua de los lagos, y no así en el aire, donde se identifican por su alto coeficiente de partición en este medio (Hernández *et al.*, 2011).

3) Por otro parte, se podría inferir que en el periodo de estudio no fue posible detectar POC y BPC en el agua de los lagos, debido a que una vez que ingresaron a estos cuerpos de agua, los contaminantes fueron rápidamente adsorbidos por los sedimentos.

4) Finalmente, debido a que se analizaron 3 muestras de deshielo, 4 de lluvia y 12 de agua de lago, se sugiere realizar más estudios que comprueben lo establecido anteriormente, ya que se considera que en este estudio el número de muestras fue pequeño para proporcionar datos contundentes sobre la presencia de estos contaminantes en dicha matriz (a causa de las condiciones climáticas imperantes en las épocas de colecta, solo se lograron coleccionar esa cantidad de muestras).

3.5.3 Sedimento de los lagos

La tabla 3.12 presenta las concentraciones promedio con desviación estándar de POC y BPC (pg/g) como resultado del análisis del sedimento de los lagos El Sol y La Luna. Los datos corresponden al análisis de 18 muestras sedimentarias provenientes de tres sitios de muestreo, en las tres épocas estudiadas, secas y lluvias (2016), y época fría (2017). En el anexo II, se muestran los cromatogramas de los analitos encontrados en al menos una muestra.

En el sedimento del lago El Sol se detectaron 5-6 POC por época, con la misma frecuencia.

Los POC de mayor concentración fueron el endosulfán I (762 pg/g) y II (571 pg/g), seguido por endosulfán sulfato (534 pg/g).

En relación con los BPC, su nivel fue mucho menor que los POC presentes en sedimentos del lago El Sol. Los congéneres 118 y 153 se detectaron en época fría;

mientras que el congénere 153 también se detectó en época de lluvia y seca, dando como resultado el nivel más alto (53 pg/g) de BPC.

Tabla 3.12 Concentraciones promedio con desviación estándar de POC y BPC (N=18) en muestras sedimentarias de los lagos El Sol y La Luna. Periodo (2016-2018).

Lago	Analito	Época fría	Concentración (pg/g)	DE (±)	Época lluvias	Concentración (pg/g)	DE (±)	Época secas	Concentración (pg/g)	DE (±)	ΣTotal Analito (pg/g)
Sol	POC	clordano I	109	1.4	clordano I	111	5.5	clordano I	106	4.1	327
		clordano II	53	0.2	clordano II	52	0.2	clordano II	26	1.6	133
		endosulfán I	253	3.1	endosulfán I	254	3.5	endosulfán I	254	1.4	762
		endosulfán II	198	1.5	endosulfán II	169	2.2	endosulfán II	203	1.6	571
		endosulfán sulfato	167	0.1	endosulfán sulfato	183	0.6	endosulfán sulfato	184	0.2	534
	4,4'-DDE	82	0.2	n.e	n.e	n.e	n.e	n.e	n.e	82	
	ΣTotal POC	6 POC	865		5 POC	770		5 POC	775	n.e	2,412
	BPC	BPC congénere 118	8	0.4	BPC congénere 118	5	0.8	BPC congénere 118	6	0.9	8
		BPC congénere 153	17	0.2	BPC congénere 153	17	0.4	BPC congénere 153	17	0.4	53
	ΣTotal BPC	2 BPC	26		2 BPC	17		2 BPC	17	n.e	61
Luna	POC	clordano I	109	2.9	clordano I	151	4.4	clordano I	106	4.1	367
		clordano II	55	0.4	clordano II	172	0.4	clordano II	53	0.5	281
		endosulfán I	255	0.3	endosulfán I	245	9.8	endosulfán I	254	1.4	756
		endosulfán II	201	0.8	endosulfán II	160	4.1	endosulfán II	202	1.5	565
		endosulfán sulfato	181	0.3	endosulfán sulfato	164	1.5	endosulfán sulfato	184	0.2	530
	ΣTotal POC	5 POC	803		5 POC	895		5 POC	802		2,500
	BPC	congénere 118	11	0.4	BPC congénere 118	10	0.1	BPC congénere 118	7	0.4	19
		n.e	n.e	n.e	n.e	n.e	n.e	BPC congénere 138	9	0.5	9
		n.e	n.e	n.e	BPC congénere 153	17	0.3	BPC congénere 153	17	0.1	35
	ΣTotal BPC	1 BPC	11	n.e	2 BPC	17		3 BPC	35	n.e	64

n.e, indica no encontrado.

De forma semejante, el lago La Luna mostró los mismos 5 POC en cada época estudiada. Sin embargo, en comparación con El Sol, el POC detectado fue endosulfán II, en lugar de 4,4'-DDE.

Los niveles más altos de POC en La Luna, lo presentaron los endosulfán I y II, seguido por endosulfán sulfato. En lo que respecta a la detección de BPC, en el lago La Luna se encontraron los congéneres 118, 138 y 153 en época seca; mientras que, en época fría, el congénere 118 y en época de lluvia el congénere 153, dando como resultado el más alto nivel (35.64 pg/g).

En la figura 3.10, se presenta el porcentaje de los contaminantes BPC y POC en los sedimentos de los lagos. El 75% de los COP detectados son POC del grupo de los ciclodienos clorados, sin incluir el 4,4'- DDE (DDT y análogos) y el 23% de los BPC detectados son congéneres clorados de nivel medio (congénere 118, 138 y 153).

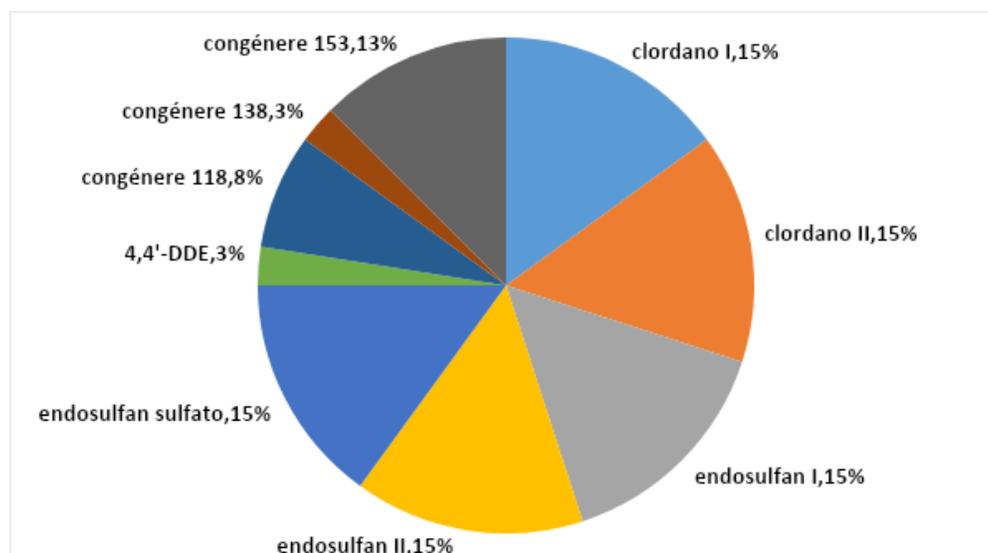


Figura 3.10 Frecuencia porcentual de la ocurrencia de POC y BPC en muestras de sedimento, considerando ambos lagos El Sol y La Luna en el ciclo 2016 y 2017.

De acuerdo con los resultados mencionados, el nivel global de contaminación por POC y BPC en sedimento de los lagos fue similar. Igualmente, los POC detectados

en cada lago fue semejante con pequeñas diferencias por época; distinguiéndose en POC, la presencia de los endosulfanes, cuyo nivel más alto lo presentó el endosulfán I; mientras que el nivel más alto de BPC lo proporcionó el congénere 153. Los resultados **similares** en ambos lagos se asocian a la cercanía que tienen entre sí, así como el mismo tipo de sedimento.

En comparación con los contaminantes detectados en **el** aerosol atmosférico, se **observó** que el endosulfán y los congéneres 118, 138 y 153 son contaminantes de un probable continuo arribo a los lagos y que una vez que ingresan al agua **se absorben en** los sedimentos. Los niveles encontrados en esta matriz explican lo anterior, **así como** la acumulación. También se destaca que de acuerdo con la capa de sedimento de 10 cm de profundidad recogida como muestra en los lagos, **se sugiere** que los contaminantes detectados en sedimentos pudieran presentar un período de acumulación de 10 a 40 años (Guzella *et al.*, 2011).

Con respecto al análisis estadístico de la variabilidad y rango de los datos de concentración de POC y BPC detectados en sedimentos, en la figura 3.11 se presenta un diagrama de cajas y bigotes. Los datos son presentados por época de muestreo y por cada lago.

El mayor rango de los datos de concentración de POC y BPC en sedimentos se encuentra en el lago El Sol en la época de secas, seguido por la época de lluvias; mientras que, en La Luna, el mayor rango de datos se encuentra en la época fría. No se observa ningún dato atípico en ambos lagos, ni por época.

El mayor rango de concentración de contaminantes en sedimentos del lago El Sol y en las épocas secas y lluvias podría asociarse a una mayor acumulación de contaminantes en este lago, y en la época secas; mientras que en la época de lluvias se podría indicar la llegada de contaminantes a los sedimentos por lluvia.

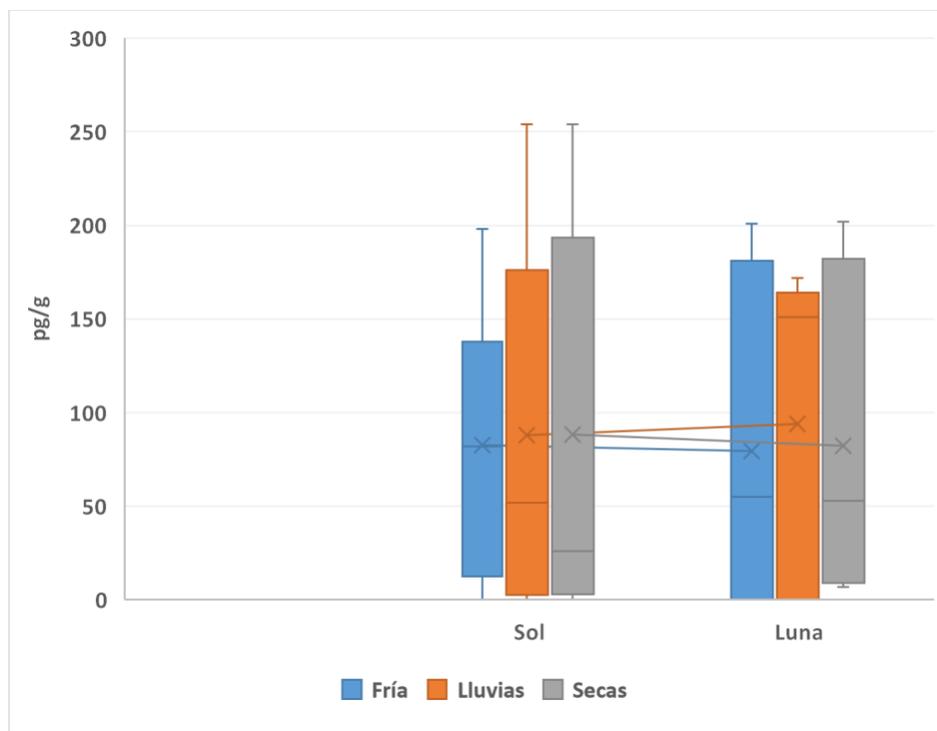


Figura 3.11 Gráfica de cajas y bigotes de los datos de concentración de POC y BPC detectados en sedimentos por época de muestreo y para cada lago.

Relativo al análisis ANOVA, en las tablas 3.13-3.15 se muestra el comparativo entre medias de la prueba de Fisher al nivel del 5% ($p < 0.05$) del efecto de las épocas fría, seca y lluvia y el tipo de lago sobre el nivel de concentración de endosulfán I y BPC congénere 118 en sedimentos de los lagos El Sol y La Luna. El diseño experimental corresponde a un diseño bifactorial considerando como factor 1, las épocas y factor 2, los lagos. Se consideraron 3 observaciones por cada época y contaminante, dando un total de 18 observaciones ($n=18$).

Como resultado del análisis mencionado, se encontró que no existe diferencia significativa en el nivel de concentración de endosulfán por época y lago, rechazándose la hipótesis alterna H_a : no hay efecto del tipo de lago y época en el parámetro estudiado. La razón de varianza fue Lago, $0.92 < Fisher (4.75)$; época, $2.17 < Fisher (3.89)$ e interacción Lago*Época, $2.34 < Fisher (3.89)$ ($p > 0.05$). Por tanto, las épocas estudiadas y la diferencia entre lagos no mostraron impacto en el nivel de concentración de endosulfán I, lo cual podría indicar que de una época a

otra no se presenta un mayor nivel de este contaminante. Por lo que se sugiere que la acumulación del endosulfan I, se debe a un arribo continuo por depositación atmosférica homogénea y es continua. El ingreso a los lagos es vía atmosférica, y la dirección de los vientos podría favorecer su llegada; este último argumento confirma la homogeneidad en la depositación atmosférica de vientos lejanos bien mezclados y no de vientos cercanos con cargas heterogéneas.

A su vez, el análisis ANOVA del BPC congénere 118, indicó que su concentración en sedimentos es significativamente diferente con respecto a las épocas de muestreo, rechazándose la hipótesis nula (Ho) de acuerdo a los siguientes valores de Fisher: comparativo entre lagos $143.79 > t$ Fisher (4.75); comparativo entre época, $46.41 > t$ Fisher (3.89), e Interacción lago*época, $11.74 > t$ Fisher (3.89). $355.79 > t$ Fisher (5.14) ($p > 0.05$).

Tabla 3.13 Análisis comparativo ANOVA de las épocas seca, lluvia y fría para los niveles de endosulfán en muestras de sedimento de los lagos El Sol y La Luna.

Efecto	SC	GL	CM	F	P
Lago	19	1	19	0.92	0.356791
Época	90	2	45	2.17	0.157123
Lago*Época	97	2	48	2.34	0.139020
Error	249	12	21		

Tabla 3.14 Análisis comparativo ANOVA de los niveles de concentración del congénere 118, entre época y entre lago, en muestras de sedimento

Efecto	SC	GL	CM	F	P
Lago	42.50	1	42.50	143.79	42.50
Época	27.44	2	13.72	46.41	27.44
Lago*Época	6.94	2	3.47	11.74	6.94
Error	3.54	12	0.29		3.54

Tabla 3.15. Prueba de Tukey para los niveles de concentración del congénere 118 en sedimentos de los lagos El Sol y La Luna y tres épocas, fría (1), lluvia (2) y seca (3).

	Lago	Época	{1} - 8.4500	{2} - 5.5000	{3} - 6.3800	{4} - 11.590	{5} - 10.060	{6} - 7.9000
1	1	1		0.000392	0.005689	0.000277	0.031932	0.810430
2	1	2	0.000392		0.404304	0.000159	0.000159	0.001806
3	1	3	0.005689	0.404304		0.000159	0.000174	0.044922
4	2	1	0.000277	0.000159	0.000159		0.043240	0.000174
5	2	2	0.031932	0.000159	0.000174	0.043240		0.004112
6	2	3	0.810430	0.001806	0.044922	0.000174	0.004112	

Particularmente, la concentración del congénere 118 en sedimentos de El Sol en época 1 (fría), **mostró** diferencia significativa; mientras que, en La Luna, la diferencia fue significativa en las épocas de muestreo 1 y 2 (fría y lluvias). La prueba de Tukey (tabla 3.15) señaló que los efectos significativos en el congénere 118 son debidos a la interacción entre el tipo de lago y las épocas de colecta de sedimento. De acuerdo con lo anterior y datos obtenidos referentes al congénere 118, se indica que este contaminante puede alcanzar los lagos El Sol y La Luna en las tres épocas del año. Sin embargo, el más alto nivel de este contaminante se presentó en época fría para ambos lagos, lo cual podría indicar que su mayor arribo a dichos lagos es a través del deshielo, seguido por viento en El Sol y por lluvia en la Luna. En este caso, se señala que El Sol está rodeado de montañas, mientras que el lago la Luna se encuentra más expuesto, por lo que su geografía podría explicar las diferencias en la presencia del congénere 118 entre un lago y otro.

Adicional a lo mencionado, tomando como referencia a la National Oceanic and Atmospheric (NOAA, por sus siglas en inglés) la cual refiere, los niveles de POC y BPC en sedimentos dulceacuícolas que causan efectos a organismos bentónicos asociados a esta matriz, se enfatiza los siguiente.

Los niveles promedio de 4,4'-DDE (82 pg/g) detectados en sedimento de los lagos El Sol y La Luna, fueron inferiores a lo establecido en NOAA, donde se indica que los niveles que producen efectos tóxicos **en organismos bentónicos**, *Threshold Effect Level (TEL)* están en 1420 pg/g; mientras que el efecto probable de toxicidad **en estos mismos organismos**, *Probable Effect Level (PEL)* es de 6750 pg/g.

De la misma forma, los niveles promedio de Σ BPC encontrados en los lagos (8-53 pg/g) fueron inferiores a lo que establece NOAA, indicando para TEL un nivel de 34,100 pg/g y para PEL de 277,000 pg/g.

A su vez, el rango de concentración de clordano I encontrado en el sedimento de los lagos (327- 367pg/g) fue también inferior al límite que marca la NOAA (4750 pg/g). Por tanto, en base a este referente, se asevera que los niveles de los contaminantes mencionados no representan un efecto nocivo en los bentos que albergan los lagos El Sol y La Luna del Nevado de Toluca.

Actualmente existen estudios sobre la identificación y cuantificación de los niveles de POC y BPC en sedimentos de lagos de diferentes países, entre los que se encuentran los de Li *et al.* (2016); Jiao *et al.* (2017) y Tran *et al.* (2019), donde se manifiesta la presencia de HCH (14 a 50 pg/g), DDT (46 a 256 pg/g) y BPC (10 a 21pg/g) en sedimentos de los lagos Namtso (4,718 msnm) y Tibetan Plateau (4,591 msnm), localizados en China. Sin embargo, es difícil comparar previos resultados con los encontrados en este trabajo, debido a que se trata de lagos diferentes con características propias de cada lugar y estudios con enfoques diferentes que distan de lo investigado en este trabajo. Sin embargo, los resultados de esta investigación coinciden con otros reportes, en donde se pone de manifiesto que aún, siendo lagos de alta montaña, es posible la llegada de POC y BPC a esos lugares como resultado de su presencia en el ambiente.

La presencia de endosulfan en los sedimentos de los lagos merece especial atención, ya que coincide con las detecciones que se han manifestado en diversas publicaciones sobre sedimentos de zonas remotas y de alta montaña (3024-3030 msnm) en el oeste de EE. UU y en el archipiélago ártico canadiense (Stern *et al.* 2005; Usenko *et al.*, 2007; Mast *et al.*, 2007), con resultados de 40 pg/g, cuyo dato se encuentra dentro de los valores encontrados en los lagos El Sol y La Luna.

3.5.4 Biota de los lagos

En la tabla 3.16 se presentan las concentraciones de POC y BPC en pg/g en las muestras biológicas de los lagos El Sol y La Luna del Nevado de Toluca correspondientes a plancton y lombriz en tres épocas (2016-2018). En el anexo III, se muestran los cromatogramas de los analitos encontrados en al menos una muestra.

Tabla 3.16 Concentración promedio con desviación estándar de POC y BPC (pg/g) en muestras biológicas de los lagos El Sol y La Luna.

Lago	Matriz Estudiada	Contaminante Identificado	Concentración (pg/g)	DE (±)
El Sol	Plancton	endosulfán I	205	0.4
		endosulfán II	198	0.7
		clordano I	144	0.6
	Lombriz	endosulfán I	240	0.7
		endosulfán II	193	0.6
		clordano I	146	0.8
La Luna	Plancton	endosulfán I	197	0.6
		endosulfán II	164	0.3
	Lombriz	endosulfán II	102	0.8

Dentro de los resultados destacables de la tabla 3.16, se menciona la ausencia de BPC en biota. Mientras que los POC comunes en plancton y lombriz de ambos lagos fueron el endosulfan I, II, observándose también la presencia de clordano I en la biota del lago El Sol.

Además, El Sol presentó concentraciones más altas de endosulfán II en comparación con La Luna. Entre matrices, la lombriz proveniente del Sol, mostró un nivel ligeramente mayor que el plancton; mientras que, en La Luna, el plancton presentó el nivel más alto del mismo contaminante.

De acuerdo con los niveles de los contaminantes encontrados tales como endosulfán (102 a 240 pg/g) y clordano (144 a 146 pg/g) en muestras de plancton y lombriz, se indica que la bioacumulación de estos contaminantes es evidente, puesto que en sedimentos las concentraciones de endosulfán y clordano fueron menores que en biota (160 a 255 y 26 a 172 pg/g, respectivamente) ($p < 0.05$).

Por otro lado, la ausencia de BPC en las muestras biológicas de los lagos El Sol y La Luna, podría asociarse a los bajos niveles detectados en aerosol atmosférico y sedimentos de los lagos. Sin embargo, para lo BPC, no existen referencias científicas que describa la ocurrencia de los BPC y su bioacumulación y/o biomagnificación como impacto a los lagos.

El análisis estadístico relativo a la variabilidad y rango de datos de la concentración de POC en lombriz y plancton se presenta en la figura 3.12 a partir de un diagrama de cajas y bigotes que representa los grupos lombriz y plancton para los lagos El Sol y La Luna.

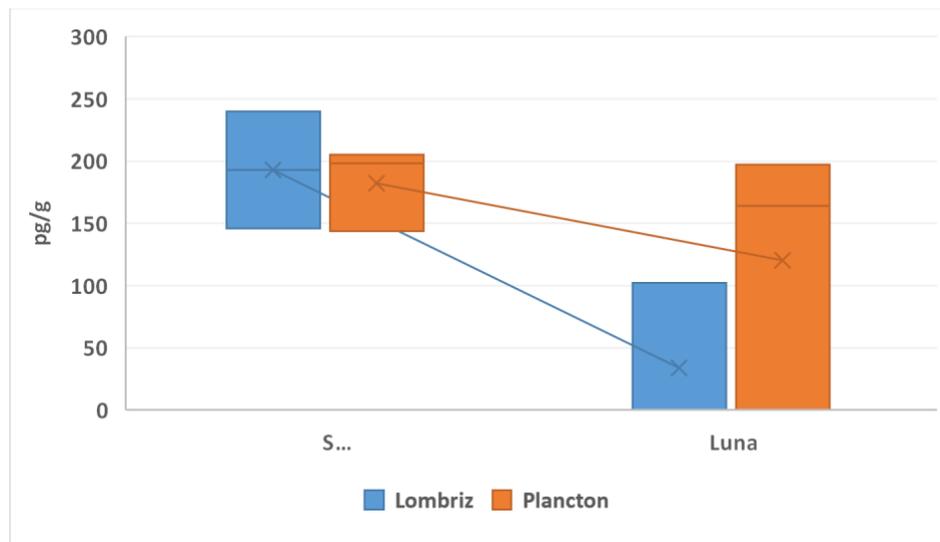


Figura3.12 Diagrama de cajas y bigotes relativo a la concentración de POC en plancton y lombriz de los lagos El Sol y la Luna.

El mayor rango de concentración de POC se encuentra en el lago La Luna para lombriz y plancton. El resultado es atribuible a que en este lago fueron encontrados menos contaminantes en comparación con El Sol, lo cual deriva en mayor variabilidad de datos. Por otra parte, el mayor rango de concentración de POC en El Sol se encuentra en la matriz lombriz, mientras que en La Luna, se encuentra en la matriz plancton, indicando que existe mayor acumulación en lombriz del lago el SOL y mayor acumulación en plancton de la Luna.

Por su parte, el análisis estadístico ANOVA que se presenta en la tabla 3.17 expone el análisis comparativo de la concentración de endosulfán II en muestras de plancton y lombriz provenientes de los lagos El Sol y La Luna. Este contaminante fue seleccionado para mostrar dicho análisis debido a que fue detectado en ambas matrices y en ambos lagos.

El resultado de dicho análisis señaló que existen diferencias significativas entre cada organismo y entre lagos, bajo los valores obtenidos en lagos $1157 > Fisher (5.32)$; en plancton y lombriz, $2006 > Fisher (5.32)$, e interacción lago*matriz, $3486 > Fisher (5.32)$. El resultado fue obtenido de un diseño bifactorial con factores: lago (El Sol y La Luna) y matriz biológica (plancton y lombriz) con un total de 12 observaciones.,

Tabla 3.17 Análisis comparativo ANOVA de los niveles de concentración de endosulfán II entre lagos y las matrices plancton y lombriz en muestras de los lagos.

Efecto	SC	GL	CM	F	P
Matriz biológica	792.7	1	792.7	2006	0
Lago	457.2	1	457.2	1157	0
Matriz biológica*Lago	1377.1	1	1377.1	3486	0

Bajo los resultados encontrados sobre los niveles de POC en la matriz biológica de El Sol y La Luna, se infiere que la presencia de endosulfán II y endosulfán sulfato son el resultado de la metabolización biológica de endosulfán I, el cual, de acuerdo con el resultado del análisis de aerosol atmosférico y de sedimentos, es probable que este contaminante arribe a los lagos de forma continua en cualquier época del año, y su procedencia pudiera deberse a su uso de años recientes y anteriores en actividades de agricultura de lugares cercanos a los lagos, sugiriendo que su llegada a los lagos sea vía aérea. Especialmente, la matriz biológica procedente de El Sol presentó niveles más altos de los metabolitos de endosulfán I, presumiblemente por la mayor cantidad de biota que prevalece en dicho lago, dada la presencia del pez trucha y del mayor porcentaje de CO de sus sedimentos. En cambio, la Luna podría

tener menos prevalencia de ese contaminante, debido a lo anterior y al pH del agua, ligeramente ácido en comparación con El Sol.

Weber *et al.* (2010) indica que los residuos de endosulfán se han detectado en biota marina para diferentes regiones geográficas del Ártico, con factores de bioacumulación más elevados para zooplancton y varias especies de peces, en comparación con estudios en sistemas más cálidos/templados.

Con respecto a otros trabajos relacionados con el tema, Jiao *et al.* (2017); Ren *et al.* (2017), encontraron en plancton y lombriz concentración de 10 a 45 pg/g de endosulfan en Tíbet, China; los cuales fueron más bajos en comparación con este trabajo. A su vez, Betancour *et al.* (2015) describieron la persistencia, bioacumulación y otras características del endosulfan en muestras biológicas de anfibios, particularmente en *Rana pipiens* y en *Hyla versicolor*, demostrando que este contaminante puede originar una alta tasa de mortalidad en concentraciones de 1pg/mg.

3.5.5 Análisis global de POC y BPC en las matrices de estudio relacionadas con los lagos El Sol y La Luna

En la tabla 3.18 se presenta la concentración total de POC y BPC (considerando sitio o época) identificados en las matrices, aerosol atmosférico, sedimento y biota referentes a los lagos El Sol y La Luna, con el fin de analizar globalmente su incidencia en dichos lugares durante el periodo 2016-2018.

Del análisis global se encontró que de los 18 POC estudiados, los contaminantes de mayor incidencia en las matrices analizadas fueron endosulfán I y II (con excepción de la matriz plancton en el lago La Luna, donde no se detectó), seguido clordano I y II, así como endosulfan sulfato.

Particularmente, el endosulfan II fue el compuesto de mayor incidencia, ya que fue encontrada en todas las muestras de sedimento y la mayor parte de biota en ambos lagos.

Similarmente, la más alta concentración de POC se observó en endosulfán II en las muestras de sedimento de los lagos El Sol y La Luna (762 y 756 pg/g respectivamente).

Los resultados encontrados se justifican debido a la baja solubilidad que presentan los compuestos de endosulfan en agua (< 0.5 mg/L). La tendencia a acumularse con el aumento del pH, también podría explicar su alta concentración en sedimentos de El Sol en comparación con La Luna.

Tabla 3.18 Concentraciones totales de POC y BPC presentes en muestras de aerosol atmosférico, sedimentos y biota relativas a los lagos El Sol y La Luna. Periodo 2016-2018.

POC	Contaminante identificado	Aerosol atmosférico Tres sitios de muestreo pg/m ³	El Sol Tres épocas (pg/g)			La Luna Tres épocas (pg/g)		
			Sedimento	Biota		Sedimento	Biota	
				Plancton	Lombriz		Plancton	Lombriz
	heptacloro epóxido clordano I	25.56	n.e	n.e	n.e	n.e	n.e	n.e
	clordano II	32.88	327.49	144.38	146.58	367.22	n.e	n.e
	endosulfán I	n.e	133.40	n.e	n.e	281.64	n.e	n.e
	endosulfán II	31.30	762.50	205.54	240.18	756.33	197.54	n.e
	endosulfán sulfato	13.75	571.79	198.57	193.40	565.04	164.80	102.48
	4,4'-DDE	n.e	534.78	n.e	n.e	530.44	n.e	n.e
	4,4'-DDD	26.57	82.47	n.e	n.e	n.e	n.e	n.e
	4,4'-DDT	28.52	n.e	n.e	n.e	n.e	n.e	n.e
	4,4'-DDT	9.57	n.e	n.e	n.e	n.e	n.e	n.e
BPC	congéneres 28	7.62	n.e	n.e	n.e	n.e	n.e	n.e
	congéneres 52	7.90	n.e	n.e	n.e	n.e	n.e	n.e
	congéneres 118	39.87	8.45	n.e	n.e	19.49	n.e	n.e
	congéneres 138	20.46	n.e	n.e	n.e	9.41	n.e	n.e
	congéneres 153	50.89	53.49	n.e	n.e	35.64	n.e	n.e

n.e, indica no encontrado.

Aunque en menor frecuencia, el endosulfán I, 4,4'-DDE, 4,4'-DDD, 4'-DDT, así como los congéneres 118, 138 y 153, fueron también encontrados en los lagos,

predominando en muestras de aerosol atmosférico. Su ocurrencia se infiere por vientos dominantes en el Nevado de Toluca, alcanzando los lagos en forma de mezcla de emisiones antiguas y de probable reciente emisión, así como de lugares cercanos y lejanos.

Se enfatiza también, la detección de endosulfán sulfato en sedimentos y las matrices plancton y lombriz; cuya presencia se asocia a la posible degradación aerobia del endosulfan I, a través de oxidación biológica, la cual se produce bajo condiciones de $\text{pH} < 7$. Este resultado podría explicar valores semejantes de endosulfan y sus metabolitos en la Luna ($\text{pH} < 7$), a pesar de que el pez trucha no se encuentra presente en ese lago. Al respecto, se hace hincapié que los compuestos de endosulfan también se pueden degradar por hidrólisis; una vez que se establecen en los sedimentos; sin embargo, son otros los productos que se obtienen por dicha degradación.

Por otra parte, la presencia de metabolitos como 4,4'-DDE en sedimentos de los lagos y 4,4'-DDD en aerosol atmosférico, se podría deber a la degradación biológica del 4,4'-DDD y 4,4'-DDT respectivamente, dado que éstos son productos típicos de reducción metabólica o química en condiciones aerobias. El 4,4'-DDT es biológicamente degradable; su transformación sucede de 2-15 años, y es más rápida en suelos inundados como los cuerpos de agua. En menos aportación de su degradación, se encuentra la hidrólisis (se presenta en un periodo de 12 años), también, los procesos indirectos de fotólisis son un paso importante en la transformación del 4,4'-DDT. Sin embargo, son otros los productos de degradación que se obtienen por dicha acción.

Bajo estos resultados, la presencia de metabolitos del 4,4'-DDT en sedimento y aerosol atmosférico da cuenta de su persistencia en el ambiente y su arribo a lagos es en forma continua y parte de su arribo podría datar de varios años.

Para este tipo de contaminante también se enfatiza que, de acuerdo con las guías de calidad del Ministerio de Medio Ambiente de Ontario, Canadá (NOAA, 1990), los niveles de 4,4'-DDE encontrados en sedimento del lago El Sol (82 pg/g), no representan un impacto al ecosistema lacustre, referido al riesgo potencial en

biomagnificación y toxicidad de la cadena trófica en bentos. Debido a que dichas guías indican que los niveles de 4,4'-DDE que causan este riesgo son aquellos clasificados como nivel de efectos bajos (*Low Effects Level*, LEL)), el cual se encuentra alrededor de 5000 pg/g, y el nivel de efectos severos (*Severe Effects Level*, SEL) que se encuentra alrededor de 19×10^4 pg/g. Por tanto, la concentración de 4,4'-DDE en lago El Sol, se encuentra muy alejada de los LEL y SEL que se marca en esa guía.

En su caso, la presencia de clordano I y II en muestras de aerosol atmosférico, sedimento y biota en el lago El Sol, también pone de manifiesto la degradación biótica de esos contaminantes, debido a que el clordano no se degrada químicamente ni es objeto de biodegradación en el suelo donde cae o se aplica (NOAA, 1990).

Diversos estudios han encontrado que solo el 10% de los residuos de clordano se pueden encontrar diez años o más después de la aplicación, y se infiere que suele provenir de lugares cercanos porque su baja presión de vapor permite que su volatilización sea mínima. El clordano suele permanecer adsorbido en partículas de arcilla o en la materia orgánica del suelo en las capas superiores y se volatilizan lenta a la atmósfera. Por lo que su llegada a los lagos se podría deber a escurrimientos terrígenos, y una vez que ingresa al agua, rápidamente los sedimentos arenosos permiten su adhesión y su movilidad aguas abajo.

Con relación a la incidencia de los congéneres 118, 138 y 153 en aerosol atmosférico y sedimentos de ambos lagos (con mayor concentración en el lago El Sol), se sugiere su arribo continuo y también de emisiones de hace varios años debido a la presencia de metabolitos. Sin embargo, en las muestras de biota no fueron detectados estos contaminantes, no obstante que los BPC poseen un coeficiente de partición octanol /agua altos (K_{ow}) lo cual permite que pueden bioacumularse en tejido graso. Por tanto, lo anterior, se podría atribuir a que las concentraciones de dichos contaminantes en las matrices mencionadas fueron inferiores a los LOD descritos en la tabla 3.5.

Finalmente, se hace notar la ausencia de contaminantes POC y BPC en la matriz agua y sus aportes; no obstante, que podría esperarse la presencia de al menos el endosulfán y sus metabolitos, debido a su probable continuo arribo a los lagos (según lo muestra la matriz de aerosol atmosférico). Sin embargo, la solubilidad de ambas familias de contaminantes en esta matriz es muy baja (Tabla 1.1). Por tanto, se sugiere que los compuestos depositados vía aérea pasan por la columna de agua y enseguida precipitan a los sedimentos y se acumula en biota (como se describió anteriormente). Además, se conoce que el tiempo de vida media de dichos contaminantes en agua varía entre 3 y 7 días, dependiendo de la cantidad de oxígeno disuelto y el pH del agua, lo cual permite su rápida adsorción en sedimento. Por tanto, se considera que gran parte de la cantidad de estos contaminantes que arriba a los lagos se adsorbe en el sedimento con ayuda del pH del agua y su afinidad por el carbono orgánico, lo cual revela su hallazgo en los sedimentos de los lagos.

Los resultados del análisis comparativo ANOVA de los niveles de concentración de POC referido al nivel global de endosulfán I y endosulfán II entre los lagos EL Sol y La Luna presentes en las matrices sedimento, y biota, evidencian algunos de los puntos establecidos anteriormente. Dichos resultados se presentan en la tabla 3.19-3.22. El resultado fue obtenido de un diseño bifactorial con factores lago (El Sol y La Luna) y matrices (sedimento, plancton y lombriz) con un total de 23 observaciones para endosulfán I; mientras que para endosulfán II, se tuvo un total de 26 observaciones, debido a que este contaminante no se encontró en plancton; por tanto, las matrices comparadas fueron sedimento y lombriz.

El análisis ANOVA las pruebas de Fisher y Tukey sobre las concentraciones totales de POC y BPC en las diferentes matrices de estudio por cada lago, señalaron que existe diferencia significativa por matriz y por lago ($p > 0.05$), rechazando la hipótesis nula (H_0).

En las tablas 3.19-3.22 se presenta el análisis ANOVA y prueba de Tukey para los compuestos endosulfan I y II, mostrando los siguientes datos.

Endosulfan I, entre lagos, 3211.4 > Fisher (5.32); diferencia entre matriz 93618.1 > Fisher (5.32) e interacción lago*matriz, 2518.6 > Fisher (5.32).

Endosulfán II, entre lagos, 3556.6 > Fisher (5.32), matriz 176041.7 > Fisher (5.32) e interacción lago*matriz, 1240 > Fisher (5.32).

Tabla 3.19 Resultados del análisis comparativo ANOVA de los niveles globales de concentración de endosulfán I, entre lagos y matrices sedimento y biota.

Efecto	SC	GL	CM	F	P
Lago	40063	1	40063	3211.4	0.00
Matriz	2335777	2	1167888	93618.1	0.00
Lago*Matriz	62840	2	31420	2518.6	0.00
Error	250	20	12		

Tabla 3.20 Resultados del análisis comparativo ANOVA de los niveles globales de concentración de endosulfán II, entre lagos y matrices sedimento, plancton y lombriz.

Efecto	SC	GL	CM	F	P
Lago	10666	1	10666	3556.6	0.00
Matriz	1055931	2	527965	176041.7	0.00
Lago*Matriz	7438	2	3719	1240.0	0.00
Error	60	20	3		

Tabla 3.21 Prueba de Tukey para los niveles globales de concentración de endosulfán I entre El Sol (1), La Luna (2) y las matrices sedimento (1), plancton (2) y lombriz (3).

Niveles de los factores	Lago	Matriz	{1} - 762.50	{2} - 205.54	{3} - 240.18	{4} - 756.33	{5} - 197.21	{6} - 0.000
1	1	1		0.000146	0.000146	0.038735	0.000146	0.000146
2	1	2	0.000146		0.000146	0.000146	0.083089	0.000146
3	1	3	0.000146	0.000146		0.000146	0.000146	0.000146
4	2	1	0.038735	0.000146	0.000146		0.000146	0.000146
5	2	2	0.000146	0.083089	0.000146	0.000146		0.000146
6	2	3	0.000146	0.000146	0.000146	0.000146	0.000146	

Tabla 3.22 Prueba de Tukey para los niveles globales de concentración de endosulfán II entre El Sol (1), La Luna (2) y las matrices sedimento (1), plancton (2) y lombriz (3).

Combinaciones	Lago	Matriz	{1} - 571.79	{2} - 198.57	{3} - 193.40	{4} - 565.04	{5} - 164.80	{6} - 102.51
1	1	1		0.000146	0.000146	0.000149	0.000146	0.000146
2	1	2	0.000146		0.016988	0.000146	0.000146	0.000146
3	1	3	0.000146	0.016988		0.000146	0.000146	0.000146
4	2	1	0.000149	0.000146	0.000146		0.000146	0.000146
5	2	2	0.000146	0.000146	0.000146	0.000146		0.000146
6	2	3	0.000146	0.000146	0.000146	0.000146	0.000146	

CONCLUSIONES

El estudio presentado en esta investigación confirmó la hipótesis de contaminación por POC y BPC de los lagos de alta montaña El Sol y La Luna localizados en el cráter del Nevado de Toluca, aun cuando dichos lagos son reconocidos como lagos prístinos.

Mediante el estudio de 20 POC y 6 BPC usados como referentes en este estudio, se encontró que los contaminantes POC de mayor asiduidad detectados en los lagos El Sol y La Luna fueron clordano I, clordano II, endosulfán I, endosulfán II, y endosulfán sulfato; los cuales fueron encontrados en aerosol atmosférico, sedimento y biota de las zonas de estudio.

De este hallazgo, se destaca la presencia de los compuestos derivados del endosulfán como endosulfan I y II, que fueron compuestos comunes en todas las matrices, encontrando la más alta concentración en sedimentos.

En el caso de los BPC, los contaminantes de mayor frecuencia fueron los congéneres 118, 138 y 153, detectados en las matrices aerosol atmosférico y sedimento.

Se infiere que la mayor aportación de POC que alcanzan a los lagos, se debe a emisiones recientes y antiguas provenientes de lugares cercanos y lejanos, los cuales llegan al Nevado de Toluca y sus lagos en forma de mezcla, debido a que su presión de vapor permite su evaporación de los lugares de aplicación, y la dirección de los vientos promueven su llegada de municipios aledaños y remotos, en los que predominan las actividades de agricultura, y se infiere fueron utilizados recientemente y de años anteriores.

Por su parte la presencia de los BPC a los lagos se asocia a emisiones industriales de fabricación de polímeros y quema de los mismos, bajo el conocimiento de que en el Estado de México se encuentran establecidas varias industrias de este giro que podría aportar a este tipo de contaminantes a los lagos. Asimismo, la quema de

basura que incluye plásticos es frecuente en lugares aledaños, como práctica en la agricultura.

Según los resultados obtenidos de contaminación en aerosol sedimento y biota de los lagos El Sol y La Luna por POC y BPC, se infiere que su ausencia en el agua de los lagos se debe principalmente a que la permanencia de estos compuestos en ese medio es corta debido a su baja solubilidad en agua y su rápida adsorción en sedimento.

Aunque fueron encontrados en menores niveles, también se señala la presencia de 4,4'-DDT y sus metabolitos 4,4'-DDD y 4,4'-DDE en los sedimentos de los lagos y muestras de aerosol atmosférico, de lo cual se considera que su llegada a dichos lugares data de más tiempo en comparación con el endosulfán y clordano, debido a la presencia de los metabolitos antes mencionados.

En base a las guías de calidad del Ministerio de Medio Ambiente de Ontario, Canadá, se establece que los niveles de 4,4'-DDE encontrados en sedimento del lago El Sol (82.47 pg/g), no representan un riesgo potencial de biomagnificación y toxicidad de la cadena trófica en bentos, ya que este nivel se encuentra alejado de los marcados en dichas guías, los cuales indican que los niveles bajos (LEL) se encuentran alrededor de 5000 pg/g. Mientras que los efectos severos (SEL) se encuentran en 19×10^4 pg/g.

FUENTES CONSULTADAS

Armienta, M. A., Vilaclara, G., De la Cruz-Reyna, S., Ramos, S., Cenicerros, N., Cruz, O., Aguayo, A. & Arcega-Cabrera, F. (2008). Water chemistry of lakes related to active and inactive mexican volcanoes. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 178(2), 249-258.

Armienta, M. A., De la Cruz-Reyna, S., & Macías, J. L. (2000). Chemical characteristics of the crater lakes of Popocatepetl, El Chinchon and Nevado de Toluca volcanoes, México. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 97(1-4), 105-125.

Alcocer, J., Oseguera, L. A., Escobar, E., Peralta, L., & Lugo, A. (2004). Phytoplankton biomass and water chemistry in two high mountains, tropical lakes in central Mexico. *Arctic, Antarctic and Alpine Research*, 36(3), 342-346.

Albert L.A. & Benítez J.A. (2005). Impacto ambiental de los plaguicidas en los ecosistemas costeros. En: *Golfo de México. Contaminación e Impacto Ambiental: Diagnóstico y Tendencias* (A.V. Botello, J. Rendón-von Osten, G. Gold-Bouchot and C. Agraz-Hernández, Eds). 2nd Ed. Universidad Autónoma de Campeche, Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto Nacional de Ecología. pp. 157-176.

Ayres, R. U., & Ayres, L. W. (1999). The Life-Cycle of Chlorine, Part IV. *Journal of Industrial Ecology*, 3(2-3), 121-159.

ATSDR, 2000

Arinaitwe et al 2016

Arata, 2011

Arias Loaiza et al 2018

Battarbee, R. W. (2000). Palaeolimnological approaches to climate change, with special regard to the biological record. *Quaternary Science Reviews*, 19(1-5), 107-124.

Battarbee, R. W., Thompson, R., Catalan, J., Grytnes, J. A., & Birks, H. J. B. (2005). Climate variability and ecosystem dynamics of remote alpine and arctic lakes: the MOLAR project. *Journal of Paleolimnology*, 28(1), 1-6.

Battarbee, R. W., Grytnes, J. A., Thompson, R., Appleby, P. G., Catalan, J., Korhola, A., Birks, H.J.B., Heegaard, E. & Lami, A. (2002). Comparing palaeolimnological and instrumental evidence of climate change for remote mountain lakes over the last 200 years. *Journal of Paleolimnology*, 28(1), 161-179.

Barral, R., Pozo, K., Cisternas, M., Pacheco, P., & Forcadi, S. (2001). Plaguicidas organoclorados persistentes en sedimentos de tres lagos costeros y un lago andino de Chile central. *Boletín de la Sociedad Chilena de Química*, 46(2), 149-159.

Becker, S., Halsall, C. J., Tych, W., Kallenborn, R., Su, Y., & Hung, H. (2008). Long-term trends in atmospheric concentrations of α - and γ -HCH in the Arctic provide insight into the effects of legislation and climatic fluctuations on contaminant levels. *Atmospheric Environment*, 42(35), 8225-8233.

Bejarano González, F. (2002). *La espiral del venenoguía crítica ciudadana sobre plaguicidas* (No. 632.950972 B4).

Betancur, L.A., Ocampo, R., y Ríos, L.A. (2015). La problemática del endosulfan: aspectos químicos, analíticos y ambientales. *Revista Luna Azul*, (40), 293-313.

Botello, A. V., Rueda-Quintana, L., Díaz-González, G., & Toledo, A. (2000). Persistent organochlorine pesticides (POPs) in coastal lagoons of the subtropical

Mexican Pacific. *Bulletin of environmental contamination and toxicology*, 64(3), 390-397.

Bogdal, C., Scheringer, M., Abad, E., Abalos, M., Van Bavel, B., Hagberg, J. & Fiedler, H. (2013). Distribución mundial de contaminantes orgánicos persistentes en el aire, incluidos los resultados del monitoreo del aire mediante muestreo pasivo de aire en los cinco continentes. *Tendencias TrAC en Química Analítica*, 46, 150-161.

Bou Franch, V. (2002). Hacia la eliminación progresiva de los contaminantes orgánicos persistentes. *REDI*, 54, 191.

Buchman, M.F. (2008). NOAA screening quick reference tables, NOAA OR&R Report 08-1. Seattle WA, Office of Response and Restoration Division, National Oceanic and Atmospheric Administration. pp-34.

Carroll, J., Savinov, V., Savinova, T., Dahle, S., McCrea, R., & Muir, D. C. (2008). PCBs, PBDEs and pesticides released to the Arctic Ocean by the Russian Rivers Ob and Yenisei. *Environmental science & technology*, 42(1), 69-74.

Contreras Gutiérrez, P.K. (2013). Determinación de contaminantes en lugares remotos y otros problemas analíticos.

Cobelas, M. Á., Catalán, J., & de Jalón, DG. 3 Impactos en los Ecosistemas Acuáticos Interiores. *Una evaluación preliminar de los impactos en España debido a los efectos del cambio climático, Proyecto ECCE, Informe final, Ministerio de Medio Ambiente, España*, 109-141.

Elias-Gutierrez, M., Gutierrez-Aguirre, M., & Cervantes-Martinez, A. (2000). Description of *Ilyocryptus nevadensis* (Branchiopoda, Anomopoda), a new species

from a high altitude crater lake in the volcano Nevado de Toluca, México. *Crustaceana*, 73(3), 311-321.

Catalan, J., Camarero, L., Felip, M., Pla, S., Ventura, M., Buchaca, T. & Medina-Sánchez, J. M. (2006). High mountain lakes: extreme habitats and witnesses of environmental changes. *Limnetica*, 25(1-2), 551-584.

Catalan, J., Pla, S., Rieradevall, M., Felip, M., Ventura, M., Buchaca, T. & Grytnes, J. A. (2002). Lake Redó ecosystem response to an increasing warming the Pyrenees during the twentieth century. *Journal of Paleolimnology*, 28(1), 129-145.

Calbó, J. (2008a). Proyecciones globales; el IV Informe del GIECC. En: Agencia Catalana del Agua (ACA) - Fundación Nueva Cultura del Agua (FNCA). En: Agua y cambio climático. Diagnósis de los impactos previstos en Cataluña. Barcelona:

Calbó, J. (2008b). Proyecciones regionales; de Europa a la península Ibérica. En: Agencia Catalana del Agua (ACA) - Fundación Nueva Cultura del Agua (FNCA). En: Agua y cambio climático. Diagnósis de los impactos previstos en Cataluña. Barcelona.

Cárdenas, Q., & Estéfanny, L. (2017). Riesgo ecotoxicológico y genotóxico de plaguicidas utilizadas en el cultivo de papas en Chinchero-Cusco.

CONABIO. Comisión Nacional para el Conocimiento y Uso de la Biodiversidad. (2013). Lagos cráter del Nevado de Toluca. Consultado el 21 de noviembre de 2015, en: http://www.conabio.gob.mx/conocimiento/regionalizacion/doctos/rhp_066.html.

CONANP. Comisión Nacional de Áreas Naturales Protegidas. (2012). Ficha descriptiva del Área Natural Protegida, Nevado de Toluca. Consultado el 21 de noviembre de 2015, en: <http://www.conanp.gob.mx>.

CONANP. Comisión Nacional de Áreas Naturales Protegidas. (2013). Borrador del Programa de Manejo del APFF Nevado de Toluca, para consulta pública en cumplimiento a lo previsto por los artículos 65 de la Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente y 73 de su reglamento en materia de Áreas Naturales Protegidas. México.

Castro-Jiménez, J., Mariani, G., Vives I., Skejo, H., Umlauf, G., Zaldívar, J.M., Dueri, S., Messiaen, G. & Laugier, T. (2011). Atmospheric concentrations, occurrence and deposition of persistent organic pollutants (POPs) in a Mediterranean coastal site (Etang de Thau, France). *Environmental Pollution*. 159, 1948-1956.

Caballero, M. E. (1996). The diatom flora of two acid lakes in central Mexico. *Diatom Research*, 11(2), 227-240.

Civita M., Chiappone A., Falco M., & P. Jarre, P. (1990). Preparazione della carta di vulnerabilità per la rilocalizzazione di un impianto pozzi dell' Aquedotto di Torino. *Proc. Ist. Conv. Naz. Protezione e Gestione del Vulnerability validation le acque sotterane: metodologie. Tecnologie e Obiettivi. Morano sol Panero*, 2, 461-462.

Cuna, E. (2015). Registro de cambios ambientales en dos lagos de alta montaña en México con base en sus algas modernas y fósiles. *Posgrado en Ciencias Biológicas. Universidad Nacional Autónoma de México*, 124.

Cuna, E., Caballero, M., Zawisza, E., & Ruiz, C. (2015). Historia ambiental de un lago alpino en el centro de México (1230-2010). *TIP Revista Especializada en Ciencias Químico-Biológicas*, 18(2), 97-106.

Cuna, E., Zawisza, E., Caballero, M., Ruiz-Fernández, A. C., Lozano-García, S., & Alcocer, J. (2014). Environmental impacts of Little Ice Age cooling in central Mexico recorded in the sediments of a tropical alpine lake. *Journal of paleolimnology*, 51(1), 1-14.

Chelala, C. (2004). *Un reto constante: los plaguicidas y su efecto sobre la salud y el medio ambiente* (No. 632.95 R438). Organización Panamericana de la Salud, Washington, DC (EUA).

Choi, SD, Baek, SY, Chang, YS, Wania, F., Ikonomou, MG, Yoon, YJ, ... & Hong, S. (2008). Muestreo pasivo de aire de bifenilos policlorados y plaguicidas organoclorados en las estaciones de investigación del Ártico y la Antártida de Corea: implicaciones para el transporte a larga distancia y la contaminación local. *Ciencia y tecnología ambientales*, 42 (19), 7125-7131.

Daly, GL, Lei, YD, Teixeira, C., Muir, DC y Wania, F. (2007). Pesticidas en el aire y el suelo de las montañas del oeste de Canadá. *Ciencia y tecnología ambiental*, 41 (17), 6020-6025.

D'Antonio, M., Capra, L., Sarocchi, D., & Bellotti, F. (2008). Reconstrucción del evento eruptivo asociado al emplazamiento del flujo piroclástico El Refugio hace 13 ka, volcán Nevado de Toluca (México). *Revista mexicana de ciencias geológicas*, 25(1), 115-134.

Dierksmeier, G. (2001). *Plaguicidas: residuos, efectos y presencia en el medio*. Editorial Científico-Técnica, La Habana.

Dimas-Flores, N., Alcocer, J., & Ciro-Perez, J. (2008). The structure of the zooplankton assemblages from two neighboring tropical high mountain lakes. *Journal of Freshwater Ecology*, 23(1), 21-31.

Kovner, K. (2009). Persistent organic pollutants: a global issue, a global response. *US Environmental Protection Agency (EPA), December*.

EURACHEM, G. (2014). Eurochem Guide. *The Fitness for Purpose Analytical Methods. A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics. 2nd edition. Guides/pdf/MV_guide_2nd_ed_EN*, 17, 2014.

Elizabeth Teresita Romero-Guzmán, Lázaro Raymundo Reyes-Gutiérrez & Anabel Sandoval-Pérez. (2012). Morphological and chemical characteristics of atmospheric particles in the Metropolitan Zone of Toluca Valley (Mexico), *Chemistry and Ecology*, 28:6, 574-588.

FAO (2000). Evaluación de la contaminación del suelo. Manual de referencia, Parte A; Evaluación de la Contaminación. Roma. Consultado el 20 de julio de 2015, en: <http://www.fao.org/3/x2570s/X2570S00.htm#TOC>.

Fishel, F. (1997). Pesticides and the environment. *Insects and Diseases*.

G.J. Keeler, S.M. Japar, W.W. Brachaczek, R.A.J. Gorse, J.M. Norbeck, & W.R. Pierson. (1990). The sources of aerosol elemental carbon at Allegheny Mountain, *Atmos. Environ.* 24, 2795–2805.

González, V. R. (2002). *Contribución al conocimiento de la producción primaria de un cuerpo de agua de alta montaña y su relación con el medio a través de la aplicación de modelos multivariados* (Doctoral dissertation, Tesis de Doctorado, Universidad Nacional Autónoma de México, 94 pp).

García, E. (2003). Distribución de la precipitación en la República Mexicana. *Investi. Geogr.*, 50: 67-76.

Gallego, E., Grimalt, J.O., Bartrons, M. & López, J.F. (2007). Altitudinal gradients of PBDEs and PCBs in fish from European High Mountain Lakes. *Environmental Science and Technology* 41, 2196-2202.

Gaudette, HE, Flight, WR, Toner, L. & Folger, DW. (1974). Un método de titulación económico para la determinación de carbono orgánico en sedimentos recientes. *Revista de investigación sedimentaria.* 44 (1), 249-253.

Garmash, O., Hermanson, M. H., Isaksson, E., Schwikowski, M., Divine, D., Teixeira, C., & Muir, D. C. (2013). Deposition history of polychlorinated biphenyls to the Lomonosovfonna glacier, Svalbard: a 209 congener analysis. *Environmental science & technology*, 47(21), 12064-12072.

Gambaro, A., Monodori, L., Zangrando, R., Cincinelli, A., Apodaglio, G & Cescon, P. (2005). Atmospheric PCB concentrations at Terra Nova Bay, Antarctica. *Environ. Sci. Technol.* 39: 9406-9411.

Gray, J. S. (2002). Biomagnification in marine systems: the perspective of an ecologist. *Marine Pollution Bulletin*, 45(1-12), 46-52.

García-Berthou, E., Almeida, D., Benejam, L., Magellan, K., Bae, M. J., Casals, F., & Merciai, R. (2015). Impacto ecológico de los peces continentales introducidos en la península ibérica. *Revista Ecosistemas*, 24(1), 36-42.

Granados, I., Toro, M., & Rúbio-Romero, Á. (2006). *Laguna Grande de Peñalara: 10 años de seguimiento limnológico*. Dirección General del Medio Natural, Consejería de Medio Ambiente y Ordenación del Territorio, Comunidad de Madrid.

Gunkel, Günter. (2003). Limnología de un Lago Tropical de Alta Montaña, en Ecuador: características de los sedimentos y tasa de sedimentación. *Revista de Biología Tropical*, 51(2), 381-390.

Wolff, G. T., & Korsog, P. E. (1985). Estimates of the contributions of sources to inhalable particulate concentrations in Detroit. *Atmospheric Environment* (1967), 19(9), 1399-1409.

Harner, T., Bidleman, T. F., Jantunen, L. M., & Mackay, D. (2001). Soil—air exchange model of persistent pesticides in the United States cotton

belt. *Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal*, 20(7), 1612-1621.

Hernández-Antonio, A., & Hansen, A. M. (2011). Uso de plaguicidas en dos zonas agrícolas de México y evaluación de la contaminación de agua y sedimentos. *Revista internacional de contaminación ambiental*, 27(2), 115-127.

Hellawell, J. M. (Ed.). (2012). *Biological indicators of freshwater pollution and environmental management*. Springer Science & Business Media.

Hill, M. K. (2020). *Understanding environmental pollution*. Cambridge University Press.

Hiatt, M. H. (1999). Leaves as an indicator of exposure to airborne volatile organic compounds. *Environmental science & technology*, 33(22), 4126-4133.

Hong, S.-H., Munschy, C., Kannan, N., Tixier, C., Tronczynski, J., Héas-Moisan, K., & Shima, W.J. (2009). PCDD/F, PBDE, and nonylphenol contamination in a semi-enclosed bay (Masan Bay, South Korea) and a Mediterranean lagoon (Thau, France). *Chemosphere* 77, 854-862.

Heredia Mora, E., Lind Owen T., Bello Pineda J. & Alcocer Durand J. (2015). *Composición del fitoplancton y relaciones especies-área de cinco sistemas lacustres en los Tuxtlas, Ver., México*. Tesis doctoral. Universidad Veracruzana. Centro de Investigaciones Tropicales. 87pp.

Halsall C.J. (2004). Investigating the Occurrence of Persistent Organic Pollutants in the Arctic: their Atmospheric Behaviour and Interaction with the Seasonal Snow Pack. *Environ. Pollution*. 128: 163-175.

Hauge Madsen, K., Streibig, J. C., & Labrada, R. (2014). Beneficios y riesgos del uso de cultivos resistentes a los herbicidas.

Ibarra, D., J. Alcocer, L.A. Oseguera & M. Merino-Ibarra. (2015). Dinámica limnológica estacional e interanual de dos lagos tropicales de alta montaña en el centro de México. *Tendencias de Investigación*, 135.

Iwata, H., Tanabe, S., Sakai, N., Nishimura, A. & Tatsukawa, R. (1994). Geographical distribution of persistent organochlorines in air, water and sediments from Asia and Oceania, and their implications for global redistribution from lower latitudes. *Environmental Pollution*, 85:15-33.

Jaward, FM, Di Guardo, A., Nizzetto, L., Cassani, C., Raffaele, F., Ferretti, R. & Jones, K.C. (2005). PCB y compuestos organoclorados seleccionados en el aire de montaña italiano: la influencia de la altitud y el tipo de ecosistema forestal. *Ciencia y tecnología ambiental*, 39 (10), 3455-3463.

Kallenborn, R., Oehme, M., Wynn-Williams, D. D., Schlabach, M., & Harris, J. (1998). Ambient air levels and atmospheric long-range transport of persistent organochlorines to Signy Island, Antarctica. *Science of the Total Environment*, 220(2-3), 167-180.

Kussel-Fetzmann, E. (1973). Beitrage zur Xenntnis der Algenflora der Hochgebirge Zentralamerikas und der Nordlichen Anden. *Hochgebirgsforschung. Heft 3 (5): 29-68.*

Knapp, R. A., Matthews, K. R., & Sarnelle, O. (2001). Resistance and resilience of alpine lake fauna to fish introductions. *Ecological monographs*, 71(3), 401-421.

Lacorte, S. C., Molina & D. Barceló. 1993. Screening of Organophosphorus Pesticides in Environmental Matrices by Various Gas Chromatographic Techniques. *Anal-Chim-Acta*, 281 (1), 71-84.

Léauté, F. (2008). *Biogéochimie des contaminants organiques HAP, PCB et pesticides organochlorés dans les sédiments de l'étang de Thau* (Doctoral dissertation).

Lee, R. G., Burnett, V., Harner, T., & Jones, K. C. (2000). Short-term temperature-dependent air-surface exchange and atmospheric concentrations of polychlorinated naphthalenes and organochlorine pesticides. *Environmental Science & Technology*, 34(3), 393-398.

Lohmann R, Breivik K, Dachs J, Muir D. (2007). Global Fate of POPs: Current and Future Research Directions. *Environ. Pollution*. 150(1):150-165.

Löffler, H. (1964). The limnology of tropical high-mountain lakes: With 7 figures and 2 tables in the text and on 2 folders. *Internationale Vereinigung für theoretische und angewandte Limnologie: Verhandlungen*, 15(1), 176-193.

Lewis M. Jr. (1996). Tropical lakes: How latitude makes a difference. *Perspectives in Tropical Limnology*. 4364.

Mora, G., L.S., Téllez., P, Cala., G. Guillot. (1992). Estudio bioecológico de la ictiofauna del lago de Tota (Boyacá, Colombia), con énfasis en la trucha arco iris, *Oncorhynchus mykiss*. *Rev. Acad. Colomb. Cienc.* 18(70): 409-422.

Mariño, C. R., Caridad, D., Gonzalo, S., Benigno, H., Rafael, I., Maria, N., & Linares, C. (2000). *Métodos de análisis de residuos de plaguicidas* (No. 632.95/M339). INISAV.

Margalef, R. (1983). *Limnología*. Omega. Barcelona, 1010pp.

Miller, J., & Miller, J. C. (2018). *Statistics and chemometrics for analytical chemistry*. Pearson education.

McIntyre, J. K., & Beauchamp, D. A. (2007). Age and trophic position dominate bioaccumulation of mercury and organochlorines in the food web of Lake Washington. *Science of the Total Environment*, 372(2-3), 571-584.

Morgan, K. (2012). *Disruptores endócrino efectos en peces Pimephales promelas*. Tesis de maestría, Facultad de Ciencias, Institut Pasteur de Montevideo.

Magaña, V. O., Vázquez, J. L., Pérez, J. L., & Pérez, J. B. (2003). Impact of El Niño on precipitation in México. *Geofísica internacional*, 42(3), 313-330.

Manzano, P.M. (2007). *Detección de compuestos organoclorados en tortugas marinas varadas en las Islas Canarias y causas de mortalidad*. Tesis doctoral. Universidad de la Palmas de Gran Canaria, España. 257pp.

Nava, C., Prieto, E. & F. Fernández. (2003). Los contaminantes orgánicos persistentes: Una visión general. Editorial Grupo Parlamentario del PVEM, México.

Niisoe, T., Nakamura, E., Harada, K., Ishikawa, H., Hitomi, T., Watanabe, T., ... & Koizumi, A. (2010). A global transport model of lead in the atmosphere. *Atmospheric Environment*, 44(14), 1806-1814.

NOAA, (1999). National Status and Trends Program. Sediment Quality Guidelines. www.specialprojects.nos.noaa.gov/

NORMA OFICIAL MEXICANA NOM-FITO-051-1995. (1996). Por la que se establecen los requisitos y especificaciones fitosanitarias para el manejo de plaguicidas agrícolas cuya adquisición y aplicación está sujeta a la recomendación escrita de un profesional fitosanitario. *Diario Oficial de la Federación D.O.F.*, 12 de Febrero de 1996. pp 1-153.

NORMA OFICIAL MEXICANA NOM-082-SAG-FITO/SSA1-2017. (2017). Límites máximos de residuos. Lineamientos técnicos y procedimiento de autorización y revisión. *Diario Oficial de la Federación D.O.F.*, 04 de Octubre de 2017. pp 1-78.

NORMA OFICIAL MEXICANA NOM-003-STPS-1999. (1999). Actividades agrícolas- uso de insumos fitosanitarios o plaguicidas e insumos de nutrición vegetal o fertilizantes- Condiciones de seguridad e higiene. *Diario Oficial de la Federación D.O.F.*, 28 de Diciembre de 1999. pp 1-14.

NORMA OFICIAL MEXICANA NOM-004-ZOO-1994. (1994). Control de residuos tóxicos en carne, grasa, hígado y riñón de bovinos, equinos, porcinos y ovinos. *Diario Oficial de la Federación D.O.F.*, 08 de Noviembre de 1994. pp 1-13.

NORMA OFICIAL MEXICANA NOM-127-SSA1-1994. (1994). Salud ambiental, agua para uso y consumo humano- límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización. *Diario Oficial de la Federación D.O.F.*, 22 de Noviembre de 2000. pp 1-13.

NORMA OFICIAL MEXICANA NOM-133-SEMARNAT-2015. (2015). Protección ambiental- Bifenilos Policlorados (BPCs)- Especificaciones de manejo. *Diario Oficial de la Federación D.O.F.*, 23 de Febrero de 2016. pp 1-15.

NORMA OFICIAL MEXICANA NMX-AA-008-SCFI-2011. (2011). Análisis de agua. Determinación de pH- Método de Prueba. *Diario Oficial de la Federación D.O.F.* pp 1-21.

NORMA MEXICANA NMX-AA-012-SCFI-2001. (2001). Análisis de agua. Determinación de oxígeno disuelto en aguas naturales, residuales y residuales tratadas- Método de Prueba. *Diario Oficial de la Federación D.O.F.* pp 1-20.

NORMA OFICIAL MEXICANA- NOM-001-ECOL-1996. (1996). Límites Máximos Permisibles de Contaminantes en las Descargas de Aguas Residuales en Agua y en Bienes Nacionales, 6 enero de 1997.

Oseguera, P. & Luis A. (2004). *Ecología de las comunidades bentónicas de los lagos tropicales de alta montaña*. Tesis de maestría. Instituto de Ciencias del Mar y Limnología. UNAM. México.

Ontiveros, C., Ruíz, F., Páez, O., Alcocer, D., Green, R., Debajyoti, R. (2015). *Estudio retrospectivo de las tendencias históricas de los flujos de elementos potencialmente tóxicos (As, Cr, Cu, Hg, Pb, Zn, V), contaminantes orgánicos persistentes (PCBs, PBDEs y PAHs) y de carbono orgánico, en dos lagos ubicados en el Altiplano Mexicano, caracterizados por niveles de antropización contrastantes*. Tesis doctoral. Posgrado en Ciencias del Mar y Limnología, UNAM. México.

Jiménez, A. O. (2008). Disruptores endocrinos en el medio ambiente: Caso del 17-[alpha]-etinil-estradiol/Endocrine disrupters in the environment: case of 17-[alpha]-ethynyl-estradiol. *Observatorio Medioambiental*, 11, 63.

Oanh, N. T. K., Thiansathit, W., Bond, T. C., Subramanian, R., Winijkul, E., & Pawarmart, I. (2010). Compositional characterization of PM_{2.5} emitted from in-use diesel vehicles. *Atmospheric Environment*, 44(1), 15-22.

Pacheco. (2008). Environmental Fate of Bioaccumulative and Persistent Substances. A Synopsis of Existing and Future Actions. *Rev. Gerenc. Polit. Salud*. 7(15): 14-23.

Peeters, F., Straile, D., Lorke, A. & Livingstone, D. M. (2007). Earlier onset of the spring phytoplankton bloom in lakes of the temperate zone in a warmer climate. *Global Change Biology*. 13 (9).1898-1909.

Piazza, R., Ruiz-Fernández, A. C., Frignani, M., Vecchiato, M., Bellucci, L. G., Gambaro, A., ... & Páez-Osuna, F. (2009). Historical PCB fluxes in the Mexico City Metropolitan Zone as evidenced by a sedimentary record from the Espejo de los Lirios lake. *Chemosphere*, 75(9), 1252-1258.

Ponce, G., Cantú, P. C., Flores, A., Badii, M., Zapata, R., López, B., & Fernández, I. (2006). Modo de acción de los insecticidas. *Revista salud pública y nutrición*, 7(4).

Quatrochi, O. A., A. S. Andrazzi, F. & A. Laba. (1992). Introducción a la HPLC. Aplicación y práctica, Cap. 9, Bueno Aires, Ed. Artes Gráficas Farro.

Red de Acción en Plaguicidas y sus Alternativas en América Latina, RAPAL. (2007). Cuba reduce el uso de plaguicidas químicos en 50 %. Santiago de Chile

Ren, J., Wang, X., Wang, C., Gong, P., Wang, X. & Yao, T. (2017). Biomagnificación de contaminantes orgánicos persistentes a lo largo de una cadena alimentaria acuática a gran altitud en la meseta tibetana: procesos y mecanismos. *Contaminación ambiental*, 220, 636-643.

Reyes, J. G., Guzmán, E. T. R., Gutiérrez, A. S. P. & Aguirre, C. E. (2009). Bioaerosoles depositados vía húmeda-seca en la Zona Metropolitana del Valle de Toluca. ININ. 8pp.

Roda, O. V. (2010). *Análisis de biodisponibilidad de sustancias peligrosas en sedimentos*. Master Universitario en Iniciación a la Investigación en Ingeniería Química y del Medio Ambiente Programa oficial de Posgrado en Ingeniería Química y del Medio Ambiente.

Ruiz, C.A. (2009). Los contaminantes orgánicos persistentes en México. Informe de la situación de los compuestos organoclorados. Consultado el 21 de noviembre de 2015, en: <http://www.bastadecontaminación.org>.

Pratsinis, S. E., Zeldin, M. D., & Ellis, E. C. (1988). Source resolution of the fine carbonaceous aerosol by principal component-stepwise regression analysis. *Environmental science & technology*, 22(2), 212-216.

Wilson S.C., V.V. Víctor & R. Carmen. (2015). Analytical techniques used in food metabolomics. *Agroindustrial science*.

Sommaruga, R. (2001). The role of solar UV radiation in the ecology of alpine lakes. *Journal of Photochemistry and Photobiology*. 62: 35–42.

SEMARNAT. Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales. (2013). DECRETO que reforma, deroga y adiciona diversas disposiciones del diverso publicado el 25 de enero de 1936, por el que se declaró Parque Nacional la montaña denominada “Nevado de Toluca” que fue modificado por el diverso publicado el 19 de febrero de 1937, otorgándole la categoría de Área de Protección de Flora y Fauna, de conformidad con el artículo primero del referido decreto.

Sinev, A. Y. & E. Zawisza. (2013). Comments on cladocerans of crater lakes of the Nevado de Toluca Volcano (Central México), with the description of a new species, *Alona manueli* sp. *Zootaxa*. 3647 (2), 390-400.

Smol, J. P. & Douglas, M.S.V. (2007). Crossing the final ecological threshold in high Arctic ponds. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 104 (30), 12395-12397.

Safe, S. (1984). Polychlorinated biphenyls (PCBs) and polybrominated biphenyls (PBBs): biochemistry, toxicology and mechanism of action. *Crit. Rev. Toxicol.* 13, 319-395.

Safe, S. (1990). Polychlorinated biphenyls (PCBs), dibenzo-p-dioxins (PCDDs), debenzofurans (PCDFs) and related Compounds: Environmental and mechanistic

considerations which support the development of toxic equivalency factors (TEFs). *Crit. Rev. Toxicol.* 21, 51-88.

Sarma, S. S., M. Elias-Gutiérrez & C. Serranía Soto. (1996). Rotifiers from high altitude crater-lakes at Nevado de Toluca Volcano, México. *Hidrobiológica*. 6(1-2): 33-38.

Tarabay, A. B., Villela, R. G., & de la Lanza Espino, G. (1991). Limnological aspects of a high-mountain lake in Mexico. *Hydrobiologia*, 224(1), 1-10.

Tronczynski, J. (1998). In Surveillance du milieu marin. En: Travaux du Réseau national d'Observation du milieu marin, Edition 1998.

Thomasson, K. (1956). Reflections on Arctic and Alpine Lakes. *Oikos* 7 (1), 117–143.

Thompson, R., Price, D., Cameron, N., & Jones, V. (2005). Quantitative calibration of remote mountain-lake sediments as climatic recorders of air temperature and ice-cover duration. *Arctic Antarctic and Alpine Research*, (37): 626-635.

UNEP/FAO/IOC/IAEA (United Nations Environmental Programme/Food and Agriculture Organization/Intergovernmental Oceanographic Commission/International Atomic Energy Agency). (1986). Determination of DDTs, PCBs in selected marine organisms by packed column gas chromatography. Reference methods for marine Pollution studies N.14.

USEPA (United States Environmental Protection Agency). (1979). Manual for analytical quality control for pesticides and related Compounds in human and Environmental samples. First revisión, 600/1 79-008, USA.

Usenko, S., Landers, DH, Appleby, PG & Simonich, SL (2007). Deposición actual e histórica de PBDE, pesticidas, PCB y HAP en el parque nacional de las montañas rocosas. *Ciencia y tecnología ambiental*, 41 (21), 7235-7241.

UNEP/IAEA (1982). Determination of DDTs, PCBs and other hidrocarbons in marine sediments by gas liquis chromatography. Reference methods for marine Pollution studies N.17

UNAM. Universidad Nacional Autónoma de México-Instituto de geofísica. (2012). Lagos de El Sol y La Luna (Nevado de Toluca, Estado de México). Consultado el 21 de noviembre de 2015, en:
http://www.geofisica.unam.mx/laboratorios/institucionales/paleolimnologia/sitio_web/sol_y_luna.html.

Vilaclara, G., Zeeb, B. A., & Cuna, E. (2005). Chrysophyte cyst morphotypes from two tropical high-mountain lakes in Nevado de Toluca volcano, Central México. *Nova Hedwigia Beih*, 128: 309-335.

Vreugdenhil, H.J.I., Lanting, C.I., Mulder, P.G.H., Boersma, E.R., Weisglas-Kuperus, N. (2002). Effects of prenatal PCB and dioxin background exposure on cognitive and motor abilities in Dutch children at school age. *The Journal of pediatrics*, 140(1), 48-56.

Vigliani, S. (2009). Reseña de " Las aguas celestiales. Nevado de Toluca" de Pilar Luna, Arturo Montero y Roberto Junco (coords.). *Cuicuilco*, 16(45), 267-275.

Wania, F., & Mackay, D. (1993). Global fractionation and cold condensation of low volatility organochlorine compounds in polar regions. *Ambio*, 10-18.

Weinberg, J. (2009). Guía para las ONG sobre los Contaminantes Orgánicos Persistentes. *México: SAICM*.

Wilhelm, S., & Adrian, R. 2008. Impact of summer warming on the thermal characteristics of a polymictic lake and consequences for oxygen, nutrients and phytoplankton. *Freshwater Biology*, (53): 226-237.

Williamson, C.E. & Zagarese, H.E. (1994). Impact of UV-B radiation on pelagic freshwater ecosystems. *Archiv für Hydrobiologie - Advances in Limnology*. Stuttgart.

Wave, G.W. & Whitacre, D.M. (2004). *The Pesticide Book: Introducción a los Insecticidas*. 6th ed. Meister Media Worldwide, Willoughby, Ohio. 496pp.

Weber, J., Halsall, C. J., Muir, D., Teixeira, C., Small, J., Solomon, K., & Bidleman, T. (2010). Endosulfan, a global pesticide: a review of its fate in the environment and occurrence in the Arctic. *Science of the Total Environment*, 408(15), 2966-2984.

Weinberg, J., & Persistentes, O. (2008). Una guía al SAICM para las ONG. *Red Internacional de Eliminación*.

Weinberg, J. (2009). *Guía para las ONG sobre los Contaminantes Orgánicos Persistentes*. México: SAICM.

Wilcockson, J. B., & Gobas, F. A. (2001). Thin-film solid-phase extraction to measure fugacities of organic chemicals with low volatility in biological samples. *Environmental science & technology*, 35(7), 1425-1431.

World Health Organizations, WHO. (2010). International Code of Conduct on the Distribution and Use of Pesticides. Guidelines on pesticide advertising. Rome, Italy: FAO/WHO.

Zavala Salgado, J. (2001). *Tratados internacionales sobre desechos peligrosos: técnicas del Convenio de Basilea de 1989 para evitar los problemas de incompatibilidad*. Universidad Carlos III de Madrid. Instituto de Estudios Internacionales y Europeos Francisco de Vitoria.

Zawisza, E., M. Caballero & C. Ruiz-Fernández. (2012). 500 years of ecological changes recorded in subfossil cladocera in a high-altitude tropical lake la Luna, central México. *Stud Quat*, 29, 23-29.

Zhu, C., Li, Y., Wang, P., Chen, Z., Ren, D., Ssebugere, P., & Jiang, G. (2015). Polychlorinated biphenyls (PCBs) and polybrominated biphenyl ethers (PBDEs) in environmental samples from Ny-Ålesund and London Island, Svalbard, the Arctic. *Chemosphere*, 126, 40-46.

Zhang, A., Liu, W., Yuan, H., Zhou, S., Su, Y. & Li, Y.F (2011). Distribución espacial de hexaclorociclohexanos en suelos agrícolas en la provincia de Zhejiang, China, y correlaciones con la elevación y la temperatura. *Ciencia y tecnología ambiental*, 45 (15), 6303-6308.

Zheng, M., Wang, T.S.M., Fang, M. & Wang, F. (1997). Characterization of the non-volatile organic compounds in the aerosol of Hong Kong ñ identification, abundance and origin. *Atmospheric Environment*. 31(2), 227-237.

ANEXOS

I. Resultados cualitativos del análisis **por CG-EM/IQN** de POC y BPC en muestras atmosféricas de los lagos del Nevado de Toluca.

CONTAMINANTE IDENTIFICADO	SITIO DE MUESTREO	ÉPOCA DE MUESTREO	CROMATOGRAMA
Clordano I	incendios, zona este	Fría 2017	
endosulfan I	meteorologica, zona norte	Fría 2017	
endosulfan sulfato	meteorologica, zona norte	Secas 2018	
4,4' -DDE	meteorologica, zona norte	Fría 2017	
BPC congénere 138	incendios, zona este	Fría 2017	
BPC congénere 153	incendios, zona este	Secas 2018	

II. Resultados cualitativos del análisis **por CG-EM/IQN** de POC y BPC en muestras sedimentarias de los lagos del Nevado de Toluca.

LAGO	CONTAMINANTE IDENTIFICADO	SITIO DE MUESTREO	ÉPOCA DE MUESTREO	CROMATOGRAMA
Luna	BPC congénere 138	Ombigo	Fría 2017	
Sol	BPC congénere 153	Venado	Fría 2017	
Sol	endosulfan I	Ombigo	Secas 2016	
Luna	4,4'-DDE	Venado	Lluvias 2016	

III. Resultados cualitativos del análisis **por CG-EM/IQN** de POC y BPC en muestras biológicas de los lagos del Nevado de Toluca.

LAGO	CONTAMINANTE IDENTIFICADO	MATRIZ ESTUDIADA	CROMATOGRAMA
Sol	Clordano I	Lombriz	
Sol	Endosulfan II	Lombriz	